

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Пучковые методы модификации свойств твердых тел в последнее время находят все большее применение. Это связано с тем, что с помощью ионных или плазменных пучков в поверхностных слоях материалов можно создавать новые соединения, изменять их физические и химические свойства, что очень важно для изделий современной техники, особенно при изготовлении инструментальных материалов. Современная промышленность во все возрастающих масштабах использует материалы, обладающие высокой прочностью, коррозионной стойкостью, жаропрочностью, а часто и комплексом этих свойств. Обработка таких материалов предъявляет повышенные требования и к материалам, из которых изготовлен инструмент. Поскольку инструментальные материалы обычно содержат дефицитные дорогостоящие примеси, увеличение ресурса их использования становится все более актуальным.

Предлагаемая книга представляет интерес прежде всего для инженерно-технических работников заводских лабораторий и предприятий, разрабатывающих и изготавливающих инструмент. Она будет полезна также аспирантам и студентам физических и материаловедческих специализаций высших учебных заведений.

Учитывая, что использование пучковых технологий для модификации свойств инструментальных материалов требует знания и понимания процессов, протекающих в мишенях при обработке, в книге кратко рассмотрены основные аспекты взаимодействия ионных и плазменных пучков с веществом. Изложены вопросы торможения и рассеяния движущихся ионов, построения профилей имплантированной примеси. Дана классификация дефектов кристаллической решетки, рассмотрены особенности их зарождения при ионной имплантации, влияния на структурно-фазовые изменения, протекающие в мишени.

Подробно обсуждены имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные по изменению свойств инструментальных сталей и твердых сплавов при различных методах пучковых воздействий. Кратко рассмотрены некоторые дискуссионные эффекты, возникающие при ионной имплантации – эффект дальнего действия и эффект сверхглубокого проникновения примеси при плазменно-иммерсионной ионной имплантации.

Приведены схемы имплантеров, применяемых для модификации свойств материалов, и рассмотрены некоторые практические аспекты использования пучковых технологий.

Авторы выражают искреннюю признательность сотрудникам кафедры физики твердого тела Белгосуниверситета за полезные дискуссии и советы, а также Ж. Л. Приходько за большую помощь при оформлении материалов книги.

*В. М. Анищик  
В. В. Углов*

## **Глава 1**

# **ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В МИШЕНЯХ ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ**

Ионная имплантация основана на внедрении энергетических ионов в мишень. В ходе такого внедрения ионы взаимодействуют (индивидуально или коллективно) с атомами мишени, при этом движущиеся атомы теряют энергию, а атомы матрицы – приобретают, что ведет к образованию дефектов или разупорядочиванию кристаллической решетки.

Ионная имплантация играет значительную роль в современной технике. В последнее время она находит все более широкое применение в машиностроении, материаловедении, медицине, химической промышленности и т. д. Количество работ, посвященных применению ионных пучков, неуклонно растет. К настоящему времени имеется ряд прекрасных монографий и обзоров, в которых рассматриваются различные аспекты физики взаимодействия заряженных частиц с твердым телом [1–12]. Поэтому кратко остановимся на некоторых основных положениях ионной имплантации.

В общем случае движение ионов в мишени обусловлено двумя процессами: изменением направления движения – рассеянием и изменением их энергии – торможением.

### **1.1. Рассеяние и торможение ионов**

Упругое рассеяние налетающей частицы на атоме мишени описывается зависимостью дифференциального сечения рассеяния на заданный угол от параметров сталкивающихся частиц. Напомним, что дифференциальное сечение рассеяния  $d\sigma$  – это число частиц, рассеянных в еди-

ничный интервал телесных углов  $d\Omega$  за единицу времени, отнесенное к единичному потоку падающих частиц. В случае центральных сил дифференциальное сечение рассеяния зависит лишь от одного угла – полярного угла  $\varphi$  в системе центра масс. Если одна из частиц до рассеяния покоилась, то углы разлета частиц в лабораторной системе координат  $\theta_1$  и  $\theta_2$  связаны с углом  $\varphi$  соотношениями

$$\operatorname{tg} \theta_1 = M_2 \sin \varphi / (M_1 + M_2 \cos \varphi); \quad \theta_2 = (\pi - \varphi) / 2. \quad (1.1)$$

Индекс 1 относится к налетающему иону, а индекс 2 – к атому мишени. Здесь  $M$  – массовые числа.

Если прицельному параметру  $p$  соответствует рассеяние на угол  $\varphi$ , а частицам с прицельными параметрами, находящимися в интервале  $p + dp$ , соответственно на угол  $\varphi + d\varphi$ , то дифференциальное сечение рассеяния

$$d\sigma = 2\pi p dp = 2\pi p(\varphi) \left| \frac{dp}{d\varphi} \right| d\varphi, \quad (1.2)$$

переходя к телесному углу  $d\Omega = 2\pi \sin \varphi d\varphi$ , получаем

$$d\sigma(\varphi) = \frac{p(\varphi)}{\sin \varphi} \left| \frac{dp}{d\varphi} \right| d\Omega. \quad (1.3)$$

Кроме дифференциального сечения, определяющего распределение частиц по углам рассеяния, необходимо знать распределение энергии, передаваемой при столкновении, или распределение атомов отдачи по углам вылета.

Дифференциальное сечение передачи энергии можно представить как функцию энергии  $T$ , переданной атому при столкновении:

$$d\sigma(E_1 T) = \sigma(E_1 T) dT. \quad (1.4)$$

Связь между  $\sigma(E_1 T)$  и  $d\sigma(E_1 T)$  дается обычным соотношением:

$$\sigma(E_1 T) = \sigma[E_1 T(\varphi)] dT / d\varphi. \quad (1.5)$$

В классической нерелятивистской механике вид функции

$$T(\varphi) = \gamma E_1 \sin^2 \frac{\varphi}{2}, \quad (1.6)$$

где

$$\gamma = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2},$$

однозначно определяется законами сохранения энергии и импульса и не зависит от характера сил взаимодействия между налетающей частицей и атомом.

Важной характеристикой процесса взаимодействия является средняя энергия, передаваемая атому мишени при столкновении. Для ее нахождения используется полное сечение

$$\sigma = \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \sigma(E_1 T) dT, \quad (1.7)$$

а средняя энергия, переданная атому при соударении (средняя энергия атома отдачи), равна

$$\bar{T} = \sigma^{-1} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \sigma(E_1 T) T dT. \quad (1.8)$$

Представляет интерес и средний пробег частицы между последовательными столкновениями:

$$\bar{l}(E_1) = (N\sigma)^{-1}, \quad (1.9)$$

где  $N$  – плотность атомов в единице объема.

Следует отметить, что выражения (1.8), (1.9) предполагают столкновения налетающих частиц с изолированными атомами и не учитывают электронное возбуждение и ионизацию. Кроме того, полное сечение рассеяния  $\sigma$  увеличивается с возрастанием энергии налетающей частицы, а длина свободного пробега  $\bar{l}$  уменьшается. Когда  $\bar{l}$  станет сравнимой с расстоянием между атомами, соударение частицы с атомом нельзя рассматривать независимо. Возникает так называемый каскад столкновений.

Для нахождения  $d\sigma$  необходимо знать закон, по которому происходит взаимодействие налетающей частицы и атома мишени, т. е. зависимость потенциальной энергии взаимодействия  $V$  от расстояния между частицами  $r$ . Обычно  $V(r)$  называют потенциалом взаимодействия, и поскольку атомы (ионы) сферически симметричны, то его можно считать центральным. Расчет потенциала взаимодействия представляет собой сложную квантово-механическую задачу. Приведем несколько примеров.

На атомном уровне на шкале расстояний имеются две характерные величины: боровский радиус атома водорода  $a_0 = 0,0529$  нм и расстояние между ближайшими атомами  $d$  (0,2...0,3 нм).

При  $r \gg d$  электроны занимают энергетические уровни отдельных атомов. По мере сближения, когда начинают перекрываться валентные оболочки, появляются силы притяжения. Энергия взаимодействия невелика, но ее необходимо учитывать при изучении процессов дефектообразования. На таких расстояниях взаимодействие хорошо аппроксимируется потенциалом Морза:

$$V(r) = D\{\exp[-2\alpha_M(r-d)] - 2\exp[-\alpha_M(r-d)]\}, \quad (1.10)$$

где  $D$  - энергия диссоциации связи;  $\alpha_M$  - константа.

При  $a_0 < r < d$  перекрываются внутренние заполненные оболочки атомов и некоторые электроны могут попасть в одну и ту же область. Согласно принципу Паули, они должны заполнить более высокие уровни. При этом дополнительная энергия, обеспечивающая положительную энергию взаимодействия, появляется за счет работы по сближению атомов. Потенциал, описывающий такое взаимодействие (потенциал Борна - Майера), имеет вид

$$V(r) = A \exp(-r/b), \quad (1.11)$$

где  $A$  и  $b$  - константы.

При  $r \leq a_0$  по мере сближения ядер между ними могут оказаться электроны и кулоновское взаимодействие экранируется пространственным зарядом глубоких электронных оболочек. Описывающий такое взаимодействие потенциал называется экранированным кулоновским или потенциалом Томаса - Ферми, поскольку в нем используется статистическая модель атома Томаса - Ферми:

$$V(r) = Z_1 Z_2 e^2 r^{-1} f(r/a_\phi), \quad (1.12)$$

где  $f(r/a_\phi)$  - функция экранирования;  $a_\phi$  - характерная длина экранирования;

$$a_\phi = 0,8853 a_0 / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}, \quad (1.13)$$

$Z_1, Z_2$  - заряды соответственно налетающего иона и атома.

В работе [2] указывается, что данный потенциал описывает взаимодействие между любыми двумя атомами.

В случае, когда  $r < a_0$ , можно пользоваться потенциалом, предложенным Бором:

$$V(r) = Z_1 Z_2 e^2 r^{-1} \exp(r/a_B), \quad (1.14)$$

где  $a_B$  - радиус экранирования.

При  $r \ll a_0$  основной вклад во взаимодействие двух частиц будет вносить кулоновское отталкивание их ядер и

$$V(r) = Z_1 Z_2 e^2 / r. \quad (1.15)$$

Более подробно потенциалы взаимодействия рассмотрены в работах [1–3, 13].

В случае неупругого взаимодействия налетающей частицы с атомами мишени ее кинетическая энергия расходуется на возбуждение электронной подсистемы сталкивающихся частиц. Как и в случае упругих столкновений, можно ввести величину  $d\sigma_e$  – дифференциальное сечение передачи энергии электронам атома в интервале от  $T_e$  до  $T_e + dT_e$ .

Двигаясь в веществе мишени, быстрая налетающая частица теряет свою энергию вследствие взаимодействия с атомами мишени. В зависимости от энергии ( $E_1$ ) эти потери могут быть обусловлены либо ядерным, либо электронным торможением. Строго говоря, торможение налетающей частицы определяют следующие процессы [2]: 1) возбуждение ядер и ядерные реакции (характерны только для определенных комбинаций ион – атом и энергиям ионов); 2) излучение (тормозное, Вавилова – Черенкова; существенно только при релятивистских скоростях); 3) упругие или ядерные столкновения (основной механизм потерь энергии при низких скоростях ионов, приводящий к образованию смещенных атомов); 4) неупругие или электронные столкновения (основной механизм потерь энергии при высоких скоростях ионов).

Поскольку в технологических процессах редко используются энергии больше 1 МэВ, обычно учитывают два последних механизма потерь энергии.

Для мишени, состоящей из атомов одного сорта, удельные потери энергии при упругих столкновениях вдоль траектории частицы

$$(dE/dR)_n = -N\sigma_n(\overline{T}_n), \quad (1.16)$$

где  $N$  – атомная плотность мишени;  $\sigma_n$  – полное сечение упругого взаимодействия;  $\overline{T}_n$  – средняя переданная энергия. Знак минус означает, что происходит уменьшение энергии движущегося иона.

Учитывая (1.8), получаем

$$(dE/dR)_n = -N \int T_n d\sigma_n = -NS_n, \quad (1.17)$$

где

$$S_n = \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T_n d\sigma_n.$$

Величина  $S_n$  называется ядерной тормозной способностью или сечением ядерного (упругого) торможения. Удельные потери энергии удобно выражать через приведенную безразмерную энергию  $\varepsilon$  и приведенный безразмерный пробег  $\rho$ :

$$\varepsilon = aM_2E_1 / \left[ Z_1Z_2e^2 (M_1 + M_2) \right], \quad (1.18)$$

$$\rho = 4R\pi a^2 NM_1M_2(M_1 + M_2)^{-2}, \quad (1.19)$$

где  $a$  – параметр экранирования;  $e = 2,718$ ;  $R$  – размерный пробег.

Тогда:

$$\left( d\varepsilon/d\rho \right)_n = S_n(\varepsilon) = \left( dE/dR \right)_n \frac{\varepsilon}{E} \cdot \frac{R}{\rho} \quad (1.20)$$

является универсальной функцией для любых комбинаций ион – мишень [14]. Для большинства потенциалов взаимодействия значения  $S_n(\varepsilon)$  могут быть получены только численными методами.

Для широкого интервала энергий ( $10^{-4} \leq \varepsilon \leq 10^2$ ) хорошо применима формула Калбитцера [3]:

$$S_n(\varepsilon) = \frac{1,7\varepsilon^{1/2} \ln(\varepsilon + e)}{1 + 6,8\varepsilon + 3,4\varepsilon^{3/2}}. \quad (1.21)$$

По аналогии с упругими соударениями в случае неупругих столкновений можно записать

$$S_e = \int T_e d\sigma_e. \quad (1.22)$$

Для относительно медленных тяжелых ионов наиболее известно выражение для электронного торможения, полученное Линдхардом, Шарфформом и Шиоттом (ЛШШ) [15]:

$$S_e(\varepsilon) = k_e \varepsilon^{1/2}, \quad (1.23)$$

$$k_e = 0,0793 \frac{Z_1^{1/2} Z_2^{1/2}}{\left( Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{3/4}} \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \xi_e,$$

где  $\xi_e \approx (1 \dots 2)$  и изменяется как  $Z_1^{1/6}$ .

Следует отметить, что эта формула не учитывает наблюдающиеся в экспериментах немонотонные зависимости электронного торможения от  $Z_1$  и  $Z_2$  [16]. Как отмечается в работе [12], учесть немонотонную зависимость можно либо с помощью теории Фирсова, модифицированной с учетом оболочечной структуры взаимодействующих атомов, либо с по-

мощью эмпирических формул. Можно также использовать квантовую теорию рассеяния, основанную на учете сдвигов фаз для различных парциальных волн.

Общепринято, что вышеупомянутые процессы дают независимые вклады в суммарные энергетические потери:

$$\left(-\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right) = \left(-\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_e + \left(-\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_n, \quad (1.24)$$

причем в случае больших энергий замедление движущейся частицы происходит в основном в результате неупругого электронного торможения  $(d\varepsilon/d\rho)_e$ , а при низких энергиях превалирует упругое ядерное торможение  $(d\varepsilon/d\rho)_n$ . Зависимость  $S_e(\varepsilon)$  и  $S_n(\varepsilon)$  от  $\varepsilon$  приведена на рис. 1.1 [14].

**Пробег ионов.** С практической точки зрения важно знать распределение имплантированных ионов по глубине мишени. В принципе, зная  $S_n$  и  $S_e$ , можно рассчитать пробег ионов  $R$ :

$$R = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S_e(E) + S_n(E)}. \quad (1.25)$$

Решение уравнения (1.25) дает среднее полное расстояние, пройденное частицей с начальной энергией  $E$  до остановки в мишени. Следует заметить, что интегрирование в (1.25) зависит от формы выражений для  $S_e(E)$  и  $S_n(E)$ . При определении  $S_n(E)$  и  $S_e(E)$  из выражений (1.17) и (1.22) необходимо знать  $d\sigma$ , что в свою очередь требует знания межатомного потенциала  $V(r)$ .

Различают полный  $R_L$ , векторный  $\mathbf{R}$ , проективный  $R_p$  и поперечный пробег  $R_\perp$  (рис. 1.2).

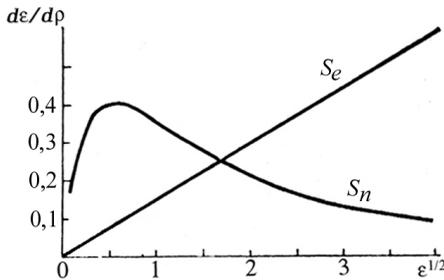


Рис. 1.1. Зависимости  $s_n(\varepsilon)$  и  $s_e(\varepsilon)$  в модели ЛШШШ

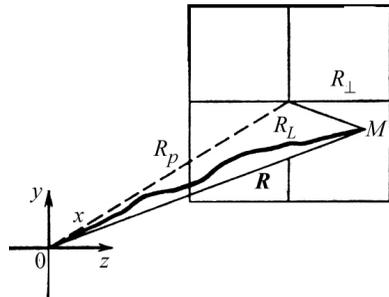


Рис. 1.2. Связь различных пробегов частицы

*Полный пробег* – путь, пройденный частицей в мишени до остановки. *Векторный пробег* – величина вектора, соединяющего точку влета частицы в мишень и точку ее остановки. *Проективный пробег* – проекция векторного пробега на направление движения иона, а *поперечный пробег* – расстояние, на которое смещается ион до остановки относительно направления движения.

Однако поскольку движение отдельных частиц сопровождается многократными случайными столкновениями, приводящими к изменению траектории, то их пробеги будут различными, и имеет смысл говорить о распределении пробегов.

Распределение пробегов характеризуется зависимостью  $P(R, E_1)$  – вероятностью того, что частица, влетающая в мишень с энергией  $E_1$ , пройдет в ней расстояние  $R$ . Как отмечается в работе [14] современные методы расчета  $P(R, E_1)$  базируются на модели ЛШШ, основные положения которой следующие:

- мишени аморфны;
- упругие и неупругие взаимодействия происходят независимо друг от друга, т. е.  $d\sigma = d\sigma_n + d\sigma_e$ ;
- упругие и неупругие потери рассматриваются на основе статистической модели атома Томаса – Ферми;
- предполагается, что упругие взаимодействия можно рассматривать как парные, не учитывая изменения состояния внешних электронов в атомах мишени и зарядовое состояние налетающих ионов;
- потери энергии в каждом акте соударения предполагаются много меньшими, чем энергия иона, что позволяет использовать статистический подход к рассмотрению пробегов.

Для точного расчета распределения имплантированных ионов и радиационных дефектов обычно используют два основных подхода: а) метод математического моделирования прохождения ионов в мишени (метод Монте-Карло); б) численные методы решения кинетического уравнения Больцмана. С помощью первого метода на ЭВМ моделируются траектории нескольких тысяч (или десятков тысяч) движущихся ионов, атомов отдачи, радиационных дефектов и т. д. Этот метод весьма чувствителен к используемым приближениям (потенциалы, сечения торможения). К преимуществам следует отнести возможность применения различных моделей элементарных процессов рассеяния и электронного торможения. Имеются варианты метода, реализуемые на персональных компьютерах: программы TRIM и SRIM.

Второй подход – решение уравнения Больцмана, описывающего процесс переноса ионов, атомов отдачи, выделенной энергии в упругих

и неупругих столкновениях. Исследуется баланс в вероятности столкновений.

Статистический характер процессов переноса, протекающих в аморфной мишени при имплантации, базируется на предположении об отсутствии корреляции между элементарными событиями, приводящими к торможению внедряемых и выбитых частиц.

В работах [11, 12] приведено полученное Линдхардом с сотрудниками уравнение переноса для  $P(R, E_1)$ , т. е. для распределения полных пробегов:

$$\frac{\partial P(R, E_1)}{\partial R} = N \int_0^{E_2^{\max}} d\sigma_n(E_2, E_1) [P(E_1 - E_2, R) - P(E_1, R)] - NS_e(E) \frac{\partial P(E_1, R)}{\partial E}. \quad (1.26)$$

Аналогичные выражения можно записать и для распределений смещенных атомов, вакансий, выделенной энергии в упругих и неупругих столкновениях.

Эти уравнения решаются на ЭВМ численными методами. Трудности численного решения уравнений Больцмана упрощаются, если выражение (1.26) преобразовать в уравнение моментов данного распределения. Напомним, что момент распределения порядка  $m$  запишется как

$$\langle R^m \rangle = \int_0^{\infty} R^m P(R, E_1) dR, \quad (1.27)$$

а центральный момент того же порядка

$$\mu_m = \int_0^{\infty} (R - \bar{R})^m P(R, E_1) dR, \quad (1.28)$$

причем условие нормировки  $\int_0^{\infty} P(R, E_1) dR = 1$ ;  $P(0, E_1) = 1$ , а

$P(\infty, E_1) = 0$ .

Для точного построения произвольной функции распределения необходимо знать все ее моменты, что в общем случае невозможно.

Эти интегральные уравнения решаются на ЭВМ численными методами, а затем распределение может быть аппроксимировано по своим нескольким низшим моментам. В теории ЛШШ рассматриваются только

средний проективный пробег  $R_p$ , продольный разброс пробегов (продольный страгглинг)  $\Delta R_p$  и поперечный страгглинг  $\Delta R_\perp$ . Поскольку во многих случаях распределение имплантированных ионов является достаточно симметричным, то часто используется аппроксимация  $P(R, E_1)$  распределением Гаусса:

$$N(x) = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right], \quad (1.29)$$

где  $D$  – интегральная доза (флюенс) на единицу площади мишени (ион/см<sup>2</sup>).

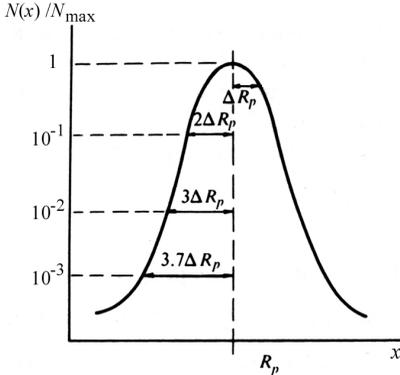


Рис. 1.3. Распределение Гаусса  $N(x)$  для имплантированных ионов

под углом  $\varphi$  относительно нормали к мишени,

$$N(x) = \frac{D \cos \varphi}{\sqrt{2\pi}\Delta x} \exp\left[-\frac{(x - R_p \cos \varphi)^2}{2\Delta x^2}\right]. \quad (1.31)$$

Тогда среднеквадратичный разброс глубин проникновения ионов не совпадает со среднеквадратичным разбросом проективных пробегов  $\Delta R_p$ , а зависит от поперечного разброса  $\Delta Y$  (или  $\Delta R_\perp$ ):

$$\Delta X^2 = \Delta R_p^2 \cos^2 \varphi + \Delta Y^2 \sin^2 \varphi. \quad (1.32)$$

Однако поскольку реальные распределения имплантированных ионов далеко не всегда бывают симметричными, для описания профилей применяют более высокие, чем  $R_p$  и  $\Delta R_p$ , моменты. Наиболее удачным оказался метод построения асимметричных профилей с использованием распределения Пирсона IV [17, 18]. Асимметрию  $S_k$  обычно учитывают с помощью третьего центрального момента:

Для построения такого профиля необходимо знать только два первых момента:  $\mu_1$  – проективный пробег  $R_p$  и  $\mu_2$  – продольный страгглинг  $\Delta R_p$  (рис. 1.3).

Максимальная концентрация  $N_{\max}$  имплантированной примеси находится на глубине  $x = R_p$ :

$$N_{\max} = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p}. \quad (1.30)$$

Если имплантация проводится хорошо коллимированным пучком

$$S_k = \mu_3 / \mu_2^{3/2}. \quad (1.33)$$

Для симметричных распределений (например, Гаусса)  $S_k = 0$ , а для асимметричных  $S_k$  может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

На практике часто имплантацию проводят в мишени, состоящие из атомов нескольких сортов. В работе [19] приведены полученные с использованием метода моментов формулы для расчета пробегов в многокомпонентных мишенях. Выражение для сложения средних проективных пробегов имеет вид

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_{p_1}} + \frac{1}{R_{p_2}}, \quad (1.34)$$

где  $R_p$  – средний проективный пробег ионов в мишени, состоящей из атомов двух сортов, атомная плотность которой  $N = N_1 + N_2$ ;  $R_{p_1}$ ,  $R_{p_2}$  – пробеги в простых веществах, состоящих из атомов сорта 1 и 2 соответственно с атомными плотностями  $N_1$  и  $N_2$ . Точность этого выражения не хуже 5 %. Там же приведено выражение для энергии, выделенной в упругих столкновениях.

Все вышесказанное относилось к неупорядоченным (аморфным) мишеням, в которых каждый ион имеет случайный прицельный параметр с атомами поверхности и процессы столкновений носят статистический характер. Однако на практике обычно используют моно- или поликристаллы, в которых атомы расположены упорядоченно, что оказывает влияние на движение ионов в мишени. Вдоль направлений с малыми индексами в кристаллической решетке можно наблюдать каналы, образованные либо несколькими атомными рядами (аксиальный канал) либо двумя атомными плоскостями (плоскостной канал). Если ион попадет в такой канал под достаточно малым углом к его оси  $\psi < \psi_k$  ( $\psi_k$  – критический угол каналирования) с большим прицельным параметром относительно цепочек или плоскостей атомов, то он в течение длительного времени будет двигаться вдоль канала испытывая коррелированные столкновения с отдельными атомами цепочки. Движения такого иона можно рассматривать как движение в поле, описываемом потенциалом, полученным усреднением потенциалов взаимодействия иона со всеми атомами цепочки. Траектория такой каналированной частицы располагается вблизи оси канала, и так как плотность электронов в цепочке атомов, то потери энергии движущегося иона значительно снижаются, а пробег возрастает.

Частицы, входящие в канал на малых прицельных расстояниях относительно цепочки атомов, или при углах  $\psi > \psi_k$ , сильно рассеиваются на первых атомах и дальше движутся, как в аморфной мишени.

Величина  $\psi_k$  зависит от  $Z_1$ ,  $Z_2$  и энергии налетающего иона  $E_1$  и определяется выражением

$$\psi_k = \begin{cases} \frac{2Z_1Z_2e^2}{dE}; E > \frac{2Z_1Z_2e^2d}{a^2}, \\ \left(\frac{3}{2}\right)^{1/4} \left(\frac{a}{d}\right)^{1/2} \left(\frac{2Z_1Z_2e^2}{dE}\right); E > \frac{2Z_1Z_2e^2d}{a^2}, \end{cases} \quad (1.35)$$

где  $d$  – расстояние между атомами в цепочке,  $a$  – параметр экранирования.

На рис. 1.4. приведены возможные траектории ионов при аксиальном каналировании.

Таким образом, пучок движущихся в монокристалле ионов разделяется на хаотический и каналированный компоненты. Если эти компоненты тормозятся независимо друг от друга, то распределение имплантированных ионов в мишени будет иметь два максимума, что и подтверждается экспериментом. На рис. 1.5 приведено распределение ионов калия, имплантированных вдоль оси  $\langle 111 \rangle$  в вольфрам.

В области  $A$  тормозятся частицы, рассеянные при вхождении в кристалл на углы  $\psi > \psi_k$ . В области  $B$  тормозятся частицы, имеющие большие амплитуды осцилляций в каналах, и деканалированные. В области  $C$  локализуются хорошо каналированные частицы. Максимальный пробег частиц в случае каналирования определяется главным образом взаимодействием с электронами кристалла:

$$R_{\max} = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S_e(E)} = AE^{1/2}. \quad (1.36)$$

Следует заметить, что для случая каналированных ионов при расчете пробега необходимо учитывать осцилляционную зависимость  $S_e(Z_1Z_2)$ .

## 1.2. Образование дефектов при ионной имплантации

Практически все физические (и не только физические) свойства кристаллов определяются количеством содержащихся в них дефектов, их взаимодействием и перестройкой под влиянием внешних воздействий. Простейшим типом дефектов являются точечные дефекты, размеры которых во всех трех измерениях сравнимы с межатомным расстоянием.

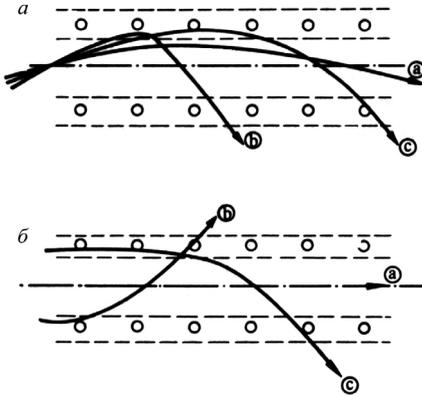


Рис. 1.4. Траектории ионов при аксиальном каналировании в зависимости от угла влета (а) и прицельного параметра (б)

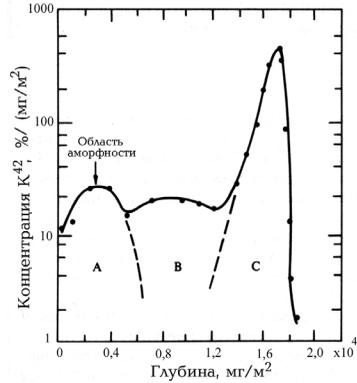


Рис. 1.5. Распределение пробегов ионов калия  $^{42}\text{K}$ , внедренного в вольфрам с энергией 500 эВ вдоль направления  $\langle 111 \rangle$

Под размером дефекта обычно понимают размеры области, в которой смещения атомов из узлов идеальной кристаллической решетки составляют заметную ( $\sim 0,2$ ) долю межатомного расстояния.

Основными характеристиками дефектов любых типов являются их энергия и атомная конфигурация. По типу атомной конфигурации точечные дефекты можно разделить на простейшие – вакансии, межузельный атом, атом примеси и комплексы, содержащие небольшое число простейших дефектов. Комплексы иногда называют кластерами.

В одноатомных кристаллах все вакансии тождественны. Для большинства металлов энергии образования вакансий определены экспериментально с точностью примерно 5 % и по порядку величины равны 1 эВ [20]. Исходя из этого, величина термодинамически равновесной концентрации вакансий при комнатной температуре – порядка  $10^{-17}$ , значительно меньше, чем концентрация примесных атомов в самых чистых металлах. Так как энергия связи вакансии с примесным атомом лежит в интервале от 0 до 0,2 эВ, относительная доля вакансий, связанных в комплексы с такими атомами, может быть сравнительно высокой, т. е. при рассмотрении кинетики вакансий необходимо учитывать этот эффект.

Вакансиям энергетически выгодно объединяться в пары и более крупные кластеры. Типичные значения энергии связи дивакансии – 0,1...0,2 эВ, поэтому при комнатной температуре их концентрация мала, однако при повышенной температуре их доля может составить от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  от концентрации одиночных вакансий [21].

Поскольку энергия образования собственных междоузельных атомов составляет несколько эВ, их термодинамически равновесная концентрация ничтожно мала. В то же время она может значительно увеличиться в результате пластической деформации или облучения быстрыми частицами. В отличие от вакансий, междоузельные атомы образуют различные атомные конфигурации. Центры октаэдрических и тетраэдрических междоузлий в металлах занимают, как правило, только примесные атомы малого радиуса, например металлоидов. Для собственных междоузельных атомов энергетически более выгодна конфигурация гантели или краудина. В ГЦК-металлах ось гантели направлена вдоль  $\langle 111 \rangle$  или  $\langle 100 \rangle$ , в ОЦК-металлах – чаще вдоль  $\langle 110 \rangle$ . Краудин – это лишний атом, внедренный в плотноупакованный ряд атомов решетки, причем заметные релаксационные смещения испытывают только атомы данного ряда на длине порядка 5...10 межатомных расстояний.

Если вакансия и междоузельный атом находятся на небольшом расстоянии друг от друга, то их можно рассматривать как единый дефект – связанное состояние вакансии и междоузлия (пара Френкеля). Естественно поэтому ожидать, что энергия образования пары Френкеля будет меньше, чем энергия образования двух независимых дефектов. При совсем малых расстояниях между вакансией и междоузлем пара взаимно рекомбинирует даже в отсутствие теплового возбуждения. Обычно считается, что радиус такой зоны спонтанной рекомбинации – порядка нескольких постоянных решетки.

Кроме точечных, большое влияние на свойства кристаллов (особенно механические) оказывают протяженные дефекты – дислокации. Наиболее простое представление дислокации – это край кристаллической полуплоскости, вставленной в кристалл. Такая дислокация называется краевой. Интеграл от вектора  $\mathbf{u}$  ( $\mathbf{u}$  – смещения атомов из положения равновесия) по замкнутому контуру, охватывающему дислокационную линию, отличен от нуля и равен некоторому вектору  $\mathbf{b}$ , называемому вектором Бюргерса данной дислокации:

$$\oint \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial l} dl = -\mathbf{b}. \quad (1.37)$$

Для краевой дислокации вектор Бюргерса перпендикулярен линии дислокации. Дислокации с вектором Бюргерса, параллельным линии дислокации, называются винтовыми. Дислокации, вектор Бюргерса которых содержит перпендикулярный и параллельный компоненты, называются смешанными. Кроме того, если  $\mathbf{b}$  равен параметру решетки кристалла, то дислокация является полной, а если вектор Бюргерса меньше параметра решетки – дислокация называется частичной. Частичные дислокации с вектором Бюргерса, перпендикулярным к плоскости дефекта

упаковки, называются дислокациями Франка, а с вектором Бюргера, лежащим в плоскости дефекта упаковки, – дислокациями Шокли.

Максимальные искажения кристаллической решетки наблюдаются вблизи дислокационной линии. Эта область носит название ядра дислокации. Вне ее деформации сравнительно малы и для их описания можно пользоваться теорией упругости.

Из выражения (1.37) следует, что линия дислокации не может обрываться внутри кристалла: она либо должна выходить на поверхность, либо образовывать замкнутую петлю. Дислокационные петли представляют собой плоские скопления вакансий (вакансионные петли) или междоузельных атомов (междоузельные петли) в плотноупакованных плоскостях решетки –  $\{111\}$  в ГЦК- и  $\{110\}$  в ОЦК-металлах. В ГЦК-металлах образуются преимущественно петли Франка с вектором Бюргера  $\mathbf{b} = a/3 \langle 111 \rangle$ , а также петли с дефектом упаковки с  $\mathbf{b} = a/2 \langle 110 \rangle$ . В ОЦК металлах в основном образуются петли без дефектов упаковки с  $\mathbf{b} = a/2 \langle 111 \rangle$ , в некоторых случаях с  $\mathbf{b} = a \langle 100 \rangle$ . Дислокационные петли являются термически более стабильными дефектами, чем кластеры, и поэтому они могут сохраняться в материале до температур примерно равных  $0,6 T_{пл}$ .

Следует заметить, что, согласно математическому представлению о линейных несовершенствах в деформируемом теле, их имеется шесть типов [22]. Они получили название дислокаций [23]. Три из них, характеризующиеся вектором Бюргера (трансляцией) принято в настоящее время называть дислокациями (о них упоминалось выше), а другие три, характеризующиеся поворотом, получили название дисклинаций. Вопросы теории и экспериментальные данные по дисклинациям приведены в работах [24–26].

При внешних воздействиях на кристалл, кроме пластической деформации скольжением, часто наблюдается переориентация отдельных областей кристаллической решетки. Одним из возможных механизмов переориентации является механическое двойникование. Переориентация обычно имеет место и при дроблении блоков и кристаллитов (субзерен). При достижении достаточной степени деформации в ансамбле дислокаций развиваются коллективные формы движения, что в конечном итоге приводит к фрагментации кристалла – разбиению его на области размерами  $0,1 \dots 0,5$  мкм, разориентация которых достигает нескольких градусов [25]. Наличие разориентировки позволяет связать данное явление с элементарными носителями пластических поворотов в кристаллах – частичными дисклинациями. С движением частичной дисклинации в неоднородном поле напряжений связывается и переориентация кристаллической решетки при деформации тугоплавких металлов, содержащих включения второй фазы [27].

К поверхностным (или двумерным) дефектам обычно относят поверхность кристалла (поскольку атомы не имеют половины соседей); внутренние поверхности раздела в кристалле – границы зерен, кристаллитов, фаз; дефекты упаковки.

Границы зерен могут быть малоугловыми (угол разориентировки  $\leq 5^\circ$ ), состоящими из дислокационных стенок, и большеугловыми. Межфазные границы делятся на два типа. Полностью некогерентные границы между двумя фазами аналогичны большеугловым границам произвольно ориентированных зерен. Эпитаксиальные слои или когерентные выделения с решеткой, близкой к решетке матрицы, обладают малоугловыми границами. Дефекты упаковки возникают в результате расщепления полных дислокаций на частичные. Чем больше расщеплена дислокация, тем меньше энергия дефекта упаковки.

Объемные (трехмерные) дефекты – это поры внутри кристалла, частицы других фаз и трещины. Микропоры при достаточной их концентрации могут образовывать сверхрешетки. Такие сверхрешетки могут возникать в результате облучения высокими дозами высокоэнергетических частиц.

Как уже упоминалось, налетающая частица в результате упругих или неупругих столкновений может передать атомам мишени кинетическую энергию, величина которой колеблется в широких пределах. Если переданная атому энергия больше некоторой пороговой величины, равной для большинства металлов 20...30 эВ, образуется первично-выбитый атом (ПВА), дальнейшее поведение которого в кристаллической решетке и число создаваемых им дефектов зависят от его кинетической энергии. При больших энергиях дальнейший процесс передачи энергии носит каскадный характер. Важным фактором является также пространственное распределение ПВА и их плотность в облучаемом кристалле. Перекрывание каскадов, прохождение их по уже поврежденным областям мишени может существенно изменить процесс радиационного повреждения. Заметную роль играет и температура облучаемого кристалла. Часть энергии ПВА расходуется на образование дефектов и их комплексов. Другая часть их энергии тратится на ионизацию, электронные возбуждения и тепловые колебания. Развитие каскада обычно заканчивается за время порядка  $10^{-14}$ ... $10^{-13}$  с, причем линейный размер каскада порядка  $10^{-7}$ ... $10^{-6}$  см. Точечные дефекты после прохождения каскада распределены неоднородно: в центре располагается область, обогащенная вакансиями (обедненная зона), а на периферии каскада преобладают междоузельные атомы.

Удобной характеристикой каскада, созданного ПВА с энергией  $E$  движущихся атомов, является каскадная функция  $\nu(E)$ , численно равная среднему количеству смещенных атомов в каскаде. Заметим, что по-

скольку  $\nu(E)$  является интегральной характеристикой каскада, она не несет информации о распределении образующихся в области каскада радиационных дефектов. Полное число смещенных атомов дается выражением

$$C_d = \Phi t \int_{E_d}^{\infty} \nu(E_2) \frac{d\sigma}{dE_2} dE_2, \quad (1.38)$$

где  $\Phi$  – поток налетающих частиц;  $t$  – время облучения;  $d\sigma$  – дифференциальное сечение образования первичного атома отдачи (ПВА);  $E_d$  – пороговая энергия смещения.

При выводе выражений для каскадной функции  $\nu(E_2)$  используют известное интегральное уравнение баланса

$$\int \{\nu(E_2) - \nu(T) - \nu(E_2 - T)\} \sigma(T, E_2) dT = 0, \quad (1.39)$$

где  $E_2$  – энергия ПВА;  $T$  – энергия, переданная ПВА при первом столкновении с атомами решетки;  $E_2 - T$  – энергия ПВА после этого столкновения;  $\sigma(T, E_2)$  – дифференциальное сечение рассеяния.

Тогда число смещений  $\nu(E_2)$ , создаваемое ПВА, должно быть равно сумме смещений  $\nu(T)$  и  $\nu(E_2 - T)$ , создаваемых двумя атомами, возникающими при первом столкновении [2].

Выражение для каскадной функции, предложенное Г. Кинчином и Р. Пизом [28], имеет вид

$$\nu(E_2) = \begin{cases} 0, & 0 < T < E_d \\ 1, & E_d < T < 2E_d; \\ \frac{E_2}{2E_d}, & E_2 \gg E_d \end{cases} \quad (1.40)$$

Снайдер и Нойфельд [29], считая, что оба атома после соударения продолжают двигаться в решетке, получили выражение

$$\nu(E_2) = 0,56 \left( 1 + \frac{T}{E_d} \right), \quad T \geq 4E_d. \quad (1.41)$$

В качестве международного стандарта для расчета числа смещений в каскаде принята модель Торренса – Робинсона – Норкетта (ТРН-стандарт) [30]:

$$\nu(E_2) = \frac{0,8T}{2E_d}. \quad (1.42)$$

Заметное влияние на развитие каскада могут оказать фокусированные столкновения. При наличии таких столкновений каскад будет преимущественно развиваться в направлениях плотной упаковки с меньшими потерями энергии в каждом соударении вследствие постепенного приближения передаваемого импульса к оси цепочки.

Фокусированные (и замещающие) столкновения играют важную роль в каскадах при низких энергиях ПВА (~1 кэВ). Основным механизмом смещения при таких энергиях является динамическое замещение. Замещения посредством выбитых атомов образуют вытянутые последовательности коррелированных замещений – динамические краудионы. В некоторых случаях, помимо образования, на месте ПВА одиночной вакансии может происходить формирование небольших вакансионных кластеров.

При повышении энергии ПВА в имплантированных образцах обнаруживается появление групп близлежащих кластеров дефектов, что связывается с разбиением каскадов на отдельные субкаскады. При этом, кроме энергии ПВА, необходимо учитывать процессы электронного торможения движущихся частиц и температуру мишени.

Повышение энергии ПВА вплоть до нескольких мегаэлектронвольт изменяет динамику развития каскадов. Если низкоэнергетические каскады напоминают клубки цепочек атом – атомных соударений, то с увеличением энергии ПВА каждый каскад распадается на перекрывающиеся клубки траекторий, обусловленные высокими энергиями выбитых атомов, проходящих расстояния, равные нескольким постоянным решетки без образования нарушений. Это приводит к тому, что распределение дефектов после прохождения каскада также изменяется: образуется более четко выраженная обедненная зона (область, обогащенная вакансиями), увеличиваются размеры вакансионных кластеров. Периферийные области каскада более плотно заполняются внедренными атомами.

Моделирование влияния температуры на развитие высокоэнергетических каскадов показало, что тепловые колебания наиболее заметным образом влияют на низкоэнергетические ветви каскадов. Это связывается с нарушением идеальности решетки, дефокусировкой цепочек соударений, что затрудняет отток энергии и массы из центральных областей каскада [31]. Для высокоэнергетических ветвей каскадов было обнаружено более слабое влияние на них тепловых колебаний [32]. В работе [33] отмечается, что эти данные согласуются с экспериментом: высокоэнергетические каскады расщепляются на субкаскады в определенных энергетических и температурных интервалах, связанных друг с другом.

Кроме энергии ПВА и температуры мишени, на распространение каскада оказывают влияние и дефекты (как находящиеся в кристалле ранее, так и образовавшиеся в процессе имплантации). Свой вклад вно-

сят и примесные атомы, имеющиеся в сложных мишенях (сплавах). Заметим, что для соединений и сплавов, состоящих из элементов с близкими атомными массами, можно использовать теорию однокомпонентных каскадов. Эта теория становится некорректной при изучении радиационных повреждений в сталях (энергия выбивания атома углерода мала по сравнению с аналогичной величиной для атома металла), в сплавах бериллия, некоторых окислах и т. д. Так, в работе [34] показано, что при сплаве железа с металлами, имеющими близкие к нему атомные массы (Mn, Co, Cr, Ni), содержащего 2 ат.% углерода, имплантация ионами железа с энергией большей 0,1 МэВ приводит к смещению  $4 \cdot 10^3$  атомов металла и 120 атомов углерода. Атом углерода с энергией больше 0,8 МэВ сместит в таком же сплаве 3 атома металла и 0,12 атома углерода.

В тугоплавких соединениях (карбиды, бориды, нитриды) наличие плотноупакованных рядов из атомов металла создает благоприятные условия для распространения фокусирующих столкновений и краудионов. В подрешетке неметаллов такие благоприятные направления отсутствуют. В карбидах препятствием для фокусированных столкновений является большое расстояние между соседними атомами углерода. В структуре диборидов атомы бора располагаются в плоских сетках зигзагообразно, что затрудняет распространение коррелированных столкновений.

Таким образом, в карбидах, нитридах и боридах коррелированные столкновения с достаточно большой длиной распространения могут возникать только в подрешетке металла. Поэтому можно ожидать образования зон с повышенным содержанием углерода, азота или бора, так как часть атомов металла может быть посредством динамических краудионов вынесена из области каскада смещений.

В общем влияние примесных атомов на развитие каскада сводится к уменьшению его размеров за счет более быстрого уменьшения энергии движущихся частиц при соударениях атомов различной массы.

При облучении мишени, находящейся в напряженном состоянии, каскад развивается в кристаллической решетке, межатомные расстояния которой отличаются от равновесных. Это приводит к иному, по сравнению с каскадом в идеальном кристалле, перераспределению энергии между отдельными цепочками соударений, составляющими каскад. В общем случае каскад состоит из цепочек замещений, по-разному ориентированных относительно вектора внешних напряжений. В результате внешнее напряжение будет влиять на них различным образом, и пространственное распределение дефектов после прохождения каскада изменится, а плотность дефектов уменьшится.

Следует заметить, что в случае металлов выражения (1.40), (1.41) дают сильно завышенные по сравнению с экспериментом значения ко-

личества дефектов. В работе [35] отмечается, что возможными причинами такого несоответствия могут быть спонтанная рекомбинация вакансий и междоузельных атомов. Рекомбинационный объем может превышать 100 атомных объемов. Из этого следует, что максимальная плотность стабильных дефектов равна примерно 1 %, а остальные дефекты атермически рекомбинируют за время  $\sim 10^{-12}$  с. Подпороговые столкновения могут инициировать рекомбинацию близкорасположенных френкелевских пар. Возможна и обусловленная термическими пиками термическая рекомбинация вакансий и междоузельных атомов внутри каскада.

Кроме того, экспериментально определяемая плотность дефектов в металлах уменьшается за счет отжига, который может протекать при температурах ниже 40 К, и за счет объединения вакансий и междоузельных атомов в соответствующие дислокационные петли.

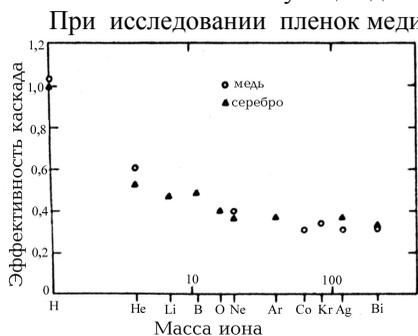


Рис. 1.6. Эффективность образования дефектов при имплантации серебра и меди ионами ( $z = 1 \dots 83$ ) с энергией  $E = 20 \dots 855$  кэВ [36]

в широком интервале масс (от водорода до висмута) и энергий (от 20 до 855 кэВ), было обнаружено, что эффективность образования дефектов (отношение числа экспериментально определенных дефектов к теоретически рассчитанному) практически не зависит от энергии налетающих ионов. В то же время с увеличением массы ионов, эффективность образования дефектов уменьшается от 1,03 для протонов до 0,33 для ионов висмута (рис. 1.6).

### 1.3. Структурно-фазовые превращения

Структурные и фазовые изменения, происходящие во время имплантации, определяются не только свойствами внедренных ионов материала мишени и условиями имплантации, но и в значительной степени образованием и взаимодействием радиационных дефектов как между собой, так и с атомами примесей. Локальная неоднородность в распределении образовавшихся дефектов может стимулировать такие процессы, как движение границ кристаллитов, перераспределение примесных атомов, образование сегрегаций, фазовые превращения. Последние – переход металла в аморфное или метастабильное состояние, изменение типа кристаллической решетки и образование химических соединений – представляют особый интерес, поскольку они могут оказывать существенное

влияние на свойства поверхностных слоев, которые в свою очередь часто определяют технологические характеристики материала.

В общем случае в сплавах дефекты перемещаются главным образом за счет миграции атомов одного или нескольких компонентов сплава. Такой процесс может привести к появлению радиационно-стимулированной сегрегации элементов сплава [37].

На микроскопическом уровне сегрегация может вызвать образование радиационно-стимулированных выделений, перераспределение фаз, изменение фазового состава, фазовую нестабильность. При этом в процессе облучения при повышенных температурах возникают результирующие потоки атомов одного из компонентов, направленные либо к области исчезновения дефектов, либо от нее. Такими областями могут быть границы зерен, дислокации и скопления растворенных атомов, являющиеся ловушками и местами аннигиляции дефектов. Этот процесс приводит к устойчивым локальным изменениям состава, что в свою очередь способствует выделению новых фаз или растворению и модификации уже имеющихся [38]. Однако следует подчеркнуть, что образование или исчезновение фаз не является неизбежным следствием только процесса радиационно-стимулированной сегрегации. Следует учитывать и другие механизмы изменения микроструктуры фаз во время облучения.

Для достижения фазового равновесия в сплавах в большинстве случаев требуется диффузионный перенос компонентов, который становится чрезвычайно слабым при температурах  $< 0,5 T_{пл}$  сплава. Радиационно-усиленная диффузия может способствовать выделению равновесной фазы при температурах, при которых термическое выделение происходит очень слабо [39].

Формирование неравновесных точечных дефектов при облучении влияет на свободную энергию фаз и, следовательно, может приводить к сдвигу их относительной стабильности [40] за счет процессов аннигиляции на поверхности раздела матрицы с некогерентными внутризеренными выделениями. Например, аннигиляция избыточных вакансий затрудняет потерю атомов из выделения с большим атомным объемом и тем самым значительно повышает стабильность такого выделения. Теория предсказывает, что такие выделения должны расти, а иногда даже зародиться в ненасыщенных твердых растворах [41], тогда как выделения с меньшим атомным объемом при облучении нестабильны.

Растворение по механизму отдачи может увеличить количество растворенных атомов по сравнению с равновесным. При этом термодинамически стабильные выделения могут растворяться при облучении [42].

Вызванное облучением разупорядочение может способствовать настолько значительному увеличению свободной энергии упорядоченной

фазы, что разупорядоченная фаза становится нестабильной по отношению к другим фазам [43].

Для металлических сплавов с низкой концентрацией имплантированных примесей важное место отводится стабильности твердого раствора в условиях имплантации. Причем в этих системах могут проходить неравновесные фазовые превращения (переход между неравновесными состояниями), когда контролируемые параметры переходят определенные критические величины. Высказывается предположение о существовании критической скорости введения повреждений, превышение которой ведет к различным микроструктурным перестройкам систем, находящихся под действием облучения [39, 43].

Стабильность твердых растворов в условиях облучения коренным образом связана с взаимодействием потоков точечных дефектов и растворенных атомов. Удаление мигрирующих при облучении точечных дефектов либо на стоках, либо путем взаимной аннигиляции может вызвать перераспределение растворенных атомов, выделение частиц второй фазы или ее модификацию в сложных сплавах. Радиационные вакансии несколько изменяют свободную энергию твердого раствора, хотя их вклад редко бывает достаточен для того, чтобы изменить фазовую стабильность.

Градиенты концентраций точечных дефектов и примесных атомов нарушают термодинамические условия равновесия, согласно которым при равновесии химический потенциал каждой части в системе остается постоянным. Это приводит к тому, что металлы в процессе имплантации находятся в неравновесных термодинамических условиях, хотя могут при этом достигать некоторого квазистабильного состояния, но не термодинамического равновесия. Пребывание в нем будет обуславливаться прежде всего высотой энергетического барьера (разницей в свободных энергиях Гиббса между метастабильными состояниями). В постимплантационный период здесь возможно протекание релаксационных процессов. В качестве подтверждения можно привести обнаруженный эффект старения (уменьшение в течение нескольких суток после облучения в мессбауэровском спектре относительного вклада от парамагнитного компонента, соответствующего  $\epsilon$ -нитриду железа) при облучении железа ионами азота [38].

К особенностям процессов зарождения, синтеза и распада фаз в результате ионной имплантации, экспериментально выявленных традиционными методами исследования поверхностных слоев, следует также отнести [11, 44–47]: существование как стабильных, так и метастабильных фаз; простые решетки, принадлежащие в основном к идентифицированным стабильным фазам; размерное несоответствие, приводящее к

облегчению аморфизации при имплантации ионов с большими атомными радиусами и др.

Необходимо отметить, что в тонкопленочных и массивных образцах процессы фазообразования происходят по-разному. Это связано с двумя факторами: высокими механическими напряжениями, возникающими в массивном образце после внедрения больших доз ионов [47] (в тонких пленках они могут частично релаксировать), и диффузией имплантированной примеси в глубь массивного образца.

Известен ряд эмпирических правил [11], предсказывающих аморфизацию или кристаллизацию бинарных сплавов, а также получение соответствующих сплавов ионным перемешиванием. К основным из них следует отнести правило различия структур, критерии Лиу, базирующиеся на характеристиках равновесной диаграммы состояний соотношения атомных радиусов и энтальпий образования соединений; правило Хэгга и расширенное правило Раушенбаха, критерий формирования простых структур и пределов растворимости (областей гомогенности) соединений по Бримгаллу. При этом следует заметить, что ни по одному из этих правил нельзя описать любой сплав, а некоторые из правил несовместимы.

#### **1.4. Имплантация при высоких плотностях тока**

Кроме традиционных способов ионной имплантации (непрерывные пучки, энергии в интервале  $10...10^3$  кэВ и плотности ионного тока  $10^{-1}...10$  мкА/см<sup>2</sup>), в последнее время все чаще используют ионные пучки низкой (несколько кэВ) энергии, которые позволяют получить в тонком поверхностном слое мишени высокую концентрацию легирующих атомов и дефектов кристаллической решетки. В то же время применение сильноточных ионных пучков имеет и некоторые ограничения, поскольку при таких режимах возможно увеличение температуры на поверхности мишени на сотни градусов, что не всегда допустимо.

В отличие от обычной имплантации, глубина проникновения легирующих атомов в мишень при сильноточном процессе, кроме баллистического эффекта, во многом определяется и диффузионной составляющей, что позволяет модифицировать достаточно протяженные слои. В данном случае энергия налетающих ионов не является определяющей.

Достаточно подробно рассмотрены вопросы низкоэнергетической имплантации с высокими плотностями тока в монографии [48]. Авторы анализируют процессы, протекающие в мишени при обработке, рассматривают особенности диффузии легирующих примесей с учетом разогрева мишени, приводят конструкции ионных источников. Делается вывод, что при низкоэнергетической имплантации значительную роль играют

размеры легирующих атомов. Ионы с большими атомными радиусами имеют низкую диффузионную подвижность и, следовательно, не могут проникать на большие глубины. Использование ионов с малыми атомными радиусами (например, водорода, кислорода, азота, углерода, бора, кремния) более эффективно, поскольку они локализируются в междоузельных порах и диффундируют по междоузлиям решетки. Существенное влияние на параметры имплантированного слоя оказывает и наличие в материале мишени химически активных примесей. Диффузионные параметры азота в сплавах на основе железа зависят от концентрации таких примесей, как хром, титан, ванадий, ниобий и других, которые являются нитридообразующими [49].

В работах [50–53] показано, что низкоэнергетичная имплантация азота приводит к образованию модифицированных слоев толщиной 5...50 мкм в образцах из высоколегированных сталей и 100...150 мкм в образцах из армко-железа. При этом в случае сталей существенно увеличиваются микротвердость и износостойкость. Структурно-фазовое состояние модифицированных слоев определяется исходным состоянием микроструктуры, химическим составом, плотностью ионного тока, дозой и температурой имплантации. Основную роль в структурных изменениях играет диффузия азота на большие глубины, которая зависит от таких параметров, как концентрация дефектов и атомов азота в поверхностном слое. При температурах имплантации 350...620 К количество атомов азота в слоях толщиной 1...3 мкм может достигать 30 ат.%, что вполне достаточно для образования нитридных фаз.

В работе [48] отмечается, что с увеличением дозы имплантации интенсифицируются процессы переноса атомов азота к поверхности, приводящие к образованию нитридного слоя и зоны внутреннего азотирования, отличающейся пониженной концентрацией имплантированного азота. Глубина зоны внутреннего азотирования зависит от условий имплантации и температуры мишени. В случае армко-железа образование твердого раствора подавляется низкой растворимостью азота в  $\alpha$ -фазе, что при низкотемпературном насыщении приводит к выделению  $\gamma'$ - и  $\varepsilon$ -фаз. Заметную роль при этом играет диффузия по границам зерен. Деформация поверхностных слоев образца при предварительной шлифовке увеличивает количество дефектов кристаллической решетки и интенсифицирует процесс его насыщения азотом.

## **1.5. Плазменно-иммерсионная имплантация**

В последние годы активно исследуются возможности метода плазменной иммерсионной ионной имплантации, позволяющего внедрять ионы в объемные мишени сложной формы и модифицировать глубокие

слои материалов. Метод плазменной иммерсионной ионной имплантации был предложен и разработан в середине 80-х годов Дж. Р. Конрадом и его сотрудниками [54]. Основная идея метода состоит в создании в вакуумной камере области газоразрядной плазмы, ионы из которой ускоряются и имплантируются в образец при прохождении через держатель образца импульса высокого напряжения. От обычной имплантации этот метод отличается воздействием импульсного потока ионов высокой плотности ( $10 \dots 500 \text{ мА/см}^2$ ) в интервале энергий  $1 \dots 100 \text{ кэВ}$  на поверхностный слой образца. Высокая плотность ионных потоков и быстрота набора дозы (в течение первой микросекунды имплантируется доза  $10^{11} \text{ ион/см}^2$ ) приводят к разогреву образцов в интервале температур  $100 \dots 600 \text{ }^\circ\text{C}$  [55].

Основная роль в процессе плазменной иммерсионной ионной имплантации принадлежит состоянию плазменной оболочки над образцом и действительному энергетическому распределению имплантируемых ионов. Обычно ионы имплантируются с энергией, определяемой распределением напряжения в плазменной оболочке [56].

При плазменно-иммерсионной ионной имплантации следует учитывать влияние угла падения ионов на мишень. При имплантации даже плоских мишеней ионы взаимодействуют с поверхностью под различными углами, особенно в местах неровностей [57]. Линии электрического поля в этих местах изогнуты, и ионы не могут взаимодействовать с мишенью под прямым углом, что ведет к образованию неглубоких профилей имплантированных примесей.

Для процесса плазменно-иммерсионной ионной имплантации зарядово-обменные процессы являются типичным преобладающим механизмом в случае, когда толщина плазменной оболочки сравнима или больше средней длины свободного пробега [57]. Ускоряющийся ион может поменяться своим зарядом с нейтральным атомом, создавая при этом две энергетические частицы (быстрый нейтральный атом и новый ион). Эти нейтральные атомы обладают энергией столкнувшегося с ними иона. Однажды созданные, они подходят к мишени без взаимодействия (так как нейтрально-нейтральные столкновения не учитываются). Общая доза равна сумме ионного потока и потока нейтральных атомов.

Для легких ионов формирование оболочки идет быстрее и больше ионов имплантируется в течение времени установления импульса, что приводит к более широкому распределению энергии. Для тяжелых ионов формирование оболочки идет медленнее и меньше ионов имплантируется в течение такого же времени [58].

В ходе плазменно-иммерсионной ионной имплантации напряжение, приложенное к мишени, определяет толщину плазменной оболочки, плотность тока падающих ионов, распыление, вторичную электронную

эмиссию, а также влияет на распределение по глубине имплантированных компонентов [59–64]. Толщина модифицированного слоя и внедренная доза уменьшаются с увеличением напряжения имплантации при постоянной температуре.

При увеличении давления в камере наблюдаются два эффекта. Первый состоит в уменьшении плотности плазмы над держателем образца и росте плотности ионного тока в течение высоковольтного импульса. Возможно, это происходит из-за столкновений, которые имеют место при повышенном давлении в пределах катодной оболочки, окружающей держатель мишени. Другой причиной может быть тлеющий разряд. Вторым эффектом состоит в возрастании плотности возбужденных молекул [60].

## 1.6. Мощные ионные пучки

Вопросам физики мощных ионных (и электронных) пучков (МИП) и их взаимодействия с поверхностью металлов и сплавов посвящено достаточно много книг и экспериментальных работ [10, 65–68]. Это обусловлено как интересом к физическим процессам, так и хорошими технологическими возможностями, поскольку плотность потока энергии в таких пучках может достигать  $10^{12} \dots 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>. Как отмечается в работе [69], действие мощного импульсного пучка ионов на мишень отличается от действия сильноточного электронного пучка прежде всего меньшими пробегами ионов. Это приводит к тому, что при одинаковых флюенсах и интенсивностях ионный пучок приводит к значительно большему разогреву мишени, появлению ударных волн и абляции материала со стороны облучаемой поверхности. Распространяющиеся в объеме образца ударные волны вызывают структурно-фазовые изменения на глубинах, значительно (на порядки) превышающих пробеги ионов, т. е. имеет место эффект дальнего действия.

В той же работе [69] предложена возможная схема упрочнения материала: ударная волна вызывает появление на ее фронте сдвиговых напряжений, способствующих зарождению новых дислокаций и движению имеющихся. При этом возможно появление неподвижных дислокационных петель и образование ячеистой структуры. Созданные ударной волной в материале напряженные состояния приводят к образованию кластеров вакансий и междоузельных атомов, тормозящих движение дислокаций. Кроме того, ударная волна может инициировать образование химических соединений, которые также будут упрочнять материал. Авторы считают, что в зависимости от параметров ударной волны (амплитуды, давления и его пространственного профиля, длительности фазы сжатия) один из приведенных механизмов может стать преимущественным.

Вопросы образования и релаксации ударных волн в мишенях под действием ионных пучков исследованы в работе [70]. В достаточно простом приближении рассмотрены процессы, протекающие при взаимодействии ионного пучка с поверхностью металла в предположении, что одним из каналов диссипации энергии ионов в материале является ударная волна. Показано, что чем меньше энергия ионов, тем выше давление и температура в зоне каскада смещения. С ростом энергии налетающих ионов увеличиваются размеры расплавленных областей.

Другим возможным каналом диссипации энергии ионов в материале является интенсивный перенос атомов. В работе [69] отмечается, что в поверхностных слоях массоперенос главным образом обусловлен термо- и бародиффузионными процессами, а на больших глубинах основной вклад вносит ударная волна. Анализ показал, что усиление массопереноса при имплантации в основном связано с диффузией и термодиффузией в расплавленном слое и его перемешиванием в гидродинамическом режиме. Некоторое влияние на форму концентрационного профиля примеси оказывает сегрегация компонентов расплава при его кристаллизации.

Градиент давления при прохождении ударной волны рассчитывался в работе [71]. Получено выражение для эффективного коэффициента диффузии, связывающего диффузионный, дрейфовый (обусловленный перемещением атомов в поле ударной волны) потоки и градиент концентрации. Делается вывод, что ударная волна может интенсифицировать массоперенос на больших глубинах, где вклад термодиффузионных процессов невелик. Интенсивность массопереноса определяется не только амплитудой давления ударной волны, но и пространственным градиентом давления, который в зависимости от ее начального профиля может возрастать.

В работе [72] предложена модель тепловых и термомеханических процессов в поверхностных слоях металлов при воздействии мощных ионных пучков. Она описывается системой уравнений сплошной среды (законы сохранения импульса, массы, энергии), замыкающейся уравнениями состояния. Эта модель учитывает взаимное влияние тепловых и механических процессов, описывает состояние мишени как в упругой области, так и в области пластического течения. Проведенные оценки показали, что основной вклад при импульсной имплантации вносят термомеханические напряжения, а напряжения – за счет импульсов отдачи при испарении атомов с поверхности и тем более за счет импульсов отдачи при торможении ионов в мишени на несколько порядков ниже.

Резюмируя, можно отметить следующее [69]: воздействие мощных ионных пучков на материалы сопровождается твердо-, жидко- и газофазными процессами. При длительностях облучения  $\sim 100$  нс для интенсивностей  $I \leq 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> преобладают твердофазные процессы, при

$I \geq 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> – газофазные и плазменные, а в среднем диапазоне  $10^8 \dots 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> они протекают совместно.

Наряду со структурно-фазовыми превращениями происходят существенные изменения морфологии поверхности мишени: обнаруживаются теоретически непредсказываемые микронеоднородности типа кратеров [73]. Их наличие для всех исследуемых материалов, независимо от плотности тока ионного пучка, является наиболее характерной особенностью рельефа поверхности обработанных мощными ионными пучками образцов.

Образование кратеров в результате локального плавления или сублимации материала поверхностного слоя приводит к появлению высоких локальных напряжений и их моментов, определяющих развитие пластической деформации с формированием в области кратера высокой плотности дислокаций, двойников, локальной кривизны решетки и дисклинаций. Именно с наличием высоких механических напряжений в области кратера связано появление в некоторых случаях трещин по периферии кратера или по границам зерен, если кратер находится вблизи границы.

Авторы [74] считают, что наиболее вероятным механизмом формирования кратеров является наличие неоднородностей плотности пучка ионов в импульсе, в том числе вследствие расслоения («филаментации») [73]. С увеличением плотности тока такая неоднородность увеличивается, что обуславливает рост плотности кратеров и их размеров. В пользу такого механизма образования кратеров свидетельствует и наблюдаемый характер изменения их размеров при переходе от центра пучка к его периферии.

Прогнозируется, что использование предельно высоких (более 250 А/см<sup>2</sup>) плотностей ионного тока обеспечит более однородную структуру пароплазменного облака и приведет к экранированию пучка, что в свою очередь вызовет подавление кратерообразования. Экспериментально отмечается тенденция уменьшения плотности кратеров с увеличением плотности ионного тока.

В этой же работе указывается, что реализация таких токовых режимов приведет к существенному увеличению глубины и эффекта упрочнения подповерхностных слоев, а также возрастанию эффективности поверхностной модификации эксплуатационных свойств металлических материалов.

## **1.7. Квазистационарные плазменные пучки**

Одним из современных и перспективных направлений физики конденсированных сред и радиационного материаловедения является исследование воздействия концентрированных потоков энергии высокоинтенсивных плазменных пучков на металлы и сплавы.

Воздействие концентрированных плазменных потоков на различные материалы является эффективным способом изменения их поверхностных свойств. В то же время получение плазменных потоков с параметрами, достаточными для существенной модификации материалов, также не является тривиальной задачей.

В настоящее время наибольший интерес для получения достаточно высокоэнергетических плазменных потоков представляют квазистационарные плазменные ускорители нового поколения, работающие в режиме ионного токопереноса [75–78]. Существование компрессионных течений теоретически было предсказано в работах [79, 80]. В таких системах ускорение плазмы сопровождается ее сжатием за счет взаимодействия продольной составляющей тока с собственным азимутальным магнитным полем. В результате на выходе ускорителя формируется компрессионный плазменный поток, параметры плазмы которого существенно выше, чем в разрядном устройстве.

Высокие параметры плазмы компрессионных потоков наряду с достаточно большой длительностью их существования позволяют эффективно использовать такие потоки для модификации поверхностных свойств различных материалов.

К настоящему времени обнаружены интересные эффекты, связанные с воздействием компрессионных плазменных потоков на материалы: формирование субмикронных цилиндрических (полых) структур на поверхности монокристаллического кремния [81]; формирование внутри модифицированного слоя кремния периодических структур из нормально ориентированных к поверхности каналов, период расположения которых коррелирует с размещением поверхностных образований [82]; управление размерами, поверхностной плотностью упорядоченных поверхностных цилиндрических структур и их пространственной ориентацией [83–85]; формирование в многопрофильном образце конструкционной стали Ст45 глубокого (~ 300 мкм) модифицированного слоя, состоящего из подслоев скрытоигольчатого мартенсита, бейнита и феррит бейнита [86]; возрастание более чем в 3 раза твердости поверхностных слоев сталей [87, 88].

## **Глава 2**

### **ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Поскольку обычно инструменты работают в контакте с обрабатываемым материалом, в процессе работы они изнашиваются. В силу специфических условий работы к инструменту предъявляются требования высокой износостойкости, сопротивлению пластической деформации, усталостному разрушению, сопротивлению ударным нагрузкам и теплоустойкости. Важнейшим свойством является твердость. Инструменты с низкой твердостью под действием возникающих в процессе работы напряжений быстро теряют форму, размеры и, естественно, работоспособность. С увеличением твердости возрастает износостойкость и предел выносливости. Уменьшается также налипание на инструмент и улучшается чистота обрабатываемой поверхности.

#### **2.1. Инструментальные стали**

Основными материалами для изготовления инструментов являются инструментальные стали, которые в результате термической обработки приобретают высокую твердость, прочность и износостойкость. Вопросам упрочнения инструментальных сталей посвящена монография [89].

Как отмечается в работе [90], наиболее характерной и многочисленной группой (по структурному признаку) являются эвтектоидные и ледебуритные стали. После закалки они имеют мартенситную структуру, армированную карбидами. Другую группу составляют эвтектоидные стали, после закалки приобретающие мартенситную структуру, но без избыточных карбидов.

По химическому составу инструментальные стали можно разделить на углеродистые, менее легированные, содержащие до 5 % легирующих эле-

ментов и высоколегированные, содержащие >5 % (иногда до 30...40 %) легирующих элементов.

Так как в некоторых случаях стали даже при разном содержании легирующих элементов имеют близкие свойства, классификация по химическому составу затруднительна. Для лучшей ориентации при выборе сталей для инструментов проводят их классификацию по двум признакам: по свойствам и по назначению. В первом случае за основное свойство принимают теплостойкость, так как она определяет природу упрочнения при термообработке и во многих случаях условия использования конкретной марки стали. Теплостойкость характеризуется температурой нагрева, при которой сталь после закалки начинает интенсивно терять свою твердость, а значит, и износостойкость. По теплостойкости различают три группы инструментальных сталей [90]: нетеплостойкие; полутеплостойкие и теплостойкие.

Другой важной характеристикой инструментальных сталей является прокаливаемость. Нетеплостойкие стали разделяют на стали небольшой прокаливаемости (углеродистые) и повышенной прокаливаемости (легированные). Высоколегированные полутеплостойкие и теплостойкие стали обладают высокой прокаливаемостью.

К нетеплостойким относятся углеродистые и низколегированные стали, приобретающие после закалки в результате мартенситного превращения высокую твердость и износостойкость. При нагреве до 200...300 °С мартенсит распадается и начинается коагуляция карбидов цементитного типа. В результате инструмент теряет твердость, износостойкость и прочность. Обычно это заэвтектоидные и эвтектоидные стали.

К полутеплостойким относятся средне- и высоколегированные (в основном хромом, иногда ванадием) стали. Высокая твердость достигается закалкой на мартенсит. При отпуске этих сталей образуется легированный цементит и специальные карбиды, более устойчивые против коагуляции, благодаря чему стали сохраняют повышенную твердость до температур 300...500 °С.

К теплостойким относятся высоколегированные стали, которые приобретают высокую твердость в результате мартенситного превращения при закалке и дисперсного твердения при отпуске (500...625 °С) за счет выделения дисперсионных упрочняющих фаз. Этими фазами являются сложные карбиды вольфрама, молибдена и ванадия, приводящие к карбидному упрочнению, а в сталях с низким содержанием углерода – интерметаллиды, приводящие к интерметаллидному упрочнению. Свойства, полученные термической обработкой, сохраняются при достаточно высоких температурах.

На рис. 2.1 приведены кривые изменения твердости инструментальных сталей при нагреве.

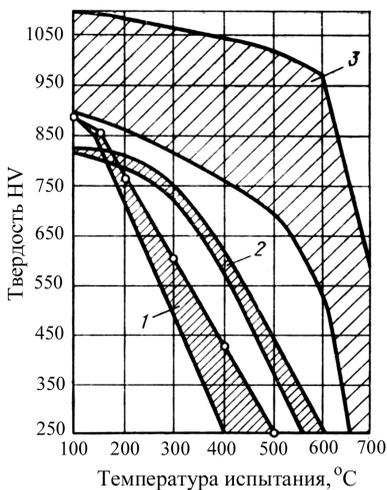


Рис. 2.1. Твердость инструментальных сталей при нагреве (стали высокой твердости):

1 – нетеплостойкие; 2 – полутеплостойкие; 3 – теплостойкие

стали также следует учитывать и ее прокаливаемость. Эксплуатационные свойства (твердость, износостойкость, прочность, пластичность) сталей определяются в основном количеством углерода.

**1. Нетеплостойкие углеродистые (малолегированные) стали.** Из этих сталей обычно изготавливают инструмент, режущая кромка которого в процессе резания не разогревается выше 100...150 °С. К таким инструментам относятся ножовочные полотна, напильники, зубила, метчики и другой слесарный инструмент, отчасти хирургический инструментарий, деревообрабатывающий инструмент. В первых двух случаях обычно применяют заэвтектоидные стали (У10, У10А, У11, У11А, У12, У12А, У13, У13А), которые после термообработки имеют структуру мартенсита, и карбиды. Деревообрабатывающий инструмент изготавливают из эвтектоидных и близких к ним сталей (У7 и У8), имеющих после термообработки трооститную структуру. Углеродистые стали в исходном состоянии обладают структурой зернистого перлита, низкой твердостью и хорошо обрабатываются резанием и пластической деформацией, имеют относительно низкую температуру закалки. После закалки образуется мелкозернистая мартенситная структура с нерастворенными частицами вторичного цемента. За счет низкой прокаливаемости инструмент имеет высокую твердость поверхностных слоев и вязкую сердцевину. Закалку проводят в воде или водных растворах солей, причем для пре-

Как уже упоминалось, в зависимости от условий эксплуатации можно классифицировать стали и по назначению. Различают следующие инструментальные стали.

I. Стали для режущего инструмента.

II. Штамповые стали.

III. Стали для измерительного инструмента.

**Стали для режущего инструмента.** Стали для режущего инструмента должны обладать не только высокой твердостью и износостойкостью, но и иметь достаточную прочность при некоторой вязкости, чтобы в процессе работы режущие кромки инструмента не выкрошивались, и теплостойкость, когда резание производится с повышенной скоростью. При выборе

дотвращения роста зерен при закалке необходимо строго соблюдать режимы нагрева. Особенно чувствительны к этому эвтектоидные стали.

Легирование также влияет на технологические свойства и, в первую очередь, на прокаливаемость стали. Легированные инструментальные стали пригодны для резания с небольшой скоростью относительно мягких материалов. Их используют для изготовления инструмента, не подвергаемого в процессе работы разогреву свыше 200...250 °С. Основными легирующими элементами в таких сталях являются хром, кремний, марганец, ванадий, вольфрам. По сравнению с углеродистыми, легированные стали обладают большей устойчивостью переохлажденного аустенита и, следовательно, большей прокаливаемостью. Закалку проводят в масле и в горячих средах (ступенчатая закалка), что уменьшает деформацию изделия.

Стали 11Х (11ХФ) и 13Х рекомендуются для изготовления инструмента небольших размеров. Легирование кремнием повышает прокаливаемость и стойкость стали против отпуска. Стали 9ХС и ХВСГ имеют более высокую теплоемкость (250...260 °С), хорошие режущие свойства и сравнительно мало деформируются при закалке, что связано с повышенным (15...18 %) содержанием остаточного аустенита в структуре закаленной стали. Недостатком сталей, содержащих кремний, является их чувствительность к обезуглероживанию при термообработке, плохая обрабатываемость резанием и деформированием из-за упрочнения феррита кремнием.

Вольфрамовые стали ВФ2 и ХВ4 после закалки в воде имеют очень высокую твердость и обычно используются для изготовления пил по металлу.

*2. Быстрорежущие стали* – это теплостойкие стали высокой твердости) очень широко применяются для изготовления режущих инструментов. Высокая теплостойкость (500...650 °С), твердость (до 70 HRC) в сочетании с износостойкостью при повышенных температурах и повышенным сопротивлением пластической деформации позволяют значительно повысить скорость резания и стойкость инструмента по сравнению с нетеплостойкими сталями. Быстрорежущие стали содержат сравнительно немного (0,7...0,95 %) углерода и достаточно много (до 25 %) легирующих элементов (P18, P18Ф2, P18Ф2К5, P12МЗФ2К8 и др.). Основными легирующими элементами, обеспечивающими теплостойкость быстрорежущих сталей, являются вольфрам и молибден, причем установлено, что оптимальные свойства таких сталей имеют место, когда общее количество вольфрама и молибдена (по массе) примерно равно 12 % (P12, P6М5, P6М5К5 и др.). Существенно повышает теплостойкость и твердость после термообработки кобальт и в меньшей степени ванадий.

Составы, свойства, режимы термообработки применяемых быстрорежущих сталей и их зарубежные аналоги приведены в работах [90–92].

Быстрорежущие стали относятся к ледебуритному классу, их фазовый состав в отожженном состоянии представляет собой легированный феррит и карбиды  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $MC$  и  $M_3C$ . Основным карбидом быстрорежущей стали является  $M_6C$ . Почти весь вольфрам, молибден и ванадий и часть хрома находятся в карбидах. Для получения оптимальных свойств инструмента из быстрорежущей стали необходимо устранить структурную неоднородность – карбидную ликвацию. Для этого слитки стали подвергаются горячей механической обработке, при которой происходит дробление карбидов эвтектики и достигается их более равномерное распределение по сечению заготовки. Для придания стали теплоустойчивости инструменты подвергают закалке от достаточно высоких температур и многократному отпуску. Структура быстрорежущей стали после закалки представляет высоколегированный мартенсит, содержащий 0,3...0,4 % углерода, нерастворенные избыточные карбиды и остаточный аустенит, который ухудшает режущие свойства. Отпуск после закалки приводит к превращению остаточного аустенита в мартенсит и дисперсионному твердению в результате частичного распада мартенсита и выделения дисперсных карбидов легирующих элементов.

Следует отметить, что к настоящему времени по составу современные быстрорежущие стали приблизились к оптимальному, поэтому вряд ли разработка новых составов сталей даст существенное увеличение стойкости. Учитывая большой дефицит легирующих элементов, входящих в состав быстрорежущих сталей, становится понятным, что необходим поиск способов увеличения стойкости. Одним из таких способов явилась разработка быстрорежущих сталей, получаемых методом порошковой металлургии (например, P6M5K5-МП, P12M3K8-МП). Достоинства порошковых быстрорежущих сталей – высокая структурная однородность по длине и сечению инструмента, более высокие прочностные характеристики, возможность значительного расширения пределов легирования.

**Штамповые стали.** В зависимости от условий эксплуатации штамповые стали делятся на две группы: для холодного деформирования и для горячего деформирования.

*1. Стали для холодного деформирования.* должны обладать высокой твердостью, износостойкостью, прочностью, сопротивлением пластическим деформациям, а при больших ударных нагрузках – повышенной вязкостью. В работе [93] такие стали предлагается разделить на три группы:

а) Стали с повышенной (высокой) износостойкостью типа X12 (X12M, X12F1, X12BM и др.). Эти стали относятся к ледебуритному

классу и являются полутеплостойкими. Молибден и ванадий в сталях Х12М и Х12Ф1 способствуют сохранению мелкого зерна, улучшают распределение карбидной фазы и несколько повышают прочностные свойства. Обе стали обладают хорошей прокаливаемостью. К этой группе относятся также стали, содержащие 5,0...6,0 % хрома, легированные вольфрамом, молибденом и ванадием (типа 6ХВФ). Такие стали вследствие пониженного содержания углерода и карбидообразующих примесей обладают меньшей карбидной неоднородностью.

б) Вторичнотвердеющие стали с высоким сопротивлением смятию. К этой группе относятся стали 8Х4В2С2МФ, 11Х4В2С2Ф3М, Х5С4В2Ф2НМ и 8Х4В3М3Ф2, в которых по сравнению с высокохромистыми существенно понижено содержание хрома и углерода, но увеличено вольфрама, молибдена, ванадия и кремния. Такой характер легирования способствует уменьшению количества карбидной фазы и увеличению ее дисперсности, что улучшает механические и технологические свойства сталей. Эти стали имеют склонность к вторичному твердению после закалки и многократного отпуска.

в) Высокопрочные стали с повышенной ударной вязкостью. К этой группе относятся стали 7ХГ2ВМ, 7ХГНМ, 6Х6В3МФС и 6Х4М2ФС. Характеризуются высокой прочностью и ударной вязкостью при более низкой по сравнению с предыдущими группами теплостойкостью. Поскольку количество избыточных карбидов невелико, то карбидная неоднородность в этих сталях также невелика.

**2. Стали для горячего деформирования.** Дополнительно к общим требованиям, предъявляемым к штамповым сталям, стали этой группы должны обладать высокой разгаростойкостью (устойчивостью против образования трещин при многократном нагреве и охлаждении), высокой окалиностойкостью, хорошей теплопроводностью и высокой прокаливаемостью. По основным свойствам, определяемым легированием и термической обработкой, их можно условно разделить также на три группы. Следует отметить, что содержание углерода в этих сталях, по сравнению со сталями для холодного деформирования ниже (0,3...0,6 %).

а) Стали умеренной теплостойкости и повышенной вязкости. По структурному признаку – это доэвтектоидные или близкие к эвтектоидным стали. Штампы, работающие в условиях ударного нагружения и относительно небольшого разогрева (500...550 °С), чаще всего изготавливают из сталей типа 5ХНМ (5ХНВ) или 5ХГМ. Эти стали характеризуются невысокой устойчивостью против роста зерна аустенита, так как карбидная фаза в них – в основном сравнительно легкорастворимые карбиды М<sub>3</sub>С. До более высоких температур (980...1020 °С) сохраняют мелкое зерно стали 4ХМФС и 5Х2МНФ, содержащие в структуре наряду с цементитом карбиды типа М<sub>6</sub>С и МС [93].

б) Стали повышенной теплостойкости и вязкости. К ним относятся стали 4X4BMФC, 4X5B2ФC, 4X5MФC и др. По сравнению со сталями первой группы они при несколько меньшем содержании углерода содержат больше карбидообразующих элементов (вольфрама, молибдена, хрома, ванадия), что при той же вязкости повышает теплостойкость. Фазовый состав этих сталей в отожженном состоянии – легируемый феррит и карбиды типа  $M_2C_6$  и  $M_6C$ . После закалки сохраняются карбиды типа  $M_6C$ . При отпуске твердость всех сталей увеличивается вследствие выделения специальных карбидов типа  $M_2C$  и  $MC$ .

в) Стали высокой теплостойкости. Особенностью сталей этой группы является повышенное содержание вольфрама или суммы вольфрама и молибдена (5X3B3MФC, 4X2B5MФ, 3X2B8Ф, 5X4B18Ф1 и др.). Структура сталей после отжига – мелкозернистый перлит с небольшим количеством избыточных карбидов типа  $M_6C$  и  $MC$ . В сталях типа 2X6B8M2K8 и 3X10B7M2K10 основными упрочняющими фазами являются карбиды типа  $M_2C$  и интерметаллиды типа  $(Fe_9CO)_7W_6$ . После закалки в сталях первой подгруппы сохраняются карбиды типа  $M_6C$  а в сталях второй подгруппы аустенит больше насыщается углеродом и вольфрамом (молибденом), что приводит к увеличению твердости.

**Стали для измерительного инструмента.** Для изготовления измерительных инструментов обычно используют заэвтектоидные высокоуглеродистые хромистые стали X, XBГ, 12X1 и др. Основными требованиями, предъявляемыми к сталям для измерительных инструментов, являются высокая твердость, износостойкость и стабильность в размерах в течение длительного срока эксплуатации. Труднее обеспечить последнее требование, поскольку в закаленной стали протекает процесс старения. Старение может привести к перераспределению напряжений, что может вызвать деформацию; к уменьшению тетрагональности мартенсита, что приводит к уменьшению объема и размеров; к превращению остаточного аустенита в мартенсит, что приводит к увеличению размеров. Все это недопустимо для измерительных инструментов высокого класса точности. Поэтому после закалки изделия подвергают продолжительному отпуску при относительно невысокой температуре. В некоторых случаях после закалки проводят обработку холодом ( $-50\dots-80$  °C) для более полного превращения остаточного аустенита.

## 2.2. Твердые сплавы

Твердыми сплавами называют сплавы, изготовленные методом порошковой металлургии и состоящие из карбидов тугоплавких металлов (WC, TaC, TiC) и связки (обычно кобальт или никель + молибден) [94].

Используемые твердые сплавы по составу можно разделить на четыре группы.

**Вольфрамовые твердые сплавы.** Структура вольфрамовых сплавов представляет собой частицы карбида вольфрама различной зернистости, связанные кобальтом. Из-за отклонений от теоретического содержания углерода может появиться третья фаза – свободный графит при избытке углерода, или η-фаза. Эту фазу обычно представляют в виде двойного карбида вольфрама и кобальта ( $W_3Co_3C$ ) или в виде  $W_xCo_yC$ . Эти фазы, обычно находящиеся в небольших количествах, ухудшают физико-химические свойства сплава. Самая многочисленная и широко применяемая группа, которую в свою очередь можно разделить на четыре подгруппы: а) сплавы обычной зернистости с размером зерна 1...2 мкм (BK3, BK4, BK6, BK8, BK10, BK20, BK25 и др.); б) мелкозернистые твердые сплавы (BK3-М, BK6-М, BK10-М), примерно на 80 % состоящие из зерен размерами порядка 1 мкм; в) особомелкозернистые твердые сплавы (BK6-ОМ, BK10-ОМ) с размерами зерна менее 1 мкм, легированные примерно 2 % тантала, что позволило увеличить износостойкость режущего инструмента. В то же время прочность сплавов этой группы ниже, чем у сплава BK8; г) особомелкозернистые твердые сплавы (BK10X-ОМ, BK15X-ОМ) с размерами зерна также менее 1 мкм, легированные хромом. Эти сплавы наряду с высокой износостойкостью обладают и относительно высокой прочностью.

**Титановольфрамовые (Т30К4, Т15К6, Т14К8, Т15К10 и Т5К12) твердые сплавы.** Сплав Т30К4 имеет самую высокую твердость и износостойкость, но пониженную прочность. Сплав Т15К10, наоборот, имеет повышенную прочность и применяется для черновой обработки. Хорошим комплексом эксплуатационных свойств при получистовой обработке деталей из углеродистых и легированных сталей обладает сплав Т15К6.

**Титанотанталовольфрамовые твердые сплавы (ТТ7К12, ТТ8К6, ТТ10К8-Б, ТТ20К9).** Сплавы этой группы имеют повышенные прочностные характеристики и их используют для обработки в тяжелых условиях. Так сплав ТТ7К12 применяется для чернового точения и фрезерования при наличии ударных нагрузок, сплав ТТ10К8-Б – для черновой и получистовой обработки нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов.

**Безвольфрамовые твердые сплавы.** Эти сплавы состоят из карбида или карбонитрида титана (ниобия) и никель-молибденовой связки КНТ –  $Ti(CN) + Ni + Mo$ ; ТМ –  $(TiNb)C + Ni + Mo$ ; ТН –  $TiC + Ni + Mo$ . Безвольфрамовые твердые сплавы применяют для замены группы ТК. Сплавы этой группы самые дешевые среди других марок твердых сплавов, в то же время их стойкость превосходит стойкость сплавов группы ТК. По прочностным характеристикам они несколько уступают сплавам

других марок, имеют более низкую ударную вязкость и теплопроводность.

**Железотитановые твердые сплавы.** В некоторых странах (США, ФРГ, Япония и др.) для прессового инструмента применяют твердые сплавы на основе карбида титана с использованием в качестве связки среднелегированной стали (0,7 % С, 2...3 % Cr, 2...3 % Mo), получившие название Ferro-TiC. В СССР аналогичный сплав выпускался под название «Ферротикар».

Этот сплав имеет твердость HRC 68–72, обладает высокой износостойкостью и с успехом используется для изготовления пуансонов и матриц штампов выдавливания.

## **Глава 3**

# **СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОННЫХ И ПЛАЗМЕННЫХ ПУЧКОВ**

Структурным и фазовым изменениям, происходящим в металлах и сплавах при ионной имплантации посвящено значительное число работ. Этот интерес обусловлен главным образом тем, что изменения протекают в термодинамически неравновесных условиях. Многие вопросы структурно-фазовых изменений не имеют достаточно строгого теоретического описания и до сих пор находятся в стадии накопления экспериментальных данных.

### **3.1. Имплантация при высоких плотностях тока**

**Особенности высокоинтенсивной ионной имплантации.** Основной проблемой модификации инструментальных материалов при традиционной ионной имплантации является небольшая (до 1 мкм) толщина легированной ионами области. Достичь желаемого для практики проникновения ионов на десятки-сотни микрометров позволяет использование частиц с энергией несколько мегаэлектронвольт и более. Однако высокоэнергетическая ионная имплантация из-за низких плотностей тока не обеспечивает получение высоких имплантационных доз и, как следствие, достигаются малые (порядка процента и менее) концентрации легирующих элементов. В настоящее время найдено два выхода из этой проблемы. Первый связан с использованием высоких ( $\sim \text{мА/см}^2$ ) плотностей тока при низких ( $10^2 \dots 10^3$  эВ) энергиях [48, 50, 51, 53, 95–103]. В

литературе [48, 95] этот метод известен как сильноточная ионная имплантация при низких энергиях или высокоинтенсивная ионная имплантация (ВИИ). Второй путь – это использование интенсивных импульсных ионных потоков. Используемый в этом случае энергетический диапазон составляет десятки-сотни килоэлектронвольт. Здесь допускается кратковременный ( $10^{-9} \dots 10^{-4}$  с) нагрев материала до (в некоторых случаях и выше) температур плавления. Таким образом, помимо известных преимуществ ионной имплантации, имеет место реализация дополнительных возможностей – получения структур, соответствующих сверхскоростной закалке.

Принципиальным отличием высокоинтенсивной от традиционной ионной имплантации является нагрев имплантируемой поверхности до температуры, ускоряющей диффузионное перемещение ионов, что приводит к многократному (на порядок и более) увеличению толщины модифицированного слоя. При этом насыщение приповерхностных слоев мишени имплантируемой примесью не ограничивается только чисто классической термической диффузией и баллистическими эффектами. Важная роль здесь принадлежит процессам, связанным с нестабильностью поверхности [104], с радиационно усиленной диффузией имплантируемых элементов [105], с наличием термоупругих [106, 107] и внутренних [48, 99] напряжений и с присутствием наведенных магнитных полей [108].

Эти процессы могут приводить к увеличению на один-два порядка миграционной способности имплантируемых атомов по сравнению с их подвижностью, например, при насыщении из газовой фазы. Энергия ионов при высокоинтенсивной ионной имплантации в отличие от ионной имплантации перестает быть параметром, определяющим глубину легированного слоя. Вместе с тем большое значение приобретает величина плотности ионного потока. При этом с ростом плотности тока выше некоторой критической величины доминирующим процессом становится распыление поверхности ионным пучком, приводящее к уменьшению толщины легированного слоя [109]. Повышенные температуры имплантации, задаваемые интенсивным ионным потоком, существенно влияют на структурно-фазовое состояние легированного слоя. При относительно низких ( $\sim 300$  °C) температурах ионной обработки для ряда сплавов на основе железа характерно умеренное, но достаточно гомогенное упрочнение поверхностного слоя с образованием преимущественно метастабильных пересыщенных твердых растворов (азотистый мартенсит, азотистый аустенит) [48, 50].

Повышение температуры при высокоинтенсивной ионной имплантации до  $\sim 500$  °C приводит к распаду пересыщенных твердых растворов и появлению мелкодисперсных (наноразмерных) выделений новых фаз,

формируемых на основе атомов матрицы и имплантируемых ионов [48, 51, 103]. Следует заметить, что возможности высокоинтенсивной ионной имплантации лучше реализуются для ионов с малыми атомными радиусами (водород, азот, кислород, углерод, бор), т. е. примесей внедрения. Благодаря своим малым размерам атомы внедрения располагаются преимущественно в междоузельных порах и диффундируют по междоузлиям. Использование ионов с большими атомными радиусами нецелесообразно вследствие их низкой диффузионной подвижности и как результат – малой глубины проникновения. Так, высокоинтенсивная низкоэнергетическая имплантация ионов аргона в сплавы на основе железа не привела к образованию дефектных слоев, толщина которых сколь угодно существенно отличается от результатов расчетов на основе известных моделей [48].

Совокупность процессов, происходящих при высокоинтенсивной ионной имплантации азота, обеспечивает ряд преимуществ этого вида обработки перед другими методами высокотемпературного азотирования (газовое, ионное). К ним следует отнести: во-первых, существенное понижение (на 100...300 °С) температуры; во-вторых, исключение образования так называемого «белого слоя»; в-третьих, достижение предельно возможных приповерхностных концентраций внедряемой примеси ( $\geq 40$  ат.%); в-четвертых, возможность формирования переходных многофазных слоев.

В случае борирования – это вопросы, связанные с энергоемкостью и экологической чистотой процесса, а также возможностью путем подбора режимов имплантации предотвращения образования на поверхности слоя хрупкой FeB-фазы.

Анализ существующих экспериментальных данных [104] позволяет воссоздать «архитектуру» приповерхностных, модифицируемых высокоинтенсивной имплантацией слоев. Ее можно условно разбить на три области. К первой относится нанокристаллический (в отдельных случаях аморфный [53]) слой, характеризующийся хаотическим расположением мелкодисперсных частиц с размером 2...20 нм [104, 110, 111]. Размер кристаллитов в этой области был определен на основании рентгеновской дифрактометрии с использованием методики, описанной в работе [49]. Внешняя поверхность слоя в силу процессов распыления является сильно развитой.

Вторая область – относительно неповрежденный слой с каналами, которые могут являться границами зерен, обогащенными азотом, что указывает на зернограницный механизм диффузии азота [95]. Именно в этих местах существует максимальная вероятность зарождения новых наноразмерных нитридных фаз.

Третья область – нижележащий, сильно поврежденный слой толщиной 100...200 мкм [104, 111].

Заметим, что последняя область характерна для аустенитных нержавеющих сталей. Глубина ее залегания сильно зависит от температуры имплантации. С повышением температуры она смещается в глубь образца. Так, расстояние этой области от поверхности составляет примерно 190, 250, 350 и 600 мкм соответственно для температур обработки 400, 450, 500 и 600 °С. Эта ситуация обычно реализуется для случая, когда существует градиент температуры по объему образца, т. е. приток энергии идет с внешней обрабатываемой стороны и охлаждение со стороны подложкодержателя. Разрастание слоя в аустенитных нержавеющих сталях связано с генерацией вакансий, их подвижностью при температурах, превышающих 300...350 °С [104, 112]. Понятно, что структурно-фазовые преобразования и физико-механические свойства инструментальных сталей будут во многом определяться процессами массопереноса в подслоях.

**Закономерности массопереноса в имплантированных слоях.** Рассмотрим две основные характеристики облучаемых слоев: толщину модифицированного слоя и пространственное распределение внедряемой примеси. Толщина, важнейшая в практическом отношении характеристика модифицированных (азотированных, борированных и т. п.) слоев инструментальных сталей, обычно выявляется при металлографических

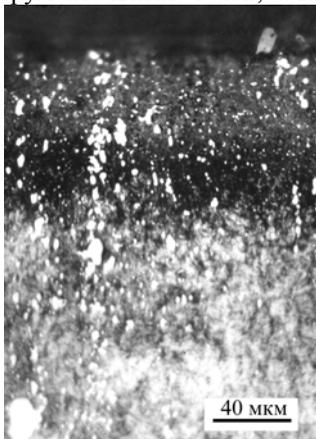


Рис. 3.1. Микроструктура поверхностного слоя быстрорежущей стали Р6М5, имплантированной высокоинтенсивным потоком ионов азота дозой  $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$

исследованиях поперечных шлифов образцов. На рис. 3.1 приведена фотография шлифа быстрорежущей стали Р6М5, прошедшей предварительную термическую обработку (закалка + отжиг) и имплантированной интенсивными потоками азота ( $3,5 \text{ мА/см}^2$ , 1 кэВ,  $7 \cdot 10^{19} \text{ ион/см}^2$ , 500 °С) [113]. Видно, что глубина модифицированного слоя после высокоинтенсивной ионной имплантации азота стали Р6М5 составляет  $\sim 40 \text{ мкм}$ . Слой состоит из двух областей примерно одинаковой толщины, с разной контрастностью, что может свидетельствовать, с одной стороны, об изменении химического состава слоя, а с другой – о его дефектности.

Первую область весьма сложно исследовать методом металлографии. Поэтому требуется либо использование прямых электронномикроскопических методов (ПЭМ, РЭМ), либо электронной, ионной спектроскопии (ОЭС, ВИМС). Обычно в работах по высокоинтенсивной ионной имплантации инструментальных сталей [48, 53, 95, 100] речь в основном идет о толщине модифицированного слоя. В таком случае возникает вопрос: эквивалентны ли глубины, отвечающие зоне азотирования и толщине модифицированного слоя. С этой целью на поперечных шлифах инструментальной стали Р6М5 методом Оже-электронной спектроскопии были выполнены исследования распределения азота на разных глубинах. Дифференциальные Оже-спектры (рис. 3.2) были получены с участков поверхности поперечного шлифа на разном расстоянии от края. Установлено, что в то время как на глубинах 10 и 20 мкм наблюдается сигнал от азота, на расстояниях от поверхности 30 и 40 мкм он отсутствует. Соответствующие глубинам 10 и 20 мкм концентрации азота составляют 8,5 и 0,9 ат.%. В интервале глубин 20...30 мкм концентрация имплантированного азота падает до нуля. Однако сам модифицированный слой простирается гораздо глубже (~40 мкм). В этой связи причина изменения контрастности второй области (рис. 3.1) может быть связана с ее повышенной дефектностью.

Во многих работах [48, 50, 53, 95, 99–103] по высокоинтенсивной ионной имплантации показано, что физико-механические свойства существенно изменяются по толщине модифицированного слоя. В свою очередь, эта величина является функцией как условий имплантации, так и состояния мишени, определяемого предварительной механической, термической, химической обработками. Диапазон изменения модифицированного поверхностного слоя при имплантации азотом варьируется от 120...150 мкм для случая армо-железа (табл. 3.1) до нескольких микрометров для хромосодержащих сталей [100].

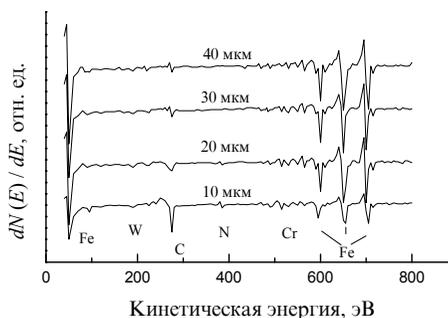


Рис. 3.2. Дифференциальные Оже-спектры от поверхности поперечного шлифа стали Р6М5, облученной высокоинтенсивным потоком ионов азота, для разных расстояний от края шлифа

Таблица 3.1

Влияние высокоинтенсивной ионной имплантации на глубину  
и микроструктуру модифицированного слоя

Материал	Термообработка перед имплантацией	Поверхностная обработка	Глубина модифицированного слоя, мкм	Микротвердость, МПа	Основные фазы
$\alpha$ -Fe	Отжиг 1200 К	Исходный 770* 1 мА/см <sup>2</sup> 3·10 <sup>21</sup> м <sup>-2</sup>	– 120–150	1960 3240	$\alpha$ $\varepsilon$ -Fe <sub>2,3</sub> N + $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N
P6M5	Нагрев 1400 К + закалка + Отпуск 830 К	Исходный 770* 1 мА/см <sup>2</sup> 3·10 <sup>21</sup> см <sup>-2</sup>	– 40	7550 11570	$\alpha'$ + $\gamma$ + $\eta$ – M <sub>6</sub> C + VC $\varepsilon$ -Fe <sub>2,3</sub> N + $\gamma'$ - Fe <sub>4</sub> N + VN
20X13	Нагрев 1270 К + закалка + Отжиг 1020 К	Исходный 720*	– 5	4800 10690	$\alpha$ + Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> CrN + $\alpha$ + Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
95X18	Закалка 1370 К	Исходный 610*	– 7–10	5880 8340	$\alpha$ + $\gamma$ + Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> $\alpha_N$ + $\gamma$ + $\varepsilon$ + Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
40X	Закалка 1130 К	Исходный	–	6700	$\alpha'$
		670 К, 1 мА/см <sup>2</sup> , 240 мин	40–50	9900 3700**	$\varepsilon$ -Fe <sub>2,3</sub> N + $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N + $\alpha'$
		670 К, 1,5 мА/см <sup>2</sup> , 160 мин	35–40	9500 4000**	$\varepsilon$ -Fe <sub>2,3</sub> N + $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N + $\alpha'$
40X13	Закалка 1300 К	670 К, 2 мА/см <sup>2</sup> , 120 мин	20–30	9500 4200**	$\varepsilon$ -Fe <sub>2,3</sub> N + $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N + $\alpha'$
		Исходный	–	6000	$\alpha'$
		670 К, 1 мА/см <sup>2</sup> , 240 мин	18–20	12000 5000**	$\alpha_N$ + $\varepsilon$ -(Fe,Cr) <sub>2,3</sub> N + $\gamma'$ -(Fe,Cr) <sub>4</sub> N + $\alpha''$ -(Fe,Cr) <sub>8</sub> N
20X13	Закалка 1270 К + отпуск 1020 К + шлифовка	670 К, 1,5 мА/см <sup>2</sup> , 160 мин	18–20	13000 5000**	$\alpha_N$ + $\varepsilon$ -(Fe,Cr) <sub>2,3</sub> N + $\gamma'$ -(Fe,Cr) <sub>4</sub> N + $\alpha''$ -(Fe,Cr) <sub>8</sub> N
		670 К, 2 мА/см <sup>2</sup> , 120 мин	15–20	12500 5000*	$\alpha_N$ + $\varepsilon$ -(Fe,Cr) <sub>2,3</sub> N + $\gamma'$ -(Fe,Cr) <sub>4</sub> N + $\alpha''$ -(Fe,Cr) <sub>8</sub> N
		Исходный	–	4800	$\alpha'$ + Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> + Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
20X13	Закалка 1270 К + отпуск 1020 К + шлифовка	620 К, 0,9 мА/см <sup>2</sup> , 3·10 <sup>19</sup> см <sup>-2</sup>	< 1	18630	$\alpha'$ + $\alpha_N$ + $\varepsilon$ -(Fe,Cr) <sub>2,3</sub> (N,C) + $\gamma'$ -(Fe,Cr) <sub>4</sub> N
		720 К, 0,9 мА/см <sup>2</sup> , 3·10 <sup>19</sup> см <sup>-2</sup>	< 3	24500	$\alpha'$ + CrN + Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>

\*Температура имплантации, К.

\*\* Твердость в объеме образца.

Уменьшение глубины до 10...40 мкм слоя для быстрорежущих и мартенситностареющих сталей объясняется большей энергией межатомного взаимодействия и пониженной подвижностью междоузлий в решетке легированного мартенсита. Наибольшие толщины модифицированных слоев обнаружены в высоколегированных сталях с мартенситной структурой, содержащей большое количество дефектов, увеличивающих подвижность имплантированных атомов [53, 100]. В частности, в работе [100] отмечается, что глубина ионно-лучевого азотирования для стали Р6М5 составляет 40...50 мкм. Вместе с тем при легировании стали Н18К10М6Ф6Т толщина модифицированного слоя составляет 5...7 мкм. Минимальная толщина слоя наблюдалась в хромсодержащих сталях (20Х13, 95Х18 и др.). Авторы объясняют этот эффект экранирующим действием нитридного слоя вблизи поверхности, а также высокой концентрацией хрома, активно взаимодействующего с азотом. При этом отмечается, что в мартенситностареющей стали Н11Х6М2Т2 с высокой концентрацией хрома поверхностного слоя нитридов не наблюдается, тем не менее глубина модифицированного слоя не превышала 10 мкм. Для материалов с исходной ферритной и аустенитной структурами электрополирование перед имплантацией приводит к заметному уменьшению толщины модифицируемого слоя. Различие объясняется неодинаковой плотностью дефектов кристаллической решетки в поверхностных слоях. Высокая концентрация дефектов в деформированном поверхностном слое увеличивает растворимость и диффузионную подвижность атомов. Так, предварительное деформирование поверхностных слоев армо-железа посредством шлифования приводит к возрастанию толщины модифицированного слоя при ионно-лучевой обработке до 120...150 мкм. Аналогичное влияние на величину модифицированного слоя оказывает и предварительная термообработка сталей. Например, закалка стали 20Х13 приводит к удвоению толщины модифицированного слоя в сравнении с высокоотпущенной сталью.

Расширение модифицированного слоя может происходить не только за счет увеличения азотсодержащего слоя, но и в результате перемещения дефектов, в первую очередь дислокаций, на большие (десятки микрон) глубины. Миграция дислокаций через широкие азотсодержащие слои в объем мишени может быть обусловлена избыточными напряжениями, формируемыми в легированном слое. Вместе с тем нельзя исключать возможность и другого механизма, связанного с дополнительной генерацией дефектов вследствие особенности пространственного распределения термоупругих напряжений в мишени при высокоинтенсивном облучении. На глубинах, где будет иметь место изменение знака термоупругих напряжений, следует ожидать генерации дополнительных дефектов (дислокаций и дислокационных петель).

### Пространственное распределение имплантированной примеси. В

одной из первых работ [51], посвященных сравнению пространственного распределения азота при обычной ионной имплантации и высокоинтенсивной ионной имплантации, приведен характерный вид концентрационного профиля (рис. 3.3), что свидетельствует о преимуществе использования высокоинтенсивных низкоэнергетических пучков ионов для модификации аустенитных нержавеющих сталей. При этом не исключалась возможность сегрегации легирующей примеси в поверхностном слое  $\sim 2,5$  нм. Был установлен интересный ориентационный эффект: в зернах с ориентацией плоскостей (200) параллельно облучаемой поверхности концентрация азота выше, чем в зернах, у которых параллельно поверхности расположена плоскость (111).

В работе [114] исследовалось пространственное распределение азота в различных сталях: M2, M43 и 01NSOH. Изучалось три режима обработки: первый – 1 кэВ,  $2,65 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ ,  $1,5\cdot 10^{18}$ ,  $180^\circ\text{C}$ , второй – 76 кэВ,  $2,5 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ ,  $5\cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ,  $180^\circ\text{C}$  и третий – первый режим в остаточной атмосфере азота  $2\cdot 10^{-4}$  Торр.

На рис. 3.4 приведены профили азота, имплантированного в быстрорежущую сталь M2 (аналог P6M5). Видно, что глубины проникновения азота в быстрорежущую сталь при низкоэнергетической (первый режим) и обычной (второй режим) имплантации сопоставимы. Использование низкоэнергетической ионной имплантации в остаточной атмосфере (третий режим) приводит к возрастанию концентрации легирующего элемента в поверхностном слое и более глубокому его проникновению в

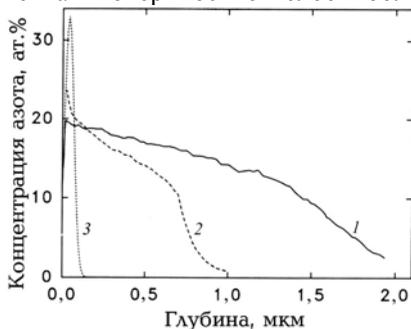


Рис. 3.3. Концентрационные профили азота в имплантированной нержавеющей стали 304SS:  
1 – 2 кэВ,  $1,5 \text{ мА}/\text{см}^2$ , 30 мин,  $400^\circ\text{C}$ ;  
2 – 30 кэВ,  $0,25 \text{ мА}/\text{см}^2$ , 30 мин,  $400^\circ\text{C}$ ;  
3 – 30 кэВ, баллистический профиль, низкая температура

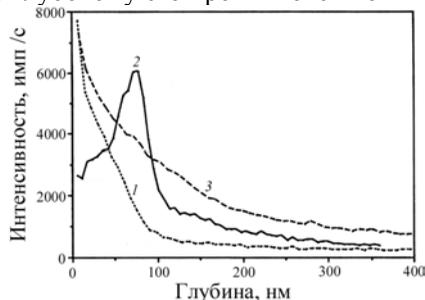


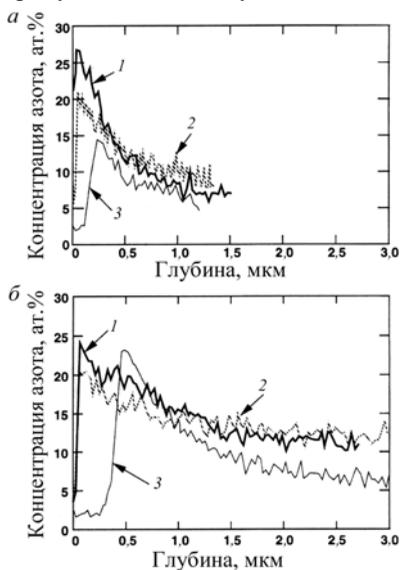
Рис. 3.4. Концентрационные профили азота (масс-спектрокопия вторичных ионов) как функция режимов имплантации быстрорежущей стали M2 (1 – низкоэнергетическая ионная имплантация; 2 – обычная ионная имплантация; 3 – низкоэнергетическая ионная имплантация с азотной загрузкой)

объем мишени. Кроме того, высокоинтенсивная ионная имплантация приводит к значительному уменьшению толщины обогащенного кислородом поверхностного слоя. Для обычной имплантации рост кислородсодержащего слоя обычно происходит в результате имплантации атомов отдачи и радиационно-стимулированной активации поверхности. Установлено, что толщина такого слоя для обычного режима имплантации составляет 100 нм, в случае высокоинтенсивной ионной имплантации – менее 1 нм.

Влияние температуры на концентрационные профили для трех режимов обработки приведено на рис. 3.5. Полученные данные свидетельствуют об увеличении концентрации азота на значительных глубинах, что связывается с высокой плотностью тока. Следует заметить, что формирование поверхностных слоев оксидов отрицательно сказывается на получении азотсодержащих слоев. Поэтому при азотировании инструментальных сталей этому вопросу придается большой интерес. Присутствие оксидов убедительно доказывают и данные рентгеноструктурного анализа (рис. 3.6). Для случая газового азотирования на дифрактограммах отчетливо проявляются сильные линии, принадлежащие оксидам. Отсутствие заметного окисления поверхности быстрорежущей стали при высокоинтенсивной ионной имплантации и ионном азотировании приводит к более высокой диффузионной активности азота и соответственно к формированию глубоких слоев, содержащих высокую концентрацию  $\epsilon$ -нитрида. Следует, однако, подчеркнуть, что для получения одина-

Рис. 3.5. Концентрационные профили азота в инструментальной стали AISI M2, подвергнутой низкоэнергетической имплантации азота, ионному и газовому азотированию при температурах 400 °C (а), 500 °C (б)

- 1 – 70 %  $N_2^+$  + 30 %  $N^+$ ; 0,5 кэВ; 4 мА/см<sup>2</sup>; несколько минут;
- 2 – 75 %  $H_2$  + 25 %  $N_2$ ; 3,5 Торр, глянющий разряд 600 В, 1,6 мА/см<sup>2</sup> (400 °C), 3,2 мА/см<sup>2</sup> (500 °C);
- 3 – прокатка газовой смеси (85 %  $NH_3$  + 15 %  $N_2$ ) через реактор в муфельной печи в течение более двух часов



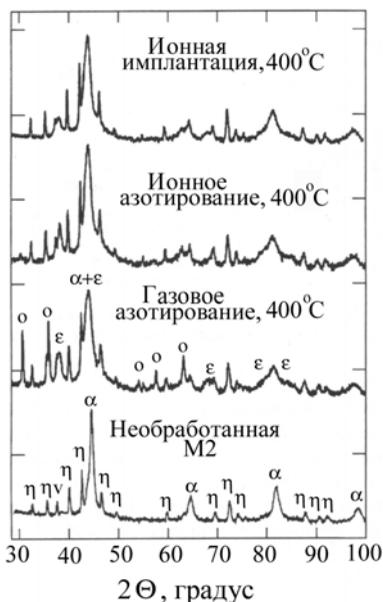


Рис. 3.б. Рентгенограммы инструментальной стали AISI M2, подвергнутой низкоэнергетической имплантации азота, ионному и газовому азотированию при 400 °С: η-(Fe, W) карбид;  $v$ - $V_4C_3$ ; α-ОЦК (Fe, Cr); ε- $Fe_3N$ ; о-(Fe, Cr) оксид

кансия – имплантированный ион азота» в металлах при ионной бомбардировке выше по сравнению с газовым азотированием. Обсуждаются модели диффузии подвижных комплексов «азот-точечный дефект» в полях неоднородно распределенных дефектов [115] и механизм движения имплантированной примеси в полях упругих напряжений, создаваемых имплантацией [116]. Заметим, что экспериментально определенные значения коэффициента диффузии пропорциональны плотности ионного тока.

При высокоинтенсивной ионной имплантации ионы азота, большая часть (~ 70 %) из которых находится в молекулярном состоянии, преодолевают поверхностный барьер и передают свою кинетическую энергию подложке. Согласно механизму, предложенному в работе [50], адсорбированные поверхностные молекулярные ионы азота спонтанно диссоциируют на атомарный азот, энергия которого возрастает и становится достаточной для проникновения в приповерхностные слои мишени. При этом считается, что движущей силой миграции азота в глубь образца является адсорбционно-диссоциативная реакция  $(N_2 \rightarrow N_2 \text{ (адсорбированный)} \rightarrow 2N$

ковых пространственных распределений азота и объемных содержаний нитридных фаз в быстрорежущей стали время обработки для ионного азотирования и высокоинтенсивной ионной имплантации различается более чем на два порядка. Следовательно, метод высокоинтенсивной ионной имплантации за сравнительно короткие времена обработки обеспечивает повышенную концентрацию азота и позволяет создать глубокие азотсодержащие слои.

В настоящее время обсуждается ряд физических моделей азотирования при высокоинтенсивной ионной имплантации и ионном азотировании [50]. При этом отмечается, что высокая скорость диффузии азота не может быть объяснена только на основе классической теории термической диффузии. Некоторые исследователи [48, 50, 115] склоняются к тому, что скорость диффузии пары «вакансия – имплантированный ион азота» в металлах при ионной бомбардировке выше по сравнению с газовым азотированием.

(адсорбированные)) и последующая диффузия атомов азота в объем образца. Несмотря на низкую (1 кэВ) энергию ионов и соответствующую ей небольшую (несколько нанометров) глубину проникновения, в поверхностном слое достигается высокая концентрация азота ( $\sim 5 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>, при  $j_i = 1$  мА/см<sup>2</sup>). За счет кинетической энергии ионов идет сильный ( $\sim 400 \dots 500$  °С) разогрев этой области и возрастание скорости миграции азота.

Считается, что увеличение энергии имплантации по сравнению с обычно используемой ( $\sim 1$  кэВ) не играет роли при высокоинтенсивной ионной имплантации. Нижний предел энергии имплантируемых частиц, с одной стороны, будет связан с преодолением ионом поверхностного барьера, а с другой – с эффективностью удаления поверхностных оксидных слоев, формируемых при азотировании. Эффективность процесса удаления оксидных слоев в зависимости от энергии падающего ионного потока хорошо иллюстрируется рис. 3.7. С увеличением энергии пучка толщина оксидного слоя уменьшается и практически исчезает при энергии более 400 эВ, откуда следует, что предпочтительным энергетическим интервалом для высокоинтенсивной ионной имплантации является 400...1000 эВ. Важное значение при высокоинтенсивной ионной имплантации принадлежит влиянию температуры процесса на поведение концентрационных профилей имплантируемой примеси. Соответствующие разным температурам имплантации концентрационные профили азота представлены на рис. 3.8. В отличие от ранее рассмотренного случая (см. рис. 3.4), на глубине нескольких микрометров концентрация азота составляет 10...22 ат.%. При температурах свыше 450 °С толщина слоя с повышенным содержанием ( $\sim 10$  ат.%) азота растет.

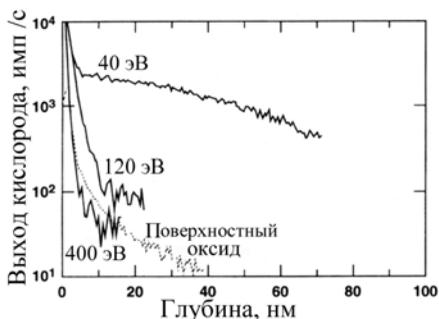


Рис. 3.7. Влияние энергии ионов азота на образование и удаление оксида (масс-спектроскопия вторичных ионов) во время имплантации

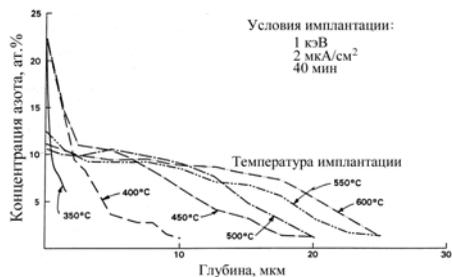


Рис. 3.8. Концентрационные профили азота для различных температур имплантации, определенные методом Оже-электронной спектроскопии

Максимальная глубина миграции азота составляет  $\sim 20$  мкм при температурах 500...600 °С, что хорошо согласуется с данными, приведенными на рис. 3.2. Энергия активации миграции азота в AISI M2 составила 0,70 эВ, предэкспоненциальный коэффициент  $D_0 = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Следует заметить, что эти величины ниже аналогичных величин ( $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , 0,79 эВ) для случая диффузии азота в ОЦК-решетке  $\alpha$ -железа. Определенное влияние на диффузионные процессы переноса атомов азота в мишени могут оказывать и магнитные поля плазменного источника [108].

Борирование, как и азотирование, относится к перспективным методам модифицирования инструментальных сталей. Азот и бор имеют близкие значения атомных масс, радиусов и сходное диффузионное поведение в ряде инструментальных материалов. Однако пространственные распределения бора и азота в сталях сильно различаются. Элементный анализ [95] образцов имплантированной быстрорежущей стали (1 кэВ, 2 мА·см<sup>-2</sup>, 40 мин, 450 °С) выявил незначительное проникновение бора в мишень, что подтвердили и результаты измерения механических (износ, твердость) свойств. Высказано предположение, что при используемых режимах имплантации, этот эффект обусловлен конденсирующейся пленкой бора, которая является эффективным барьером для проникновения низкоэнергетических ионов в глубь мишени. Отмечается, что в отличие от бора газовые ионы азота успешно преодолевают этот барьер. По-видимому, здесь играет роль как состав пучка ( $\sim 70$  % ионов азота находятся в молекулярном состоянии), так и термохимические поверхностные реакции. Формирование поверхностных пленок прогнозируется и для случая низкоэнергетической ( $\sim 1$  кэВ) высокоинтенсивной имплантации углерода. В [48] показано, что насыщение глубоких слоев при легировании ионами бора и углерода с энергией несколько килоэлектронвольт начинается при температуре процесса более 700 °С. Естественно, что такой температурный режим ионно-лучевой обработки неприемлем для большинства инструментальных сталей.

В этой связи в работе [117] были выполнены эксперименты по высокоинтенсивной ионной имплантации бора с энергией 20 кэВ, что на порядок превышает традиционно используемые при высокотокковом низкоэнергетическом облучении.

На рис. 3.9 приведено пространственное распределение бора, имплантированного в быстрорежущую сталь Р6М5, полученное методом Оже-электронной спектроскопии. Видно, что концентрационный профиль бора представляет собой гауссиану с концентрацией  $\sim 40$  ат.% на глубине 0,1 мкм. Глубина проникновения бора составляет  $\sim 0,6$  мкм, средний же проективный пробег ионов бора энергией 20 кэВ в железе составляет 26 нм [18]. Таким образом, сформированное распределение бора простирается в образец глубже, чем баллистический профиль. Сле-

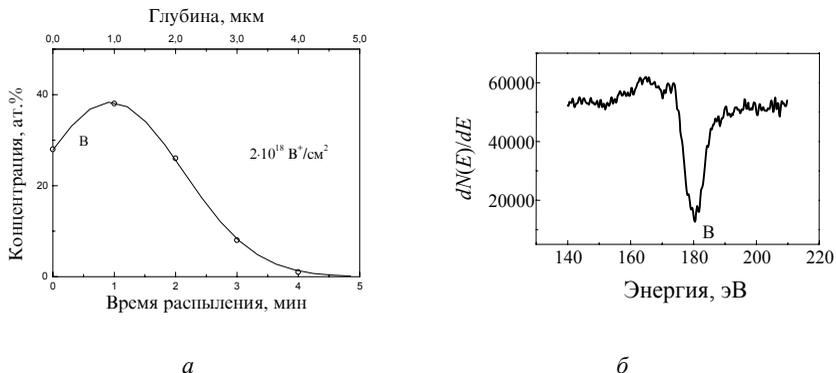


Рис. 3.9. Концентрационный профиль бора (а) в стали Р6М5 после высокоинтенсивной имплантации и дифференциальный спектр Оже-электронов, соответствующий KLL-переходу в атомах бора, полученный с глубины 0,1 мкм (б)

дует отметить, что скорость миграции бора по сравнению с азотом значительно ниже. Различия концентрационных профилей азота и бора могут быть обусловлены спецификой твердотельных ионных инжекторов (при имплантации бора), а также химической активностью имплантируемых примесей [97]. Важная роль принадлежит и состоянию имплантируемого элемента: находится ли он в газообразном или твердом состоянии в ионном инжекторе. Анализ формы линии и сравнение с литературными данными [118] дифференциального спектра Оже-электронов, соответствующего KLL-переходу атомов бора позволяет утверждать о формировании в имплантированных слоях преимущественно В–В-связей по отношению к В–Fe, что может свидетельствовать о кластеризации бора при повышенных (20 кэВ) энергиях высокоинтенсивной ионной имплантации. Дальнейшее повышение флюенса может приводить к формированию островковой, а затем и сплошной пленки бора на поверхности стали. Таким образом, при повышении энергии обработки в системе «бор – сталь» доминирует сегрегация имплантируемого элемента, препятствующая глубокому проникновению примеси в объем мишени. Для преодоления вышеуказанных проблем при высокоинтенсивной ионной имплантации бора из твердотельных ионных инжекторов следует увеличить расстояние от источника до облучаемого образца, энергию ионов и температуру имплантации. Все три указанные процедуры были выполнены в работе [97]. Показано, что определяющим параметром является температура процесса. Авторами установлено, что вплоть до температуры 750 °С формируемые пространственные распределения бора аналогичны концентрационным профилям, изображенным на рис. 3.9, а глу-

бина проникновения бора в железо составляет  $\sim 0,6$  мкм. Для дальнейшего увеличения ширины боросодержащего слоя необходимо повысить (свыше  $750$  °C) температуру процесса.

Следует также учитывать процессы изменения элементного состава приповерхностных слоев сталей при внедрении в них бора и углерода – элементов, проявляющих склонность к поверхностной кластеризации и сегрегации. В этом случае можно говорить о формировании на поверхности инструментальных сталей слоистой многофазной системы. Первый слой имеет хорошие фрикционные и коррозионные характеристики, второй – повышенную твердость и простирается на десятки и более микрометров в объем образца. Обеспечение необходимой адгезии и формирования переходной области в этой системе возможно при повышенных (десятки килоэлектронвольт) энергиях пучка ионов. Важным моментом в процессе формирования такой системы является насыщение этой области новыми фазами, обеспечивающими дальнейшее повышение физико-механических характеристик модифицируемых слоев. Этот случай может быть реализован при двойной высокоинтенсивной ионной имплантации, например при различных сочетаниях N + B и N + C. В этой связи представляют интерес работы [119–123], посвященные исследованию элементного состава образцов стали Р6М5, имплантированных в разной последовательности высокоинтенсивными потоками азота и бора. На рис. 3.10, 3.11 приведены концентрационные профили имплантированных элементов в быстрорежущей стали Р6М5 после высокоинтенсивной последовательной имплантации. Профили распределения внедренных элементов в результате последовательного облучения существенно зависят от очередности имплантации. При последовательном облучении бо-

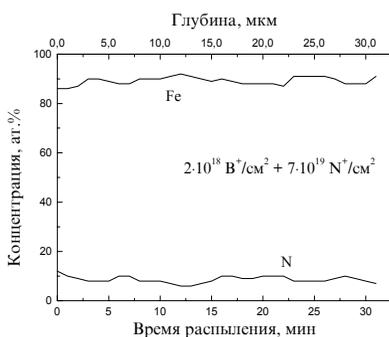


Рис. 3.10. Концентрационные профили элементов в стали Р6М5 после высокоинтенсивной последовательной имплантации ионов бора и азота

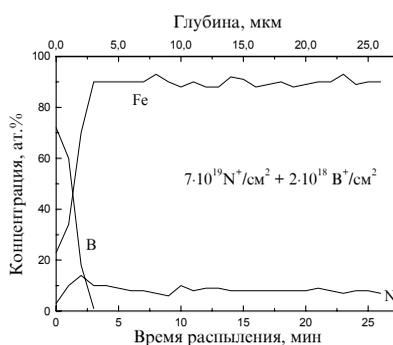


Рис. 3.11. Концентрационные профили элементов в стали Р6М5 после высокоинтенсивной имплантации ионов азота и бора

ром и азотом на концентрационных профилях полностью отсутствует сигнал от бора. Предварительная имплантация Р6М5 ионами бора формирует приповерхностный ( $\sim 0,6$  мкм) борсодержащий слой. Последующее облучение азотом полностью распыляет этот слой. Согласно расчетам по программе TRIM-90, коэффициент распыления системы железо–бор ионами азота с энергией 1 кэВ составляет 1,44 атом/ион. Используемые дозы ( $7 \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup>) имплантации должны приводить к распылению приповерхностного борсодержащего слоя. Таким образом, элементный состав второго подслоя для последовательности облучения бором и азотом практически идентичен составу стали, облученной только азотом. При последовательности облучения азотом и бором практически не происходит распыления бором поверхности стали (рис. 3.11). Коэффициент распыления, рассчитанный для системы железо–азот ионами бора с энергией 20 кэВ составляет 0,75 атом/ион. Имплантация бора дозой  $2 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к распылению слоя толщиной  $\sim 190$  нм, что не вносит существенных изменений в концентрационные профили азота, сформированного предварительным облучением. Нагрев мишени до 500 °С при имплантации бора может стимулировать диффузию азота в объем. За счет этих двух факторов (распыления и диффузии) происходит уменьшение только поверхностной концентрации азота. Анализ спектров Оже-электронов с различных участков имплантированного образца свидетельствует о поверхностной коалесценции бора и формировании островковой тонкой пленки с преобладанием в ней В–В-связей. Следовательно, в результате двойной высокоинтенсивной ионной имплантации азота и бора приповерхностный слой Р6М5 представляет собой двухслойную систему. В первом слое толщиной  $\sim 0,3$  мкм залегает весь имплантированный бор с максимальной концентрацией  $\sim 70$  ат.% и часть ( $\sim 14$  ат.%) азота. Вторым – глубокий азотсодержащий подслоя с примерно постоянной концентрацией (8...9 ат.%) азота. Согласно данным металлографического анализа, толщина модифицированного слоя быстрорежущей стали при двойной высокоинтенсивной ионной имплантации азота и бора составляет 20 мкм.

**Фазовые и структурные изменения.** Химический состав и исходная микроструктура обрабатываемой стали, а также условия (флюенс, температура) имплантации сильно влияют не только на толщину модифицированного слоя, но и на его структурно-фазовое состояние [48, 95, 119, 121]. Для всех инструментальных сталей характерно появление слоя, состоящего из пересыщенных твердых растворов азота в мартенсите, аустените или феррите и выделений новых фаз, причем в мартенсите концентрация азота достигает 10...12 мас.%. Столь высокая концентрация азота обусловлена присутствием дефектов и повышенной его растворимостью в легированном мартенсите.

Характерным результатом ионно-лучевой обработки является появление большого количества частиц новых фаз с размером до 100 нм, локализованных преимущественно в приграничных объемах зерен. Отмечается [100], что в ряде случаев частицы нитридов декорируют внутризеренную субструктуру, выделяясь прежде всего на малоугловых дислокационных границах и линиях скольжения.

В имплантированных сталях с мартенситной субструктурой детали исходной микроструктуры не проявляются и наблюдается множество частиц новых фаз. Предельная концентрация растворенного азота и размер выделяющихся нитридов во многом определяются химическим составом обрабатываемых инструментальных сталей. Так, в работе [101] было обнаружено влияние химического состава сталей 40X, 40X13 и скорости набора дозы (плотности тока) на фазообразование. Стали 40X и 40X13 предварительно термообработанные – нагрев 1130 К (40X) и 1300 К (40X13), закалка в воде, обрабатывались высокоинтенсивными пучками азота ( $70\% \text{N}_2^+ + 30\% \text{N}^+$ ) при энергии 1 кэВ. Имплантация проводилась при постоянной температуре 670 К, а варьирование плотности тока и времени обработки обеспечивали разную скорость набора дозы.

Высокоинтенсивная ионная имплантация стали с высоким содержанием хрома (40X13) приводит к преимущественному синтезу обогащенной азотом фазы  $\epsilon\text{-(Fe, Cr)}_{2-3}\text{N}$  и дополнительному формированию выделений  $\alpha''\text{-(Fe, Cr)}_8\text{N}$  (рис. 3.12). Установлено, что скорость набора дозы сказывается на глубоких слоях. Для стали с меньшим содержанием хрома (40X) толщина этого слоя растет с уменьшением скорости набора дозы. В случае 40X13, скорость набора дозы не влияет на толщину модифицированного слоя. При этом в имплантированной области выявлено формирование тетрагональной фазы  $\alpha''$  с низким содержанием азота. В работе предложена модель, объясняющая влияние скорости набора дозы и химического состава на микроструктурное состояние легированных поверхностных слоев. Имплантация стали 40X с низкой растворимостью азота в мартенсите приводит к быстрому формированию поверхностного азотсодержащего слоя. Этот слой состоит из нитридов и препятствует дальнейшему насыщению объемных слоев азотом вследствие низкой диффузионной подвижности последнего. Отмечается, что миграционная способность азота в  $\gamma'$ - и  $\epsilon$ -фазах в 25 и 6 раз ниже, чем в мартенсите. Азот диффундирует в объем материала, преимущественно вдоль границ зерен, двойников и дислокаций. При этом глубина азотированного слоя контролируется диффузионной подвижностью и возрастает для больших времен обработки (меньших скоростей набора дозы). Малые скорости набора дозы при высокоинтенсивной ионной имплантации азота способствуют формированию высокой концентрации нитридных фаз, из кото-

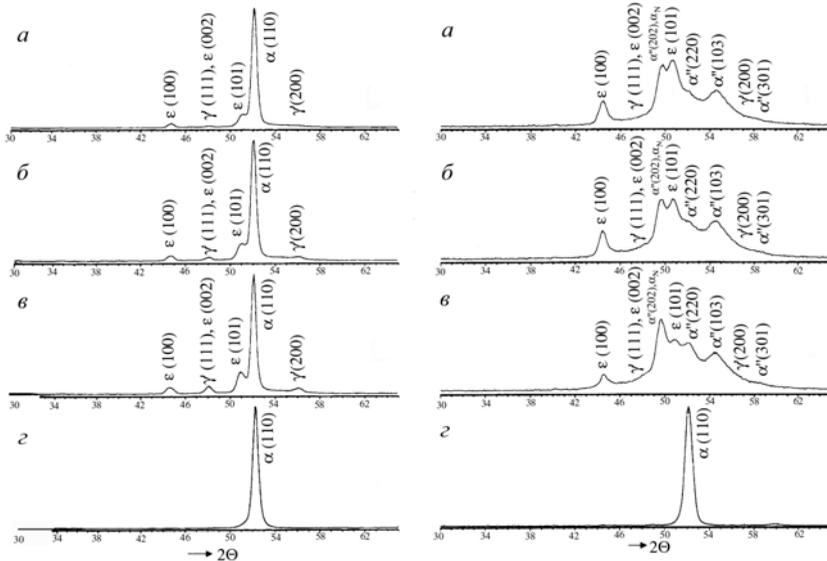


Рис. 3.12. Фрагменты рентгенограмм от поверхностных слоев исследуемых сталей (CoK $\alpha$ -излучение):

*a* – имплантация при  $j = 2 \text{ mA/cm}^2$ ; *б* – имплантация при  $j = 1,5 \text{ mA/cm}^2$ ;  
*в* – имплантация при  $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ ; *г* – неимплантированная группа.  
 Левая колонка соответствует стали 40X, правая – стали 40X13

рой доминирующей является  $\gamma'$ -Fe $_4$ N. Для стали с высокой концентрацией хрома механизм формирования ионно-имплантированных слоев несколько иной. Высокая растворимость азота в легированном хромом мартенсите (2 вес.% для 40X13) и повышенная концентрация дефектов способствуют быстрой диффузии азота. В результате происходит формирование хорошо выявляемых внутренних слоев. Концентрация обогащенной азотом  $\epsilon$ -фазы значительно увеличивается для высоких скоростей набора дозы (1,5 и 2,0  $\text{mA/cm}^2$ ). Высокие плотности тока благоприятствуют быстрой диффузии азота вследствие эффективной концентрации вакансий вблизи поверхности.

Иная структура модифицированного слоя реализуется при имплантации азота (1 кэВ, 0,9  $\text{mA/cm}^2$ ) в высокоотпущенную сталь 20X13 [124]. В результате имплантации стали при температуре 620 К происходит формирование азотистого высоколегированного мартенсита  $\alpha_N$  и нитридов:  $\epsilon$ -(Fe,Cr) $_2$ - $_3$ (N,C) и  $\gamma'$ -(Fe,Cr) $_4$ N (рис. 3.13 *a*);  $\epsilon$ -нитрид в основном образуется в слое толщиной до 1 мкм.

Повышение температуры до 720 К приводит к существенному изменению фазообразования. Профили дифракционных линий, отвечающие мартенситу, для доз облучения  $1 \cdot 10^{19}$  и  $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  (рис. 3.13 *б*), в отличие

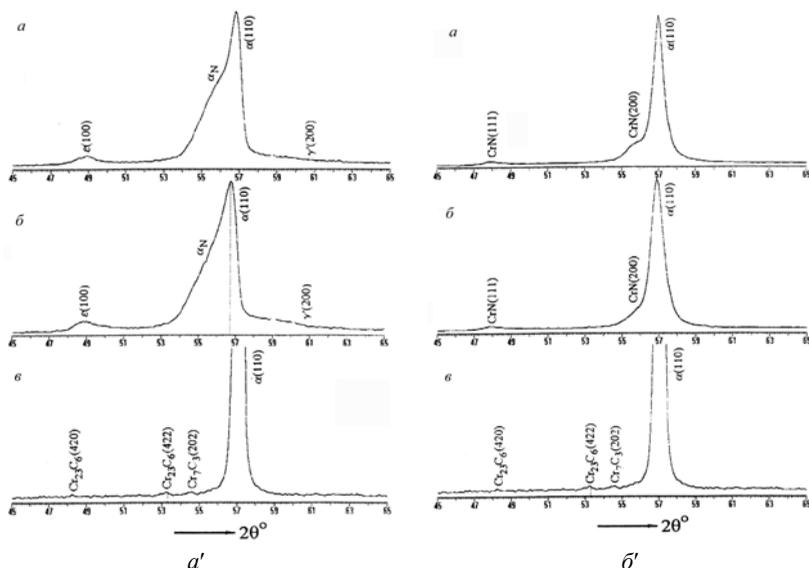


Рис. 3.13. Фрагменты рентгенограмм от поверхностных слоев стали 20X13 (FeK $\alpha$ -излучение):

- a* – механически отшлифованный образец,  $D = 3 \cdot 10^{19}$  ион/см $^2$  при 620 К;
- б* – электрополированный образец,  $D = 3 \cdot 10^{19}$  ион/см $^2$  при 620 К;
- в* – механически отшлифованный исходный образец;
- б' – a* – механически отшлифованный образец,  $D = 3 \cdot 10^{19}$  ион/см $^2$  при 720 К;
- б* – электрополированный образец,  $D = 3 \cdot 10^{19}$  ион/см $^2$  при 720 К;
- в* – механически отшлифованный исходный образец

от предыдущего случая являются симметричными, а соответствующие им параметры решетки, аналогичны исходному образцу. Такое поведение мартенсита объясняется низкой концентрацией в нем азота.

Следует отметить, что при деформировании поверхностных слоев сталей может происходить как изменение ширины модифицированного слоя, так и фазового состава. Это подтверждают экспериментальные данные, полученные в работе [48]. Предварительная деформация поверхностных слоев железа приводит к увеличению ширины модифицированной области при высокоинтенсивной ионной имплантации (770 К) до 120...150 мкм. При этом в поверхностном слое появляются частицы фазы  $\xi$ -Fe $_2$ N, концентрация азота в которой максимальна. Кроме этого идет увеличение объемной доли высокопрочных  $\gamma'$ -нитридов, придающих имплантированному слою высокую износостойкость. Можно предположить, что появление  $\xi$ -нитрида возможно в результате фазового перехода гексагонального нитрида  $\epsilon$ -Fe $_2$ N в орторомбический  $\xi$ -Fe $_2$ N

( $\epsilon \Rightarrow \xi$ ). В процессе такого перехода атомы азота смещаются из одного упорядоченного расположения в другое, более плотноупакованное.

На процесс образования фаз в хромистых инструментальных сталях при высокоинтенсивной ионной имплантации оказывает влияние и величина имплантированной дозы. Так, при флюенсе  $1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup> и температуре имплантации 720 К стали 20X13 образуется зона внутреннего азотирования с низкой концентрацией азота. Увеличение флюенса до  $3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup> сопровождается распадом азотистого мартенсита и перераспределением атомов хрома с выделением мелких частиц термодинамически стабильной фазы CrN. Формирование нитридного слоя обусловливается большим сродством азота к хрому, снижает миграцию азота в объем мишени. В результате этого в поверхностном слое образуются слой нитридов CrN толщиной 1,0...1,5 мкм и нижележащая зона внутреннего азотирования (глубиной до 3 мкм от поверхности), отделенная от нитридного слоя четко выраженной границей.

Изменение плотности ионного потока также играет определенную роль в фазообразовании. При более интенсивном облучении (плотность тока пучка изменялась от 0,1 до 0,5 мА/см<sup>2</sup>) наблюдается значительное возрастание концентрации азота в поверхностном слое железа и выделение в нем высокоазотистого  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N нитрида вместо  $\epsilon$ -нитрида.

Предварительная закалка существенно ускоряет диффузионный перенос азота в подповерхностные слои при имплантации, что способствует увеличению концентрации нитридных  $\epsilon$ -фаз [48]. Повышенная плотность дефектов кристаллической решетки обусловленная закалкой, благоприятствует зарождению ячеек прерывистого выделения и быстрому перемещению фронта фазовой перекристаллизации [125]. Гексагональная  $\epsilon$ -фаза ((Fe, Cr)<sub>2-3</sub>N), формирующаяся по механизму прерывистого выделения, имеет пониженное значение параметра  $c$ , что может быть связано с дефицитом азота и низкой упорядоченностью расположения его атомов в кристаллической решетке  $\epsilon$ -нитрида.

В случае стали 95X18 имплантация приводит к образованию слоя толщиной 7...10 мкм, содержащего  $\gamma$ -фазу, карбид Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>,  $\epsilon$ -нитриды и легированный азотом мартенсит [100]. Диффузионная подвижность и растворимость имплантированных атомов существенно влияют на параметры имплантированного слоя. В частности, в стали 95X18 содержание  $\epsilon$ -фазы в поверхностном слое значительно ниже, чем в стали 20X13. Различие может быть связано с пониженной подвижностью, а также с высокой растворимостью азота в  $\alpha$ -твердом растворе стали 95X18, содержащем высокую концентрацию атомов Cr. В закаленной и имплантированной при 670 К стали 95X18 выделений  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N в поверхностном слое не обнаружено, что объясняется высоким содержанием хрома и углерода.

Здесь, по-видимому, следует учитывать и то обстоятельство, что концентрация азота недостаточна для формирования  $\gamma'$ -фазы.

Имплантация азота в метастабильную аустенитную сталь Н18К10М6Ф6Т приводит к образованию пересыщенного твердого раствора азота в аустените и смещению соответствующих рентгеновских дифракционных линий. Хорошо выраженная их асимметрия позволила предположить образование новой  $\gamma''$ -фазы, кристаллическая решетка которой отличается от ГЦК-решетки матричной  $\gamma$ -фазы. Детальный анализ показал ромбоэдрическую симметрию кристаллической решетки  $\gamma''$ -фазы с параметрами  $a_R = 0,381$  нм и  $\alpha_R = 88,9^\circ$  [48, 100].

Ионно-лучевая обработка быстрорежущей стали Р6М5 при 620 К ( $E = 1$  кэВ,  $j = 2$  мА/см<sup>2</sup>) приводит к значительному увеличению микротвердости [48]. Фазовый состав имплантированной стали в основном соответствует ее исходному составу ( $\alpha$ -мартенсит,  $\gamma$ -аустенит,  $\eta$ -M<sub>6</sub>C, VC). Кроме того, обнаруживается присутствие  $\varepsilon$ -нитрида. Образование на поверхности стали обогащенного азотом слоя подтверждается и увеличением периодов решетки мартенситной и аустенитной фаз.

Появление  $\varepsilon$ -нитрида при аналогичных условиях имплантации наблюдалось и в термообработанной быстрорежущей стали М2 (аналог Р6М5) [95], причем объемное содержание этой фазы зависит от температуры имплантации. В температурном интервале от 400 до 450 °С  $\alpha$ -фаза, представляющая собой легированный азотом ОЦК-феррит/ОЦК-мартенсит, почти полностью распадается и происходит формирование гексагонального нитрида  $\varepsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N. Дальнейшее повышение температуры до 500...600 °С приводит к формированию меньшей объемной доли  $\varepsilon$ -нитрида и преобладанию  $\alpha$ -фазы. Отмечено отсутствие каких-либо изменений в поведении карбидных фаз  $\eta$ -(Fe, Cr)<sub>3</sub>(W, Mo)<sub>3</sub>C и V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> во всем исследуемом интервале температур (300...600 °С) (рис. 3.14 а). Высокоинтенсивная ионная имплантация азотом стали М2 в состоянии поставки с ростом температуры также приводит к уменьшению содержания матричной фазы (мартенсита) и увеличению объемной доли  $\varepsilon$ -фазы (рис. 3.14 б).

Следует заметить, что в имплантированной ионами азота быстрорежущей стали Р6М5 было зарегистрировано появление нитридной фазы  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N [53]. Имплантация проводилась при температуре 500 °С. Было показано, что в слое толщиной ~ 0,1 мкм концентрация азота может достигать высоких значений. В связи с этим были проведены исследования имплантированных образцов стали Р6М5 прошедшей предварительную термообработку (закалку и отпуск).

На рис. 3.15 представлен спектр исходной стали Р6М5. При анализе мессбауэровских спектров разбавленных сплавов на основе железа обыч-

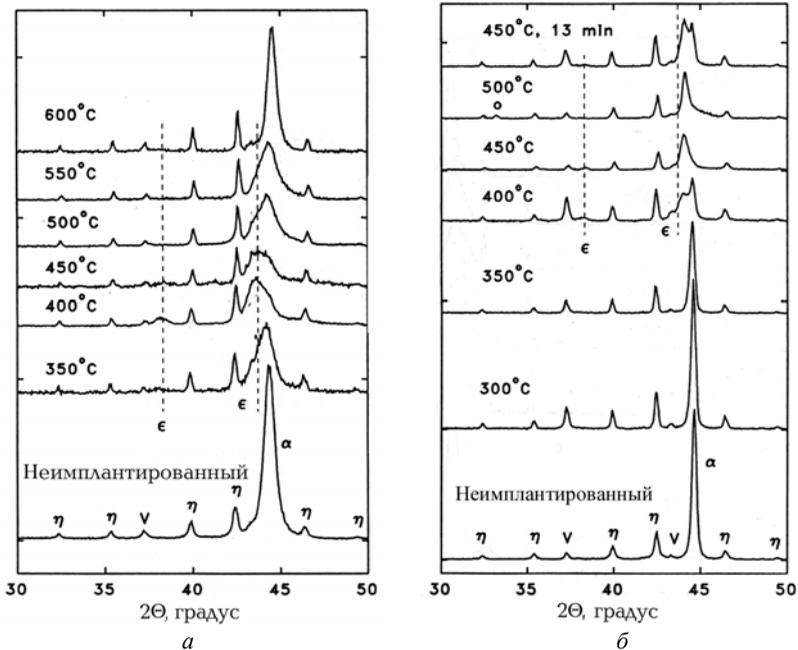


Рис. 3.14. Рентгенограммы термообработанной стали M2 (а) и стали M2 в состоянии поставки (б), имплантированной азотом при 1 кэВ 2 мА/см<sup>2</sup> в течение 40 мин, α-ОЦК-феррит / ОЦК-мартенсит; η-ГЦК-(Fe,Cr)<sub>3</sub>(W,Mo)<sub>3</sub>C; ν-ГЦК-V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>; ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ε-гексагональный Fe<sub>3</sub>N (пунктирные линии)

но предполагают, что дополнительные компоненты, появляющиеся в экспериментальном спектре, соответствуют атомам железа, находящимся на разном удалении от примеси. В силу короткодействующего характера взаимодействия, как правило, учитывают только первые три координационные сферы [126]. Очевидно, что в таком случае площади дополнительных компонентов спектра пропорциональны концентрации примеси в сплаве. При этом примеси внедрения (азот, бор, углерод) будут сильно влиять на основной параметр мессбауэровского спектра – эффективное магнитное поле ( $H_{\text{эфф}}$ ). Сверхтонкая структура мессбауэровских спектров закаленного и отпущенного мартенсита с высоким содержанием углерода, легирующих примесей и карбидных фаз  $M_6C$ ,  $M_3C$  и  $MC$  является достаточно сложной. Спектр мессбауэровской конверсионной электронной спектроскопии необлученной стали может быть разложен на два компонента, характеризующие соответственно парамагнитную и ферромагнитную фазы стали [119, 121]. Синглет описывает аустенит  $\gamma\text{-Fe(C)}$  с концентрацией  $\sim 5\%$ , что соответствует тому количеству

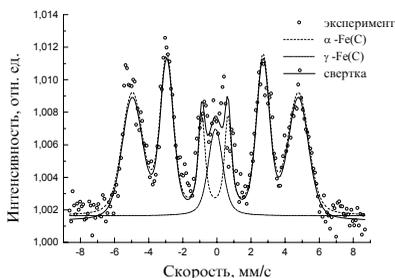


Рис. 3.15. Мессбауэровский спектр исходного образца стали Р6М5 (анализируемый слой 0,1 мкм) ца. Здесь необходимо учитывать и внутренние напряжения, оказывающие сильное влияние на структурное состояние сильнолегированного мартенсита.

Величина среднего эффективного магнитного поля, описывающего ферромагнитный секстет  $H_{эфф} = 30,2$  Тл (табл. 3.2), несколько отличается от величины, характеризующей традиционный мартенсит  $H_{эфф} = 31...32$  Тл [45]. Мессбауэровские спектры стали Р6М5 после ВИИ азота ( $1 \text{ кэВ}$ ,  $3,5 \text{ ма/см}^2$ ) представлены на рис. 3.16. Ширина линий секстета, описывающих мартенсит, уменьшилась почти в 2 раза, что свидетельствует о его структурном упорядочении и уменьшении неоднородности. Это может быть обусловлено эффективным радиационным отжигом поверхностных слоев при высокоинтенсивной ионной имплантации, в результате чего уменьшается концентрация дефектов за счет их частичной аннигиляции и интенсивного оттока из поверхностной области в азотсодержащий подслои и перераспределения легирующих элементов.

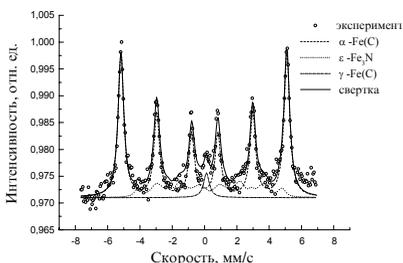


Рис. 3.16. Мессбауэровский спектр образца стали Р6М5, имплантированного ионами азота ( $E = 1 \text{ кэВ}$ ;  $j = 3,5 \text{ ма/см}^2$ )

остаточного аустенита, которое обычно содержится в быстрорежущей стали после стандартной термообработки [90]. Секстет соответствует суперпозиции трех парциальных спектров, отвечающих мартенситу и карбидам  $M_6C$  [121]. Значительное уширение спектральных линий свидетельствует о большом количестве неэквивалентных состояний атомов железа [127], что связано с сильно неравновесным состоянием образца.

Вышесказанное подтверждается уменьшением величины искажений второго рода, выявленным рентгеновской дифрактометрией в геометрии скользящего пучка [121]. Другим подтверждением трансформации структуры мартенсита при имплантации являются данные по изменению сверхтонкого магнитного поля с  $H_{эфф} = 30,2$  Тл в неимплантированном образце до  $31,9$  Тл после имплантации азота. Такие значения полей можно отнести

Таблица 3.2

Параметры фаз, образующихся при высокоинтенсивной имплантации ионов азота и бора и их относительный вклад в мессбауэровские спектры

Режим имплантации	Глубина зондирования, мкм	Фаза	$\langle H_{\text{эфф}} \rangle$ , Тл	$\langle IS \rangle$ , мм/с	$\langle QS \rangle$ , мм/с	A, %
Исходный	0,1	$\alpha$ -Fe(C)	30,2±0,7	0,109	0,007	95±3
		$\gamma$ -Fe(C)	–	0,280	–	5±1
N	0,1	$\alpha$ -Fe(C, N)	31,9±0,1	-0,013	-0,274	76±3
		$\gamma$ -Fe(C, N)	–	0,119	–	3±1
		$\varepsilon$ -Fe <sub>2,67</sub> (N, C)	27,6±0,3 20,5±0,7 9,9±0,7	0,340	0,010	21±2
	10	$\alpha$ -Fe(C, N)	32,7±0,4	0,025	-0,002	67±3
		$\gamma$ -Fe(C, N)	–	0,217	–	4±1
		$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> (N, C)	28,2±0,7 21,4±0,7 7,0±0,7	0,340	0,010	18±2
B	0,1	$\alpha$ -Fe(C, B)	34,1±0,2	-0,149	-0,009	83±3
		$\gamma$ -Fe(C, B)	–	0,004	–	3±1
		FeB	11,7±0,9	0,129	-0,300	8±1
		Fe <sub>2</sub> B	25±1	0,025	0,050	6±1
B+N	0,1	$\alpha$ -Fe(C, N)	31,8±0,5	0,087	-0,018	48±2
		$\gamma$ -Fe(C, N)	–	0,205	–	5±1
		$\varepsilon$ -Fe <sub>2,67</sub> (N, C)	24,8±0,3 20,4±0,7 10,3±0,3	0,250	0,010	29±2
		$\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> (N, C) <sub>2</sub>	29,6±0,7	0,070	-0,004	14±2
		FeB	13,6±0,5	-0,033	0,958	4±1
B+N	10	$\alpha$ -Fe(C, N)	31,9±0,3	0,092	-0,024	48±2
		$\gamma$ -Fe(C, N)	–	0,280	–	5±1
		$\varepsilon$ -Fe <sub>2,67</sub> (N, C)	27,3±0,3 21,0±0,3 9,9±0,3	-0,210	0,670	29±2
		$\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> (N, C) <sub>2</sub>	28,0±0,3	0,050	-0,022	17±2
N+B	0,1	$\alpha$ -Fe(C, N, B)	31,9±0,3	0,100	-0,005	54±3
		$\gamma$ -Fe(C, N, B)	–	0,238	–	4±1
		$\varepsilon$ -Fe <sub>2,67</sub> (N, C, B)	27,3±0,7 20,5±0,7 9,9±0,7	0,340	0,010	29±2
		$\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> (N, C, B) <sub>2</sub>	28,5±0,1	0,040	-0,140	6±1
		FeB	11,8±0,7	0,001	-0,001	7±1
	10	$\alpha$ -Fe(C, N, B)	32,0±0,3	0,089	-0,005	53±2
		$\gamma$ -Fe(C, N, B)	–	0,230	–	5±1
		$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> (N, C, B)	29,7±0,3 23,6±0,3 9,9±0,3	0,260	0,001	31±2
		$\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> (N, C, B) <sub>2</sub>	29,7±0,3	0,080	0,001	11±1

к атомам железа, у которых в ближайших координационных сферах расположены атомы углерода и азота, являющиеся изолированными примесями внедрения [121, 126]. Исходя из результатов работ [38, 126], можно полагать, что уменьшение локальных концентраций углерода и азота приводит к увеличению  $H_{эфф}$ . Результаты мессбауэровской электронной спектроскопии свидетельствуют о появлении дополнительного секстета (рис. 3.16), который можно отнести к гексагональному карбонитриду железа  $\varepsilon\text{-Fe}_{2,67}(\text{N,C})$  с ГПУ-структурой [128–134]. В общем случае фаза  $\varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$  характеризуется широкой областью гомогенности от 18 до 32 ат.% [38, 135], что соответствует  $5 > x > 2$ . При комнатной температуре область гомогенности  $\varepsilon$ -фазы составляет 26,0...33,2 ат.% азота.

Наряду с исследованиями тонких ( $\sim 0,1$  мкм) слоев, мессбауэровская спектроскопия позволяет получать информацию о структурно-фазовых превращениях в глубоких легированных слоях. В работах [119–122] исследовались процессы фазообразования в глубоком слое с использованием метода мессбауэровской рентгеновской спектроскопии (МРС), способного зондировать область толщиной  $\sim 10$  мкм [121, 127]. На рис. 3.17 приведен мессбауэровский рентгеновский спектр стали Р6М5, имплантированной ионами азота (1 кэВ, 3,5 мА/см<sup>2</sup>). Кроме обнаруженных ранее азотистого мартенсита, аустенита,  $\varepsilon$ -нитрида ( $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ ) было обнаружено формирование дополнительного нитрида  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . Такое распределение нитридных фаз по глубине связано, прежде всего, с пространственным распределением имплантированного азота. Его поверхностная концентрация в слое толщиной  $\sim 0,1\text{--}0,2$  мкм составляет 16 ат.%, а на глубине  $\sim 10$  мкм падает до 8...9 ат.%. Объемно центрированная тетрагональная решетка  $\alpha''$ -нитрида близка к решетке мартенсита, вследствие чего его часто называют  $\alpha''$ -мартенсит [136]. Его элементарная

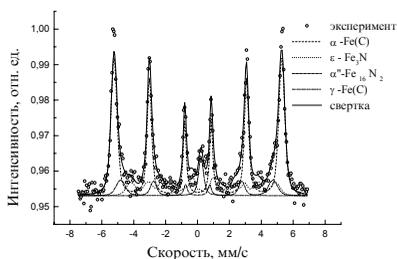


Рис. 3.17. Мессбауэровский спектр (МРС) образца стали Р6М5, имплантированного ионами азота (анализируемый слой – 10 мкм)

ячейка строится на основе ОЦК ячейки железа со строго упорядоченным расположением атомов азота в октаэдрических порах, что приводит к растяжению ячейки вдоль оси  $c$ .

Имплантация бора в сплавы на основе железа представляет интерес, связанный с возможностью формирования износостойкой боридной фазы ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) [45, 137], уменьшением количества хрупкого борида  $\text{FeB}$  и уникальной способностью системы железо–бор к амор-

физации [138–140].

Имеются работы, в которых исследуются структурно-фазовые изменения, происходящие либо в тонких пленках [137–140], либо в массивных образцах железа [38, 141] при последующих термических отжигах. Работ, посвященных изучению инструментальных сталей, подвергшихся высокоинтенсивной ионной имплантации бора, сравнительно немного [96, 97, 119–121, 123]. Наиболее интересным процессом, протекающим в системе железо – бор при имплантации, является формирование аморфной фазы [38, 138–140]. Для предсказания ее существования известны два основных критерия [45]: критерий Хэгга, основанный на отличии атомных радиусов металла и растворенного в нем металлоида ( $0,59 < R < 0,88$ ), где  $R$  – отношение радиусов атома металлоида и металла), и правило Миедемы, в основу которого положено соотношение между разностью химических потенциалов ( $\Delta\Phi^*$ ) и электронных плотностей на границе ячейки Вигнера–Зейтца ( $\Delta n_{WS}$ ) для этих атомов:  $\Delta\Phi^* \leq 0,75 \Delta n_{WS}^{1/3}$ , являющееся более общим. Согласно обоим этим критериям, при имплантации бора в сталь Р6М5 формирование аморфной фазы вполне возможно. Однако при высокоинтенсивной ионной имплантации следует учитывать температурный фактор. Обычно эта величина составляет не менее 300...400 °С [50, 51, 95, 98]. Известно [45, 142], что аморфная фаза  $\alpha$ -(FeB), сформированная имплантацией бора в железо, распадается при последующем отжиге при температурах 200...400 °С [142] или 300...350 °С [45] с преимущественным образованием борида Fe<sub>2</sub>B, поэтому при высокоинтенсивной ионной имплантации бора в инструментальные стали можно ожидать сходного эффекта.

На рис. 3.18 представлен мессбауэровский спектр стали Р6М5 облученной высокоинтенсивным пучком ионов бора (1 кэВ, 0,53 мА/см<sup>2</sup>). Результаты анализа спектров свидетельствуют, что образование фазы  $\alpha$ -(FeB) не происходит [138–140], а наблюдается формирование небольшого количества боридов Fe<sub>2</sub>B и FeB. Кристаллическая решетка FeB – примитивная орторомбическая ( $a = 0,424$  нм,  $b = 0,550$  нм,  $c = 0,295$  нм [143]). Борид Fe<sub>2</sub>B имеет объемно центрированную решетку типа CuAl<sub>2</sub> с параметрами  $a = 0,510$  нм,  $c = 0,424$  нм [143]. Формирование его при имплантации происходит из фазы  $\alpha$ -(Fe–B)

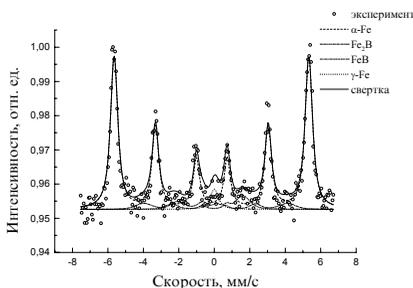


Рис. 3.18. Мессбауэровский спектр (МКЭС) образца стали Р6М5, имплантированного ионами бора (анализируемый слой – 0,1 мкм)

либо из пересыщенного твердого раствора бора в железе через промежуточные метастабильные бориды [45]  $Fe_4B$  и  $Fe_3B$  при температурах отжига 300...550 °С. Образования метастабильных боридов  $Fe_4B$  и  $Fe_3B$  при высокоинтенсивной ионной имплантации бора в Р6М5 при температуре имплантации 500 °С методом мессбауэровской конверсионной электронной спектроскопии не выявлено. Заметим, однако, что методом рентгеновской дифрактометрии небольшое количество  $Fe_3B$  было обнаружено в термообработанной стали AISI M2 при высокоинтенсивной ионной имплантации бора (20 кэВ, 500 мкА/см<sup>2</sup>) при температуре имплантации 900 °С [97]. Показано, что, изменяя плотность тока и температуру имплантации, можно получать необходимую износостойкую фазу  $Fe_2B$  и устранять хрупкий (выкрошивающийся) борид  $FeB$ . Установлено, что для быстрорежущей стали AISI M2 диффузия бора вглубь при температурах имплантации до 600 °С незначительна. С помощью метода оптической микроскопии обнаружено, что на поверхности образуется затемненная область (рис. 3.19). Профилограмма, снятая с этого участка, свидетельствует о том, что при высокоинтенсивной ионной имплантации бора (в отличие от азота) происходит не распыление, а рост поверхностной пленки толщиной ~ 20 нм, которая, по-видимому, является нанокристаллической/аморфной (а-В).

Насыщение инструментальных сталей низкоэнергетическими ионами углерода возможно, как и в случае бора, при существенно более высоких температурах, чем при обработке азотом. Так, имплантация сталей

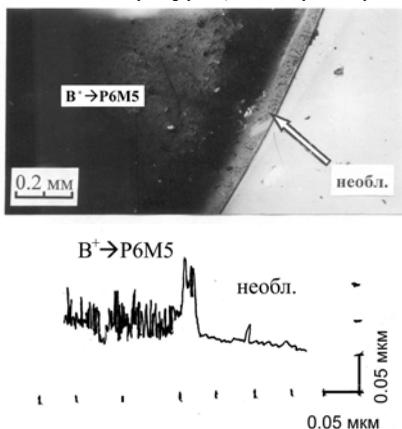


Рис. 3.19. Оптическая фотография (а) и профилограмма (б) поверхности образца стали Р6М5 после высокоинтенсивной имплантации бора.

Указаны имплантированная и необлученная бором области

20Х13 и Р6М5 при температурах ниже 700 °С не обеспечивает проникновения углерода в сталь и приводит к осаждению на поверхности углеродной пленки. Интенсивное проникновение углерода начинается при температурах 800...900 °С. При этом в стали Р6М5 в приповерхностном слое формируется слой, состоящий из карбидных фаз  $Cr_{23}C_6$ ,  $MoC$  и остаточного аустенита, а в стали 20Х13 поверхностный слой содержит частицы  $Cr_2C$ ,  $Cr_3C_2$  и остаточный аустенит [48].

Несколько неожиданный результат был получен в работе [53] при исследовании с помощью просвечивающей электронной микроско-

пии стали Р6М5, имплантированной ионами азота при 500 °С.

На картинах микродифракции электронов наряду с точечными рефлексами от основных фаз обнаружались размытые диффузные кольца с  $d/n$ , равные примерно 0,205 и 0,118 нм, характерные для аморфного состояния материала. Аналогичные результаты получены авторами при рентгеноструктурном исследовании поверхностных слоев имплантированного образца. В интервале углов рассеяния  $2\Theta = 40 \dots 60^\circ$  появилось характерное диффузное распределение интенсивности ( $d/n$  около 0,205 нм). Второй максимум наблюдался в диапазоне углов  $2\Theta = 90 \dots 118^\circ$  ( $d/n$  около 0,115 нм). Исчезновение дальнего порядка в расположении атомов при низкоэнергетической имплантации приписывается механизму твердофазной аморфизации. С достижением критической концентрации междоузельных атомов существование упругодеформированной решетки становится энергетически невыгодным и приводит, как считают авторы работы [53], к потере дальнего порядка по механизму твердофазной аморфизации. В случае  $\alpha$ -железа потери дальнего порядка не наблюдалось, возможно, из-за достаточно высокой температуры имплантации. Сравнительно низкая концентрация легирующих элементов, увеличивающих энергию межатомных связей, меньшая концентрация дефектов кристаллического строения и экранирующее действие нитридного слоя могут, по-видимому, препятствовать аморфизации стали 20Х13 [48]. Протекание реакции твердофазной аморфизации требует сочетания нескольких факторов, включая высокую концентрацию и диффузионную подвижность имплантированной примеси, низкую подвижность атомов матрицы и высокую плотность дефектов кристаллической решетки. Отмечается, что благоприятное сочетание перечисленных факторов наблюдается при имплантации закаленной быстрорежущей стали Р6М5. Легирующие элементы (вольфрам, молибден и кобальт) обеспечивают высокую энергию межатомных связей в кристаллической решетке матрицы. Вместе с тем они не являются сильными нитридообразующими элементами.

Следует отметить, что помимо твердофазной аморфизации на поверхности быстрорежущей и коррозионно-стойких сталей отмечается образование тонкого аморфного слоя, формирующегося из приповерхностного плазменного облака, образованного ионами азота и распыленными атомами облучаемой стали [48].

Таким образом, для относительно низких температур имплантации характерно умеренное, но достаточно гомогенное упрочнение поверхностного слоя, основным механизмом которого является образование твердых растворов. С повышением температуры имплантации более характерным становится образование гетерогенного слоя, содержащего большое количество мелких высокопрочных частиц нитридных, кар-

бидных и боридных фаз. При этом интенсифицируется распад пересыщенных твердых растворов, наблюдается увеличение концентрации выделений новых фаз, имеющих широкий диапазон гомогенности (например,  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ ).

Анализ экспериментальных результатов показывает, что низкоэнергетическая ионно-лучевая обработка при высоких плотностях тока позволяет сформировать широкий спектр поверхностных структур. Основные механизмы и кинетика микроструктурных превращений при имплантации определяются химическим составом обрабатываемого материала, величиной накопленной в поверхностном слое избыточной энергии, подвижностью дефектов и параметрами имплантации. Результаты исследований позволили авторам работы [100] предложить схему, связывающую параметры имплантации (концентрация/имплантированная доза – температура) и структурно-фазовое состояние мишени (рис. 3.20). Следует отметить сходство предложенной схемы с существующими диаграммами состояний для систем железо–азот и железо–бор, сформированных при высокодозовой имплантации азота, бора в  $\alpha$ -железо [45].

**Двойная имплантация.** Диапазон формируемых при высокоинтенсивной ионной имплантации структурно-фазовых состояний может быть существенно расширен использованием двойной высокоинтенсивной ионной имплантации. Для примера рассмотрим систему быстрорежущая сталь–бор–азот. Первый случай – это имплантация азота в поверхностный слой, содержащий смесь боридных фаз  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  (преобладающая) и  $\text{Fe}_2\text{B}$ , сформированных при  $700\dots750\text{ }^\circ\text{C}$ . Второй случай – имплантация азота в поверхностный слой, содержащий бор и минимальное количество боридов  $\text{Fe}_2\text{B}$  и  $\text{FeB}$ , образованный при «низкотемпературном» ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) предварительном облучении стали Р6М5 ионами бора. Первый вариант в основном



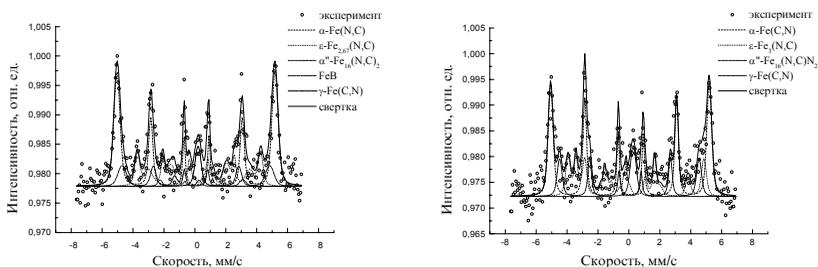
Рис. 3.20. Схема фазовых состояний в металлических материалах, подвергнутых ионно-лучевой обработке при высокой плотности ионного тока

связан с возможностью легирования боридов  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$  ионами азота и образования на их основе боронитридов железа  $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{N})_6$  и  $\text{Fe}_2(\text{B}, \text{N})$ . Второй вариант является более предпочтительным, так как позволяет активизировать и интенсифицировать радиационно-стимулированные фазовые изменения в поверхностном борсодержащем слое и ожидать формирования в нем низкоразмерных включений такого сверхтвердого материала, каким является нитрид бора ( $c\text{-BN}$ ).

О возможности формирования  $c$ -BN свидетельствуют электронно-микроскопические данные, полученные при исследовании пленок бора, облученных высокоэнергетическими ионами азота [139]. При этом, механизм формирования  $c$ -BN, по-видимому, можно связать с образованием в слое бора субмикронных каскадных областей, являющихся своего рода «камерами» высокого давления и температуры, в которых реализуются необходимые для синтеза кубического нитрида бора условия.

Последовательность облучения (бор + азот) и (азот + бор) при температурах имплантации 500 °С представляет интерес с точки зрения формирования поверхностного слоя бора, играющего роль твердой смазки при трении и предотвращающего адгезионное схватывание и налипание стружки на режущем инструменте.

Анализ пространственных распределений имплантированных бора и азота в сталь Р6М5 (рис. 3.10), свидетельствует о сильном распылении ранее сформированного борсодержащего поверхностного слоя. На рис. 3.21 представлены спектры мессбауэровской конверсионной электронной спектроскопии (МКЭС, рис. 3.21, *а*) и спектры мессбауэровской рентгеновской спектроскопии (МРС, рис. 3.21, *б*) имплантированных образцов. В поверхностном слое ~ 0,1 мкм остается малая (~ 4 %) концентрация фазы FeB, в слое же 10 мкм боридов не обнаружено. Качественный фазовый состав образцов при имплантации азотом и бором и азотом подобен – в обоих случаях выявлены  $\epsilon$ - и  $\alpha''$ -нитриды. Содержание  $\epsilon$ -нитрида с химической формулой  $\epsilon$ -Fe<sub>2,67</sub>N для глубин 0,1 и 10 мкм составляет 29 %. Количество  $\alpha''$ -нитрида лежит на уровне 14 % и 17 % соответственно в слоях 0,1 и 10 мкм. Таким образом, распределение нитридных фаз по глубине имплантируемой стали является более равномерным по сравнению с моноэлементной имплантацией азота. Заметим, что в состав нитридов могут входить и атомы углерода.



*а* *б*  
 Рис. 3.21. Мессбауэровские спектры образца стали Р6М5, имплантированного ионами бора и азота:

*а* – МКЭС, анализируемый слой 0,1 мкм; *б* – МРС, анализируемый слой 10 мкм

При высокоинтенсивной ионной имплантации бора и азота в мишени протекают процессы, связанные на первом этапе (имплантация бора) с интенсивным радиационным отжигом, о чем свидетельствует уменьшение ширины спектральных линий, отвечающих мартенситу (см. рис. 3.16 а, 3.18), и отсутствие деформации его решетки (рис. 3.22). На втором этапе (имплантация азота) после распыления тонкопленочного покрытия бора (см. рис. 3.9, 3.10), азот, встраиваясь в мартенсит, расширяет его кристаллическую решетку (рис. 3.22), дополнительно генерирует высокоподвижные пары азот–вакансия, которые в градиентах температурных и механических полей напряжений мигрируют в объем. Можно предположить, что данные процессы и определяют однородное зарождение и увеличение содержания  $\epsilon$ - и  $\alpha''$ -нитридов в модифицируемом слое при двойной высокоинтенсивной ионной имплантации бора и азота.

В случае изменения последовательности имплантации азота и бора фазовый состав поверхностной ( $\sim 0,1$  мкм) области (рис. 3.23, а), и легированного подслоя ( $\sim 10$  мкм) (рис. 3.23, б), практически идентичен варианту облучения бором и азотом. Как и в предыдущем случае, последующая имплантация стимулирует формирование нитридов как за счет образования дополнительных центров зарождения на скоплениях дефектов, так и за счет нагрева образца, приводящего к диффузии азота к этим центрам. При этом существует еще одна возможность дополнительного формирования нитридов, которая связана со стабильностью пересыщенного твердого раствора Fe–N в поле радиационных повреждений, создаваемых ионами бора [137].

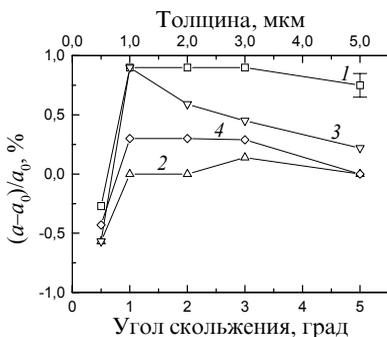


Рис. 3.22. Относительное изменение параметра решетки мартенсита от угла скольжения рентгеновского пучка для стали Р6М5 после имплантации ионами азота и бора.

$$1 - 7 \cdot 10^{19} \text{ N}^+/\text{см}^2; 2 - 2 \cdot 10^{18} \text{ B}^+/\text{см}^2;$$

$$3 - 2 \cdot 10^{18} \text{ B}^+/\text{см}^2 + 7 \cdot 10^{19} \text{ N}^+/\text{см}^2;$$

$$4 - 7 \cdot 10^{19} \text{ N}^+/\text{см}^2 + 2 \cdot 10^{18} \text{ B}^+/\text{см}^2$$

В работах [137, 144] установлено, что последовательность облучения азотом и бором вызывает радиационно-стимулированное выделение нитридных, боронитридных фаз. Малая добавка дефектов к двойному твердому раствору может вызвать заметный сдвиг фазовых границ на фазовой диаграмме. Можно полагать, что ход изменения фазового состава в условиях высокоинтенсивной ионной имплантации будет зависеть от плотности стоков, который может быть изначально задан любым предварительным внешним воздействием: внедрением ионов (в нашем случае азота), холодной деформацией и т. д.

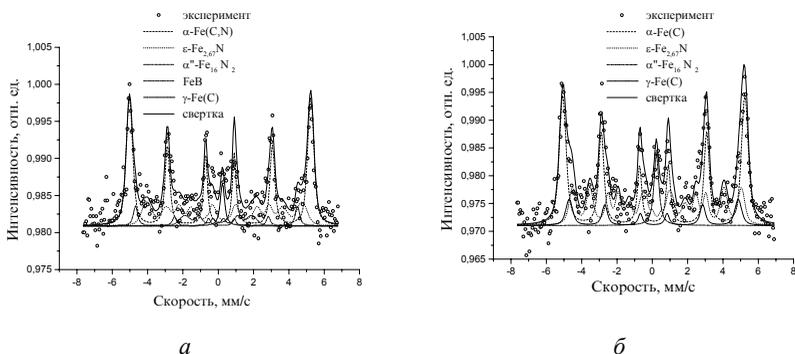


Рис. 3.23. Мессбауэровские спектры образца стали Р6М5, имплантированного ионами азота и бора:

а – МКЭС, анализируемый слой 0,1 мкм;

б – MPC, анализируемый слой 10 мкм

Подтверждением этому является увеличение содержания нитридных фаз в стали Р6М5 после двойной высокоинтенсивной ионной имплантации бором и азотом по сравнению с одиночной имплантацией азотом.

Параметры нитридных фаз, выявленных методом мессбауэровской спектроскопии незначительно отличаются от соответствующих параметров для этих же фаз, известных из литературы. Это может быть связано с возможным легированием нитридов атомами углерода и бора и образованием карбонитридов [137, 145], карбоборонитридов и боронитридов, обладающих по сравнению с моонитридами повышенной термической устойчивостью.

**Физико-механические свойства.** В работе [146] проведены исследования твердости и износостойкости инструментальных сталей М2, М42 и 01НСОН в состоянии поставки при относительно низких (180 °С) температурах высокоинтенсивной ионной имплантации азота.

Стали М2 и М42 по сравнению с 01НСОН показывают более значительное увеличение микротвердости, что объясняется меньшим содержанием в последней легирующих элементов: хрома, молибдена, ванадия, вольфрама, хорошо формирующих нитриды. В то же время износ имплантированных высоколегированных сталей М2 и М42 гораздо выше, чем нелегированной 01НСОН.

Уменьшение износостойкости связывается с абразивными частицами, представляющими собой нитриды легирующих элементов. Показано, что уменьшение износа может быть достигнуто при увеличении дозы имплантируемых элементов и температуры (более 200 °С) высокоинтенсивной ионной имплантации, что позволяет обеспечить формирование однородных слоев, состоящих из износостойких нитридных фаз, на ос-

нове железа. Другое решение проблемы предложено в [8], оно состоит в формировании в имплантированной зоне центров пеннинга дислокаций вследствие образования кластеров из легирующих ионов при условии, что подслою матрицы, лежащему под имплантированной областью, при-суще прерывистое скольжение.

Увеличение времени обработки и температуры имплантации до 350 °С приводит к возрастанию микротвердости стали Р6М5 в 1,8 раза [99] (рис. 3.24). Установлено, что износостойкость стали монотонно возрастает при увеличении дозы имплантации азота. Вместе с тем ионная обработка практически не сказывается на начальном и установившемся значениях коэффициента трения, существенные различия наблюдаются только в период приработки. Авторы полагают, что основным механизмом повышения твердости и износостойкости является твердорастворное упрочнение и возникновение значительных сжимающих напряжений в поверхностном слое толщиной в десятки микрометров.

Как уже упоминалось, в случае высокоинтенсивной ионной имплантации азота в Р6М5 образуется легированный азотом мартенсит. При температурах имплантации 400...450 °С происходит распад азотистого мартенсита, в результате которого формируются мелкодисперсные  $\epsilon$ -нитриды, вызывающие дисперсионное твердение быстрорежущей стали. Дальнейший рост температуры (свыше 500 °С) приводит к уменьшению объемной концентрации  $\epsilon$ -нитрида, что сопровождается снижением твердости. Представляет интерес распределение микротвердости по глубине образца. В работе [95] были выполнены исследования микротвердости имплантированной стали Р6М5. Измерения проводились на разных расстояниях от края шлифа, при нагрузке на алмазный индентор 1,0 Н (рис. 3.25).

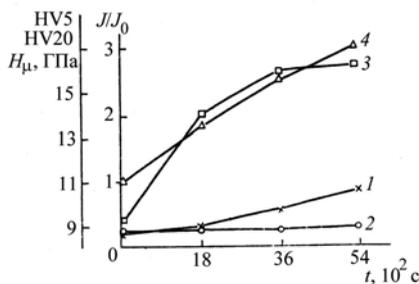


Рис. 3.24. Зависимости твердости, микротвердости и отношения износостойкости  $J$  легированных образцов к износостойкости  $J_0$  исходных образцов от времени ионно-лучевой обработки:  
 1 – HV5; 2 – HV20; 3 –  $H_{\mu}$ , нагрузка 0,2 Н;  
 4 –  $J/J_0$

Обнаружено, что имплантация увеличивает микротвердость примерно в два раза, затем с глубиной она уменьшается и на расстоянии 40 мкм от поверхности принимает значение для исходного образца. Зависимость коэффициента трения исходной и облученной стали Р6М5 от пути трения приведены на рис. 3.26. Фрикционные испытания осуществлялись в условиях сухого трения по схеме острие-плоскость. Зависимость коэффициента трения исходного образца от пути трения можно разбить на два этапа. В на-

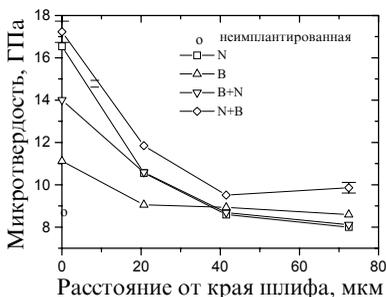


Рис. 3.25. Микротвердость образца стали Р6М5, имплантированной высокоинтенсивными потоками ионов азота и бора, в зависимости от расстояния от края шлифа

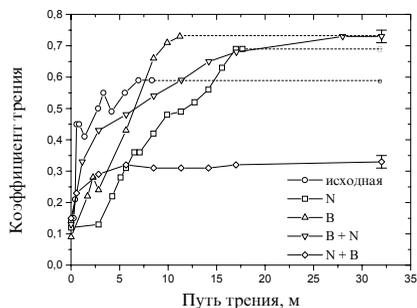


Рис. 3.26. Зависимость коэффициента трения от пути трения для стали Р6М5, имплантированной высокоинтенсивными потоками ионов азота и бора

чальный период времени происходит притирание (приработка) индентора к поверхности исследуемого образца и имеет место рост коэффициента трения. На втором этапе – этапе установившегося износа – коэффициент трения достигает своего постоянного значения и практически не меняется со временем. Обнаружено, что для облученной азотом стали коэффициент трения в режиме приработки меньше, чем у необлученной стали. Кроме того, возрастает длительность самого режима приработки, что является косвенным доказательством увеличения износостойкости образцов [147].

На рис. 3.27 представлены фотографии треков износа после фрикционных испытаний для исходной и имплантированной стали. Ширина трека после имплантации уменьшается, что свидетельствует об увеличении относительной износостойкости, что хорошо коррелирует со структурно-фазовым состоянием поверхностных и глубинных слоев имплантированной стали.

Как уже отмечалось, важным параметром высокоинтенсивной ионной имплантации является интенсивность ионного потока (флюенс). В работе [102] исследована микротвердость и износостойкость поверхностных слоев инструментальных сталей 40X, 20X13, 40X13 в зависимости от плотности ионного тока азота (1; 1,5; 2 мА/см<sup>2</sup>). Показано, что структурные изменения при высокоинтенсивной ионной имплантации приводят к возрастанию микротвердости и износостойкости сталей в 2...3 раза. Возрастание плотности тока приводит к увеличению концентрации высокоазотистого ε-нитрида в поверхностном слое и обеспечивает максимальные значения поверхностной микротвердости (11000...13000 МПа).

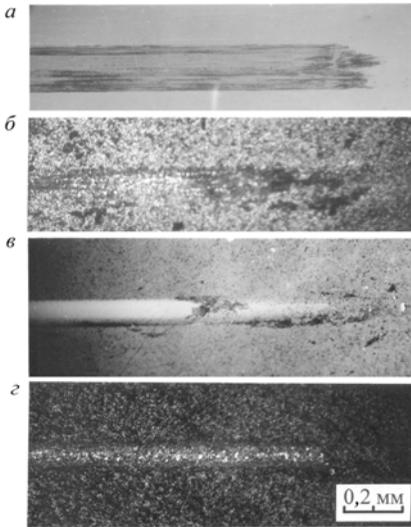


Рис. 3.27. Фотографии треков износа образцов стали Р6М5, облученных высокоинтенсивными потоками ионов азота и бора:

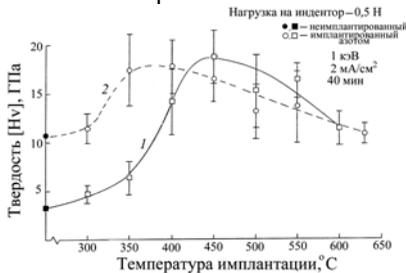
- a* – неимплантированный;
- б* –  $7 \cdot 10^{19} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ; *в* –  $2 \cdot 10^{18} \text{ B}^+/\text{cm}^2$ ;
- г* –  $7 \cdot 10^{19} \text{ N}^+/\text{cm}^2 + 2 \cdot 10^{18} \text{ B}^+/\text{cm}^2$

механические свойства инструментальных сталей.

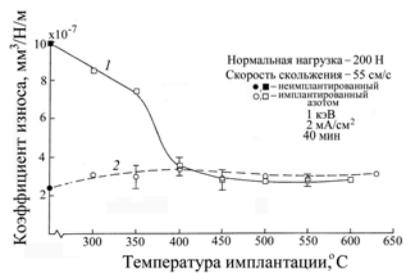
Дополнительным достоинством высокоинтенсивной ионной имплантации является исключение появления окисного слоя на готовом инструменте, а также возможность реализации высокопроизводительного процесса, являющегося энергетически выгодным и экологически приемлемым для модификации достаточно глубоких поверхностных слоев инструментальных материалов.

В работе [95] отмечается, что кратковременная (~ 40 мин) высокоинтенсивная ионная имплантация быстрорежущей стали, находящейся в состоянии поставки, позволяет достичь значений износостойкости и твердости близких к величинам, достигаемым при традиционной долговременной и многоциклической термической обработке (рис. 3.28). Анализ существующих данных по высокоинтенсивной ионной имплантации быстрорежущих сталей свидетельствует о том, что наиболее предпочтительным температурным режимом обработки является интервал 400...500 °С.

Таким образом, низкоэнергетическая высокоинтенсивная обработка ионами металлоидов (N, B, N+B) при повышенных температурах расширяет диапазон реализуемых микроструктурных и фазовых состояний, что улучшает физико-



*a*



*б*

Рис. 3.28. Влияние температуры имплантации на твердость поверхностного слоя (*a*) и коэффициент износа (*б*) стали М2:

1 – в состоянии поставки; 2 – предварительная термообработка

### 3.2. Ионная имплантация в непрерывном режиме

Применение съемки с фокусировкой по Бреггу – Брентано не позволило получить достоверную информацию о процессах, протекающих в имплантированных слоях. Наблюдалось только некоторое перераспределение интенсивностей дифракционных максимумов, что может быть связано с изменением текстуры в ходе имплантации. В связи с этим был применен метод скользящего пучка рентгеновских лучей, с помощью которого можно исследовать тонкие слои.

На рис. 3.29 приведены зависимости относительного изменения параметра решетки образцов, имплантированных ионами бора (1) и вольфрама (2). Прежде всего следует отметить, что ионы вольфрама и бора вносят в кристаллическую решетку мишеней напряжения разного знака и что искажения, вносимые ионами вольфрама, в несколько раз больше по величине, чем вносимые ионами бора. Можно попытаться разделить вклады, вносимые радиационными дефектами и имплантированными атомами. В работе [153] показано, что напряжения, обусловленные примесными атомами, определяются различием в размерах атомов матрицы и примеси и концентрацией последних:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \beta c, \quad (3.1)$$

где  $E$  – модуль Юнга;  $\nu$  - коэффициент Пуассона;  $c$  – концентрация примеси;  $\beta = 2(V_A - V_B)/(V_A + V_B)$ ,  $V_A$ ,  $V_B$  – атомные объемы соответственно растворителя и растворенного вещества.

Оценка показывает, что при одинаковой концентрации атомы бора вследствие большего несоответствия вносят несколько большие напряжения в решетку мишени, чем атомы вольфрама. С другой стороны, как следует из рис. 3.29, имплантация вольфрама приводит к гораздо большему искажению. Если от имплантационных доз перейти к повреждающим (выражающимся в смещениях на атом), то оказывается, что ионы вольфрама вносят на порядок больше радиационных дефектов. Отсюда следует, что уровень искажений кристаллической решетки в поверхностных слоях мишени определяется главным об-

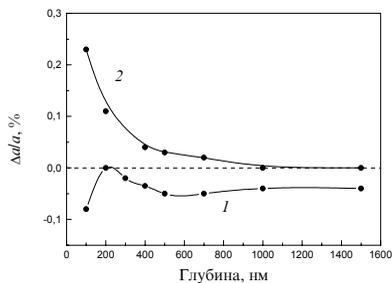


Рис. 3.29. Относительное изменение постоянной решетки стали Р6М5, имплантированной ионами бора (1) и вольфрама (2) по глубине мишени

разом дефектами, образовавшимися в процессе имплантации.

Фазовые изменения в поверхностных слоях стали Р6М5 при имплантации исследовались с помощью метода мессбауэровской спектроскопии на конверсионных электронах в работах [148, 149, 154]. На рис. 3.30 приведены спектры, полученные от образцов, имплантированных ионами бора и вольфрама. Анализ спектров позволил выявить линии, соответствующие  $Fe_2V$  и  $FeV$ , и линию, относящуюся к аустениту.

Имплантация ионов вольфрама (рис. 3.30, в), приводит к заметному увеличению интенсивности линии аустенита, что свидетельствует об увеличении концентрации последнего примерно в 2 раза. Образования других фаз в мишени не обнаружено. Проведенный анализ показал, что заметная концентрация аустенита наблюдается в слоях толщиной до 10 мкм, что в общем согласуется с результатами работы [155], в которой

обнаружено, что под действием ионных пучков аустенит в стали Р6М5 находится в слое толщиной до 7 мкм.

Рентгенофазовый анализ стали Р6М5, имплантированной ионами бора с энергией 50, 200 и 500 кэВ дозой  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ , был проведен в работе [156]. Образцы исследовались в состоянии поставки и после закалки. В состоянии поставки образцы содержат включения сложного карбида  $Fe_3W_3C-Fe_3Mo_3C$  и карбидов железа, вольфрама и молибдена. В результате закалки практически все карбиды растворяются, на дифрактограмме присутствуют только рефлексы от железа и карбида железа.

Если образцы незакаленные, имплантация приводит к уменьшению интенсивности дифракционных линий сложного карбида, что свидетельствует об уменьшении либо его концентрации, либо размеров включений в поверхностном слое мишени. После имплантации

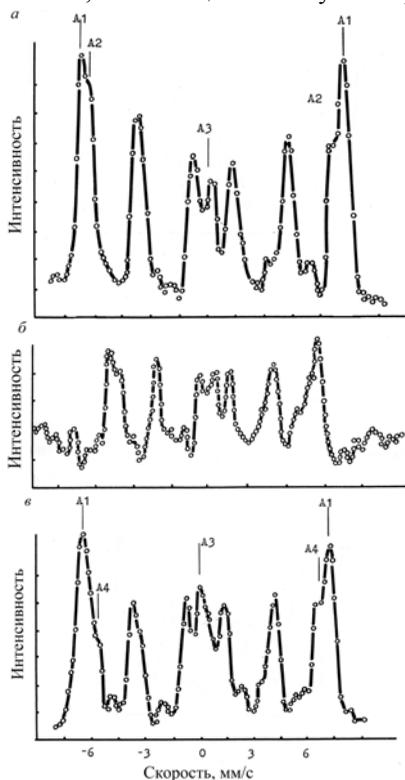


Рис. 3.30. Спектры стали Р6М5: а – эталон; б – имплантированной ионами бора дозой  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ ; в – имплантированной ионами вольфрама дозой  $10^{17} \text{ см}^{-2}$

( $E = 500$  кэВ) на рентгенограмме появляется рефлекс, соответствующий соединению FeB. Появление этого соединения можно связать как с влиянием радиационных дефектов, так и с локальным увеличением концентрации бора, причем второй эффект во многом определяется первым. В простейшем случае дефекты увеличивают скорость диффузии к стокам атомов бора, в результате чего локальная концентрация последних может возрасти. В качестве стоков могут выступать опять же дефекты кристаллической решетки и их комплексы.

В равновесных условиях для образования соединений необходимы высокие температуры и (или) высокие давления, однако в случае имплантации законы равновесной термодинамики неприемлемы, фазовые превращения связаны с процессами, протекающими в мишени при имплантации. Одним из возможных механизмов, стимулирующих образование соединений, является модель ударных волн, распространяющихся в кристалле при прохождении через него высокоэнергетических ионов. При этом могут реализоваться условия, необходимые для образования боридов. После имплантации закаленных образцов на рентгенограммах появляются рефлексы, соответствующие карбидам, а при  $E = 500$  кэВ – и бориду FeB. Интенсивность дифракционных линий незакаленных образцов уменьшается, а ширина увеличивается.

Связь микротвердости со структурой модифицированного слоя в стали Р6М5 изучалась в работе [157]. Образцы имплантировались ионами углерода и вольфрама с энергией 40 кэВ и дозой  $2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>. Обнаружено, что упрочненная зона имеет слоистую структуру, состоящую из слоев отличающихся друг от друга размером блоков, причем в приповерхностных слоях размеры блоков меньше. В слое толщиной  $\sim 1,5$  мкм наблюдалось более сильное уменьшение микротвердости, на исходные же значения микротвердость выходила на глубине нескольких десятков микрометров.

В работе [158] исследовались изменения параметра кристаллической решетки и микротвердости сталей Р6М5 и Ди23 (5ХЗВЗМФС) в зависимости от глубины, дозы и состояния мишени. Имплантация проводилась ионами бора с энергией 40 кэВ. Показано, что структурные искажения и изменения микротвердости распространяются на глубины, на 2...3 порядка превышающие проецированный пробег ионов, что согласуется с работами [148–152] (рис.3. 29). Имплантация приводит к увеличению микротвердости (рис. 3.31), причем наибольший эффект наблюдается для незакаленной стали Р6М5. Обнаружено, что слой, в котором наблюдается различие в микротвердости имплантированного и исходного образцов, может иметь толщину до 400 мкм. Заметим, что закаленные образцы находятся в упругонапряженном состоянии, причем внутренние напряжения в них могут быть весьма значительными. Исследовано влия-

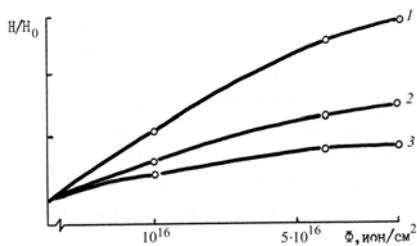


Рис. 3.31. Относительное изменение микротвердости сталей в различном состоянии при имплантации ионов бора.

1 – Р6М5, 2 – Р6М5 закаленная,  
3 – Ди23 закаленная

микрохватывания невелики до тех пор, пока имплантированный слой не прорезается индентором.

Однако даже после прорезания этого слоя значения коэффициента трения остаются меньшими, по сравнению с неимплантированным образцом. Следует отметить, что эффект имплантации более заметен для образцов в состоянии поставки.

Было обнаружено [159], что исходное состояние стали У8 оказывает существенное влияние на изменение твердости при имплантации ионов углерода и алюминия. Так, при имплантации образцов в состоянии поставки твердость возрастала в 1,1...1,54 раза, а у упрочненных образцов уменьшалась в 1,8...2 раза. Авторы объясняют этот эффект разупрочнения превышением «оптимальной» концентрации дефектов.

Изучение изменения элементного состава, микротвердости и износостойкости стали У8А, имплантированной ионами титана, тантала, хрома и вольфрама с энергией 30 кэВ, проведено в работе [160]. Обнаружено, что наиболее значительное увеличение износостойкости (в 2...5 раз) и микротвердости (10...40 %) вызывает имплантация ионов хрома и тантала. Меньшие изменения механических свойств наблюдались при обработке образцов ионами титана. По результатам исследований разработаны рекомендации по оптимизации режимов имплантации.

Механические (микротвердость) и трибологические (коэффициент трения) стали У8А, имплантированной ионами азота и бора, исследовались в работе [161, 162]. Энергия ионов азота (30 кэВ) и бора (40 кэВ) была выбрана с таким расчетом, чтобы профили энергии, выделенной в упругих столкновениях, максимально совпадали. Плотность ионного тока составляла 1,5 мкА/см<sup>2</sup>. Дозы при моноэлементной

закалки на глубину модифицированного слоя. Обнаружено, что предварительная закалка уменьшает толщину модифицированного слоя примерно в 3 раза.

Трибологические характеристики стали Р6М5 после имплантации ионов бора и вольфрама с энергиями 40, 50, 200 и 500 кэВ исследовались в работах [151, 156]. Обнаружено, что имплантация вызывает значительное (более чем в 2 раза) уменьшение коэффициента трения, причем процессы

имплантации азота и бора варьировали в интервале  $10^{16} \dots 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , при двойном (последовательном) облучении –  $2 \cdot 10^{16} \dots 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

На рис. 3.32 приведены данные по изменению относительной величины микротвердости. Можно отметить, что в результате имплантации азота прирост микротвердости гораздо больше, чем при имплантации ионами бора. Установлено, что в случае последовательной имплантации (азот + бор) наблюдается более значительный (70...80 %) рост микротвердости по сравнению с моноэлементной имплантацией.

Зависимости коэффициента трения от пути скольжения в процессе сухого трения с нагрузкой на индентор 1 Н для различных режимов имплантации приведены на рис. 3.33. Анализ фазового состава показал, что улучшение механических свойств стали У8А (увеличение твердости и уменьшение коэффициента трения) обусловлено дополнительным легированием мартенсита азотом и бором ( $\alpha'_{N, B}$ ), т. е. механизмом твердорастворного упрочнения, и дисперсионным твердением, связанным с образованием новых упрочняющих фаз. Так, результаты исследования фазообразования в образцах железа (спутниках У8А) при ионной имплантации азота и бора свидетельствуют о формировании мелкодисперсных выделений  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ ,  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}(\text{N,C})$  и  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}(\text{N,B})$  и боридов  $\text{Fe}_3\text{B}$  и  $\text{FeB}$  [137, 144]. Образование  $\text{Fe}_3\text{B}$  и  $\text{FeB}$  наблюдается только при отдельных дозах последовательного облучения. Это прежде всего связано со стабильностью твердого раствора железо–азот в условиях последующего облучения ионами бора.

Ввиду того что сталь У8А является нетеплостойкой, была исследована термостабильность ее механических свойств после ионно-лучевой обработки азотом и бором. Оказалось, что при температуре отжига 453 К микротвердость имплантированных азотом + бором образцов на 40 % выше исходной.

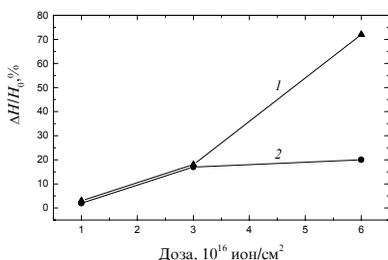


Рис. 3.32. Зависимость относительного изменения микротвердости  $\Delta H/H_0$  стали У8А от дозы облучения ионами азота (1) и бора (2)

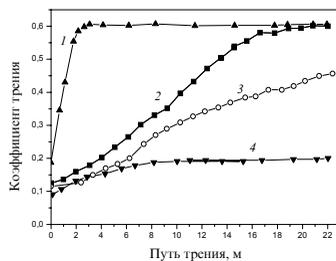


Рис. 3.33. Зависимость коэффициента трения исходной стали У8А (1) и имплантированной ионами бора (2), азота (3) и азота + бора (4) от пути скольжения.  
Доза имплантации  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (2, 3) и  $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (4)

### 3.3. Импульсная ионная имплантация

**Высокодозовая импульсная ионная имплантация.** В работе [163] изучалось влияние имплантации высоких доз ( $5 \cdot 10^{17} \dots 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) углерода на элементный состав быстрорежущей стали W6Mo5Cr4V2 (аналог Р6М5). Облучение проводилось при энергии ионов 70 кэВ и плотности тока  $15 \text{ мкА/см}^2$  с использованием источника MEVVA. Исследования показали, что в результате обработки в поверхностных слоях мишени существенно возрастает концентрация вольфрама и ванадия, что связывается с потоками дефектов, образовавшихся в ходе имплантации. При имплантации в быстрорежущую сталь М2 (также аналог Р6М5) углерода с энергией 100 кэВ [164] толщина модифицированного слоя составляет  $\sim 300 \text{ нм}$  (рис. 3.34). Снижение энергии имплантации до 50 кэВ приводит к уменьшению модифицированной области вдвое, при этом поверхностная концентрация углерода для доз  $5 \cdot 10^{17} \dots 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  возрастает до 100 %. Установлено, что начиная с концентраций углерода  $\geq 20 \text{ ат.}\%$  в матрице идет интенсивное образование химических связей С–С и С–металл, соответствующих графиту и карбидам. При концентрациях углерода более 50 ат.% количество разупорядоченных С–С связей углерода превышает величину карбидных связей и происходит аморфизация поверхности [163–165].

Штамповые стали для горячего деформирования Н13 (0,35 С, 5,0 Cr, 1,5 Mo, 1,0 V) после предварительной термообработки имплантировались ионами титана до доз  $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  [163] с использованием источника MEVVA. Ускоряющее напряжение – 30 кВ; длительность импульса 300 мкс; плотность тока  $75 \dots 100 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ ; температура имплантации  $500 \dots 550 \text{ }^\circ\text{C}$ . На рис. 3.35 приведено распределение имплантированного титана при дозах  $5 \cdot 10^{17}$  и  $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ . При таких флюенсах все атомы имплантированного слоя за время облучения многократно смещаются из своих положений равновесия, что может привести к существенному изменению внедряемой примеси. Адекватное теоретическое описание концентрационных профилей, имплантированных в многокомпонентные системы (инструментальные стали), при импульсной ионной имплантации в настоящее время отсутствует. В работе [166] на основе теории ЛШШ с учетом эффектов селективного распыления была сделана попытка смоделировать распре-

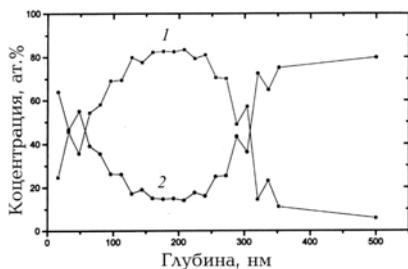


Рис. 3.34. Распределение по глубине углерода (1) и железа (2) при имплантации стали М2 углеродом дозой  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  и энергией 100 кэВ

венному изменению внедряемой примеси. Адекватное теоретическое описание концентрационных профилей, имплантированных в многокомпонентные системы (инструментальные стали), при импульсной ионной имплантации в настоящее время отсутствует. В работе [166] на основе теории ЛШШ с учетом эффектов селективного распыления была сделана попытка смоделировать распре-

деление титана в стали Н13 (рис. 3.35). Было показано, что при дозе имплантации  $9,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  в облучаемой системе устанавливается динамическое равновесие. Максимальная концентрация имплантированного титана составляет 18,6 ат.% на глубине 45 нм. Экспериментально определенная максимальная концентрация составляет 49 и 21 ат.% для доз облучения соответственно  $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

При повышенных температурах имплантации атомы титана не могут долгое время находиться в свободном или метастабильном состояниях.

Происходит их взаимодействие с атомами матрицы, приводящее к образованию химических соединений. Методом конверсионной мессбауэровской электронной спектроскопии было обнаружено образование новых стабильных интерметаллических соединений  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,  $\text{FeTi}$  и  $\text{FeTiC}$  с размерами выделений в несколько десятков нанометров. Установлено, что доминирующей (62,7 %) фазой является интерметаллид  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ . Кроме того, при высоких дозах и повышенных температурах имплантации происходит окисление мартенсита с образованием оксидов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В отличие от высоких температур, внедрение больших доз титана в инструментальную сталь AISI M2 при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  вызывает формирование поверхностного аморфного слоя  $\text{FeTiC}$  и аморфной фазы  $\text{Fe-Ti}$  [167]. При этом синтеза интерметаллидов не происходит.

**Многоэлементная импульсная ионная имплантация.** В работах [168–170] изучалось влияние последовательности имплантации ионов углерода и циркония на элементный состав и физико-механические характеристики быстрорежущей стали Р6М5. Образцы облучались с использованием импульсного ионного источника MEVVA при следующих режимах: 20 кэВ, 20 мкА/см<sup>2</sup>,  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  для углерода и 25 кэВ, 40 мкА,  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  для циркония. Распределения имплантированных углерода и циркония приведены на рис. 3.36.

При многоэлементной обработке (последовательность облучения С+Zr) пространственные распределения имплантированных примесей (рис. 3.36), подобны моноэлементной (одиночной) имплантации. Глубина проникновения углерода несколько меньше, чем при одиночной имплантации, а глубина проникновения циркония в глубь образца увеличи-

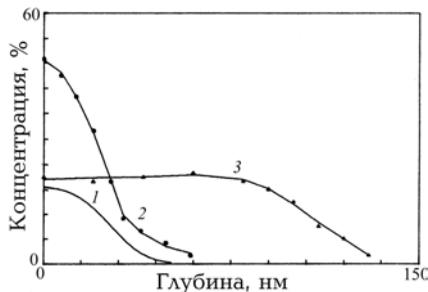


Рис. 3.35. Концентрационные профили атомов титана, имплантированных в сталь Н13 (30 кВ, 76...100 мкА/см<sup>2</sup>):  
1 — теоретический профиль;  
2 — доза  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ;  
3 —  $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$

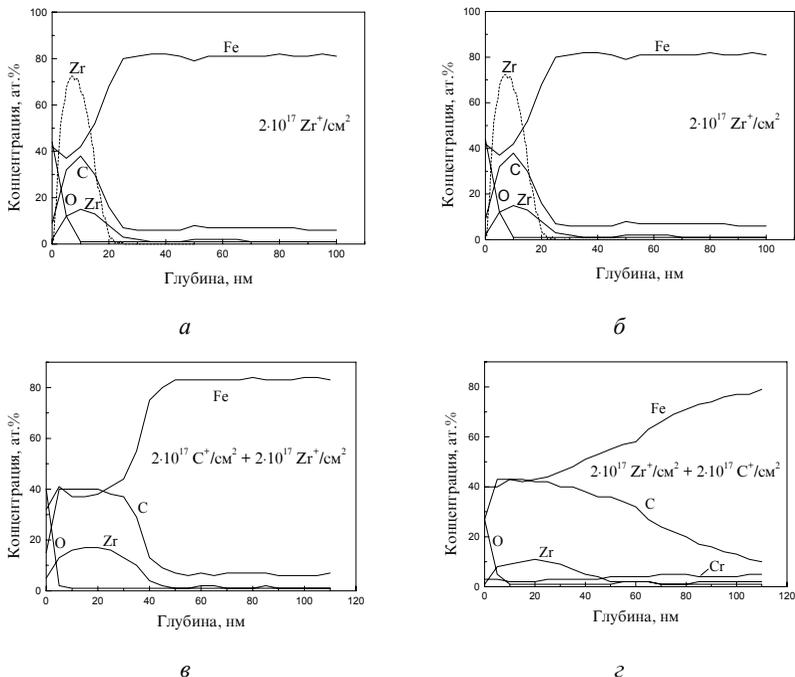


Рис. 3.36. Концентрационные профили элементов в стали Р6М5, имплантированной на источнике MEVVA:  
 а – углерод, доза  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ; б – цирконий, доза  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Штриховой линией изображены теоретические профили распределения углерода и циркония.  
 в – углерод + цирконий, дозы  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ; г – цирконий + углерод, дозы  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

лась вдвое по сравнению с одиночной имплантацией. Отсутствие сопутствующего проникновения в глубь мишени углерода может быть связано с формированием в имплантированной области карбидов железа. Тонкая структура дифференциального Оже-спектра свидетельствует об образовании химических связей между железом и углеродом [171], что также подтверждается видом концентрационных профилей углерода и железа: наличие плато (рис. 3.36, в) говорит о том, что в поверхностном слое быстрорежущей стали возможно формирование карбидов ZrC и  $\chi\text{-Fe}_2\text{C}$  (карбид Хэгга  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  [172]). Вторая имплантация способствует разрастанию слоя, насыщенного карбидами.

Таким образом, последующее облучение ионами циркония приводит к распаду пересыщенного углеродом мартенсита  $\alpha'\text{-Fe(C)}$  быстрорежущей стали, в результате чего возможно выделение  $\chi$ -фазы на границах

зерен и вторых фаз  $M_6C$  и  $MC$ , на дислокациях, свободных поверхностях.

В случае обратной комбинации ионов при имплантации ( $Zr+C$ ), (рис. 3.36, *з*), на первом этапе (имплантация циркония) формируются профили распределения элементов, приведенные на рис. 3.36, *б*. Последующая имплантация углерода приводит к более глубокому ( $\sim 50$  нм) проникновению циркония в глубь мишени. Наибольшие изменения наблюдаются в распределении углерода. Во-первых, глубина проникновения углерода значительно увеличивается и, во-вторых, общее содержание углерода в образце после варианта имплантации  $Zr+C$  значительно выше, чем после варианта  $C+Zr$ .

Подтверждение существования наноразмерных выделений карбидов при импульсной имплантации различных комбинаций пар ионов  $Ti+C$  и  $V+C$  было обнаружено электронно-микроскопическими исследованиями [173–175], причем характер распределения нанокристаллических выделений  $TiC$  в имплантированном слое оказался однородным.

**Механические свойства.** Влияние имплантации ионов углерода на механические свойства быстрорежущей стали при использовании источника MEVVA изучалось в работах [163, 164]. Данные наноиндентирования при больших дозах ( $\sim 3 \cdot 10^{18}$   $cm^{-2}$ ) свидетельствуют о росте твердости, а также увеличении ударной вязкости. Обнаружено, что высокодозная имплантация углерода приводит к формированию на поверхности быстрорежущей стали аморфного слоя с наноразмерными карбидными включениями. Утверждается, что этот слой существенно улучшает трибологические характеристики быстрорежущей стали. Трибологические свойства быстрорежущей стали при различной последовательности имплантации ионов углерода и циркония исследовались в работах [168–170]. На рис. 3.37 приведены зависимости коэффициента трения стали Р6М5, облученном ионами углерода и циркония. Обнаружено уменьшение коэффициента трения при двойном облучении по сравнению с одиночной имплантацией углерода и циркония. Для обоих вариантов имплантации ( $Zr+C$  и  $C+Zr$ ) происходит увеличение длительности режима приработки, подтверждающее увеличение износостойкости быстрорежущей стали [147].

Интересные результаты получены в работе [174] при изучении изменения трибологических характеристик предварительно упрочненной инструментальной стали (0,95 вес.% C, 3,2 вес.% Cr) после двойной имплантации титана (70 кВ,  $5 \cdot 10^{17}$   $cm^{-2}$ ) и углерода (40 кВ,  $10^{16}$ ...  $4 \cdot 10^{17}$   $cm^{-2}$ ). Исследовалось перераспределение массы вещества мишени в треках износа при различных нагрузках на индентор. Профилограммы треков приведены на рис. 3.38. Видно, что после имплантации титана износ мишени несколько уменьшается, а после двойной имплантации при тех

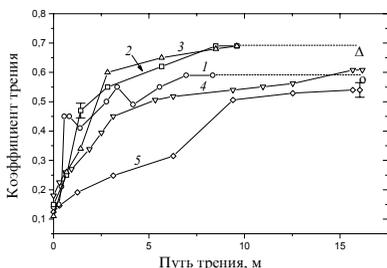


Рис. 3.37. Зависимость коэффициента трения от пути трения для стали Р6М5, имплантированной ионами углерода и циркония:

1 – исходный; 2 –  $2 \cdot 10^{17}$  C/cm<sup>2</sup>;  
 3 –  $2 \cdot 10^{17}$  Zr/cm<sup>2</sup>; 4 –  $2 \cdot 10^{17}$  Zr/cm<sup>2</sup> +  
 +  $2 \cdot 10^{17}$  C/cm<sup>2</sup>; 5 –  $2 \cdot 10^{17}$  C/cm<sup>2</sup> +  $2 \cdot 10^{17}$  Zr/cm<sup>2</sup>

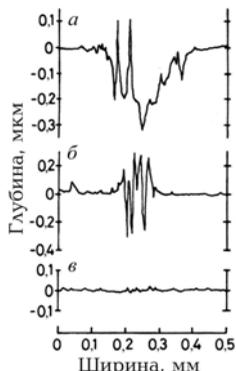


Рис. 3.38. Поперечное сечение трека износа:

а – неимплантированного;  
 б – имплантированного Ti,  
 в – имплантированного Ti+C

же режимах испытания износа практически не наблюдается, коэффициент трения при этом уменьшается более чем в 3 раза. Попытка экспериментально установить механизм, ответственный за износ при такой обработке, была предпринята в работе [175]. Электронно-микроскопическими методами проведено исследование треков износа образцов имплантированных титаном, а затем углеродом. Данные просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют об однородном характере износа. Различие в механизмах износа при сухом трении для различных вариантов имплантации (Ti и Ti+C), по мнению авторов, свидетельствует о том, что доминирующими являются состояние и толщина имплантированных слоев, упрочнение аморфной фазы за счет встраивания в нее нанокристаллических выделений TiC, а также значительная химическая стабильность (случай Ti+C) аморфной фазы. Отмечается, что прочность и толщина аморфного слоя возрастают с увеличением внедряемой дозы углерода. При этом происходит однородное по объему легирование аморфного слоя наноразмерными карбидными фазами, т. е. имеет место дисперсионное твердение.

В работе [176] были получены важные в практическом плане результаты при изучении многоэлементной имплантации штампов из сталей AISI M2 (аналог Р6М5) и D2 (аналог X12М) с использованием импульсных пучков металлов гафния, франция, иттрия, алюминия, меди (ускоряющее напряжение – 60 кВ) и непрерывных ионизированных потоков (атомарных и молекулярных) азота (ускоряющее напряжение 160 кВ). Показано, что одновременная имплантация инструментальных сталей

ионами металлов и азота значительно улучшает эксплуатационные свойства штампов для посадки.

Влияние типа имплантируемых металлических (титана, тантала, вольфрама, ниобия) ионов при импульсной ионной имплантации на структурно-фазовые изменения и трибологические свойства штамповой стали X12M исследовалось в работе [177]. Образцы имплантировались при энергии 18 кэВ и частоте следования импульсов 300 Гц в интервале доз  $7 \cdot 10^{15} \dots 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Максимальное увеличение твердости и уменьшение коэффициента трения было обнаружено для случая имплантации ниобия дозой  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Интересно с практической точки зрения является наличие улучшенных механических свойств на глубинах, более чем на порядок превышающих пробег имплантируемых ионов. Наблюдаемые изменения механических свойств коррелировали с изменениями элементного и фазового состава. Было показано, в частности, что дополнительным фактором, приводящим к росту твердости и снижению износостойкости, является увеличение в приповерхностных слоях объемного содержания выделений карбида  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

В работе [178] выполнены исследования износостойкости, имплантированной ионами титана, хрома, тантала, вольфрама (импульсный режим  $-20 \text{ кВ}$ ,  $10^{16} \dots 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ), инструментальной стали У8А, прошедшей предварительную термообработку. В проведенных экспериментах наблюдалась корреляция между твердостью и сопротивлением износу. При испытаниях в режиме сильного износа наибольшее значение износостойкости характерно для образцов, имеющих максимальную микротвердость. Интересным является то обстоятельство, что проективные пробеги имплантируемых ионов не превышают десятых долей микрона, а увеличение износостойкости, как, впрочем, и микротвердости, наблюдается на глубинах нескольких микрон.

Заслуживают внимания и данные по относительному изменению микротвердости в треке износа от дозы имплантируемых металлических ионов. Повышение микротвердости может обуславливаться, с одной стороны, присутствием дисперсных частиц оксида хрома, а с другой – эффектом дальнего действия [179–181].

В ряде работ [182–184] эффект накопления примеси углерода приписывался природе импульсной ионной имплантации. Считалось, что поскольку имплантация проводится в течение достаточно короткого времени (длительность импульса  $\tau_n < 500 \text{ мкс}$ ), а осаждение загрязнений из остаточной атмосферы происходит в промежутках между импульсами, то всегда будет наблюдаться осаждение углеводородов на поверхность образца с последующим их вбиванием в процессе имплантации в мишень в виде атомов отдачи. Более тщательное рассмотрение этого во-

проса показало существенную зависимость как интегрального содержания углерода на поверхности, так и коэффициента распыления от интенсивности ионного потока. Было установлено [183], что при низкой интенсивности ионного потока коэффициент распыления полностью определяется поверхностной пленкой углерода. Обращает на себя внимание факт снижения внедренной дозы имплантируемых ионов металла при частоте следования импульсов менее 10 Гц [184]. Одновременно интегральное содержание углерода на поверхности мишени в этой области частот продолжает нарастать. Было также показано, что при малых частотах следования импульсов возрастает доля примесных ионов в самом пучке. В результате при сохранении общего флюенса облучения доза имплантации ионами, соответствующими материалу катода (титан, цирконий и т. д.), уменьшается.

Применительно к инструментальным сталям насыщение поверхности углеродом в ряде случаев практически полезно и оправданно, поскольку позволяет при импульсной ионной имплантации дополнительно формировать в приповерхностном модифицируемом слое карбидные фазы. Путь решения этой проблемы – использование двойной импульсной ионной имплантации при частотах следования импульсов менее 10 Гц.

**Низкочастотная имплантация.** Для реализации режима одновременной низкочастотной (1...10 Гц) имплантации различных типов металлов и углерода предложен импульсный вакуумно-дуговой источник «Светлячок» [172, 185], позволяющий осаждать тонкие поверхностные углеродные (в том числе и алмазоподобные) слои. Вариант модуля ионной имплантации был разработан на базе модели ВУ-1БС, который включал в себя шесть вакуумно-дуговых автономно регулируемых ионных инжекторов [178].

На рис. 3.39 приведены полученные методом резерфордовского обратного рассеяния профили элементов на поверхности стали Р6М5 после имплантации с помощью такого источника ионов углерода и циркония. При последовательном (С+Zr) низкочастотном облучении и повышенных плотностях ионного тока (более 10 мкА/см<sup>2</sup>) на поверхности формируется углеродный слой (~200 нм), равномерно легированный металлическим компонентом.

В отличие от случая, описанного ранее [164], перераспределения легирующих элементов (вольфрам, молибден, хром, ванадий) в приповерхностных слоях быстрорежущей стали и переходной области углеродное покрытие – подложка не происходит. Электронографическими исследованиями установлено, что сформированные металл-углеродные слои являются аморфными и содержат наноразмерные включения карбида циркония. Механические характеристики этого слоя по некоторым параметрам превосходят случай высокочастотной ионной имплантации.

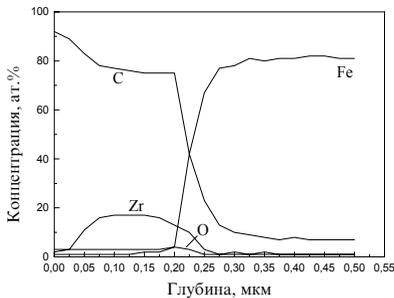


Рис. 3.39. Концентрационные профили элементов в образце стали Р6М5, полученные с использованием источника «Светлячок»

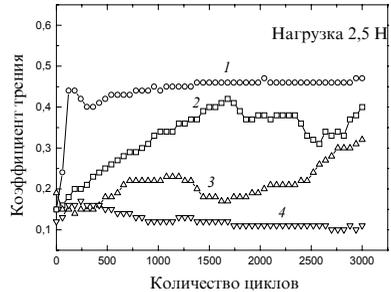


Рис. 3.40. Зависимость коэффициента трения от пути для образцов стали Р6М5 с углеродными покрытиями, осажденными при ассистировании различными ионами:  
 1 – без покрытия; 2 – углерод,  $20 \text{ кВ}, 2 \cdot 10^{17} \text{ C}^+/\text{см}^2$ ;  
 3 – углерод и тантал,  $20 \text{ кВ}, 2 \cdot 10^{17} \text{ C}^+/\text{см}^2 + 1,5 \cdot 10^{17} \text{ Ta}^+/\text{см}^2$ ;  
 4 – углерод и цирконий,  $20 \text{ кВ}, 2 \cdot 10^{17} \text{ C}^+/\text{см}^2 + 3 \cdot 10^{18} \text{ Zr}^+/\text{см}^2$

На рис. 3.40 представлены зависимости коэффициента трения от количества циклов при испытании по методу «шар по диску» для образцов стали Р6М5, имплантированных в низкочастотном режиме при ускоряющем напряжении 20 кВ и плотностях тока до  $10 \text{ мкА}/\text{см}^2$ . Наиболее значительное уменьшение коэффициента трения получено для последовательности облучения C+Zr [186]. Для этого режима обработки протирания верхнего композиционного слоя не обнаружено.

### 3.4. Плазменно-иммерсионная ионная имплантация

Первые работы [187–190], выполненные на инструментальных материалах, показали технологическое преимущество плазменно-иммерсионной ионной имплантации по сравнению с традиционной ионно-лучевой имплантацией. Это прежде всего связано с возможностью обработки инструмента сложной формы и поверхностей с развитым рельефом. Время процесса не зависит от обрабатываемой площади, а скорость набора дозы  $10^{18} \dots 10^{19} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  существенно выше (в течение первой микросекунды имплантируется доза  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ), чем при традиционной ионной имплантации. В силу высокой плотности ионных токов ( $10 \dots 500 \text{ мА}/\text{см}^2$ ) и частоты следования (от несколько сотен герц до десятков килогерц) импульсов имплантация этим методом, как правило, происходит при повышенных температурах  $100 \dots 600 \text{ }^\circ\text{C}$  [55, 191]. Для быстрорежущих сталей, обычно работающих в условиях повышенных ( $550 \dots 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) температур [90], эти режимы обработки вполне приемлемы. Чаще всего

плазменно-иммерсионная ионная имплантация быстрорежущей стали проводится ионами азота [187–190, 192, 193] и углерода [194, 195]. Первый случай – азотирование можно рассматривать как наиболее распространенный метод упрочнения при относительно низких температурах. Следует подчеркнуть, что азотируемым инструментальным сталям отвечают высокая поверхностная твердость, износостойкость и предел выносливости, при этом, что немаловажно для режущего инструмента, они хорошо шлифуются и полируются.

### Пространственное распределение имплантированных элементов.

В работах [188, 189, 192–194, 196] изучалось влияние дозы имплантации ( $(2...8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ,  $-40 \text{ кВ}$ ) и температуры ( $380 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) на пространственное распределение имплантированных атомов азота.

На рис. 3.41 представлено типичное распределение азота в стали Р6М5 при плазменно-иммерсионной ионной имплантации, определенное методом Оже-электронной спектроскопии [189, 197]. Концентрация азота плавно уменьшается с 23 до 8 ат.% на глубине 2,5 мкм. В силу ограничений используемой методики (Оже-электронной спектроскопии) определить, насколько глубоко может мигрировать азот в быстрорежущих сталях, не удалось. Ответ был найден благодаря использованию оптической спектроскопии тлеющего разряда, позволяющей зондировать азотсодержащие слои в несколько десятков микрометров [190]. Результаты работы, выполненной на быстрорежущей стали М3 при аналогичных условиях имплантации (ускоряющее напряжение  $-40 \text{ кВ}$ ,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $(1...6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) свидетельствуют о том, что азот при дозе  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  проникает на глубину 30 мкм (рис. 3.42). На всех кривых распределения азота также наблюдается наличие двух областей, причем протяженность второй области возрастает с увеличением дозы. При  $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  на

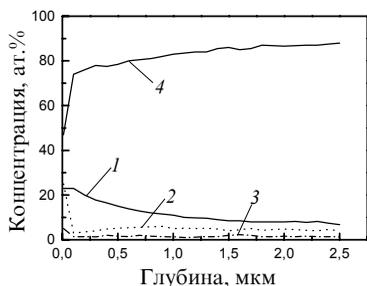


Рис. 3.41. Распределение азота, углерода, кислорода и железа по глубине стали Р6М5 после плазменно-иммерсионной имплантации азота: 1 – азот, 2 углерод; 3 – кислород; 4 – железо

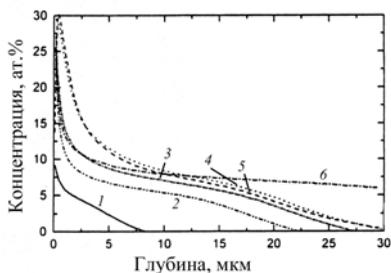


Рис. 3.42. Концентрационные профили азота для различных образцов, определенные с помощью оптической спектроскопии тлеющего разряда: 1 –  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ; 2 –  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ; 3 –  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ; 4 –  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ; 5 –  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} + 1 \text{ ч отжига}$ ; 6 –  $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

расстоянии 30 мкм концентрация внедренного азота составляет 6 ат.%. Следует отметить, что постимплантационный отжиг при температуре, соответствующей имплантации (400 °С), в атмосфере азота в течение 1 ч не приводит к изменению концентрационного профиля. Повышение температуры имплантации до 500 °С заметно не изменяет распределения азота в мишени.

Максимальная концентрация азота около поверхности в быстрорежущей стали МЗ после плазменно-иммерсионной ионной имплантации азота может достигать 35 ат.% [187]. Увеличение температуры имплантации до 500 °С приводит к ее снижению до 20 ат.% за счет дополнительной миграции атомов азота в глубь образца.

Постимплантационный вакуумный отжиг при 400 °С в течение 1 ч не изменяет концентрационных профилей азота. Однако термообработка при 500 °С вызывает уширение профиля на больших (30...40 мкм) глубинах. При этом общее содержание внедренного азота (в пределах 10 %) одинаково для всех режимов имплантации.

В работах [187, 194, 195] наряду с азотом исследовалось и пространственное распределение углерода. Отмечается [187], что на больших глубинах (10...30 мкм) распределение углерода существенно отличается от распределения азота (рис. 3.43, а, б).

Результаты сравнения экспериментального концентрационного профиля азота при температуре имплантации 400 °С с распределением, полученным на основе классической диффузионной теории приведены на рис. 3.43, в. Установлено, что результирующий экспериментальный концентрационный профиль, учитывающий вклад азота и углерода (в том числе его объемное содержание в быстрорежущей стали), лучше согласуется с расчетным на больших глубинах. Коэффициенты диффузии азота в быстрорежущей стали достигают  $2,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  и  $4,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  для температур имплантации соответственно 400 °С и 500 °С. Отмечается, что эти величины могут соответство-

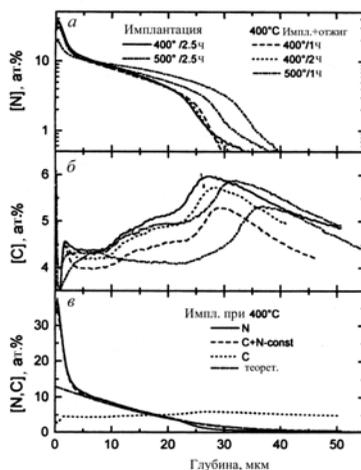


Рис. 3.43. Концентрационные профили азота (а) и углерода (б), определенные с помощью оптической спектроскопии тлеющего разряда. Сравнение профилей азота и углерода образца, имплантированного при 400 °С с теоретической моделью диффузии (в)

вать диффузионному потоку междоузельных атомов.

Представляет несомненный практический интерес изучение поведения концентрационных профилей азота и углерода при их совместной двойной имплантации при повышенных температурах. Установлено, что при этом средняя концентрация азота в приповерхностной области и объеме быстрорежущей стали не превышает 5 ат. % [194, 195]. В то же время концентрация углерода значительно выше. Имплантируемый углерод по сравнению с углеродом, находящимся в объеме стали, значительно понижает диффузионную активность азота [187].

Как уже упоминалось, одним из преимуществ плазменно-иммерсионной ионной имплантации является возможность обработки инструмента сложной формы с развитым поверхностным рельефом (сверла, мечики, развертки и пр.). В связи с этим встает вопрос о равномерности распределения внедряемой дозы. В работе [197] установлено, что разброс по дозам при обработке цилиндрических изделий (макет сверла) может достигать 50 %. Например, выявлено существование двух и более концентрационных максимумов на боковой поверхности цилиндра диаметром 12 мм [197]. Причина неомогенности обусловлена спецификой формирования и эволюцией при плазменно-иммерсионной ионной имплантации плазменной оболочки и связанными с ней градиентами напряженности электрического поля в объектах сложной формы.

**Структурно-фазовые превращения.** При температурах плазменно-иммерсионной ионной имплантации 380...500 °С концентрация азота в приповерхностном слое быстрорежущей стали сравнительно быстро достигает 20...30 ат. %. Такой концентрации вполне достаточно для формирования нитридных фаз (табл. 3.3).

С увеличением дозы имплантации интенсивно идут процессы массопереноса азота в объем мишени, что приводит к формированию нитридного слоя и зоны внутреннего азотирования, отличающейся пониженной концентрацией внедряемых атомов.

Рентгеноструктурные исследования, выполненные в геометрии Брэгга–Брентано [189], выявили заметные структурные и фазовые изменения в поверхностном слое Р6М5 после плазменно-иммерсионной ионной имплантации азота (рис. 3.44). На дифрактограмме стали после имплантации вместо интенсивного дифракционного пика мартенсита наблюдается уширенный пик в области углов 42...44°, центр тяжести которого соответствует фазе  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}(\text{N,C})$ , где  $0 < x < 1$ . Наряду с этим установлено, что увеличение дозы имплантации с  $10^{18}$  до  $6 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> приводит к изменению интенсивности и углового положения дифракционного пика  $\epsilon$ -нитрида [190], что обусловлено повышением концентрации в нем азота.

Следует также отметить, что  $\epsilon$ -карбонитрид при повышенных температурах имеет широкую область гомогенности – от 18 до 32 % [198].



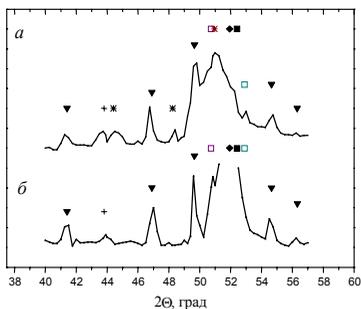


Рис. 3.44. Участок рентгенограммы стали Р6М5 до (б) и после (а) плазменно-иммерсионной имплантации ионами азота:  
 \* –  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2+x}(\text{C}, \text{N})$ , ▼ –  $\text{Me}_6\text{C}$ , □ –  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  
 ■ –  $\alpha$ - $\text{Fe}(\text{C})$ , ◆ –  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$ , + – VC

нальном слое стали наблюдается формирование фазы  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ . На спектре конверсионной мессбауэровской электронной спектроскопии присутствует дублет, линии которого уширены по сравнению с фазой  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ . Параметры указанного дублета (изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление) не совпадают точно с мессбауэровскими параметрами фазы  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  [51]. Отклонение параметров обусловлено тем, что в ближайшем окружении железа присутствуют атомы углерода, вольфрама, молибдена, ванадия и хрома [192]. В связи с этим можно предположить, что в данном случае дублет характеризует сложную фазу  $\epsilon$ -( $\text{Fe}, \text{M}$ ) $_{2+x}(\text{C}, \text{N})$  ( $0 < x < 1$ ), параметры которой могут быть изменены вследствие замещения части атомов

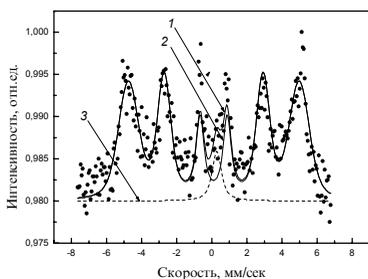


Рис. 3.45. Спектр конверсионной мессбауэровской спектроскопии неимплантированной стали Р6М5:  
 1 – суммарный спектр; 2 –  $\alpha$ - $\text{Fe}(\text{C})$ ;  
 3 –  $\gamma$ - $\text{Fe}(\text{C})$

Для более детального анализа фазовых изменений, происходящих в поверхностных (0,1 мкм) и подповерхностных (10 мкм) слоях мишеней, использовались методы конверсионной мессбауэровской электронной спектроскопии и мессбауэровской рентгеновской спектроскопии [189, 192, 195].

На рис. 3.46 – 3.47 представлены спектры конверсионной мессбауэровской электронной спектроскопии стали Р6М5, имплантированной ионами азота дозой  $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  соответственно при температурах 380 и 500 °С. В поверх-

ном слое стали наблюдается формирование фазы  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ . На спектре конверсионной мессбауэровской электронной спектроскопии присутствует дублет, линии которого уширены по сравнению с фазой  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ . Параметры указанного дублета (изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление) не совпадают точно с мессбауэровскими параметрами фазы  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  [51]. Отклонение параметров обусловлено тем, что в ближайшем окружении железа присутствуют атомы углерода, вольфрама, молибдена, ванадия и хрома [192]. В связи с этим можно предположить, что в данном случае дублет характеризует сложную фазу  $\epsilon$ -( $\text{Fe}, \text{M}$ ) $_{2+x}(\text{C}, \text{N})$  ( $0 < x < 1$ ), параметры которой могут быть изменены вследствие замещения части атомов железа атомами вольфрама, молибдена, ванадия, хрома и внедрения углерода. Относительный вклад фаз  $\epsilon$ -( $\text{Fe}, \text{M}$ ) $_{2+x}(\text{C}, \text{N})$  и  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  составляет соответственно 68 и 29 % [189]. Следует отметить, что уширение линий, отвечающих фазе  $\epsilon$ -( $\text{Fe}, \text{M}$ ) $_{2+x}(\text{C}, \text{N})$ , свидетельствует о том, что она находится в сильно напряженном состоянии. С увеличением температуры имплантации до 500 °С в спектре конверсионных электронов (рис. 3.46) появляются линии, отвечающие мартенситу  $\alpha'$ - $\text{Fe}(\text{C}, \text{N})$  [195], что мо-

жет быть связано с частичным распадом  $\varepsilon$ -фазы. Установлено, что при совместной плазменно-иммерсионной ионной имплантации азота и углерода в Р6М5 основной вклад в спектры конверсионной мессбауэровской электронной спектроскопии (рис. 3.46, табл. 3.3), дают фазы феррита  $\alpha$ -Fe, азотистого мартенсита  $\alpha'$ -Fe(C, N) и карбида  $\varepsilon$ -(Fe, M) $_{2+x}$ (C, N), имеющего повышенную термическую устойчивость благодаря содержанию вольфрама, и молибдена [195]. При анализе более глубоких (10 мкм) слоев (рис. 3.47) обнаружено наличие фаз  $\alpha'$ -Fe(C, N) +  $\gamma$ -Fe(C, N) +  $\varepsilon$ -Fe $_3$ N [192]. На растровых микрофотографиях (рис. 3.48) поперечного сечения образцов стали Р6М5, облученной ионами азота дозой  $8 \cdot 10^{18}$  см $^{-2}$  при 380 °С, хорошо просматривается различие между модифицированным поверхностным (~ 10 мкм) и внутренним (~ 100 мкм) слоями. Данные растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа свидетельствуют о наличии крупных и мелких выделений М $_6$ С и МС, легированных азотом, в результате чего образуются карбонитриды. Микроструктура внутренней (не содержащей азот) области состоит из мартенсита и карбидов, в основном локализованных по границам зерна мартенсита. Границы зерна мартенсита являются узкими (рис. 3.48). При приближении к имплантированной поверхности они становятся более контрастными и уширенными [194]. Вблизи поверхности существует тонкий (~ 1,5 мкм) светлый (нетравящийся) слой (рис. 3.48, а), в котором лока-

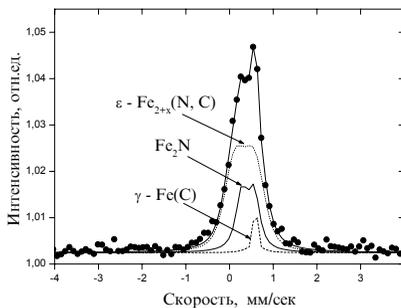
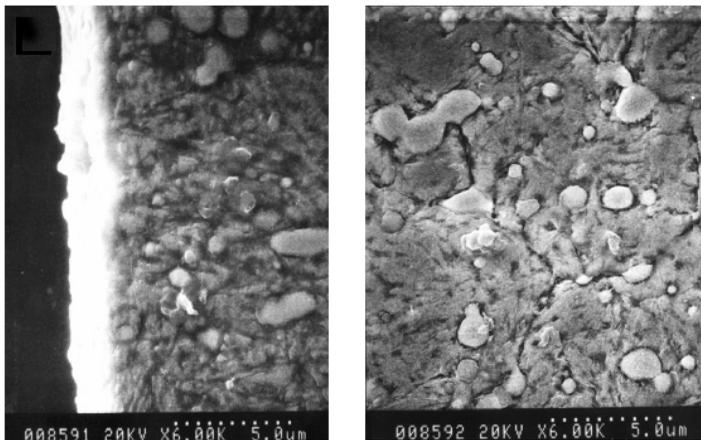


Рис. 3.46. Спектр конверсионной мессбауэровской спектроскопии стали AISI M2 после плазменно-иммерсионной ионной имплантации азота при 380 °С

Рис. 3.47. Спектры конверсионной мессбауэровской спектроскопии стали M2 после плазменно-иммерсионной ионной имплантации при 500 °С:  
а – азота; б – азота и углерода



*a*

*б*

*Рис. 3.48.* Микрофотографии поперечного шлифа, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии, образца, обработанного плазменно-иммерсионной ионной имплантацией азота ( $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ,  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ ):

*a* – модифицированный поверхностный слой (до 10 мкм);

*б* – немодифицированная область на глубине ~ 100 мкм

лизованы  $\epsilon$ -нитриды,  $\epsilon$ -карбонитриды и азотистый аустенит. За светлым слоем лежит дефектная область (~ 15 мкм) с высокой концентрацией каналов, локализованных главным образом около карбидных выделений.

**Модификация механических свойств.** Исследование физико-механических характеристик (твердость, коэффициент трения, износостойкость) при плазменно-иммерсионной ионной имплантации быстрорежущих сталей приведено в работах [187, 189, 190, 194–196]. Показано, что в результате обработки с возрастанием дозы с  $2 \cdot 10^{18}$  до  $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (рис. 3.49) микротвердость поверхностных слоев увеличивается. Коэффициент трения (рис. 3.50) уменьшается более чем в 2 раза. Установлено, что ширина трека износа образца, имплантированного дозой  $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , меньше ширины трека износа исходного образца более чем в 10 раз. Повышение температуры плазменно-иммерсионной ионной имплантации и последующий постимплантационный отжиг приводят к уменьшению твердости, причем для большинства образцов твердость в приповерхностной области меньше, чем в глубинных (1...2,5 мкм) слоях, где она имеет практически постоянное значение.

В работе [187] сверла из быстрорежущих сталей M47 и M42 обрабатывались плазменно-иммерсионной ионной имплантацией азота при ускоряющем напряжении от  $-5$  до  $-25 \text{ кВ}$  и температуре имплантации

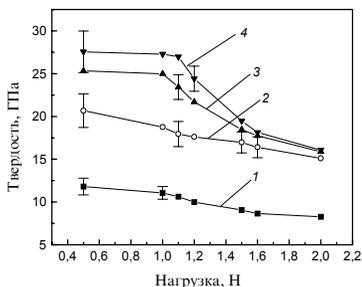


Рис. 3.49. Зависимость микротвердости стали Р6М5 от нагрузки после плазменно-иммерсионной ионной имплантации азота дозами:

1 – исходный образец; 2 –  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ;  
3 –  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ; 4 –  $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

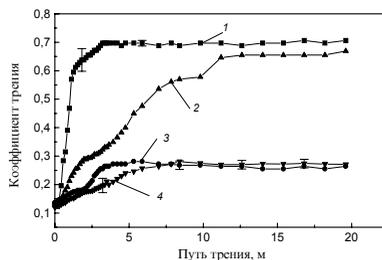


Рис. 3.50. Зависимость коэффициента трения стали Р6М5 от пути трения после плазменно-иммерсионной ионной имплантации азота дозами:

1 – неимплантированный образец;  
2 –  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ; 3 –  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ; 4 –  $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

400 °С. Обнаружено, что уменьшение ускоряющего напряжения приводит к снижению деградации поверхности сверл. В этой связи авторы рекомендуют проводить плазменно-иммерсионную модификацию мелко-размерного инструмента при ускоряющих напряжениях менее –5 кВ, позволяющих избежать появления электрических микродуг и последующей эрозии поверхности. Для сверл большего диаметра этот эффект отсутствует, в результате чего происходит увеличение износостойкости инструмента примерно в 2 раза. Дополнительный термический отжиг имплантированных образцов приводит к снятию напряжений в приповерхностной области и увеличению износостойкости металлорежущего инструмента.

К механизмам, обуславливающим износостойкость режущего инструмента, изготовленного из быстрорежущих сталей, прежде всего необходимо отметить формирование при плазменно-иммерсионной ионной имплантации азота приповерхностной (толщиной несколько микрометров) области, содержащей наноразмерные ε-карбонитриды железа, и следующего за ней протяженного (~ 25 мкм) внутреннего азотированного слоя. Вследствие образования в этом слое неравновесных твердых растворов возникают барьеры, создающие трудности для перемещения дислокаций. При этом торможение (блокирование) дислокаций происходит как внедренным азотом, так и возможными его комплексами и дополнительным выделением из легированного мартенсита α'-Fe(M, C, N) низкоразмерных карбонитридов M<sub>6</sub>(C, N), M(C, N), и частичным растворением (до размера не более 200 нм) основного карбида быстрорежущей стали M<sub>6</sub>C, что может быть связано с инъекцией атомов из выделений

при соударении высокоэнергетических ионов и с разупорядочением выделений, происходящим вследствие атомных смещений в их объеме.

Положительное влияние формирующихся избыточных мелкодисперсных карбидов и карбонитридов состоит в том, что они повышают износостойкость и упрочняют быстрорежущую сталь, препятствуя пластическому течению металла под действием напряжений, в том числе при нагреве.

### 3.5. Мощные ионные пучки

Облучение мощными ионными пучками (МИП) – один из наиболее эффективных способов модификации поверхности металлических материалов. Многообразие развивающихся при этом явлений (плавление и газодинамическое распыление поверхностного слоя, его высокоскоростная кристаллизация и закалка, процессы химического взаимодействия с элементами окружающей среды, кратерообразование, генерация и пластическая релаксация полей напряжений и др.) обеспечивают формирование в зоне модификации разнообразных фазово-структурных состояний [10]. Особенности этих состояний определяется режимами облучения, а также структурой и свойствами (механическими, химическими, теплофизическими и др.) материала мишени.

К основным факторам, определяющим изменение свойств поверхности, следует отнести ионное перемешивание поверхностных слоев, быстрое их нагревание и охлаждение при высоких пространственных температурных градиентах с образованием карбидных, мартенситных и других фаз, генерирование ударных волн и их воздействие на материал в необлученной области.

Следует отметить, что каждый из названных факторов эффективен на различных глубинах. Для первого характерны малые глубины (менее 1 мкм), соответствующие пробегам облучаемых ионов, где происходит их баллистическое перемешивание с атомами матрицы. Второй вызывает структурно-фазовые превращения как в поверхностных, так и приповерхностных слоях (5...20 мкм), а третий – на больших (20...200 мкм) глубинах. Это подтверждается рядом работ [10, 74, 199–201], выполненных в институте ядерной физики (г.Томск) на ускорителях ТОНУС (~ 70 %  $C^+$  + 30 %  $H^+$ , 0,2...0,6 МэВ, 40...250 А/см<sup>2</sup>, 60...100 нс) и ВЕРА (50 %  $C^+$  + 50 %  $H^+$ , 0,3 МэВ, 100...2500 А/см<sup>2</sup>, 100 нс).

Имплантиция быстрорежущей инструментальной стали Р6М5 мощными ионными пучками (70%  $C^+$  + 30 %  $H^+$ , 80 А/см<sup>2</sup>, 60 нс, 2,8 Дж/см<sup>2</sup>/имп) значительно увеличивала ее микротвердость [199]. Распределение микротвердости по глубине мишени определялось по косому шлифу (рис. 3.51). Предварительное нанесение на облучаемую поверхность

пленки бора толщиной 0,15 мкм вызывало дополнительный рост микротвердости в приповерхностном слое (менее 20 мкм). При исследовании триботехнических свойств обнаружено, что для нагрузки меньше 50 г зависимости  $\mu(P)$  практически совпадают. При нагрузке больше 50 г для необлученного образца коэффициент трения линейно возрастает с нагрузкой, в то время как у облученного образца коэффициент трения остается практически постоянным. Установлено, что у облученных резцов из стали Р6М5 при обработке сталей ШХ-15 и ХВГС резанием

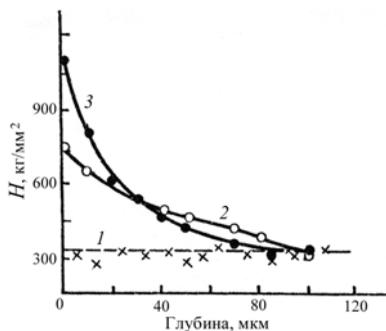


Рис. 3.51. Изменение микротвердости по глубине модифицированного слоя в стали Р6М5:

1 — исходный образец; 2 — облученный мощным ионным пучком (80 А/см², 60 нс); 3 — облученный в том же режиме с предварительно нанесенной пленкой бора толщиной 0,15 мкм

износостойкость возросла в 2,2...2,5 раза практически при всех используемых режимах скоростей резания (10...40 м/мин) [199]. Испытания фрез, сверл, метчиков из стали Р6М5, обработанных в тех же режимах, показали повышение износостойкости соответственно в 2,8, 3,2 и 2 раза, по сравнению с необлученными.

Послойный анализ облученных образцов методом вторичной ионной масс-спектрологии показал наличие углеводородных радикалов, обогащение поверхности примесями хрома, ванадия, молибдена и повышение содержания карбидов железа и хрома.

Металлографическими исследованиями [199] установлено образование аморфного слоя толщиной в несколько микрометров, затем второго слоя (10...20 мкм) с повышенным содержанием мартенсита и третьего — с преобладанием аустенита.

Рентгеноструктурный анализ обнаружил повышение относительного содержания аустенита ( $I_{\bar{a}}/I_{\bar{a}}$ ) во всем модифицированном слое с ростом интенсивности облучения и общей дозы имплантации (табл. 3.4). Данные Оже-электронной спектроскопии и углового распределения аннигиляционных фотонов показали, что имплантированные ионы углерода не влияют на структуру решетки на глубинах более 2 мкм, а оказывают специфическое тепловое воздействие. Оно проявляется в интенсивном плавлении и резком охлаждении материала, в ходе которого формируются вышеупомянутые слои с уменьшенными размерами зерен, повышенным содержанием дислокаций и двойников, обеспечивающих их упрочнение.

Таблица 3.4

Параметры облучения, содержание и толщина слоя аустенита стали Р6М5, облученной мощными ионными пучками

Номер образца	Плотность тока ионов, А/см <sup>2</sup>	Количество импульсов, <i>n</i>	( $I_a / I_a$ )	Толщина слоя аустенита, <i>d</i> , мкм
0	0	0	0,03	0
1	50	1	0,11	1,0...2,5
2	50...60	5	0,12	1,0...2,5
3	70	9	0,14	1,5...5,5
4	150	2	0,285	1,2...4,0
5	130	3...5	0,35	2,5...6,0
6	160...180	3	0,49	2,0...8,5

Здесь следует обратить внимание и на обнаруженный также эффект перераспределения легирующих элементов в инструментальных сталях при использовании МИП, который проявляется как в облученной, так и в необлученной области. Согласно рассчитанному распределению поглощенной дозы, глубина облученной области составляет 1...2 мкм. После облучения по косому шлифу определялось пространственное распределение компонентов стали по глубине образцов. Обнаружено перераспределение концентрации железа и легирующих элементов как в облученной, так и в необлученной области. Для молибдена и ванадия выделяются три характерные области: область обеднения на глубинах (0...5 мкм), область обогащения (5...40 мкм) и область постоянной концентрации (более 40 мкм), совпадающей с исходным значением. Для вольфрама наблюдалась еще одна область обеднения (20...60 мкм). Авторами работ [199, 202] установлено, что основным параметром, определяющим перераспределение элементов, является плотность тока *j*. Эффект перераспределения легирующих элементов имеет место при  $j > 100$  А/см<sup>2</sup>. При увеличении *j* до 250 А/см<sup>2</sup> этот эффект усиливается. Однако при  $j > 250$  А/см<sup>2</sup> на поверхности мишени появляется много кратеров и волнообразных структур, что ухудшает ее качество. Поэтому для рассматриваемого способа легирования оптимальными значениями плотности тока являются 100...250 А/см<sup>2</sup>. Повторное облучение образцов сериями импульсов постоянной интенсивности незначительно (в пределах 10 %) влияло на перераспределение легирующих элементов.

Наблюдаемый эффект вызван аномальным массопереносом, стимулированным облучением, что объясняется следующим образом. После воздействия мощных ионных пучков в мишени формируются две области: облученная  $\leq R_0$  и необлученная  $> R_0$ , где  $R_0 \sim 1$  мкм – пробег ионов в Р6М5. Интенсивные пароплазменные процессы в облученной области сопровождаются разогревом, испарением и выбросом материала со стороны облученной поверхности, что приводит к уменьшению содержания

легирующих элементов вблизи поверхности. Импульс отдачи создает сильное сжатие материала, генерирующего ударную волну. Начальная амплитуда ударной волны достигает нескольких гигапаскалей. Ее распространение в облученную область вызывает появление дефектов, их сток к дислокациям и массоперенос в поле ударной волны.

Полное изменение концентрации любого элемента на глубинах, больших  $R_0$ , можно записать в виде

$$\Delta c = \Delta c_1 + \Delta c_2 + \Delta c_3 + \Delta c_4, \quad (3.2)$$

где составляющая  $\Delta c_1$  обусловлена градиентом концентрации;  $\Delta c_2$  – термодиффузией;  $\Delta c_3$  – радиационно-стимулированной диффузией;  $\Delta c_4$  – вызвано ударной волной. Оценки свидетельствуют, что вклад  $\Delta c_1$ ,  $\Delta c_2$ ,  $\Delta c_3$  в  $\Delta c$  может быть существен вне зоны облучения только в области глубиной не более нескольких микрон. Поэтому на больших глубинах основную роль играет ударная волна, которая, распространяясь по кристаллу, оказывает избирательное действие как на дефекты структуры, так и на легирующие элементы, находящиеся в матрице основного элемента и играющие роль центров рассеяния [199].

Избыточный импульс, получаемый таким центром, и, следовательно, последующая эффективность массопереноса зависят от двух факторов: относительных локальных изменений атомной массы и модуля упругости [203]. Оба фактора пропорциональны атомной массе примеси и ее атомному радиусу, они максимальны для вольфрама и минимальны для молибдена, что качественно согласуется с экспериментом.

Дальнейшее повышение интенсивности облучения и количества импульсов также способствовало увеличению микротвердости. При этом

для инструментальных сталей, как и для других металлов при  $j > 100 \text{ А/см}^2$ , характерно наличие характерного распределения твердости (рис. 3.52). В работе [199] были выполнены подробные исследования быстрорежущей инструментальной стали Р6М5. Для образцов контрольной партии измерялась микротвердость по Виккерсу как на поверхности, так и по поперечному косому шлифу по глубине образцов. Образцы оставшихся партий облучались мощными ионными пучками в

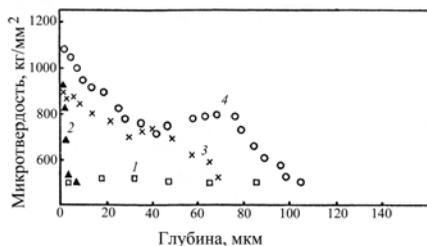


Рис. 3.52. Распределение микротвердости по глубине образцов стали Р6М5

после различных видов обработки:

- 1 – исходный образец; 2 – имплантация азотом (40...60 кэВ, 50 мА/см<sup>2</sup>, 1,2·10<sup>4</sup> Дж/см<sup>2</sup>);
- 3 – облучение лазером ( $\lambda = 0,694 \text{ нм}$ , 80 нс, 5 Дж/см<sup>2</sup>/имп.); 4 – облучение мощным ионным пучком (0,2...0,6 МэВ, 100 нс, 200 А/см<sup>2</sup>, 5,5 Дж/см<sup>2</sup>/имп.)

различных режимах, после чего аналогично определялось распределение микротвердости. При плотности ионного тока более  $100 \text{ А/см}^2$  на больших глубинах наблюдается второй пик микротвердости, величина которого и область локализации зависят от режимов обработки.

В ряде работ [74, 199] обнаружена хорошая корреляция между характером изменения плотности дислокаций и микротвердостью с увеличением расстояния от поверхности мишени. Следует заметить, что в полной мере это относится лишь к подповерхностным слоям, поскольку в тонком поверхностном слое толщиной доли микрона при анализе закономерностей упрочнения следует учитывать возможности изменения элементного и фазового состава. Предполагается, что повышение плотности дислокаций является основным фактором упрочнения подповерхностных слоев мишени в процессе облучения.

Сопоставление электронно-микроскопических исследований дислокационной структуры с результатами расчетов динамики температурного поля показывает, что размеры зон высокой плотности дислокаций хорошо соотносятся с размерами областей высоких температурных градиентов. Последнее свидетельствует о том, что важным фактором генерации дислокаций в этих зонах являются квазистатические напряжения. В отсутствие ударной волны (низкая плотность мощности пучка) они являются основным источником генерации дефектов, ограничивая глубину зоны модификации областью высоких температурных градиентов. Расширение указанной зоны на всю глубину мишени с одновременным увеличением плотности дислокаций в области высоких температурных градиентов после облучения в режиме высоких плотностей мощности является результатом дислокационной релаксации генерируемой ударной волны. Следствием ее отражения от тыльной поверхности мишени и интерференции отраженной волны с первичной является максимум плотности дислокаций вблизи тыльной поверхности облучаемого образца [199].

Следует отметить, что для ряда металлов и сплавов [204–206] в модифицированных областях при обработке мощными ионными пучками наблюдаются зоны локализации деформации. Кристаллографический анализ разориентировок позволяет разделить их на пять структурных типов: 1 – оборванные малоугловые границы – частичные дислокации; 2 – границы с переменным вектором разориентации – плоские скопления непрерывно распределенных частичных дислокаций одного знака; 3 – полосы переориентации толщиной десятые доли микрона с малоугловыми разориентировками; 4 – полосы с интенсивной локализацией деформации (толщиной до нескольких микрон); 5 – зоны локализации ротационной моды деформации с высокой континуальной плотностью дисклинаций.

Принципиальным моментом предлагаемого механизма глубинного упрочнения под действием мощных ионных пучков в необлученной области положено то, что воздействие ударной волны на атомарном уровне в принципе отличается от воздействия механической волны напряжений [199]. Роль ударной волны в большей степени определяется не амплитудой давления, а его пространственным градиентом [207, 208]. Согласно работе [207], ударная волна представляет собой поток неравновесных фононов. При их взаимодействии с нерегулярностями решетки центр рассеяния получает импульс и может образоваться дефект. Таким образом, передача импульса от возбужденных атомов к невозбужденным проявляется не как коллективное воздействие, а скорее как индивидуальное. Поэтому энергетические пороги образования дефектов в ударной волне ниже, чем соответствующие обычному нагружению при той же плотности энергии. В результате роль примесей, дефектов и флуктуаций возрастает.

Давление в ударной волне при ее распространении в глубь мишени падает, что вызывает уменьшение микротвердости с глубиной. Наиболее интенсивная генерация как собственных, так и примесных дефектов будет происходить в области формирования фронта ударной волны. В металлах наиболее типичны френкелевские пары дефектов – междоузельные атомы и вакансии. Междоузельные атомы существенно подвижнее вакансий, поэтому их сток к дислокациям закрепляет последние, снижая их подвижность. В результате предел текучести возрастает, что проявляется в локальном увеличении микротвердости.

Подобное двумодальное распределение твердости определяло повышенную глубинную износостойкость образцов стали Р6М5. На рис. 3.53 приведена зависимость скорости износа от глубины при трении по образцу после облучения мощными ионными пучками в разных режимах. Наблюдалось снижение скорости износа до 2 раз по сравнению с исходным образцом, которое связывалось [199] с формированием пространственно упрочненных слоев.

В работе [199] исследовано влияние облучения мощных ионных пучков на фрикционные характеристики сталей У10 и ДИ55. Варьируемыми внешними факторами были интенсивность (плот-



Рис. 3.53. Скорости износа стали Р6М5 по глубине при трении по абразиву после облучения мощными ионными пучками в различных режимах:

1 – 120 А/см<sup>2</sup>, 3,5 Дж/см<sup>2</sup>/имп, 1 импульс;  
2 – 200 А/см<sup>2</sup>, 5,5 Дж/см<sup>2</sup>/имп, 3 импульса

ность тока) и интегральный флюенс, величина которого задавалась числом одиночных импульсов облучения заданной интенсивности. Параметром оптимизации был коэффициент трения на облученной поверхности, определяющий износостойкость. Установлен оптимальный режим облучения ( $100 \text{ А/см}^2$ ). Отмечается, что рост интенсивности увеличивает коэффициент трения. Микроскопические исследования выявили образование на облученной поверхности кратеров, существенно снижающих ее фрикционные свойства.

Наилучшие результаты по модификации фрикционных свойств сплавов получаются при комплексной обработке, включающей предварительную имплантацию тяжелыми ионами и последующее облучение интенсивными пучками легких частиц (протонно-углеродными ионами).

### **3.6. Компрессионные плазменные потоки**

Как показывают проведенные исследования [85, 86], динамика взаимодействия квазистационарных компрессионных плазменных потоков с мишенью определяется в первую очередь параметрами набегающего потока (скоростью и плотностью) и практически не зависит (при прочих равных условиях) от состава плазмы. Воздействие компрессионного плазменного потока на мишень приводит к формированию у ее поверхности ударно-сжатого слоя плазмы, заметно отличающегося по своим параметрам от плазменного потока. Взаимодействие компрессионного плазменного потока с поверхностью определяется динамическим напором налетающего потока и разлетом плазмы формирующегося ударно-сжатого приповерхностного слоя. Вследствие торможения компрессионного потока на поверхности мишени прилегающий к ней слой плазмы сильно нагревается. Продукты разрушения материала мишени из ударно-сжатого приповерхностного слоя плазмы поступают в поток на стадии его установления, когда динамический напор набегающего компрессионного потока еще недостаточно велик. Во время устойчивого квазистационарного существования компрессионного плазменного потока поступление продуктов эрозии материала мишени из ударно-сжатого слоя сдерживается высоким давлением в самом потоке и его динамическим напором. Продукты разрушения мишени, ранее попавшие в компрессионный поток, выносятся им обратно в ударно-сжатый слой.

Отличительной особенностью компрессионных плазменных потоков является наличие «выносных» токов, существующих вследствие «вмороженности» магнитного поля в плазму [209]. Торможение компрессионного потока, в плазму которого вморожено магнитное поле, приводит к образованию у поверхности образца замкнутых токовых петель (вихрей), в результате чего магнитное поле в этой области достигает десят-

ков и сотен гаусс [210]. Наличие в области взаимодействия компрессионного потока с поверхностью электромагнитных полей, наведенных выносными токами, является еще одним фактором (наряду с высокоскоростным нагревом поверхностного слоя), влияющим на процессы модификации материалов.

В работах [86, 87] изучались изменения микроструктуры и механических свойств инструментальной стали У8А в результате воздействия компрессионных плазменных потоков.

Плазменные потоки малых и средних энергий формировались с помощью газоразрядного магнитоплазменного компрессора компактной геометрии с относительно небольшим энергозапасом накопителя (10 кДж) [211]. При работе на азоте такой ускоритель позволяет получать разрядные токи до 100 кА при длительности разряда 140 мкс. В этих условиях на выходе разрядного устройства формируется компрессионный плазменный поток длиной 10...12 см и диаметром в области максимального сжатия 1 см. Скорость потока в зависимости от начального напряжения накопителя и давления рабочего газа ускорителя составляет  $(4...7) \cdot 10^6$  см/с, концентрация заряженных частиц –  $(5...10) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, а температура плазмы в области компрессии – 1...3 эВ. Согласно проведенным калориметрическим измерениям значения плотности энергии, поглощаемой поверхностью образца, в зависимости от его удаления от среза разрядного устройства компрессора составляют 5...25 Дж/см<sup>2</sup> за импульс, что соответствует изменению плотности мощности потока в диапазоне  $(0,6...3) \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup> [81].

Металлографические исследования поперечного сечения образцов выявили наличие на обработанной поверхности двух слоев с различной структурой. Непосредственно у поверхности мишени наблюдается «белый слой» (рис. 3.54) – зона толщиной от 5 до 14 мкм с микротвердостью 6,5...7,5 ГПа. Следует отметить, что микроструктура необработанной стали представляет собой в основном зернистый перлит с микротвердостью ~2,2 ГПа. Рентгеноструктурные исследования показали, что наряду с существованием  $\alpha$ -фазы (феррит) на дифрактограммах обработанного образца появляются дополнительные рефлексы, соответствующие  $\gamma$ -фазе (аустенит) (рис. 3.55), что свидетельствует о фазовом превращении ( $\alpha$ -Fe + Fe<sub>3</sub>C →  $\gamma$ ), происходящем в инструментальной стали У8А вследствие воздействия на нее высокоэнергетического компрессионного плазменного потока. Дифракционные линии (111) и (200), принадлежащие аустениту, свидетельствуют о его высокой дисперсности и наличии в нем значительных внутренних напряжений.

Данные конверсионной мессбауэровской электронной спектроскопии указывают на преимущественное формирование асимметричной линии, описываемой суперпозицией синглета, соответствующего аустениту ( $\gamma$ -фаза), и дублета, соответствующего азотистому аустениту ( $\gamma_N$ -фаза).

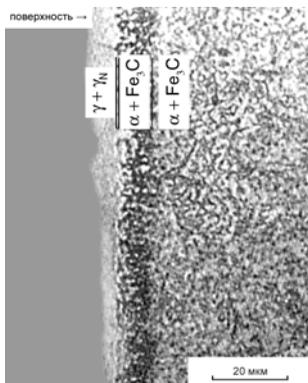


Рис. 3.54. Микрофотография поперечного шлифа инструментальной стали У8А после воздействия компрессионным плазменным потоком азота (15 Дж/см<sup>2</sup>, 1 импульс, 120 мкс)

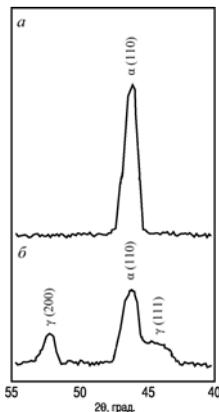


Рис. 3.55. Фрагменты рентгенограмм от поверхностного слоя инструментальной стали У8А: а – исходное состояние; б – обработка компрессионным плазменным потоком азота (15 Дж/см<sup>2</sup>, 1 импульс, 120 мкс)

Причем относительное суммарное ( $\gamma + \gamma_N$ ) содержание этих фаз составляет 81 % (рис. 3.56). Формирование азотистого аустенита было зафиксировано конверсионной мессбауэровской электронной спектроскопией в углеродистой стали 40Н (до 0,44 вес.% С, до 8 вес.% Мп, до 0,37 вес.% Si, до 1,1 вес.% Cr, 0,3 вес.% Ni) при обработке ее высокоинтенсивными импульсными пучками азотистой плазмы [212] на ускорителе PROSVET (энергия накопителя 22 кДж, плотность энергии до 20 Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульса 3...5 мкс, число импульсов – 20). Причем относительное содержание  $\gamma_N$  и  $\gamma$ -фаз составляет соответственно 41 и 25 %. При более низких значениях плотности энергии (6...7 Дж/см<sup>2</sup>) и длины импульса (~ 1 мкс) в случае использования плазменного ускорителя IBIS их содержание составляет 5 % ( $\gamma_N$ ) и 21,5 % ( $\gamma$ ). Толщина модифицированной (расплавленной) зоны равно 1,5 мкм и 4,5 мкм для плазменных ускорителей IBIS и PROSVET.

Сравнивая результаты по обработке сталей У8А [86, 87] и 40Н [212] высокоинтенсивными квазистационарными и импульсными плазменными потоками азота, можно сделать вывод, что увеличение плотности энергии, а главное, времени воздействия, приводит к значительному увеличению содержания азотистого аустенита ( $\gamma_N$ -фазы).

Преобразование мартенсита в аустенит в поверхностных слоях сталей при обработке концентрированными плазменными потоками [88, 212, 213] происходит в результате высоких скоростей нагревания ( $10^7...10^9$  °C/c) и последующего охлаждения. При этом обработка большим числом импуль-

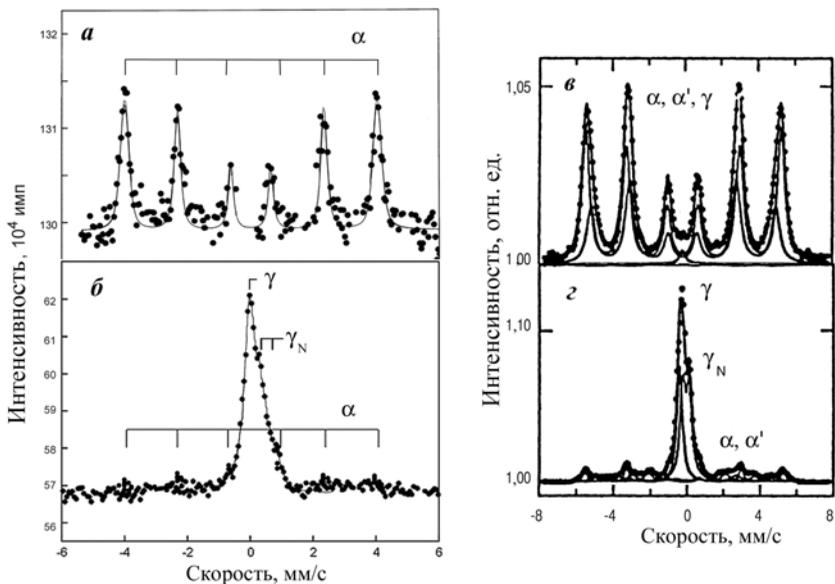


Рис. 3.56. Мессбауэровские спектры образцов инструментальной стали У8А (а, б) и 40Н (в, з) до (а, в) и после (б, з) обработки высокоинтенсивным пучком азотной плазмы

сов позволяет получить практически полное превращение мартенсита в аустенит [213]. Заметим, что при обработке сталей компрессионными плазменными потоками, в отличие от мощных ионных пучков, толщина модифицированного слоя, содержащего  $\gamma$ -фазу, в несколько раз выше [86, 88, 213]. Микроструктурной особенностью формируемой  $\gamma$ -фазы в инструментальных сталях является ее аномально высокая дисперсность. Например, средний размер зерна  $\gamma$ -фазы в быстрорежущей стали SKH51 равен 40 нм, что примерно в 170 раз меньше первоначальной величины.

Далее следует вторая зона (см. рис. 3.54) толщиной  $\sim 8$  мкм со структурой зернистого перлита с повышенной плотностью цементитных включений. Размеры включений  $\text{Fe}_3\text{C}$  составляют 0,4...0,6 мкм. Значения микротвердости этого слоя находятся в интервале 2,3...3,3 ГПа.

Наличие тонкого слоя между первой и второй зоной объясняется отеснением углерода в более глубоко лежащие слои [86–88]. Этот процесс сопровождается образованием зоны с повышенной плотностью сфероидов цементита, распределенных в ферритной матрице второй зоны.

За модифицированным слоем образца располагается зона со структурой, аналогичной исходному необработанному состоянию. Микротвердость плавно уменьшается и на глубине 40 мкм имеет такое же значение,

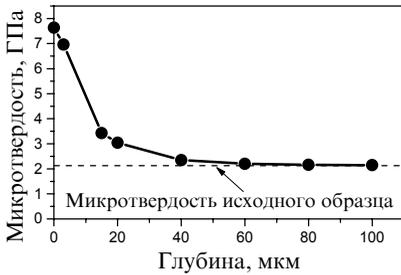


Рис. 3.57. Распределение микротвердости по поперечному шлифу инструментальной стали У8А, обработанной компрессионным потоком азотной плазмы (15 Дж/см<sup>2</sup>, 1 импульс, 120 мкс)

(15 Дж/см<sup>2</sup>/имп, 1 импульс, амплитудное значение разрядного тока 70 кА, длительность разряда 120 мкс,  $P_{N_2} = 400$  Па, скорость плазмы  $\sim 6 \cdot 10^6$  см/с, температура 1...3 эВ) происходит формирование широкой ( $\sim 35$  мкм) модифицированной области, состоящей из трех слоев, рис. 3.58. Рентгеноструктурные исследования показали, что в поверхностном слое ( $\sim 10$  мкм) происходит полное растворение карбида  $(Fe, Cr)_3(W, Mo)_3C$ , а также мартенсит-аустенитное ( $\alpha \rightarrow \gamma$ ) превращение (рис. 3.59). Заметим,

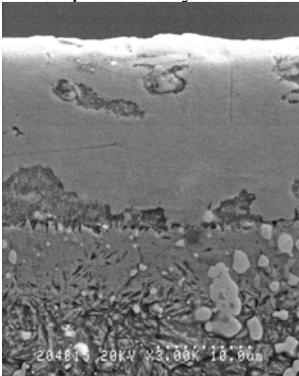


Рис. 3.58. РЭМ-фотография микроструктуры поверхностного слоя быстрорежущей стали Р6М5, обработанной компрессионным потоком азотной плазмы (15 Дж/см<sup>2</sup>, 1 импульс, 120 мкс)

как у исходных образцов (рис. 3.57). Результаты трибологических измерений показали уменьшение коэффициента трения обработанной стали более чем в 3 раза. Последующий термический отжиг (160...180 °С) инструментальной стали У8А, прошедшей предварительную плазменную обработку, не приводит к значительному уменьшению микротвердости поверхностного модифицированного слоя.

При обработке быстрорежущей стали Р6М5 компрессионным плазменным потоком (20...30 кэВ) импульсным электронным облучением (2,5 мкс, 3...18 Дж/см<sup>2</sup>). Установлено, что микроструктура  $\gamma$ -фазы представляет собой субмикронные ячейки, разделенные наноразмерными карбидными слоями.

Данные Оже-электронной спектроскопии (рис. 3.60) и рентгеновского микроанализа свидетельствуют о легировании сформировавшегося аустенита атомами азота (до 33 ат.%), а также металлами: вольфрамом (2,64 ат.%), молибденом (3,38 ат.%), ванадием (2,34 ат.%) и хромом (4,7 ат.%).

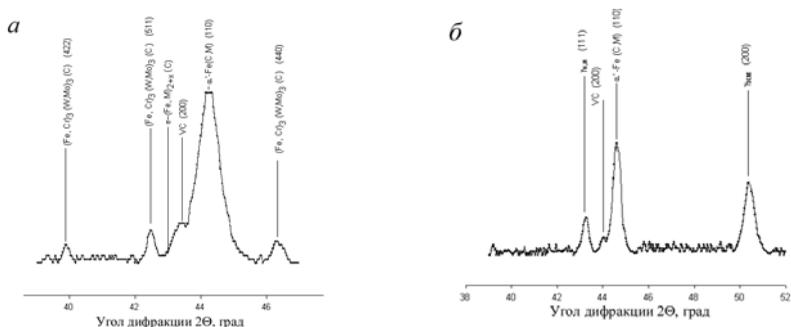


Рис. 3.59. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм от поверхностного слоя быстрорежущей стали Р6М5:

*a* – исходное состояние; *б* – обработка компрессионным потоком азотной плазмы (15 Дж/см<sup>2</sup>, 1 импульс, 120 мкс).

$\gamma_{N,M}$ -Fe (N, M = W, Mo, V, Cr);  $\alpha'$ -Fe (C, N, M = W, Mo, V, Cr)

Представляют интерес данные по действию на поверхность материала потоков высокотемпературной импульсной плазмы. Обработка образцов различных сталей импульсной азотной плазмой проводилась при плотности энергии 7...120 Дж/см<sup>2</sup>, количество импульсов 1...15 и длительности импульса ~ 15 мкс [215]. Металлографические, рентгеноструктурные исследования и изменение микротвердости показали, что воздействие потоков плазмы приводит к модифицированию поверхностного слоя сталей У8, ШХ15. При этом толщина такого слоя зависит от условий облучения и изменяется в интервале 8...25 мкм (рис. 3.61). Как видно, с увеличением количества импульсов воздействия плазмы происходит монотонный рост толщины модифицированного слоя, что указывает на аддитивность вклада каждого импульса. При этом степень модифициро-

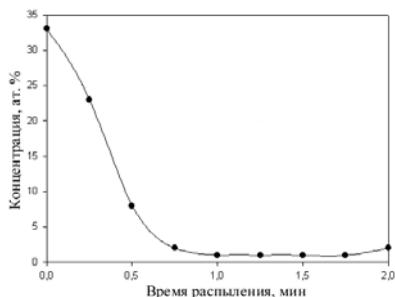


Рис. 3.60. Концентрационный профиль азота в быстрорежущей стали Р6М5 после воздействия компрессионным потоком азотной плазмы (15 Дж/см<sup>2</sup>, 1 импульс, 120 мкс)

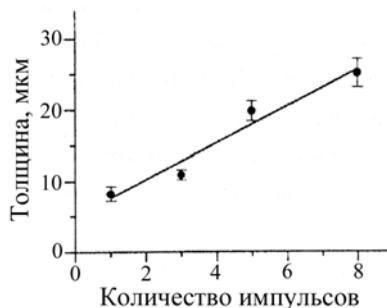


Рис. 3.61. Зависимость толщины модифицированного слоя стали У8 от количества импульсов облучения азотной плазмой ( $Q = 22$  Дж/см<sup>2</sup>)

вания в основном определяется плотностью энергии потока плазмы и количеством импульсов облучения. При увеличении плотности потока энергии выше  $\sim 25 \text{ Дж/см}^2$  величина микротвердости выходит на насыщение.

Заметные изменения наблюдаются и в структуре поверхностного слоя образцов: изменяется параметр решетки, образуются азотистый мартенсит ( $\alpha'$ -фаза) и аустенит ( $\gamma$ -фаза). Кроме того обработка плазменными потоками вызывает уширение дифракционных максимумов, свидетельствующее о мелкодисперсности формирующейся структуры.

Обнаружено, что уширение линии  $\alpha'$ -фазы коррелирует с изменением микротвердости. Независимо от вида плазмы (водород, гелий, азот) микротвердость возрастает при увеличении ширины дифракционных максимумов и степени тетрагональности  $\alpha'$ -фазы. Авторы полагают, что основным процессом, определяющим изменения микротвердости и структурно-фазового состояния, является высокоскоростная закалка образцов, при этом определенное влияние оказывает имплантация в поверхностные слои рабочего вещества плазмы.

Развитием данного исследования можно считать работу [216], в которой рассмотрена возможность создания более протяженного по глубине модифицированного слоя в углеродистых сталях при их последовательной обработке импульсными электронными пучками (1,25 и 2,5 МэВ) и потоком высокотемпературной плазмы. Анализ полученных результатов показал, что для стали У8 обработка электронным пучком приводит к некоторому уменьшению микротвердости поверхностных слоев, что связывается с отжигом материала мишени вследствие энерговыделения за счет низкоэнергетической (до 500 кэВ) составляющей электронного спектра. После обработки мишеней тремя импульсами азотной плазмы с плотностью энергии  $31 \text{ Дж/см}^2$  микротвердость значительно ( $\sim$  в 3 раза) возросла. При этом степень поверхностного упрочнения образцов, предварительно облученных электронным пучком, несколько выше, чем для исходных (отожженных), при практически равных начальных значениях микротвердости. Наблюдаемое упрочнение мишени после обработки импульсной высокотемпературной плазмой авторы, как и ранее [211], связывают с изменениями структурно-фазового состояния приповерхностных слоев преимущественно за счет высокоскоростной закалки.

## **Глава 4**

### **ИМПЛАНТАЦИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ**

Все более широкое использование получает твердосплавный инструмент, производство которого в развитых странах за последнее время выросло в несколько раз при соответствующем сокращении обычного быстрорежущего инструмента. Использование твердосплавного инструмента позволяет значительно уменьшить трудоемкость изготовления деталей за счет его высокой стойкости и повышения режимов резания. Учитывая достаточно высокую стоимость твердых сплавов, увеличение стойкости инструмента имеет первостепенное значение.

#### **4.1. Имплантация при средних энергиях**

Первые попытки использовать ионные пучки для модификации твердых сплавов были предприняты в конце 1970 – начале 1980-х годов [217]. Было обнаружено, что имплантация азота существенно увеличивает сопротивление износу и разрушению. Более широкий спектр ионов использовался в работе [218]. Исследовалось изменение микротвердости сплава ВК6, имплантированного ионами бора, азота, углерода, фосфора и аргона с энергией 50 кэВ в интервале доз  $10^{17} \dots 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Наилучшие результаты ( $\Delta H/H_0 = 20 \%$ ) в результате имплантации при комнатной температуре были получены для ионов азота. Имплантация бора и углерода дает лишь небольшой прирост микротвердости. Отжиг в вакууме при температуре 500...600 °С приводит к примерно одинаковому увеличению микротвердости для ионов азота, бора и углерода.

Изменение микротвердости такого же сплава, имплантированного ионами углерода и некоторых металлов в импульсном (частота 10 Гц,

длительность импульса 250 мкс) режиме, изучалось в работе [219]. Установлено существование двух максимумов концентрации углерода на поверхности и на глубине 120 нм, а имплантированные ионы обнаруживаются до глубины 320 нм. Изменение микротвердости наблюдалось на глубинах до 9 мкм.

В работе [220] изучались изменения кристаллической структуры сплава ВК8, имплантированного ионами вольфрама. Рентгеноструктурные исследования зерен карбида вольфрама показали, что с ростом дозы имплантации возрастают микроискажения кристаллической решетки, а размеры областей когерентного рассеяния увеличиваются с 550 Å в исходном состоянии до 800 Å при дозе  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Анализ интегральных интенсивностей рефлексов показал, что образуется текстура. Увеличился и параметр кристаллической решетки связующей фазы – кобальта. Остаточные напряжения сжатия в поверхностных слоях зерен карбида вольфрама оказались равными 650 МПа. Изучение фрактограмм показало, что в результате имплантации в твердом сплаве образуется модифицированный поверхностный слой толщиной 20...30 мкм. Особенность излома заключается в том, что он из интеркристаллитного в исходном состоянии переходит в транскристаллитный, что свидетельствует об упрочнении кобальтовой связки и межфазной границы.

Увеличение износостойкости сплава ВК20 при имплантации ионами азота и ионно-плазменной обработке ионами азота и титана наблюдалось и в работе [221], однако обнаружено, что совместное облучение ионами азота и титана приводит к уменьшению размеров зерен в приповерхностном слое материала.

Влияние типа имплантированных в непрерывном режиме ( $E = 40 \text{ кэВ}$ ,  $D = 5 \cdot 10^{14} \dots 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) ионов и условий имплантации ( $T = 20 \dots 900 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $j = 0,05 \dots 4,2 \text{ мкА/см}^2$ ) на структуру и износостойкость твердого сплава НЗ (соответствует ВК15) исследовалось в работе [222]. Обнаружено, что при 450 °С объем элементарной ячейки карбида вольфрама увеличивается на 3,5 %. Результаты изучения износостойкости приведены на рис. 4.1. Авторы отмечают роль радиационных дефектов и обусловленных ими искажений кристаллической решетки в изменении износостойкости сплава.

В работе [223] изучалось влияние имплантации ионов углерода, меди, молибдена, хрома и свинца с энергией до 60 кэВ на физико-механические характеристики сплава ВК6. Исследования показали, что в результате обработки в приповерхностных слоях образца формируется модифицированный слой, толщина которого зависит от типа ионов, энергии, угла наклона поверхности мишени к пучку ионов и колеблется в диапазоне 4...35 мкм. Микротвердость поверхности увеличивается, причем

максимальный эффект (~ 50 %) наблюдался при имплантации ионов свинца; обнаружено уменьшение этого эффекта с уменьшением порядкового номера имплантируемого элемента.

В результате испытания режущих свойств обработанных пластин авторы делают вывод о том, что химическое взаимодействие имплантированных элементов с компонентами ВК6 не влияет на эксплуатационные характеристики твердого сплава.

Микроструктурные изменения в твердом сплаве 90 % WC + 10 % Co, имплантированном при комнатной температуре ионами тантала и тантала + углерода с энергией 140 кэВ, плотностью тока 50 мкА/см<sup>2</sup> и дозой  $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> изучались в работе [224]. Обнаружено, что как имплантация тантала, так и двойная имплантация тантал + углерод приводит к образованию соединения TaCo<sub>0,47</sub>, в то время как новые карбидные фазы TaC и Ta<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C появляются только при двойной имплантации. В кобальтовой связке имплантация вызывает переход из метастабильной кубической решетки в стабильную гексагональную плотноупакованную решетку. Предполагается, что одним из возможных механизмов такого превращения может быть миграция точечных дефектов к дефектам упаковки, ведущая к структурной перестройке растущей ГПУ-фазы.

Исследованию влияния условий имплантации ионов гелия и азота в непрерывном и импульсном режимах на физико-механические свойства сплавов групп ТК и ВК посвящена работа [225]. Энергия ионов находилась в интервале 4...30 кэВ, а интервал доз составлял  $2 \cdot 10^{16} \dots 10^{18}$  см<sup>-2</sup>. Плотность тока в непрерывном режиме не превышала 5 мкА/см<sup>2</sup>, а в импульсном – 40 мА/см<sup>2</sup>. Установлено, что имплантация при температурах, превышающих 150 °С, приводит к частичной релаксации исходных сжимающих напряжений в карбидных фазах с одновременным увеличением концентрации растворенных атомов вольфрама и углерода в кобальтовой связке. Фрактографические исследования режущих кромок пластин после стойкостных испытаний показали увеличение хрупкости и уменьшение примерно в 2 раза стойкости. Имплантация при температурах ниже 150 °С приводила к образованию на глубинах, превышающих проективный пробег, дислокационных петель внедрения при одновременном увеличении сжимающих напряжений в зернах карбида и релаксации растягивающих в кобальтовой связке, причем эти эффекты зависят от плот-

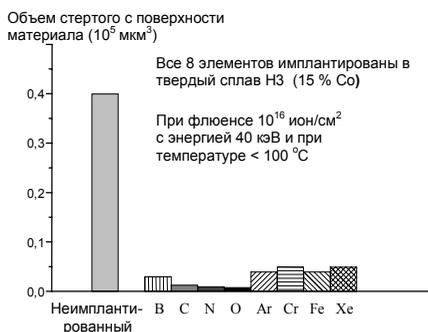


Рис. 4.1. Количество материала, удаленного с поверхности при испытаниях на истирание

ности ионного тока. Авторы предлагают модель повышения стойкости твердых сплавов, зависящую от дозы имплантации: при дозах, не превышающих  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , на глубинах порядка 1,5 мкм образуются дислокационные петли размерами до 25 нм, что приводит к «залечиванию» микротрещин, тем самым повышая вязкость мест стыка зерен.

При дозах имплантации  $7 \cdot 10^{17} \dots 10^{18} \text{ см}^{-2}$  уменьшение износа объясняется равномерным упрочнением фаз сплава за счет образования в модифицированном слое ячеистой дислокационной структуры.

Влияние имплантации широкого спектра ионов на технологические характеристики режущего, штампового инструмента и деталей различного назначения изучено в работе [226]. Имплантация проводилась в частотно-импульсном режиме с энергией однозарядных ионов в интервале 60...100 кэВ до доз  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Режимы обработки выбирались в зависимости от материала изделий, условий работы и материала обрабатываемых деталей. Результаты проведенных в заводских условиях испытаний имплантированных инструментов даны в табл. 4.1.

Таблица 4.1

**Результаты заводских испытаний имплантированных инструментов**

Изделие	Материал изделия	Обрабатываемый материал	Увеличение ресурса работы (раз)
Штамп высечной	X12M	Алюминиевая фольга	31
Штамп вырубной	X12M	Электротехническая сталь	2,9
Твердосплавные пластины	ТТ20К9	Сталь	3,2
Ножи обрезные	ШХ15	Резина	10
Бойки	У7А	Ст3	10
Метчик М5	Р6М5	12Х18Н10Т	3
Сверла	Р6М5	12Х18Н10Т	1,9...3,5
Иглы швейные	–	Ткань	2
Челноки, петлители, нитепротягиватели	–	Нити	4,4
Фрезы	Р6М5	Дерево	2

Как видно, наблюдается значительный разброс в повышении износостойкости обработанных ионным пучком изделий. Авторы связывают упрочнение при имплантации как с образованием упрочняющих фаз при легировании, так и с образованием на глубинах, превосходящих проективный пробег, большого количества дефектов, причем эффективность ионно-лучевой обработки возрастает при понижении эксплуатационных температур и напряжений.

Твердые сплавы марок ВК8, ВК6-ОМ, ВК10-ОМ, Т15К6 имплантировались ионами титана, бора и аргона до доз  $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  [227]. Испытания режущего инструмента, проведенные на титановом сплаве ВТ3-1, показали увеличение его стойкости. В результате исследований установлено, что имплантация приводит к изменению степени адгезионного взаимодействия между рабочей поверхностью инструмента и обрабатываемого материала, что существенно влияет на основные характеристики процесса резания. В частности, уменьшается зона вторичных деформаций и площадь контакта режущего инструмента с обрабатываемым материалом. Кроме того, уменьшение толщины приконтактного слоя стружки приводит к неустойчивости процесса стружкообразования.

Производственные испытания токарных резцов с твердосплавными пластинами ВК8, имплантированными ионами бора с энергией 100 кэВ и дозой  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ , были проведены на Минском мотовелозаводе. Обрабатывались детали из ковanej стали Ст45 со скоростями резания от 85 до 370 м/мин. Обнаружено, что продолжительность работы имплантированных пластин до определенного равного износа по задней поверхности, в 3...3,5 раза выше, чем неимплантированных (рис. 4.2).

Представляют интерес и данные по упрочнению твердых сплавов ионами низких энергий [228]. Токарные резцы, оснащенные неперетачиваемыми пластинами из сплавов ВК8, Т15К10 и Т15К6, имплантировались ионами гелия и аргона с энергиями 400 эВ до доз  $10^{21} \text{ см}^{-2}$ . Результаты стойкостных испытаний приведены на рис. 4.3.

Как видно из рис. 4.3 стойкость имплантированных пластин возрастает в 2,5...5 раз.

Обработка ионным пучком улучшает эксплуатационные характеристики и пластин из минералокерамики ВОК-60 (60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40 %  $\text{TiC}$ ); имплантация ионов азота с энергией 18 кэВ увеличивает износостойкость

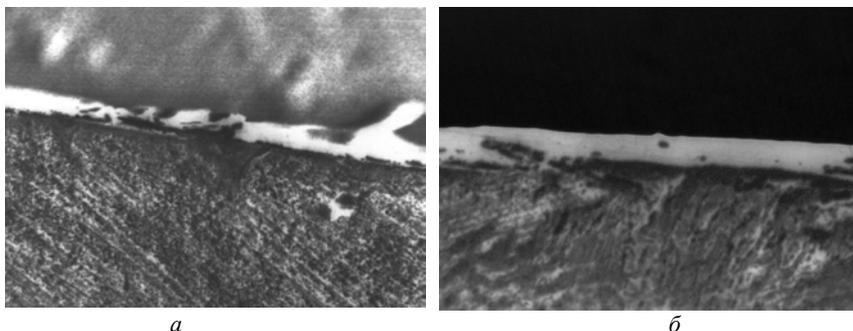


Рис. 4.2. Растровые фотографии режущей кромки исходной (а) и имплантированной (б) пластин после испытаний

приблизительно в 3 раза за счет образования в поверхностном слое мелкодисперсных выделений нитридов и карбидов [229].

## 4.2. Мощные ионные пучки

Кроме непрерывных и слаботочных пучков, для улучшения эксплуатационных характеристик твердых сплавов, все чаще используются мощные ионные пучки (МИП) в импульсном режиме. Твердые сплавы ВК8 и ТН20 имплантировались ионным пучком, содержащим 70 % ионов углерода и 30 % ионов водорода, с длительностью импульса 60...80 нс, энергией 0,2...0,5 МэВ и плотностью ионного тока 120 А/см<sup>2</sup> [230]. Рентгеноструктурные исследования показали, что ширина рефлексов карбидных фаз увеличивается, что может быть связано с ростом микронапряжений и уменьшением размеров областей когерентного рассеяния. Увеличиваются и параметры кристаллических решеток карбидных фаз. В сплаве ВК8 наблюдается образование кубического карбида вольфрама, стабильного при высоких температурах. Ширина дифракционных

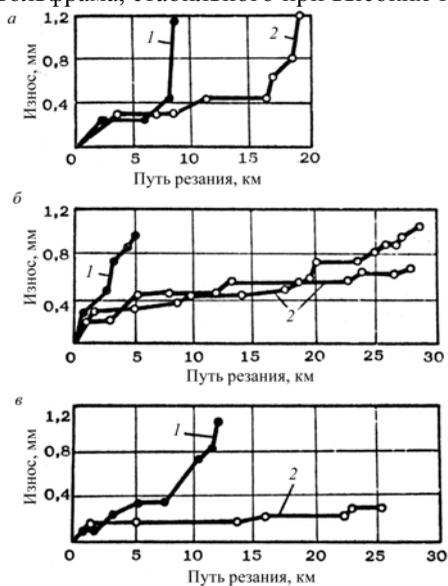


Рис. 4.3. Стойкость контрольных (1) и имплантированных гелием (2) пластин из твердых сплавов ВК8 (а), Т5К10 (б) и Т15К6 (в).

Режим резания:  $t = 1$  мм;  $S = 0,12$  мм/об;  $V = 120$  м/мин

линий Результаты стойкостных испытаний показали, что имплантация пластин Т15К10 существенно увеличивает их износостойкость при резании на скорости 300 м/мин, а ТТ7К9 – на скорости 200 м/мин. На скорости 130 м/мин износостойкость всех сплавов примерно одинаковая. Увеличение стойкости объясняется снижением уровня микронапряжений в зернах карбидов при обработке ионным пучком, что обусловлено ударным (развиваются давления до десятков гигапаскалей) и термомеханическим действием мощных ионных пучков.

Твердосплавные пластины ВК6 и ВК8 обрабатывались импульсным пучком (70 % ионов углерода и 30 % ионов водорода) с плотностью энергии 1,6 Дж·см<sup>-2</sup>·имп<sup>-1</sup> [69]. Наилучшие результаты были получены

при следующем режиме обработки: а) одиночный импульс ( $\sim 0,4 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{имп}^{-1}$ ) для очистки поверхности; б) несколько импульсов ( $\sim 0,9 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{имп}^{-1}$ ) для уменьшения кристаллизации; в) несколько заключительных импульсов ( $\sim 0,4 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{имп}^{-1}$ ) для полировки поверхности. По мнению авторов, повышение износостойкости было вызвано увеличением содержания твердого раствора вольфрама в кобальте. В сплаве Т14К8 стойкость увеличивалась за счет образования областей, содержащих наноразмерные частицы  $\text{Co}_3\text{Ti}$  с размерами зерен 20...30 нм. В среднем износостойкость возрастала в 2,8 раза.

Исследование влияния облучения поверхности твердых сплавов Т5К10 и Т14К8 мощным ионным пучком (углерод + протоны) с энергией 300 кэВ, плотностью тока 100...300 А/см<sup>2</sup>, длительностью импульса 50 нс и последующего нанесения износостойкого покрытия приведено в работе [232]. Авторы отмечают, что примеси на поверхности и в объеме значительным образом влияют на свойства твердых сплавов. Большое влияние примесные атомы могут оказывать на кинетику окисления основных компонентов твердого сплава непосредственно в процессе резания, играя роль катализаторов или ингибиторов высокотемпературных химических реакций. Включения примесей могут также являться концентраторами напряжений, инициируя зарождение и распространение трещин.

После обработки импульсным ионным пучком наблюдается заметное изменение химического состава поверхности. Установлено, что с увеличением числа импульсов до определенного предела и особенно плотности тока, количество удаляемой с поверхности пластины серы, магния, алюминия, кремния, фосфора, кальция, мышьяка и сурьмы возрастает. С увеличением плотности ионного тока до 150 А/см<sup>2</sup> происходит удаление включений и соединений неметаллических примесей, при этом становятся возможными твердофазные реакции дополнительной карбидизации зерен вольфрама и титана.

Эффективное термомеханическое воздействие мощного ионного пучка на пластину приводит к тому, что атомы вольфрама, титана, кобальта и углерода после удаления примесей занимают новые положения или замещают другие атомы, образуя систему связей, обладающую минимальной возможной энергией. Установлено также, что покрытия, нанесенные после ионной обработки на твердосплавные пластины, имеют повышенную адгезию с подложкой. Испытания пластин в процессе резания показали, что максимальной износостойкостью обладают образцы, обработанные перед нанесением покрытия мощным ионным пучком с плотностью ионного тока порядка 200 А/см<sup>2</sup>.

Зависимость износостойкости твердых сплавов Т14К8 и ВК8 от степени окисления их поверхности при обработке импульсным ионным

пучком исследовалась в работе [233]. Пластины обрабатывались мощным ионным пучком (углерод + протоны) с энергией 300 кэВ, плотностью тока  $250 \text{ А/см}^2$  и длительностью импульса 50 нс. Определялась ширина запрещенной зоны полиоксидных полупроводниковых пленок, образующихся на поверхности пластин. Обнаружено, что при испытаниях пластин, обработанных ионным пучком, с увеличением ширины запрещенной зоны происходит заметное возрастание износостойкости и степень корреляционной связи между этими параметрами повышается до 0,66. Авторы делают вывод, что свойства образовавшихся полиоксидных пленок и интенсивность процессов окисления поверхности пластин оказывают влияние на износостойкость последних.

Пластины из твердых сплавов Т15К6 и ВК8 обрабатывались сильноточными электронными (плотность энергии  $1,2 \dots 7,0 \text{ Дж/см}^2$ , длительность импульса 2,5 мкс) и ионным (70 % ионов углерода и 30 % ионов водорода, энергия 300 кэВ, плотность тока –  $50 \dots 150 \text{ А/см}^2$ , длительность импульса 50 нс) пучками [234]. Изучались структурные изменения и износостойкость при резании титановых, никелевых сплавов и сталей. Анализ кинетики изнашивания показал, что конечная величина износа в значительной мере определяется интенсивностью изнашивания на участке приработки; в течение первых 10 с проявляются различия в формировании дислокационной субструктуры. В приповерхностных слоях модифицированного материала толщиной до 100 мкм по межфазным границам зерно карбида вольфрама – кобальтовая связка наблюдалось образование выделений вторичных фаз  $\text{Co}_2\text{W}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$  и  $\text{Co}_3\text{W}$ . Увеличение длительности трибомеханического контакта до 20 с инициировало существенные структурно-фазовые изменения в модифицированном слое: в связующей фазе приконтактной зоны формируются мелкие разориентированные блоки размерами  $70 \dots 90 \text{ нм}$ , внутри которых наблюдается сетчатая дислокационная субструктура с плотностью  $1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , а в зернах карбида вольфрама –  $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Трибомеханическое нагружение пластин в течение последующих 120 с приводит к релаксации дефектной субструктуры в области, прилегающей к режущей кромке, за счет формирования микрообластей с дискретной разориентацией (в модифицированном слое) и образованием микропор и трещин (в исходном). Авторы делают вывод о том, что роль поверхностной модификации заключается в усилении прочности межфазных связей и диссипирующей способности материала за счет накопления дислокационной субструктуры. В то же время релаксация напряженно-деформированного состояния поверхностных слоев исходного твердого сплава сопровождается образованием микротрещин и микропор в карбидных зернах, чему предшествует образование разори-

ентированных областей в субструктуре карбидной фазы, границы которых и являются очагами разрушения.

Влияние миграции имплантированной примеси на износостойкость пластин твердых сплавов системы ВК изучалось в работе [235]. Обнаружено, что повышение износостойкости достигается за счет меньшей интенсивности изнашивания имплантированных пластин на участке начального износа. Исследование элементного состава изношенных пластин показало, что профиль внедренной примеси по мере износа пластины смещается в глубь образца, составляя 20...40 % от имплантированного, хотя толщина изношенного слоя во много раз превышает средний проективный пробег ионов. Предложено кинетическое уравнение массопереноса, в котором учитывается градиент давления и износ поверхности:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_1 \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial P}{\partial x} C \right) + v \frac{\partial C}{\partial x}, \quad D_1 = DV_0/kT, \quad (4.1)$$

с граничными и начальными условиями

$$\frac{\partial C(0,t)}{\partial x} = 0, \quad C(b,t) = C_0, \quad C(x,0) = \varphi(x), \quad (4.2)$$

где  $D$  – коэффициент термодиффузии;  $T$  – температура при обработке;  $P$  – давление в зоне контакта;  $k$  – постоянная Больцмана;  $b$  – координата задней поверхности образца;  $C_0$  – константа;  $V_0$  – объем, приходящийся на один атом;  $v$  – скорость износа поверхности пластины;  $\varphi(x)$  – начальное распределение имплантированной примеси.

Данная задача решалась численным методом. В качестве начальных функций выбирались экспериментально измеренные профили имплантированных ионов. Изменение концентрационных профилей по глубине для разных значений времени при фиксированных  $D$  и  $v$  приведено на рис. 4.4. Вертикальные линии соответствуют глубине износа поверхности. Перемещение имплантированной примеси в глубь образца, по мнению авторов, обусловлено высоким градиентом температуры, возникающим в процессе резания, что

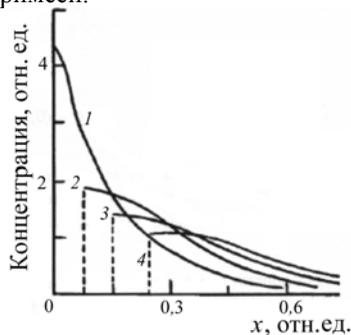


Рис. 4.4. Концентрационные профили в зависимости от времени резания:

1 – исходный; 2 – 15 с; 3 – 30 с; 4 – 45 с. Скорость износа  $V = 5$  нм/с; коэффициент диффузии  $D = 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с

стимулирует увеличение концентрации точечных дефектов и образование сложной дислокационной структуры.

Влияние постимплантационной термической обработки на структурно-фазовые изменения и износостойкость пластин ВК8 исследовалось в работе [236]. Образцы имплантировались пучком, содержащим 70 % ионов углерода и 30 % ионов водорода с энергией 300 кэВ при плотности тока 50...150 А/см<sup>2</sup> и длительностью импульса 50 нс.

Послерadiационный отжиг проводился при температуре 900 °С в течение 2 ч. Износостойкость определялась при обработке титанового сплава ОТ-4 при скоростях резания 50...120 м/мин.

Рентгеноструктурный анализ показал, что после имплантации появились новые фазы, которые были идентифицированы как  $W_xC_y$ ,  $Co_xC_y$  и  $Co_xW_yC_z$ . Кроме того, воздействие МИП привело к изменению тонкой структуры фазовых составляющих твердого сплава: в карбиде вольфрама наблюдалось измельчение областей когерентного рассеяния (в 2,2 раза), возрастание микронапряжений (в 3,4 раза) и увеличение концентрации деформационных дефектов упаковки (в 3,4 раза). Заметим, что при имплантации вольфрама в ВК8 размеры областей когерентного рассеяния увеличиваются в 1,45 раза [220]. Для кобальтовой связи сплава определенной закономерности изменения величины областей когерентного рассеяния от количества импульсов не наблюдалось. Постимплантационный отжиг приводит к изменению дефектной структуры WC, что проявляется в увеличении размеров областей когерентного рассеяния и уменьшении микронапряжений. Кроме того, на рентгенограммах сохраняются рефлексы от сформированных под действием МИП тройных соединений  $Co_xW_yC_z$ . Стойкость модифицированных таким образом пластин при обработке титановых сплавов возрастает в 2...3 раза.

Представляет интерес сравнение интенсивности воздействия ионного пучка (определяемой плотностью ионного тока) на изменение поверхностных свойств твердых сплавов. Пластины твердых сплавов ВК8 и ВК10-ХОМ имплантировались непрерывным пучком ионов, импульсно-периодическим пучком и мощным ионным пучком [237]. Наибольшее увеличение микротвердости наблюдалось при имплантации непрерывным пучком ионов. В случае импульсно-периодического пучка заметное увеличение микротвердости обнаруживалось лишь при возрастании нагрузки на индентор. Различия в характере изменения микротвердости при этих режимах имплантации связываются с осо-

бенностями формирования дефектной структуры по глубине образца вследствие прерывистого процесса облучения, существенно большей интенсивности воздействия и большей энергетической неоднородности.

В случае мощного ионного пучка зависимость микротвердости от нагрузки на индентор носит немонотонный характер, что объясняется авторами некоторым охрупчиванием поверхности пластин, а также неоднородным изменением структуры по глубине вследствие образования интенсивных акустических волн.

Сопротивление абразивному износу при обработке как слаботочными, так и сильноточными ионными пучками возрастает.

## **Глава 5**

### **ЭФФЕКТЫ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ**

Поскольку ионная имплантация с точки зрения классической термодинамики является сильно неравновесным процессом, можно ожидать самых неожиданных изменений в поверхностных слоях обрабатываемого материала. Обнаружено образование сплавов, которые невозможно (или очень трудно) получить в обычных условиях, существенное увеличение механической и коррозионной стойкости, электрических и оптических свойств материалов. Имеют место и другие эффекты, обусловленные взаимодействием пучков заряженных частиц с поверхностью мишени.

#### **5.1. Эффект дальнего действия**

При исследовании кристаллических материалов, подвергнутых ионной имплантации, оказалось, что область влияния ионной имплантации не ограничивается тонким легированным поверхностным слоем. Обнаружено, что область с измененными структурой или свойствами простирается на глубины в десятки и более микрон. Таким образом, толщина модифицированного слоя на несколько порядков превышает проективный пробег ионов. В большинстве случаев отмечалась корреляция между экспериментальными результатами по структурно-фазовому состоянию имплантированных образцов и данными по изменению физико-механических характеристик по глубине. Данное явление получило название «эффект дальнего действия» («long-range effect») [238]. Детальное электронномикроскопическое изучение этого явления проведено в работах [179–181, 239]. Исследования выполнены как на чистых поликристаллических металлах с низкой плотностью дислокаций (железо, медь,

молибден), так и на объектах с более сложным химическим и фазовым составом.

На рис. 5.1 приведена схема модифицированных при ионной имплантации областей мишени [240]. Первая область, в которой происходит изменение химического состава и микроструктуры, локализована около облученной поверхности. Она носит название «поверхностный легированный слой» («имплантационная зона»). Вторая область – приповерхностный слой (подслой), расположенный непосредственно за поверхностным слоем. В нем обнаружено большое количество дефектов, образовавшихся в ходе ионной имплантации (точечные дефекты, дислокационные петли и т. д.), изменение структурно-фазового состояния и образование дислокационной структуры высокой плотности. Образование высокой плотности дислокаций в приповерхностном слое имплантированных образцов происходит вследствие пластической деформации подслоя, обусловленной изгибом мишени и миграции дислокаций, дислокационных петель и точечных дефектов под действием напряжений, генерируемых в поверхностном имплантированном слое. Следует подчеркнуть, что эффект дальнего действия зависит от ряда факторов: исходного состояния мишени (фазовый состав, микроструктура + дефекты); режима ионной имплантации (интенсивность ионного потока, доза имплантации, размер и масса внедряемых ионов) и структурно-фазового состояния поверхностного слоя мишени, обусловленного имплантацией. Так, для отожженных металлов с низкой исходной плотностью дислокаций эффект дальнего действия проявляется в увеличении плотности дислокаций на один-полтора порядка и формировании нескольких типов дислокационных субструктур. К ним относятся ячеистая дислокационная и ячеисто-сетчатая дислокационная субструктуры, дислокационные клубки и переплетения, сетчатая дислокационная субструктура, дислокационные скопления и хаотическое распределение дислокаций. Установлено [179–181, 239, 240], что скалярная плотность дислокаций в приповерхностном (второй области) слое мишени с удалением от имплантируемой поверхности меняется немонотонным образом (рис. 5.2). При этом плотность дислокаций зависит от массы и радиуса внедряемых атомов (рис. 5.3). Толщина приповерхностного слоя (один

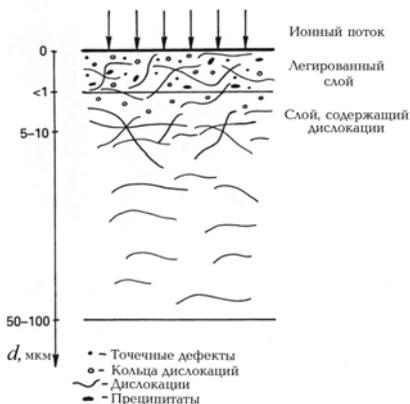


Рис. 5.1. Схематическая диаграмма, поясняющая эффект дальнего действия при ионной имплантации

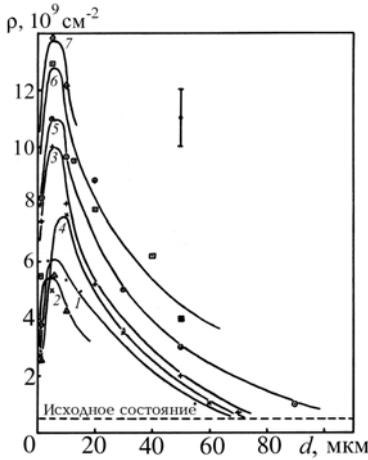


Рис. 5.2. Зависимости скалярной плотности дислокаций в имплантированном ионами гафния с энергией 100 кэВ  $\alpha$ -железе от расстояния до поверхности и дозы имплантации: 1 –  $0,22 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ; 2 –  $0,35 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ; 3 –  $0,88 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ; 4 –  $1,18 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ; 5 –  $2,62 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ; 6 –  $6,55 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ; 7 –  $9,25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

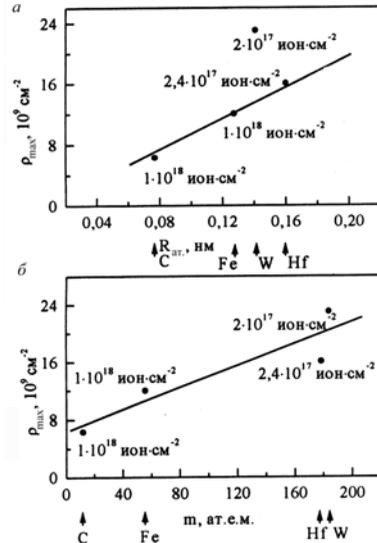


Рис. 5.3. Корреляционные зависимости между максимальной плотностью дислокаций в подслое имплантированного  $\alpha$ -железа и атомным радиусом (а), атомной массой (б)

из основных параметров эффекта дальнего действия) и максимальная плотность дислокаций в подслое увеличиваются с дозой внедряемых ионов. В общем по структурным изменениям эффект дальнего действия в инструментальных сталях наблюдался в работах [148–152, 157], по фазовым изменениям – в [148, 149, 154], по изменению микротвердости – в [150, 157, 158].

Следует заметить, что при рассмотрении эффекта дальнего действия применительно к инструментальным (и не только инструментальным) сталям необходимо учитывать влияние исходного структурно-фазового состояния мишени. Ранее отмечалось, что одним из важнейших условий проявления эффекта дальнего действия является невысокая плотность дислокаций в исходном состоянии. Наличие в инструментальных сталях различного типа барьеров для движущихся дислокаций (повышенная плотность дислокаций, когерентные и некогерентные выделения, вторые фазы, границы зерен и т. п.) снижает эффект дальнего действия. Как уже упоминалось [158], предварительная закалка мишени примерно в 3 раза уменьшает толщину модифицированного слоя (по микротвердости) при имплантации ионов бора. Установлено

[179], что эффект дальнего действия практически не наблюдается для сильнодеформированных материалов с высокой плотностью дислокаций. При этом существенна и роль структурно-фазового состояния поверхностного имплантируемого слоя.

Так, формирование аморфного слоя на имплантированной поверхности в большей степени уменьшает эффект дальнего действия, чем образование мелкодисперсных выделений [239]. Это объясняется релаксацией в таком слое генерируемых имплантацией напряжений.

## **5.2. Механические напряжения в имплантированных слоях**

В процессе ионной имплантации в мишени происходит образование и взаимодействие различных дефектов кристаллической решетки, накопление имплантируемых атомов, образование новых фаз и распыление. Совокупность этих эффектов приводит к возникновению в мишени внутренних напряжений. Поскольку в имплантированном слое имеют место как стационарные явления (дефекты, примеси, фазы), так и динамические, которые релаксируют после прекращения имплантации (релаксация и отжиг радиационных дефектов, образование и диссоциация новых фаз, распыление мишени), то внутренние напряжения также можно условно разделить на динамические, или пространственно-временные (существующие в процессе имплантации), и статические, или остаточные (сохраняющиеся после имплантации).

Атомы, получив дополнительную энергию при имплантации, смещаются и вследствие их высокой подвижности образуют область, обогащенную вакансиями. Наличие таких разупорядоченных областей приводит к возникновению механических напряжений как внутри каждой области, так и между ними. В случае аморфизации разупорядоченные области перекрываются, в результате чего механические напряжения между ними релаксируют.

Перемещение дефектов (как баллистическое, так и диффузионное) вызывает перемещение атомов мишени. В сплаве атомные потоки, связанные с потоком междоузельных атомов, будут избирательно переносить определенные элементы сплава, если только междоузельный поток не вовлечет в процесс переноса атомы всех элементов в соотношении, отвечающем их атомной концентрации. Следует заметить, что даже незначительное преимущественное участие одного или более элементов сплава в междоузельном потоке может привести к появлению несоразмерных результирующих потоков атомов этих элементов. Подобные рассуждения применимы к переносу атомов и вакансионными потоками, но с существенным отличием: в этом случае поток атомов распространяется в сторону, противоположную вакансионному потоку. Кроме того,

преимущественное участие какого-либо элемента сплава в миграции вакансий приводит к непропорциональному переносу этого элемента сплава вакансионным потоком.

Как имплантация, так и вышеупомянутые процессы приводят к образованию в мишени областей, обогащенных атомами примесей, что ведет к возникновению градиентов концентраций и, как следствие, к изменению поля механических напряжений. Кроме того, возможно образование новых фаз (химических соединений), сопровождающееся изменением удельного объема, что также приводит к возникновению напряжений.

Поскольку элементный и фазовый состав таких областей различается, то они могут иметь разные коэффициенты теплового расширения и при нагреве мишени во время имплантации в ней возможно появление термических напряжений, знак и величина которых будут определяться соотношением между коэффициентами теплового расширения. Такие термоупругие напряжения следует отнести к динамическим напряжениям.

Упругонапряженное состояние мишени в процессе имплантации может изменяться и за счет распыления, причем особенно заметен этот эффект при имплантации тяжелых ионов.

Таким образом, можно полагать, что в образование напряженного слоя (области) при имплантации вносят вклад следующие процессы: дефектообразование, релаксация и отжиг дефектов, накопление и сегрегация примесей, диффузия (термическая и радиационно-стимулированная), порообразование (при имплантации ионов газов) и распыление.

Влияние механических напряжений, возникающих в процессе имплантации, на профиль имплантированной примеси рассматривалось в работе [241]. Распределение напряжений по глубине образца таково, что легированный слой сильно сжат вдоль поверхности, а под ним все компоненты тензора напряжений (и деформации) меняют знак и уменьшаются по абсолютной величине.

В монографии [242] подробно изложена методика и экспериментальные результаты диагностики имплантированных слоев в ходе имплантации с помощью метода поверхностных акустических волн. Для расчета напряжений и деформаций, наведенных в кристалле ионной имплантацией, авторы применили температурный метод, заменив в соответствующих уравнениях термоупругости температурный член  $\alpha T$  на  $\beta C$ , где  $\beta$  – коэффициент объемного расширения решетки на один внедренный ион. Обоснованием такой замены служит тот экспериментальный факт, что в области небольших доз имплантации объемное расширение решетки прямо пропорционально концентрации внедренных ионов.

В работе [48] в рамках континуальной теории упругости проведена оценка остаточных напряжений в быстрорежущей стали после высокоинтенсивной ионной имплантации азота.

Ввиду низкой (1 кэВ) энергии ионов глубина их проникновения не превышает нескольких межатомных расстояний (рассмотрен случай «баллистического профиля»). Зависимости, приведенные на рис. 5.4, показывают, что на поверхности уровень напряжений достигает предела текучести обрабатываемого материала.

Остаточные напряжения, возникающие по структурному механизму, могут быть как растягивающими, так и сжимающими. Считается, что в большинстве случаев имплантационное воздействие приводит к напряжениям сжатия [48, 241]. Эпюра напряжений при небольших дозах легирования практически повторяет распределение имплантируемой примеси, однако рост напряжений ограничивается пределом прочности материала. Дальнейшее увеличение дозы выше некоторого порогового значения (критической дозы) должно приводить к релаксации напряжений за счет либо пластического течения материала, либо хрупкого разрушения поверхностного слоя. Считается, что пространственное распределение напряжений имеет платообразный вид с постепенным выходом максимума на поверхность [48].

Как уже упоминалось, при выделении новых фаз, сопровождающихся изменением удельного объема, знак напряжений будет зависеть от отношения удельного объема образовавшихся фаз к удельному объему матрицы. Поэтому такие напряжения могут быть как растягивающими, так и сжимающими. В работе [48] проведена оценка величин этих напряжений для быстрорежущей стали после высокоинтенсивной ионной имплантации азота (рис. 5.5). Оценка выполнена исходя из соотношения

$$\sigma_x = \sigma_y = \frac{\beta E}{3(1-\nu)} C, \quad (5.1)$$

где  $\beta$  - изменение объема;  
 $\hat{a} = \frac{V_{\text{выд}} - V_{\text{матр}}}{V_{\text{матр}}}$ ;  $V_{\text{матр}}$  и  $V_{\text{выд}}$  -

объемы, приходящиеся на один атом металла соответственно в исходном материале и в образующихся фазовых выделениях;  $C$  - концентрация имплантированной примеси.

Расчеты показывают, что в дан-

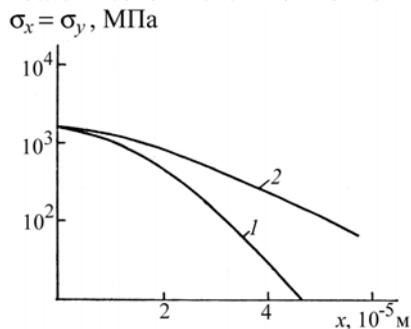


Рис. 5.4. Распределение остаточных напряжений  $\sigma_x, \sigma_y$  по глубине поверхностного слоя стали Р6М5, имплантированной при 620 К:

1 -  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ; 2 -  $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ .

Значение  $\sigma_T$  для  $\alpha$ -Fe

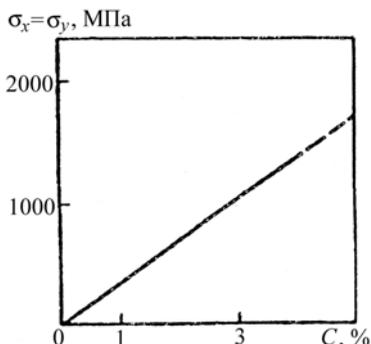


Рис. 5.5. Зависимость величины остаточных напряжений  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  в поверхностном слое стали Р6М5, имплантированной при 770 К от концентрации фазовых выделений

тов (МКЭ), позволяющий учесть особенности упруго-пластического поведения материала (идеально-жесткий, жестко-пластический).

Приведенный расчет для стали Р6М5, имплантированной азотом, показал, что в поверхностном слое материала толщиной от 90 до 250 мкм возникают сжимающие остаточные напряжения. Величина этих напряжений в центре имплантируемой пластины больше, чем на краю. Показано, что эта разница возрастает с увеличением концентрации имплантированных атомов и дозы облучения и что глубина залегания остаточных напряжений в центре пластины равна глубине имплантированного слоя, а на краю уменьшается. Отмечается, что учет пластического формоизменения приводит к уменьшению величины напряжений в поверхностных слоях по сравнению с решением для чисто упругого материала.

В работе [120] были выполнены рентгенодифрактометрические исследования относительного изменения периода решетки мартенсита в зависимости от угла скольжения рентгеновского пучка, задающего глубину зондирования (см. рис. 3.22). Обнаружено, что на глубине  $\sim 0,3$  мкм относительное изменение периода решетки меняет знак. Это может быть обусловлено тем, что на границе легированного слоя и азотсодержащего, расположенного более глубоко подслоя мишени напряжения меняют знак: сжимающие напряжения, присущие поверхностному слою, становятся растягивающими в подслое.

В работе [243] была предпринята попытка определить динамические напряжения в образцах стали Х5CrNi18.10 в процессе высокоинтенсивной ионной имплантации азота. Деформация образца измерялась емкостным методом. На рис. 5.6 приведены значения напряжений, параллельных подложке, в зависимости от времени. Обнаружен быстрый рост

ном случае предел упругости (текучести) обрабатываемого материала достигается уже при  $\sim 5$  % содержании новых фаз. Дальнейшее увеличение их концентрации вызывает сброс напряжений.

В работе [48] отмечено, что расчеты напряженно-деформированного состояния ионно-легированных слоев с использованием представлений континуальной теории упругости аналитическими методами не совсем корректны для оценки напряжений в пластической области. В таких случаях приемлем метод конечных элементов

напряжений в начальный период имплантации. По истечении первых 100 с имплантации сжимающие напряжения достигают 1,5 ГПа. За это время в мишени набирается незначительная ( $4,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) доза ионов азота. В последующий период облучения (30 мин) они незначительно увеличиваются. Отмечается, что основная причина такого поведения напряжений – это увеличение деформации решетки, обусловленное высоким уровнем генерируемых дефектов (в основном дефектов упаковки). При достижении уровня напряжений 1,8 ГПа начинается пластическое течение материала.

Для объяснения абсолютных значений напряжений предлагается два механизма. Первый основывается на медленно протекающей диффузии, не соответствующей закону Фика. Второй (по мнению авторов, более вероятный) связан с одновременным вкладом распыления и независимых от времени диффузионных констант.

Однако наиболее интересный результат был получен после прекращения обработки. При выключении пучка (63 мин процесса) обнаружен мгновенный скачок напряжений. Впоследствии (в течение 15...30 мин) эти напряжения релаксируют примерно на 50 % по экспоненциальному закону. Отмечается, что такой характер поведения напряжений не может быть объяснен диффузионными процессами. По-видимому, уменьшения значений напряжений ниже предела пластичности достаточно для поддержания материала в напряженно-деформированном состоянии. Это состояние поверхностных слоев, аккумулирующее в себе примесно-дефектную и структурно-фазовую составляющие процесса высокоинтенсивной ионной имплантации, во многом определяет физико-механические и, в конечном счете, функциональные (эксплуатационные) свойства инструментальных сталей.

### 5.3. Динамические эффекты массопереноса при плазменно-иммерсионной ионной имплантации

В основе теории диффузии лежит представление о случайных блужданиях. Это представление феноменологически выражается в том, что потоки мигрирующих атомов пропорциональны градиенту соответствующих концентраций или химических потенциалов.

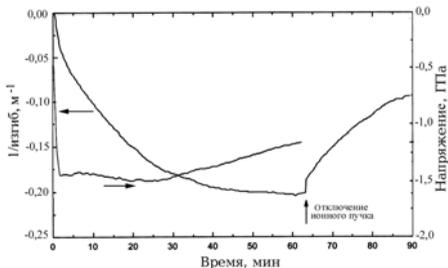


Рис. 5.6. Изменение напряжения и изгиба при высокоинтенсивном ионном азотировании стали X5CrNi18.10

В реальном материале всегда существуют дефекты кристаллической решетки и соответственно поля упругих напряжений вокруг них. Это означает, что на потоки, вызываемые градиентом химического потенциала, налагаются потоки, вызываемые наличием градиента внутренних напряжений.

Установлено, что если в поверхностных слоях миграция имплантируемых атомов определяется в основном термо- и бародиффузионными процессами, то на больших глубинах основной вклад вносит ударная волна [244].

Анализ литературных данных по массопереносу в инструментальных сталях при плазменно-иммерсионной ионной имплантации показывает, что термический диффузионный механизм миграции атомов либо выполняется в определенном интервале доз [190], либо явно недостаточен для интерпретации полученных профилей распределения примеси [55, 187–195, 245], и в связи с этим целесообразно рассмотреть другие факторы, способствующие массопереносу в глубь образца. Одним из основных факторов, способствующих массопереносу, в данном случае является импульсный характер воздействия ионов на образец.

В основу модели динамических эффектов [246–248], сопровождающих внедрение ионов в мишень, положены микроскопические механизмы реакции решетки в области перераспределения энергии имплантируемого иона. В данной ситуации нет необходимости привлекать понятие тепловых пиков, так как специфика переноса энергии ударной волной подавляет температурный канал ее передачи кристаллу.

Взаимодействие упругого возмущения решетки с атомом примеси, находящимся, например, в междоузельном состоянии, в некоторых случаях может привести к его надбарьерному перемещению, причем динамика этого процесса может быть описана следующим уравнением:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + 2\xi r_d \frac{dx}{dt} = \frac{P_0 \delta_S}{\sqrt{2\pi}\zeta} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \exp\left[-\frac{(\xi-t)^2}{2\zeta^2}\right] \delta(\xi-t) d\xi, \quad (5.2)$$

$$\delta_S = \sum_m V_m^4 \left[ \frac{8(1+\nu)v_0 \cdot G_0}{3(1-\nu)B_0 \hbar^2 u_m^2} \ln \frac{R_d}{r_d} \right]^2, \quad (5.3)$$

где  $x$  – перемещение дефекта;  $V_m = \hbar \Omega_m$ ,  $\hbar = h/2\pi$ ;  $h$  – постоянная Планка;  $\Omega_m$  – частота спектральной составляющей в разложении упругого возмущения;  $\nu$  – соотношение Пуассона;  $\delta(\xi-t)$  – дельта-функция Дирака;  $v_0$  – объем дилатации примеси;  $G_0$  – модуль сдвига;  $B_0$  – объ-

емный модуль сжатия;  $u_m$  – скорость распространения  $m$ -й спектральной составляющей;  $R_d$  – радиус деформированной примесью области;  $r_d$  – ковалентный радиус атома примеси;  $\tau_2 - \tau_1$  – интервал времени на импульсе, где  $P\delta_S > 2U/a$ ,  $P_0 = \frac{\gamma r_0 \bar{\xi} \bar{v} W}{\pi r_m R_0 E_d}$ .

Учитывая, что взаимодействие упругого возмущения с атомом примеси имеет характер атом-атомных столкновений [203], решение уравнения (5.2) существенно упростится и выражение для перемещения  $x(t)$  будет иметь следующий вид:

$$x(t) = l_S [1 - \exp(-2\alpha t)], \quad (5.4)$$

$$l_S = \frac{\bar{v} \delta_S (\tau_2 - \tau_1) W}{2\pi \tau_m R_0 E_d}, \quad x(t_S) \approx l_S. \quad (5.5)$$

В уравнении (5.4) величина  $l_S$  определяет длину перемещения примеси за время действия упругого возмущения, обусловленного внедрением одного иона. Для значений параметров при данных условиях  $\delta_S = 1,25 \cdot 10^{-21} \text{ м}^{-2}$ ;  $\bar{v} = 3 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ ;  $\tau_2 - \tau_1 = 10^{-12} \text{ с}$ ;  $E_d = 15 \text{ эВ}$ ;  $r_m = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ;  $R_0 = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ; величина  $l_S$  составляет порядка  $1,76 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ , а время  $t_S$ , за которое перемещение примеси достигнет значения  $l_S - 3 \cdot 10^{-12} \text{ с}$  (рис. 5.7).

При анализе не учитывалось сложение упругих возмущений от различных областей релаксации, что на самом деле имеет место.

Как уже отмечалось, плазменно-иммерсионная ионная имплантация происходит за счет подачи на образец, находящийся в плазме, импульсов высокого отрицательного напряжения с частотой  $f$  и длительностью  $\tau$ . При этом из плазмы на поверхность образца формируются импульсы тока ионов длительностью  $\tau$  с периодом следования  $T = 1/f$ . Общее время такой обработки  $T_{tr}$  составляет десятки минут. Внедрение ионов в решетку сопровождается резким разогревом приповерхностной области, в результате чего система

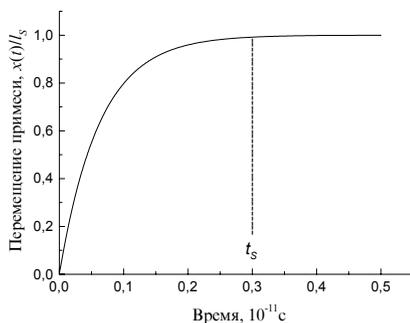


Рис. 5.7. Перемещение примеси за время действия упругого возмущения  $P(t)$  от одиночного иона

атомов образца переходит в неравновесное Термодинамическое состояние. Реакция решетки на внешнее воздействие в этом случае может привести к генерации ударных волн или формированию термоупругого состояния с последующим возникновением и перемещением дислокаций. Критерий генерации ударных волн для данного случая может быть записан следующим образом [244]:

$$(\omega S / \tau) > C^4 \rho R_p, \quad (5.6)$$

где  $\omega = (jW/e)$  – плотность потока энергии, поглощенной решеткой;  $S$  – площадь образца;  $C$  – скорость звука в образце;  $\rho$  – плотность материала;  $R_p$  – средний проективный пробег ионов в образце;  $j$  – плотность тока ионов;  $e$  – заряд электрона.

При  $j = 10 \text{ A/m}^2$ ,  $W = 20 \text{ кэВ}$ ;  $\tau = 5 \text{ мкс}$ ;  $C = 5,8 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ ;  $\rho = 7,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ;  $R_p = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ;  $\omega S / \tau = 2 \cdot 10^5 \text{ Дж/с}^2$ , а  $C^4 \rho R_p = 4,4 \cdot 10^{12} \text{ Дж/с}^2$ . Таким образом, условие (5.6) для случая плазменно-иммерсионной ионной имплантации не выполняется и генерации ударных волн не происходит.

Термоупругие напряжения  $\sigma$  можно оценить следующим образом [249]:

$$\sigma(z, t) = \frac{\alpha_0 E_0}{(1 - \nu)} \left[ -\Phi(z, t) + \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} \Phi(z, t) dz + \frac{24z}{2d^3} \int_{-d/2}^{d/2} \Phi(z, t) z dz \right], \quad (5.7)$$

где  $\alpha_0$  – коэффициент температурного расширения;  $E_0$  – модуль упругости Юнга;  $\Phi$  – температура окружающей среды.

Поле термоупругих напряжений  $\sigma(z, t)$  в соответствии с (5.7) определяется следующим выражением:

$$\begin{aligned} \sigma(z, t) = -\sigma_0 \sum_{n=1}^{\infty} F_n(\tau, T, t) & \left\{ \sin \left[ n\pi \left[ \frac{z}{d} + \frac{1}{2} \right] \right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{n\pi} [(-1)^n - 1] \left[ 1 + \frac{6z}{d} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (5.8)$$

где

$$\sigma_0 = [2\pi\alpha_0 k E_0 (Q + \Phi_0)] / [d^2 (1 - \nu)],$$

$$F_n(\tau, T, t) = n(-1)^{n+1} \frac{\exp(-\alpha_n t)}{\alpha_n} \left\{ \frac{[(\exp(-\alpha_n \tau) - \exp(-\alpha_n T))(1 - \exp(-m\alpha_n T))]}{1 - \exp(-\alpha_n T)} - 1 + \exp(-\alpha_n T) \right\}$$

$$\alpha_n = (n^2 \pi^2 \kappa / d^2).$$

Рассчитанные распределения  $\sigma(z, t)$ , нормированные на величину  $\sigma_0 = 4,536 \cdot 10^9$  Па, в зависимости от времени и числа импульсов приведены на рис. 5.8, 5.9. Величина  $\sigma_0$  и распределение  $\sigma(z, t)$  рассчитаны для случая плазменно-иммерсионной ионной имплантации азота в сталь ( $\kappa = 2 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с;  $d = 2 \cdot 10^{-3}$  м;  $\tau = 5 \cdot 10^{-6}$  с;  $T = 10^{-3}$  с;  $\alpha_0 = 1,4 \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>;  $E_0 = 2 \cdot 10^{11}$  Па;  $\Phi_0 = 370$  К;  $\rho = 7800$  кг/м<sup>3</sup>;  $\gamma_T = 0,9$ ;  $W = 3,2 \cdot 10^{-15}$  Дж;  $L_Q = 10^{-7}$  м;  $\nu = 0,25$ ;  $c = 450$  Дж/кг К,  $j = 6000$  А/м<sup>2</sup>).

Следовательно, учет динамических эффектов при ионном воздействии позволяет выявить недиффузионные механизмы транспорта примеси и интерпретировать явление аномально глубокого проникновения примеси в глубь металла при плазменно-иммерсионной ионной имплантации. Установлено, что упругая реакция кристаллической решетки на внедрение ускоренных ионов приводит к формированию силы  $F_\delta$ , действие которой на примесь обуславливает ее перемещение на расстояние, существенно превышающее средний проективный пробег  $R_p$  ионов.

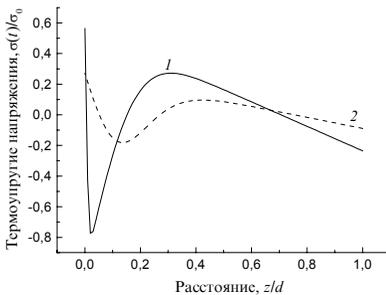


Рис. 5.8. Распределение термоупругих напряжений в стали при плазменно-иммерсионной ионной имплантации азота в зависимости от времени после третьего импульса:  
 $1 - t = 10^{-5}$  с;  $2 - t = 10^{-3}$  с

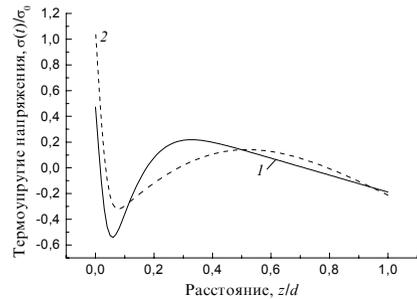


Рис. 5.9. Распределение термоупругих напряжений в образце стали при плазменно-иммерсионной ионной имплантации азота в зависимости от числа импульсов:  
 $1 - m = 3, t = 10^{-4}$  с;  $2 - m = 15, t = 10^{-4}$  с



## **Глава 6**

# **ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ВЫСОКОИНТЕНСИВНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ**

Развитие установок ионной имплантации шло по пути возрастания интенсивности ионных пучков, увеличения однородности и воспроизводимости имплантации в широком диапазоне доз, повышения энергии имплантации, полной автоматизации процесса, увеличения производительности и повышения надежности промышленного оборудования. Совершенствование техники получения ионных и плазменных пучков вплотную связано с развитием ускорительной техники. В настоящее время существует большое число ускорителей, отличающихся как механизмами ускорения, так и реализуемыми в них параметрами ионов и плазмы.

### **6.1. Классификация оборудования для ионной имплантации**

Исходя из особенностей использования, все существующие имплантеры могут быть классифицированы по областям применения, энергетическому диапазону и методу ускорения, токам ионных пучков, применяемым схемам сканирования ионного пучка, ионным источникам, приемным устройствам [250].

Промышленные имплантеры обычно классифицируются по областям применения: установки малых и средних доз, больших доз и высокоэнергетические. По методу ускорения подразделяются на одноступенчатые, двухступенчатые и трехступенчатые.

По диапазону интенсивности ионных пучков различаются установки сверхмалых, малых и средних токов ( $1 \cdot 10^{-10} \dots 10 \cdot 10^{-4}$  А); установки имплантации больших и сверхбольших токов ( $1 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-2}$  А). Однако в последнее время среднеточные имплантеры интенсивно используются в области больших токов пучка до  $2 \cdot 10^{-3}$  А, а сильноточные способны создавать пучки током до  $1 \cdot 10^{-6}$  А с достаточной однородностью и производительностью.

По энергетическому диапазону имплантеры делятся на установки средней энергии – до 100...160 кэВ (к таким относятся как среднеточные, так и сильноточные имплантеры), повышенной энергии – до 200...300 кэВ, высокоэнергетические – от 400 кэВ и выше.

На рис. 6.1 приведены основные схемы установок для ионной имплантации [250, 251].

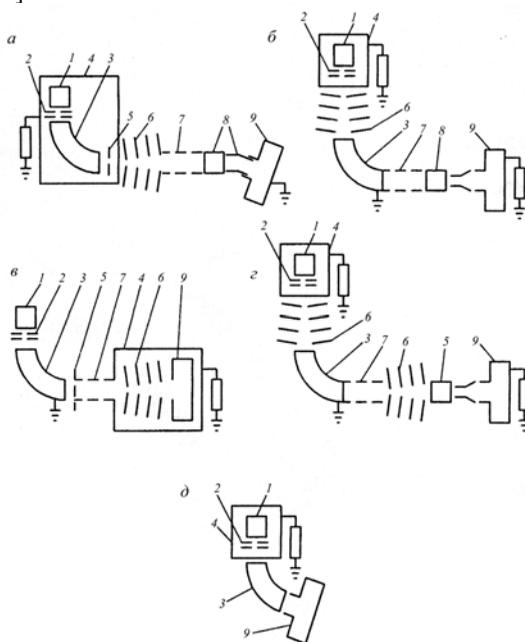


Рис. 6.1. Схема установок для ионной имплантации [250, 251]:

- а* – с послеускорением пучка (малых и средних доз);
  - б* – с предускорением пучка (с разделением ионов по массам после ускорения);
  - в* – с приемным устройством под высоким потенциалом (сильноточных);
  - г* – с двухступенчатым ускорением (высокоэнергетических);
  - д* – с совмещенным устройством экстракции и ускорения (больших доз)
- (1 – источник ионов; 2 – система вытягивания и первичного формирования пучка;  
3 – магнитный сепаратор; 4 – высоковольтный модуль; 5 – регулируемая диафрагма;  
6 – система ускорения; 7 – фокусирующая линза; 8 – пластины электростатического сканирования пучка; 9 – приемная камера)

Наиболее распространенной является система с послеускорением сепарированного пучка (рис. 6.1, *а*) максимальная энергия ионов составляет 100...200 кэВ, инжекторное устройство находится под высоким потенциалом, а приемная часть – под потенциалом земли. Так как магнитная сепарация происходит до полного ускорения пучка, то энергия ионов в сепараторе низкая, что позволяет применять магнит небольших габаритов и массы, а также относительно маломощные источники питания как электромагнитного сепаратора, так и ускорительной системы (ускоряются только отдельные фракции ионного пучка). Изменение энергии пучка производится только изменением ускоряющего напряжения.

К недостаткам конструкции можно отнести то, что блоки питания и контроля, вакуумная система и система охлаждения инжектора, магнитный сепаратор и блоки его питания должны быть электрически изолированы. Если электромагнит находится под потенциалом земли, приходится изолировать и приемную часть.

В системах с предускорением пучка, экстрагируемого из ионного источника, сепарация происходит на полной энергии (рис. 6.1, *б*). Их основными достоинствами являются высокая разрешающая способность магнитного сепаратора и небольшое количество блоков, находящихся под высоким потенциалом. Однако данный вариант конструкции из-за больших размеров и массы магнита, а следовательно, и всей установки менее приемлем для использования в современных технологических процессах. Другим недостатком системы является необходимость изменения тока электромагнита и условий фокусировки при изменении энергии, а также большие токовые нагрузки на источник питания высоковольтного выпрямителя и связанный с этим эффект увеличения вторичной электронной эмиссии, что ведет к повышению рентгеноопасности установки.

В установке PR-30 фирмы Western Electric [250, 252] применен упрощенный инжектор. В этой конструкции ионный источник находится под высоким потенциалом и полное ускорение ионов достигается уже в системе первичного формирования пучка (рис. 6.1, *д*). Достоинством данной конструкции являются большие токи пучка, малые габариты и масса, а также возможность полной автоматизации установки. Недостаток установки PR-30 – малая энергия пучка (до 30 кэВ).

Современные сильноточные имплантеры фирм Varian и Eaton (США) созданы на основе этих двух схем. Сложность и высокая цена (до 1 млн долл.) имплантеров частично компенсируется высокой степенью автоматизации.

В промышленной установке PR-200 фирмы Western Electric и в отечественных установках «Везувий-8М» используется система, в которой

под высоким потенциалом находится приемная часть (рис. 6.1, в), а ионный инжектор – под потенциалом земли. Достоинством этой конструкции является более простая система управления и питания ионного источника и электромагнита, а также меньшая потребляемая энергия устройствами, находящимися под высоким потенциалом, и небольшие габариты. Основным недостаток заключается в трудности доступа к приемной камере, в сложности автоматизации процесса замены имплантируемых пластин, а при комбинированном сканировании – в трудности сканирования пучка через ускорительную систему [250, 253, 254].

В отечественных высокоэнергетических системах для увеличения полной энергии ионов применяют инжекторы, состоящие из двух и даже трех ступеней ускорения. В них высокая энергия ионов (до 600 кэВ) достигается посредством приложения высокого потенциала как к приемной части, так и к инжекторной (рис. 6.1, г); магнитный сепаратор может располагаться под потенциалом земли. Поскольку ионы приобретают большую энергию еще до последнего ускорения, то изменение профиля пучка будет незначительным после второго ускорения [250, 255].

Существуют также разнообразные высокоэнергетические системы, являющиеся комбинацией вышеупомянутых. Их общий признак – многоступенчатость ускорения. Максимальная энергия ускорения однозарядных ионов не превышает 500...600 кэВ. Дальнейшее увеличение энергии ионов ограничено возникновением сильного рентгеновского излучения и требует специальных радиационно-безопасных помещений.

## 6.2. Ионные источники непрерывного действия

В различных имплантерах используются следующие типы источников: высокочастотные и СВЧ-ионные; ионные с холодным катодом и разрядом Пеннинга; ионные Нильсена с накаливаемым катодом и разрядом Пеннинга; дуоплазмотроны; дуговые ионные источники с прямоканальным катодом; магнетронные ионные; ионные с полым катодом [250]; высокотемпературные с полым катодом. Перспективными для ионной имплантации являются СВЧ-источник [256] и лазерно-плазменный источник ионов [257].

СВЧ-источник ионов отличается большим сроком службы (из-за отсутствия срабатываемого катода), высоким коэффициентом использования рабочего вещества и позволяет достигать плотности тока на выходе до 50 мА/см<sup>2</sup> при вводимой СВЧ-мощности приблизительно 500 Вт и частоте 2,45 ГГц. Принцип работы его основан на возбуждении СВЧ-разряда в сильном (около 0,1 Тл) магнитном поле, превышающем поле электронного циклотронного резонанса.

В основу принципа действия лазерного источника положен процесс

взаимодействия между коротким импульсом света, создаваемым лазером, и тонким поверхностным слоем рабочего вещества. Благодаря выделению большого количества энергии рабочее вещество испаряется, образуя плотный плазменный факел. С помощью лазерного источника можно генерировать пучки ионов практически всех тугоплавких элементов. Длительный срок освоения таких источников в промышленности и их недостаточная распространенность связаны, по-видимому, с нетрадиционностью как самих разрядных систем, так и прежде всего систем электропитания и управления. Кроме того, лазерным источникам свойствен большой энергетический разброс.

К наиболее эффективным ионным источникам, используемым в настоящее время, следует отнести: с тлеющим разрядом Пеннинга и холодным катодом в аксиальном магнитном поле; с разрядом Пеннинга и подогревным катодом в поперечном магнитном поле; с дуговым разрядом низкого давления в плазменно-пучковом режиме с накалившимся катодом в поперечном магнитном поле и накалившимся катодом в аксиальном магнитном поле.

Ионный источник с холодным катодом используется в установках прецизионной имплантации малых и сверхмалых доз (рис. 6.2). В этом источнике в тлеющем разряде происходит образование электронов за счет электронной эмиссии при соударениях ионов с поверхностью катода или антикатада и ионизации атомов рабочего вещества этими электронами. Разряд происходит в аксиальном магнитном поле. Основными

достоинствами этого источника являются длительный (до 1000 ч) период работы без замены катода, а также простота конструкции. К недостаткам источника можно отнести очень малый ток пучка – до 100 мкА, большие пульсации в пучке, возможность использования только газообразных рабочих веществ.

Плазменные источники с накалившимися катодами позволяют получить токи высокой интенсивности, конструкция их достаточно проста, а разряд стабилен, коэффициент использования рабочего вещества достигает от 5 до 30 % (рис. 6.3). Дуговой разряд в источниках возбуждается и поддержива-

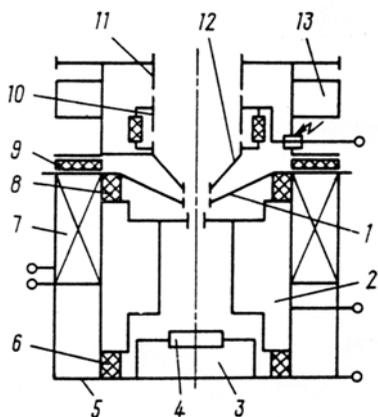


Рис. 6.2. Схема источника с холодным катодом и разрядом Пеннинга:

1 – антикатод; 2 – анод; 3, 13 – радиаторы; 4 – катод; 5 – корпус; 6, 8, 9 – изоляторы; 7 – соленоид; 10–12 – формирующие линзы

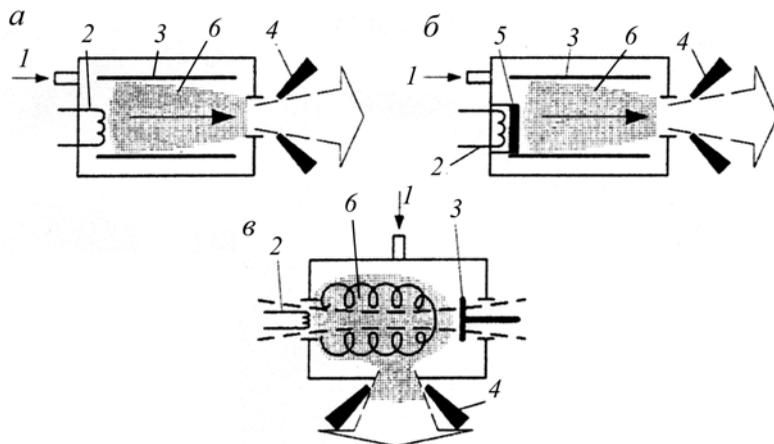


Рис. 6.3. Источники ионов с термокато́дом (а, б), с катодами прямого и косвенного накала (в):  
 1 – подача газа; 2, 5 – катоды; 3 – анод; 4 – экстрактор; 6 – плазма

ется с помощью электронов, эммитированных накаленным катодом и обладающих энергией, превышающей энергию ионизации атомов газа или пара рабочего вещества. Разряд происходит в магнитном поле, ориентированном либо параллельно направлению ускорения электронов, либо перпендикулярно ему (магнетронный источник).

В источниках Нильсена с пеннинговым разрядом и накаленным катодом вытягивание ионов так же, как и в источниках с холодным катодом, обычно происходит по оси разряда из круглого отверстия в антикатоде (аксиальная экстракция). В магнетронных и дуговых источниках плазменно-пучкового типа используется радиальная экстракция из щелевого отверстия в разрядной камере. Источники Нильсена с накаленным катодом и пеннинговым разрядом применяются в установках малых и средних доз фирм Veeco и Balzers, а также в установке «Везувий-1». В источнике может быть использован широкий ряд как газообразных, так и твердых рабочих веществ. Ионный ток источников такого типа не превышает нескольких сотен микроампер при стандартной (до 30 кэВ) энергии экстракции, поэтому применение источников данного типа также ограничено.

В квазимагнетронных источниках (источники Фримена) прямоканальный проволочный катод закреплен параллельно оси цилиндрического анода (рис. 6.4). В отличие от классических магнетронных источников [258], в источниках, используемых для ионной имплантации, нить накала смещена к щелевому отверстию в боковой поверхности анода, через которое извлекаются ионы [259]. К преимуществам источников данного

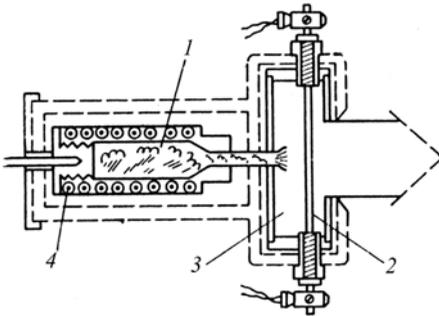


Рис. 6.4. Схема квазимагнетронного источника ионов Фримена:

1 – тигель с рабочим веществом; 2 – катод;  
3 – нагреватель; 4 – разрядная камера

применяются в установках «Везувий» всех трех поколений, а также в имплантерах компании IBM (США) и Balzers [260]. Накаливаемый катод размещается либо вне объема разрядной камеры, так что шнур разряда проходит в камеру через отверстие в анодной диафрагме, либо внутри разрядной камеры (рис. 6.5). Извлечение ионов осуществляется через щелевое отверстие поперек магнитного поля напряженностью  $10^4 \dots 1,5 \cdot 10^4$  А/м. Основными достоинствами источников этого типа являются возможность получения больших токов сепарируемого пучка (до 20 мА), стабильность разряда, эффективное создание как однозарядных, так и многозарядных ионов, возможность применения испарителей. Срок службы катода может достигать 100 ч.

В табл. 6.1 приведены основные типы и характеристики промышленных ионных источников, применяемых в современных имплантерах.

В последнее время установки для имплантации больших доз стали

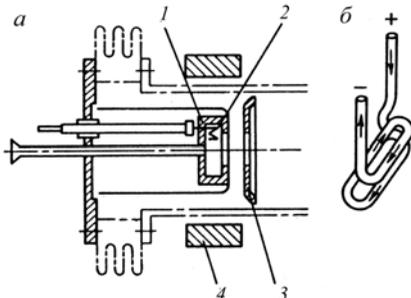


Рис. 6.5. Источник ионов с дуговым разрядом типа Бернье:

а – схема источника; б – катод  
1 – разрядная камера; 2 – катод;  
3 – экстрактор; 4 – магнит

типа можно отнести низкую напряженность используемого магнитного поля (до  $10^4$  А/м), слабую зависимость параметров ионного пучка от параметров разряда. Основным недостатком является низкий ресурс источника (10...20 ч), а также трудности в получении ионов конденсирующихся веществ, например сурьмы, цинка.

Ионные источники с дуговым разрядом низкого давления и накаливаемым катодом широко

применяются в установках «Везувий» всех трех поколений, а также в имплантерах компании IBM (США) и Balzers [260]. Накаливаемый катод размещается либо вне объема разрядной камеры, так что шнур разряда проходит в камеру через отверстие в анодной диафрагме, либо внутри разрядной камеры (рис. 6.5). Извлечение ионов осуществляется через щелевое отверстие поперек магнитного поля напряженностью  $10^4 \dots 1,5 \cdot 10^4$  А/м. Основными достоинствами источников этого типа являются возможность получения больших токов сепарируемого пучка (до 20 мА), стабильность разряда, эффективное создание как однозарядных, так и многозарядных ионов, возможность применения испарителей. Срок службы катода может достигать 100 ч.

В последнее время установки для имплантации больших доз стали дефицитным оборудованием, несмотря на то что объем производства имплантеров этого класса в США, Японии и европейских странах возрастает ежегодно, а цена достаточно высока. На зарубежном рынке цена современного сильноточного имплантера превышает 1 млн долл.

К наиболее ранним разработкам установок этого типа, безусловно, следует отнести ИЛУ (рис. 6.6), являющегося прототипом имплантеров серии «Везувий».

Таблица 6.1

**Сравнительные характеристики имплантационных источников  
зарубежных фирм [250]**

Тип источника	Фирма (страна)	Ток пучка на мишени, мА			Магнитное поле, Тл	Катод, диаметр, мм	Ресурс источника, мА·ч	Потенциал экстракции, кВ
		B <sup>+</sup>	P <sup>+</sup>	A <sup>+</sup>				
Квазимагнетронный АД-250	Varian (США)	0,5	0,75	0,2	0,01	Вольфрам, 0,1	12	30
Квазимагнетронный типа Нельсена	Veeco (США)	0,35	0,42	0,18	0,03...0,1	Вольфрам, 0,1	15	30
Квазимагнетронный 200-МС	Kasper (США)	0,2	0,3	–	0,01	Вольфрам, 1	6	30
Пеннинга с холодным катодом РД-50Н	Varian (США)	0,063	0,172	0,075	0,1...0,2	Тантал	40	30
Пеннинга с холодным катодом	Balzer (Лихтенштейн)	0,2	0,12	0,1	0,1	Бериллий	–	25
С холодным катодом типа Флеминга РД-50Н	Western Electric (США)	1	4	–	0,1...0,2	Тантал	160	30
Квазимагнетронный типа Бернье	Balzer (Лихтенштейн)	1	1,5	1,5	0,1...0,15	Вольфрам, 2 Тантал, 1,8	160	20; 40
Квазимагнетронный	Eaton (США)	3	10	–	0,01	Вольфрам, 2	140	20; 40; 80
Квазимагнетронный типа Бернье	IBM (США)	–	6	–	0,05...0,2	Вольфрам, 2	300	20...60
Квазимагнетронный	AIT (США)	3	10	–	0,01	Вольфрам, 2	100	15; 40

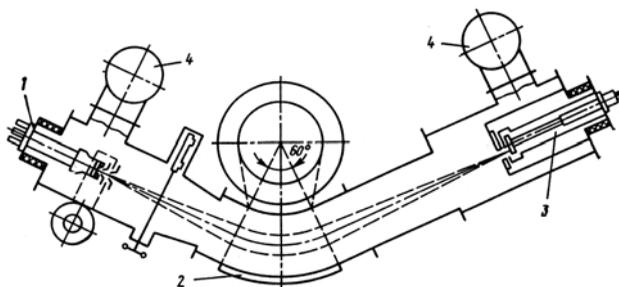


Рис. 6.6. Схема ускорителя ИЛУ:  
 1 – источник ионов; 2 – магнитный анализатор; 3 – мишень;  
 4 – диффузионные насосы

Токи современных сильноточных имплантеров могут достигать 200 мА. Максимальная энергия ионов колеблется от 40 до 200 кэВ. Производительность в основном зависит от конструкции приемных устройств.

Для ионной обработки металлов и сплавов используют как сильноточные имплантеры непрерывного действия, так и импульсные имплантационные системы, чаще всего без масс-сепарации пучка ионов (табл. 6.2) [15, 261].

Таблица 6.2

**Современные сильноточные установки для ионной имплантации [251]**

Системы, фирмы	Энергия, кэВ	Ток пучка, мА	Ионы	Примечание
Danfysik (CHORDIS)	200	5...40	Газ, металл	Масс-анализ
Colorado State Univ.	80	50	Газ	Многочарядные ионы
Harwell, Англия	100	20	Газ	–
Nissin Electric, Япония	100	> 100	Al, Si, Cu, Sc	Источник с испарением; отрицательные ионы

В последние годы интенсивное развитие получила так называемая низкоэнергетическая сильноточная ионная имплантация, проводимая при плотностях тока в несколько мА/см<sup>2</sup> и энергиях ионов в несколько килоэлектронвольт [50, 95]. Блок-схема имплантера, работающего в режиме высокоинтенсивной имплантации (0,5...5,0 мА/см<sup>2</sup>, 0,7...5,0 кВ) представлена на рис. 6.7.

**6.3. Импульсные источники ионов**

По принципу возбуждения атомов рабочего вещества до энергии, большей потенциала его ионизации, а также по методу последующего ускорения, диапазону интенсивности и конструктивным особенностям

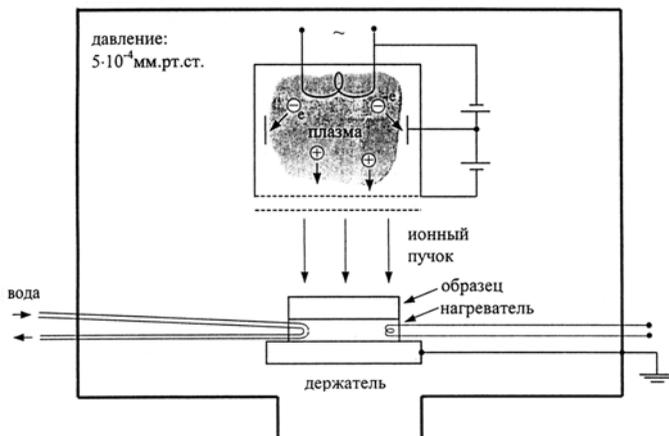


Рис. 6.7. Блок-схема высокоинтенсивного ионного источника

источники (инжекторы) могут быть классифицированы следующим образом:

- 1) источники на основе испарения металла вакуумной дугой (MEVVA, Metal Vapor Vacuum Arc ion Source) [182, 183, 262–264];
- 2) плазменно-иммерсионные ионные источники (ПИИ – Plasma Immersion Ion Implantation) [54, 55, 191];
- 3) источники мощных импульсных ионных пучков (МИП [265–267], HIPIB – High Intensity Pulsed Ion Beams [213, 268, 269]; PPIBs – High Power and Short Pulsed ion Beams; [212, 270, 271].

Первый тип ионных инжекторов обеспечивает формирование высокоинтенсивных пучков с широким набором сортов ионов на основе испарения металла в катодном пятне вакуумной дуги.

Реализация этой возможности была впервые показана в работе [272]. Были получены сгустки ионов углерода с длительностью 100 нс и энергией порядка нескольких десятков киловольт.

В начале 1980-х годов практически одновременно в нескольких научных центрах (Lawrence Berkeley Laboratory, США; НИИ ЯФ, Россия; Пекинский университет, Китай; Nippon Steel Corporation, Япония) начались интенсивные работы по использованию вакуумных искр и дуговых разрядов для формирования сильноточных ионных пучков металлов и углерода. В качестве ионного инжектора источник плазмы импульсная вакуумная дуга с длительностью до 1 мс была использована в работах [262, 273]. Источник, описанный в этих работах, получил название MEVVA. Вначале он разрабатывался как инжектор для ускорителя тяжелых многозарядных ионов. Позднее в работах [263, 274, 275] были опубликованы другие версии источника MEVVA. В НИИ ЯФ (Томск,

Россия) был разработан ряд сильнотоочных импульсно-периодических источников ионов и плазмы («Радуга-1»–«Радуга-5»).

Отличительная особенность ионно-плазменного источника «Радуга-1» заключается в том, что в нем используется импульсно-периодическая подача ускоряющего напряжения непосредственно на коллектор ионов [183]. В качестве источника ускоряющего напряжения применялся как источник постоянного напряжения [276], так и импульсный трансформатор [277].

Схема ионного источника представлена на рис. 6.8. Инициирование вакуумного дугового разряда в источнике осуществляется с помощью высоковольтного импульса напряжения автономного трансформатора.

Благодаря тому, что сам источник плазмы находится под потенциалом земли, длительность и ток разряда в нем легко изменяются в широких пределах ( $20 \dots 5 \cdot 10^2$ /мкс,  $10 \dots 200$  А) за счет соответствующего подбора элементов разрядной цепи, а также уровня зарядного напряжения.

Основные параметры ионных источников серии «Радуга» приведены в табл. 6.3.

Наиболее распространенная за рубежом схема ионного источника MEVVA приведена на рис. 6.9.

Следует отметить, что ионные источники (MEVVA, «Радуга») на основе вакуумной дуги формируют, как правило, потоки многозарядных ионов. С точки зрения ионной имплантации принципиально важно знать

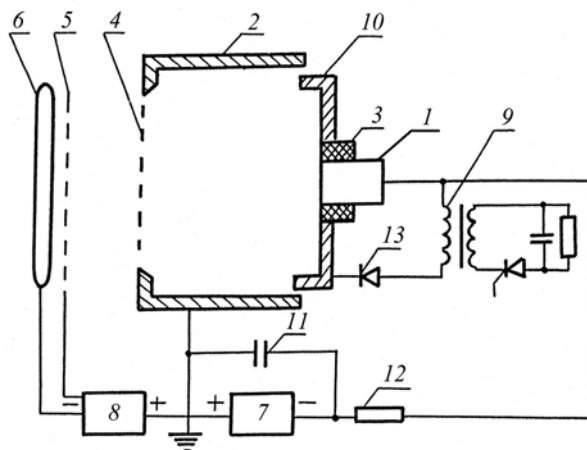


Рис. 6.8. Принципиальная схема источника «Радуга-1»:

- 1 – катод; 2 – анод; 3 – изолятор; 4 – анодная сетка; 5 – сеточный электрод для подавления вторичной электродной эмиссии; 6 – коллектор (обрабатываемая деталь); 7 – источник питания дугового разряда; 8 – источник питания ускоряющего напряжения; 9 – импульсный трансформатор; 10 – поджигающий электрод; 11 – емкостной накопитель (формирующая линия); 12 – резистор; 13 – высоковольтный диод

Таблица 6.3

## Основные параметры ионных источников «Радуга» [183]

Параметр	Название источников ионов				Примечание
	1...3	«Радуга-2»	«Радуга-3»	«Радуга-4»	
Материал катода	любое проводящее вещество	любое проводящее вещество	любое проводящее вещество	любое проводящее вещество	С одноэлементным или сложным составом. Изменяется в зависимости от материала катода.
Средняя зарядность	1...3	1...3	1...3	1...3	
Переход к другому типу ионов	смена катода в течение импульса*	периодическое, от импульса к импульсу (4 катода)	смена катода в течение импульса*	периодическое, от импульса к импульсу (2 катода)	За счет перемещения катодного пятна по поверхности составного катода*
Размеры пучка, мм	до 100	до 200	до 200	до 200	–
Средняя энергия ионов, кэВ	до 180	до 160	до 300	до 300	Значения даны для случая постоянного ускоряющего напряжения
Длительность импульсов ионного пучка, мкс	20...500	50...400	100...400	50...200	–
Средний ток пучка ускоренных ионов, мА	до 25	до 14	до 40	до 14	–
Импульсное значение тока ионов, А	0,1...0,5	0,2...0,7	до 1 А	0,2...0,7	–
Длительность импульсов в режиме генерации плазмы	20...500*	50...400*	–	до 1000	Плазма формируется при выключенном ускоряющем напряжении*
Частота следования, с <sup>-1</sup>	до 200	до 50	до 100	до 100	–

зарядовый состав ионного потока с целью точного определения имплантируемой дозы и пространственного распределения имплантированной примеси. Детальные исследования в этом направлении были выполнены в работе [264]. Практически для всех твердотельных проводящих элементов периодической системы Менделеева были получены данные по

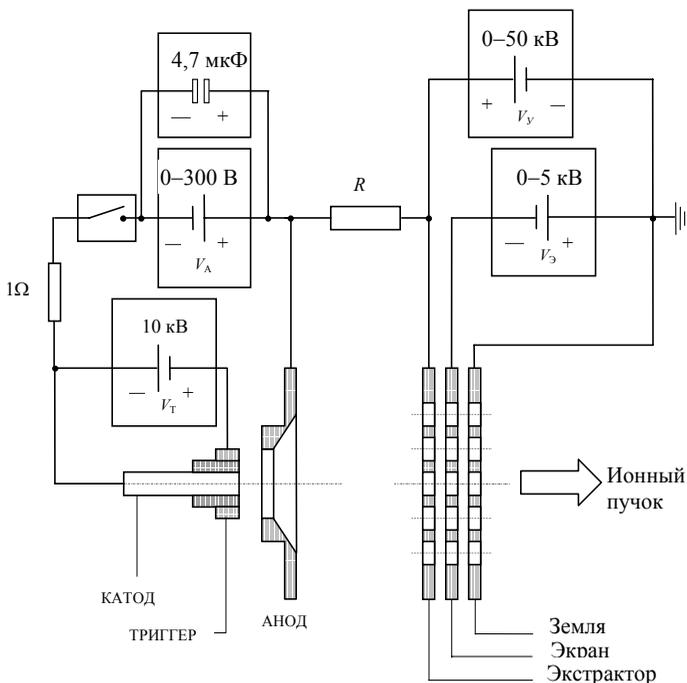


Рис. 6.9. Блок-схема вакуумно-дугового ионного источника MEVVA

зарядовому составу ускоряемого ионного потока. В настоящее время эти данные (табл. 6.4) широко используются для оценки энергетического состава ионного пучка при модификации инструментальных материалов импульсными ионными пучками. Например, при напряжении экстракции 60 кВ при импульсной ионной имплантации вольфрама энергии имплантируемых ионов будут составлять 120, 180, 240 и 300 кэВ соответственно для зарядовых состояний  $2^+$ ,  $3^+$ ,  $4^+$  и  $5^+$ .

Установка для плазменно-иммерсионной имплантации (рис. 6.10) состоит из вакуумной камеры с системой напуска газа и откачки, плазменного источника, электропроводящего держателя образцов и импульсного генератора высокого напряжения [278]. Типичное давление рабочего газа в камере для большинства применяемых вакуумных систем составляет  $10^{-3} \dots 10^{-1}$  Па. Газ используется для генерации плазмы. На электропроводящий держатель образцов подаются отрицательные высоковольтные импульсы напряжением до 100 кВ. Длительность и частота следования импульсов в различных плазменно-иммерсионных системах варьируют от нескольких микросекунд до 150 мкс и соответственно от нескольких герц до 3 кГц.

Таблица 6.4

## Зарядовый состав ускоряемого ионного потока в системе MEVVA [264]

Элемент	Зарядовый состав ускоряемого ионного потока, %*					
	$Q = 1$	$Q = 2$	$Q = 3$	$Q = 4$	$Q = 5$	$\bar{Q}_p$ **
C	100	–	–	–	–	1
Mg	37	63	–	–	–	1,63
Al	56	39	5	–	–	1,48
Si	56	42	2	–	–	1,46
Ti	6	82	12	–	–	2,05
Cr	25	67	8	–	–	1,82
Fe	31	64	5	–	–	1,73
Co	47	49	4	–	–	1,57
Ni	53	44	3	–	–	1,51
Cu	44	42	14	–	–	1,70
Zn	86	14	–	–	–	1,14
Zr	9	55	30	6	–	2,33
Nb	5	46	37	12	–	2,56
Mo	14	47	28	11	–	2,35
Rh	46	43	10	1	–	1,65
Pd	39	57	4	–	–	1,64
Ag	32	59	9	–	–	1,77
In	88	12	–	–	–	1,12
Sn	53	47	–	–	–	1,47
Gd	6	81	13	–	–	2,07
Ho	15	76	9	–	–	1,93
Ta	3	39	28	18	2	2,58
W	8	34	36	19	3	2,74
Pt	69	29	2	–	–	1,33
Au	44	54	2	–	–	1,58
Pb	64	36	–	–	–	1,36
Th	3	15	70	12	–	2,92
U	3	38	54	5	–	2,62

\* Зарядность ( $Q$ ) и содержание (%);

\*\*  $\bar{Q}_p$  – средняя зарядность.

В процессе прохождения высоковольтного импульса генерируется электрическое поле, которое ускоряет подвижные электроны в направлении от образца. Они оставляют позади зону, которая содержит только ионы вместе с нейтральными атомами, – ионную оболочку. В пределах оболочки ионы ускоряются к образцу и имплантируются. Это позволяет внедрять ионы со всех сторон образца, за исключением места контакта образца с держателем. Плазменная оболочка расширяется до тех пор,

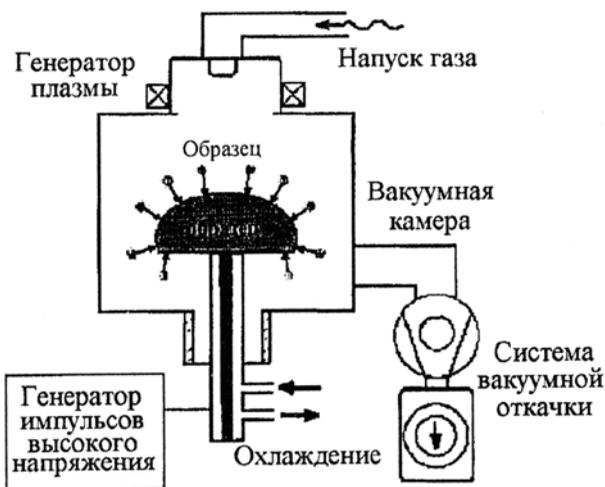


Рис. 6.10. Принципиальная схема метода плазменно-иммерсионной ионной имплантации

пока не проходит импульс высокого напряжения или пока не достигается устойчивое состояние, зависящее от параметров плазмы. После прохождения высоковольтного импульса плазма регенерирует, затем к образцу вновь прикладывается напряжение, и процесс повторяется.

Плазма может быть сформирована разными способами. Наиболее простой и недорогой метод – это тлеющий разряд постоянного тока. Он обычно обеспечивает сравнительно низкую плотность ионов. Из-за присутствия нити накала этот метод неприменим для активных газов. Кроме того, нить накала создает загрязнения плазмы металлическими ионами. В настоящее время чаще всего генерацию плазмы производят посредством электромагнитных волн. Для этого используют радиочастотные методы или микроволновое возбуждение в режиме электронциклотронного резонанса (ЭЦР). ЭЦР метод является безэлектродным и позволяет создавать высокую концентрацию ионов ( $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ) [279].

#### 6.4. Источники мощных ионных пучков

Впервые мощные ионные пучки были использованы в Корнельском университете (США) для отжига полупроводников в 1980 г. [280], а в институте ядерной физики (Томск) – для модификации поверхностных свойств металлов в 1981 г. [281]. Параллельно начали проводиться работы по ионному перемешиванию многослойных композитов и получению метастабильных структур, а позднее по нанесению пленочных покрытий из

испаряемой при облучении плазмы [199]. Успехи, достигнутые с помощью мощных ионных пучков, позволили создать в США новую коммерческо-масштабную технологию поверхностной обработки – ионно-пучковую поверхностную обработку (Ion Beam Surface Treatment – IBEST). В Японии разработана новая технология по интенсивному импульсному ионно-пучковому испарению (Intense Pulsed Ion Evaporation), которая нашла применение в электронной и оптической промышленности. К настоящему времени сформировались следующие основные области применения мощных ионных пучков [199].

1. Создание сверхплотной плазмы для управляемого термоядерного синтеза.
2. Генерация особых видов излучений и накачка лазеров.
3. Имплантация и отжиг полупроводников.
4. Модификация свойств металлов и сплавов.
5. Получение новых композиционных материалов, включая метастабильные фазы и соединения при перемешивании мощных ионных пучков в многослойных тонких мишенях.
6. Создание специальных пленочных покрытий, в том числе и на керамические материалы, посредством осаждения образующейся при абляции плазмы.
7. Очистка, полировка и глянецование поверхностей.
8. Нанофазный порошковый синтез.

На рис. 6.11 представлена схема применения мощных ионных пучков в различных технологиях.

Параметры существующих высокоинтенсивных ионных (HIPIB – high intensity pulsed ion beams) и плазменных (HIPPB – high-intensity pulsed plasma beams) установок приведены в табл. 6.5.

Основными элементами источника мощных ионных пучков являются наносекундный генератор импульсных напряжений (ГИН) и диод. Для получения требуемых режимов применяются различные виды ГИН – воздушный, Аркадьева–Маркса, маслонаполненный импульсный трансформатор и типы диодов – планарный, магнитоизолированный, пинч-диод. В ускорителе ТОНУС пучок ионов генерируется магнитоизолированным диодом из предварительно созданной плазмы

*Рис. 6.11.* Схема применения мощных ионных пучков в технологиях

в режиме двояных импульсов напряжения [282]. На рис. 6.12 показана принципиальная схема установки ТОНУС [10].

### 6.5. Устройство для получения плазменного фокуса (плазменная пушка)

Устройства для получения плазменного фокуса, схема которого приведена на рис. 6.13, является, по существу, коаксиальной плазменной пушкой. Разряд инициируется пробоем по поверхности изолятора, разделяющего электроды, или в рабочем газе, инжектируемом в межэлектродный промежуток с помощью быстрого клапана [283]. В межэлектродном промежутке формируется токовая оболочка, которая распространяется вдоль электродов под действием азимутального магнитного поля, создаваемого токовой петлей. Линии тока, расширяясь (в свободное пространство), на выходе из разрядного устройства одновременно концентрируются на оси пушки. Происходит сильное «пинчевание» (сжатие) аксиального (продольного) тока и формируется протяженный плазменный фокус. Если условия разряда выбираются таким образом, что плазменный фокус формируется на торце центрального электрода, то эта область становится интенсивным источником ионов материала электродов и может быть использована для создания специальных пленочных покрытий [284, 285].

**Стержневой плазменный ускоритель.** Стержневой плазменный инжектор объединяет свойства магнитно-изолированного диода и коаксиальной плазменной пушки [212, 268–270].

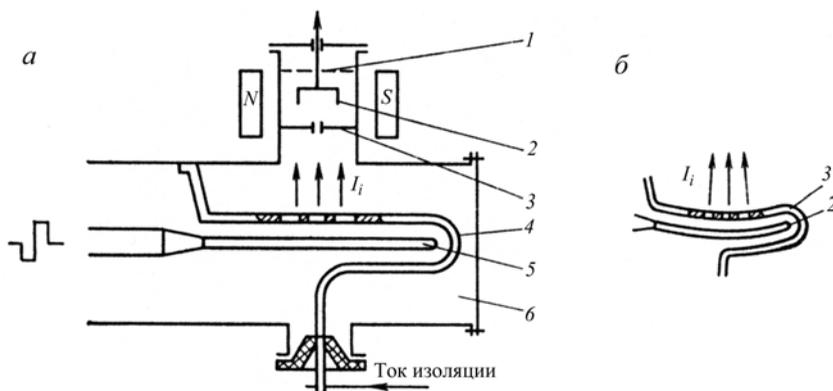


Рис. 6.12. Схема установки ТОНУС с полосковым магнитоизолированным диодом (а) и фокусирующим диодом (б):

- 1 – вакуумная камера; 2 – потенциальный электрод; 3 – заземленный электрод;
- 4 – диафрагма; 5 – съемный коллектор; 6 – твердотельный трековый детектор

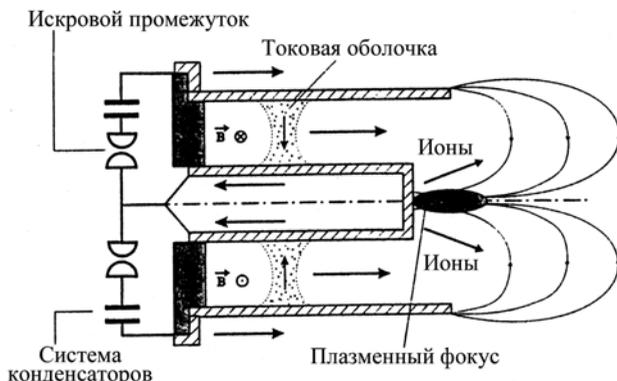


Рис. 6.13. Принципиальная схема плазмо-фокусирующего ускорителя (плазменная пушка, «плазменный фокус»)

Схема стержневого плазменного инжектора представлена на рис. 6.14 [270]. Сплошные электроды коаксиальной плазменной пушки заменены в данном устройстве набором тонких стержней, образуя тем самым прозрачные электроды. Разряд происходит в рабочем газе, инжектируемом в межэлектродный промежуток быстрым электромагнитным клапаном. По отношению к коаксиальной плазменной пушке работа стержневого плазменного ускорителя отличается следующим:

а) высокие локальные плотности тока создаются вблизи внешних стержней. Сопутствующее азимутальное магнитное поле достаточно сильно, чтобы подавлять поток электронов между электродами и сделать возможным эффективное ускорение ионов;

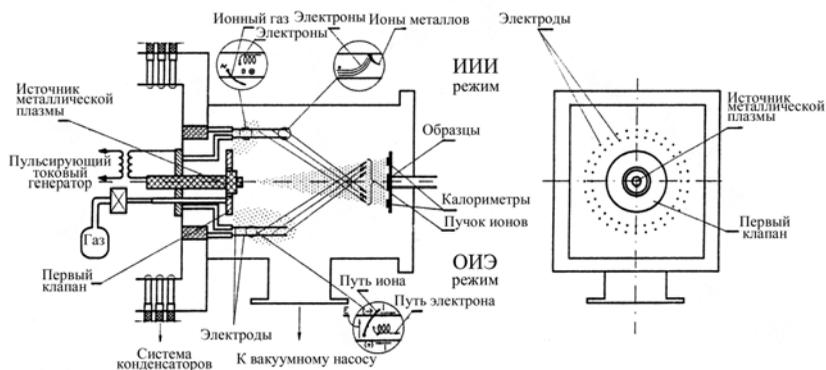


Рис. 6.14. Стержневой плазменный ускоритель: режим ИИИ – импульсной ионной имплантации; режим ОИЭ – осаждения импульсной эрозии

б) траектории ионов только слегка подвержены влиянию магнитного поля и ускоренные ионы фокусируются вдоль оси системы электродов;

в) при нехватке рабочего газа торцы электродов (которые эродируют под действием интенсивной электронно-ионной бомбардировки) становятся эффективным источником продуктов испарения и плазмообразования из материала электрода.

Стержневой плазменный ускоритель может работать как типичная установка для имплантации (PID – Pulse Implantation Doping, режим импульсной имплантации) или как комбинация импульсной имплантации и осаждения (DPE – Deposition by Pulse Erosion, режим осаждения импульсной эрозией).

## **6.6. Квазистационарный плазменный ускоритель**

К квазистационарным компрессионно-ускорительным системам нового поколения, способным генерировать высокоэнергетические направленные плазменные потоки, следует отнести газоразрядный магнитоплазменный компрессор (МПК) [75, 76, 286, 287]. Эта ускорительная система работает в режиме ионного токопереноса. Ускорение плазмы в ней сопровождается ее сжатием за счет взаимодействия продольной составляющей тока с собственным азимутальным магнитным полем. В результате на выходе ускорителя формируется компрессионный плазменный поток, параметры которого значительно выше, чем в разрядном устройстве. Следует отметить, что реализация ионного токопереноса в разрядном устройстве обеспечивает существенное уменьшение эрозии электродов по сравнению с традиционными ускорителями.

Разрядное устройство магнитоплазменного компрессора (рис. 6.15) с диаметром внешнего электрода 5 см и длиной 12 см располагается в вакуумной камере, образованной двумя отсеками (диагностическим и пролетным). Внешний электрод (анод) представляет собой цилиндр, образованный 16 стержнями, расположенными симметрично вокруг конусного внутреннего электрода (катода).

Плазмообразующим веществом магнитоплазменного компрессора являются любые газы или их смеси. При импульсной (клапанной) подаче рабочего газа массовый расход последнего может изменяться от 3 до 12 г/с. Магнитоплазменный компрессор способен также работать в режиме «остаточного газа», когда откаченная вакуумная камера заполняется рабочим газом до давлений  $10^2 \dots 10^5$  Па. Энергетический КПД разряда составляет 70 %.

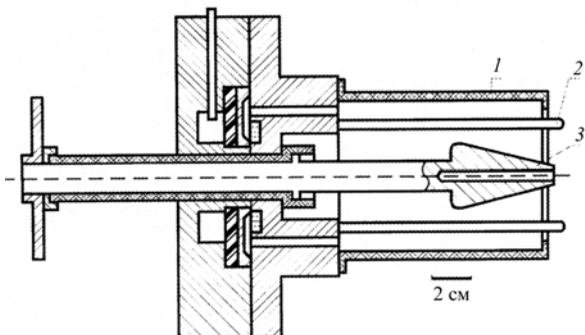


Рис. 6.15. Квазистационарный плазменный инжектор компактной геометрии (магнитоплазменный ускоритель, МПК):

1 – внутренний электрод (катод); 2 – внешний стержневой электрод (анод); 3 – кожух

На выходе ускорителя формируется компрессионный плазменный поток диаметром 1...2 см и длиной 10...12 см. Параметры плазмы компрессионного потока в зависимости от режима работы ускорителя и сорта рабочего газа (водород, гелий, аргон, азот) изменяются в следующих диапазонах:

- длительность разряда: 100...140 мкс;
- амплитудное значение разрядного тока 50...120 кА;
- скорость плазмы:  $(3...7) \cdot 10^6$  см/с;
- концентрация электронов плазмы:  $10^{16} \dots 10^{18}$  см<sup>-3</sup>;
- температура плазмы: 1...4 эВ.







## **Глава 7**

### **ОСОБЕННОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ**

Повышение стойкости металлообрабатывающего инструмента непосредственно влияет на эффективность производства и себестоимость готовой продукции, что, в свою очередь, становится одним из путей повышения рентабельности и прибыли предприятия, а увеличение сроков эксплуатации инструмента – одним из средств ресурсосбережения.

Существует ряд широко известных традиционных способов повышения эксплуатационных характеристик металлообрабатывающего инструмента: создание новых смазочных сред, различные обработки поверхности и др. Наряду с ними в последнее время все большее применение для модификации прочностных и триботехнических свойств поверхностей находят методы, основанные на использовании ионных пучков. На разработку таких методов в промышленно развитых странах расходуются значительные суммы. Так, в Японии на проект «Advanced Material Processing and Mashining System», который выполнялся с 1986 по 1993 г. затрачено 150 млн долл. Разрабатывались сверхточные системы для модификации поверхности, системы, использующие сильнооточные и высокоинтенсивные пучки ионов. Еще один проект «Advanced Chemical Processing Technology» (1990–1998 гг.) стоимостью 100 млн долл. посвящен разработке материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами также с использованием ионных, плазменных и лазерных пучков [288].

Пучковые технологии в принципе основаны на получении ионов соответствующих элементов и дальнейшем их ускорении. Используются как расфокусированные, так и хорошо сфокусированные пучки, состоя-

щие из ионов, молекул, кластеров, многозарядных и отрицательных ионов. Возможные области применения ионных технологий в зависимости от энергии ионов, приведены на рис. 7.1 [289].

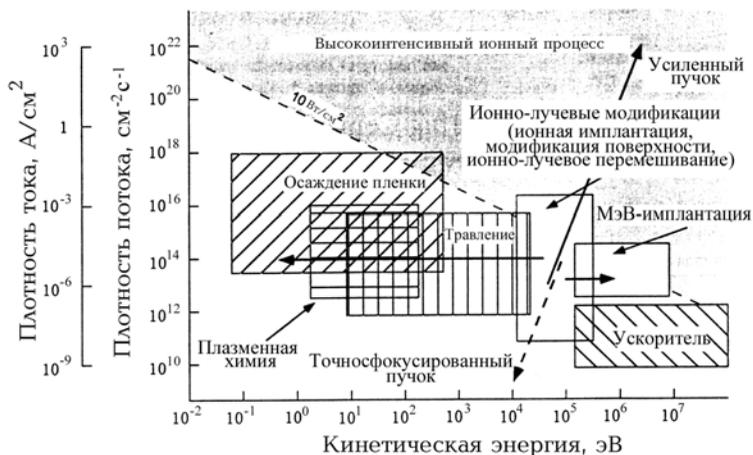


Рис. 7.1. Области применения ионной инженерии в зависимости от кинетической энергии ионов

Существуют два основных метода ионной имплантации:

- 1) прямая имплантация, когда изменение свойств поверхностных слоев материала происходит непосредственно под действием пучка ионов;
- 2) имплантация атомами отдачи (ионное перемешивание), когда свойства поверхностного слоя изменяются за счет атомов предварительно нанесенной на мишень тонкой пленки, а облучающие ионы (обычно инертных газов) только обеспечивают баллистическое перемешивание атомов пленки и матрицы.

По сравнению с другими методами ионная имплантация обладает рядом преимуществ, в частности она позволяет:

- модифицировать свойства поверхностных слоев без изменения свойств объема изделия;
- создавать в поверхностных слоях сплавы и соединения не лимитируемые равновесной термодинамикой или диффузией;
- с достаточной точностью контролировать температуру обрабатываемой мишени;
- задавать профиль распределения имплантируемых ионов;
- избежать отслаивания и растрескивания модифицированного слоя, поскольку он в отличие от покрытия не имеет четко выраженной границы раздела с основным материалом;

- проводить финишную обработку изделия, не изменяя его размеров;
- уменьшить время обработки поверхности;
- экологически безопасна.

В качестве недостатков ионной имплантации можно отметить невозможность создания модифицированных слоев большой толщины, высокую стоимость оборудования и существование побочных эффектов – дефектообразования, усиления диффузии и других, важных в случае обработки полупроводниковых материалов и не являющихся определяющими для металлов и инструментальных материалов в частности.

Оценки возможности промышленного использования ионной имплантации делались уже давно. Так, в работе [217] отмечается, что в отчете Департамента торговли США еще в 1979 г. рекомендовалось поддерживать исследования влияния имплантации на металлы и режущие инструменты. Подчеркивалась экономическая сторона этого вопроса – соотношение вложений и выгоды процесса. Другим фактором является возможность экономии важных материалов. Например, кобальт и вольфрам являются стратегическими материалами, поэтому применение ионных пучков для обработки твердых сплавов экономически оправдано. В этой же работе сформулирован ряд факторов, которые необходимо принимать в расчет при оценке эффективности использования ионных пучков в промышленности.

Из проведенного в работе [290] анализа опубликованных данных вытекает, что имплантация ионов азота существенно увеличивает стойкость инструмента и может быть использована в промышленности практически без предварительных исследований. Отмечается, однако, что, поскольку стойкость инструмента зависит от большого числа параметров, необходимо дальнейшее накопление экспериментальных данных, что позволит более эффективно использовать ионные пучки.

Во многих случаях практическое применение ионной имплантации сдерживается достаточно высокой стоимостью процесса. В то же время использование имплантера с хорошими системами формирования и сканирования ионного пучка дает возможность обрабатывать только необходимые важные участки инструмента. Такие участки больших инструментов часто имеют сравнительно малые размеры, что позволяет уменьшить продолжительность процесса и соответственно его стоимость. В работе [291] приведен расчет затрат на обработку пуансонов диаметром 20 см. Оказалось, что при обработке только рабочих кромок пуансона (метод избранных поверхностей) на одно изделие расходуется в 10...15 раз меньше энергии, чем при обработке всего пуансона.

Применение ионных пучков в инструментальной промышленности целесообразно в следующих случаях:

- инструменты, прошедшие термообработку при низких темпера-

турах (ниже 200 °С);

- прецизионные инструменты, форма рабочих поверхностей которых может измениться при нагреве;
- очень дорогие инструменты;
- достаточно большие инструменты, площадь рабочей поверхности которых относительно мала.

Кроме того, необходимо давать потребителю элементарные сведения об особенностях ионной имплантации, поскольку неправильное использование обработанного инструмента (шлифовка, перезаточка) может уничтожить модифицированный слой и свести на нет эффект имплантации. Следует также четко выбирать область применения ионных пучков (режущий инструмент, штамповый инструмент и т. д.), поскольку в некоторых случаях более эффективным может оказаться нанесение покрытия или другой метод обработки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Томпсон М.* Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Мир, 1971. 367 с.
2. *Лейман К.* Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. М.: Атомиздат, 1979. 296 с.
3. *Кумахов М. А., Комаров Ф. Ф.* Энергетические потери и пробеги ионов в твердых телах. Мн.: Изд-во БГУ, 1979. 319 с.
4. *Carter G., Grant W. A.* Ion Implantation of Semiconductors. London: E. Arnold, 1976. 214 p.
5. *Пранявичюс Д. И., Дудонис Ю.* Модификация свойств твердых тел ионными пучками. Вильнюс: Мокслас, 1980. 242 с.
6. *Риссел Х., Ругге И.* Ионная имплантация. М.: Наука, 1983. 359 с.
7. *Оцуки Е.-Х.* Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами. М.: Мир, 1985. 277 с.
8. Ионная имплантация / Под ред. Дж. Хирвонена. М.: Metallurgia, 1985. 391 с.
9. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Дж. Поута, Г. Фоти, Я. К. Джекобсона. М.: Машиностроение, 1987. 424 с.
10. *Диденко А. Н., Лигачев А. Е., Куракин И. Б.* Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 183 с.
11. *Комаров Ф. Ф.* Ионная имплантация в металлы. М.: Metallurgia, 1990. 216 с.
12. *Комаров Ф. Ф., Новиков А. П., Буренков А. Ф.* Ионная имплантация. Мн.: Университетское, 1994. 302 с.
13. *Готт Ю. В.* Взаимодействие частиц с веществом в плазменных исследованиях. М.: Атомиздат, 1978. 271 с.
14. *Аброян И. А., Андреев А. Н., Тумов А. И.* Физические основы электронной и ионной технологии. М.: Высш. шк., 1984. 320 с.
15. *Lindhard J., Scharff M., Skiott H. E.* // Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selck. 1963. Vol. 33. No. 14. P. 1–63.
16. *Lennard W. N., Geissel H., Jackson D. P., Phillips D.* // Nucl. Instr. and Meth. 1986. Vol. B13. P. 127–132.
17. *Wilson R. G.* // Rad. Eff. 1980. Vol. 46. No. 3–4. P. 141–148.

18. Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А., Темкин М. А. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. Мн.: Изд-во БГУ, 1980. 352 с.
19. Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Темкин М. А. // Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы. Вильнюс: ВГУ, 1985. С. 221–223.
20. Орлов А. Н., Трушин Ю. В. Энергии точечных дефектов в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1983. 81 с.
21. Дамаск А., Дикс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966. 291 с.
22. Хирт Дж., Лотс И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
23. Ляв А. Математическая теория упругости. М.: ОГИЗ, 1935. 674 с.
24. Лихачев В. А. Хайров Р. Ю. Введение в теорию дисклинаций. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. 183 с.
25. Дисклинации. Экспериментальное исследование и теоретическое описание. Л.: ФТИ, 1982. 149 с.
26. Экспериментальное исследование и теоретическое описание дисклинаций. Л.: ФТИ, 1984. 222 с.
27. Коротаев А. Д., Тюменцев А. Н., Суховаров В. Ф. Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов. Новосибирск: Наука, 1989. 211 с.
28. Kinchin G. H., Pease R. S. // Rep. Progr. Phys. 1955. Vol. 18. P. 1–52.
29. Snyder W. S., Neufeld J. // Phys. Rev. 1956. Vol. 103. No. 3. P. 682–684.
30. Norgett M. J., Robinson M. T., Torrens I. M. // Nucl. Eng. and Des. 1975. Vol. 33. No. 1. P. 50–54.
31. Курсанов В. В. // Вопросы атомной науки и техники. // Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1988. Вып. 1(43). С. 23–31.
32. Kirsanov V. V. // Rad. Effects. 1980. Vol. 46. P. 167–181.
33. Курсанов В. В. ЭВМ-эксперимент в атомном материаловедении. М.: Энергоатомиздат, 1990. 304 с.
34. Ахмезер И. А., Давыдов Л. Н. Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов. Киев.: Наук. думка, 1985. 144 с.
35. Tomson D. A. // Rad. Effects. 1981. Vol. 56. P. 105–150.
36. Averbach R. S., Benedek R., Merkle K. L. // J. Nucl. Mater. 1978. Vol. 69–70. P. 786–789.
37. Okamoto P. R., Wiedersich H. // J. Nucl. Mater. 1974. Vol. 53. P. 336–345.
38. Жетбаев А., Кадыржанов К., Туркебаев Т., Русаков В., Айтманов М. Фазовые преобразования в имплантационных системах металл–металлоид. Алматы: Гылым, 1995. 178 с.
39. Brinkman J. A., Wiedersich H. // In Flow and Fracture of Metals and Alloys in Nuclear Environments, STP 380, ASTM, Philadelphia, PA. 1965. P. 3–39.
40. Maydet S. I., Russell K. C. // J. Nucl. Mater. Vol. 64. 1977. P. 101–140.
41. Фазовые превращения при облучении / Под ред. В. Нолфи. Челябинск: Металлургия, 1989. 312 с.
42. Nelson R. S., Hudson J. A., Mazey D. C. // J. Nucl. Mater. Vol. 44 (1972). P. 318–330.
43. Liou K. Y., Wilkes P. // J. Nucl. Mater. Vol. 87. 1979. P. 317–330.
44. Raushenbach B., Kolitsch A. // Phys. Stat. Sol (a). 1983. Vol. 80. P. 211–222.

45. Hohmuth K., Raushenbach B., Kolitsch A., Richter E. // Nucl. Instr. and Meth. B. 1983. Vol. 209–210. P. 249–257.
46. Raushenbach B. // Nucl. Instr. and Meth. B. 1986. Vol. 18. P. 34–46.
47. Korcewicz M., Jagielski J., Turos A., Williamson D. L. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71(9). P. 4217–4226.
48. Бельй А. В., Кукареко В. А., Лободаева О. В. и др. Ионно-лучевая обработка металлов, сплавов и керамических материалов. Мн.: Физико-технический институт, 1998. 220 с.
49. Williamson D. L., Ivanov I., Wei R., Wielbur P. J. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1992. Vol. 235. P. 473–478.
50. Wei R. // Surf. and Coat. Technol. 1996. Vol. 83. P. 218–227.
51. Williamson D. L., Ozturk O., Wei R., Wielbur P. J. // Surf. and Coat. Technol. 1994. Vol. 65. P. 15–23.
52. Wilbur P. J., Buchholtz B. W. // Surf. and Coat. Technol. 1996. Vol. 79. P. 1.
53. Бельй А. В., Кукареко В. А., Лободаева О. В. и др. // ФММ. 1995. Т. 80, № 6. С. 82–95.
54. Conrad J. R. // US Patent 764394. 1988.
55. Ensinger W. // Surf. and Coat. Technol. 1998. Vol. 100–101. P. 341–352.
56. Linder P. and Nathan W. Cheung // Surf. and Coat. Technol. 2001 Vol. 136. P. 132–137.
57. Current M.I., Nathan W. Cheung, Felch S.B. et al. // Ion Implantation Science and Technology. 7<sup>th</sup> Edition. P. 1–39.
58. Tian X., Zeng X. and Chu P. // IEEE Transactions on Plasma Science. 2001. Vol. 29. P. 529–535.
59. Blawert C., Mordike B. L., Collins G. A. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1998. Vol. 103–104. P. 240–247.
60. Baldwin M.J. // Surf. and Coat. Technol. 1998. Vol. 98. P. 1187–1191.
61. Volz K., Ensinger W., Strizker B. and Raushenbach B. // Surf. and Coat. Technol. 1998. Vol. 103–104. P. 257–261.
62. Thorwarth G., Mandl S., Raushenbach B. // Surf. and Coat. Technol. 2001. Vol. 136. P. 236–240.
63. Manova D., Huber P., Mandl S., Raushenbach B. // Surf. and Coat. Technol. 2000. Vol. 128–129. P. 249–255.
64. Blawert C. // Surf. and Coat. Technol. 1998. Vol. 98. P. 1181–1186.
65. Молоковский С. И., Сушков А. Д. Интенсивные электронные и ионные пучки. Л.: Энергия, 1972.
66. Милляр Р. Введение в физику сильноточных пучков заряженных частиц. М.: Мир, 1984.
67. Быстрицкий В. Н., Диденко А. Н. Мощные ионные пучки. М.: Энергоатомиздат, 1984.
68. Voiko V. I., Valyaev A. N., Pogrebnyak A. D. // Physics-Uspekhi. 1999. Vol. 42. No. 11. P. 1139–1166.
69. Валяев А. Н., Погребняк А. Д., Кишимото Н., Ладышев А. С. Модификация свойств материалов и синтез тонких пленок при облучении интенсивными электронными и ионными пучками. ВКТУ. Усть-Каменогорск. 2000. 345 с.

70. *Rauschenbach B., Hohmuth K.* // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1983. Vol. 75. P. 159–168.
71. *Олемский А. И., Погребняк А. Д., Шульженко В. Н.* // *Изв. вузов Физика*. 1993. Т. 2. С. 110–114.
72. *Асанков О. Х., Жуков А. В., Кривобоков В. П., Сапульская Г. Н.* // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Модификация конструкционных материалов пучками заряженных частиц». Ч.2. Томск, 1988. С. 48–50.
73. *Коротаев А. Д., Тюменцев А. Н., Третьяк М. В. и др.* // *ФММ*. 2000. Т. 89. № 1. С. 54–61.
74. *Тюменцев А. Н., Третьяк М. В., Коротаев А. Д. и др.* // *ФММ*. 2000. Т. 90. № 6. С. 97–104.
75. *Астаишинский В. М., Баканович Г. И., Минько Л. Я.* // *ЖПС*. 1980. Т. 33. № 4. С. 629–633.
76. *Астаишинский В. М., Баканович Г. И., Кузьмицкий А. М.* // *ИФЖ*. 1992. Т. 62. № 3. С. 386–390.
77. *Ананин С. И., Астаишинский В. М., Баканович Г. И. и др.* // *Физика плазмы*. 1990. Т. 16. № 2. С. 186–196.
78. *Astashynski V. M.* // *24 Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases Proceedings*. Warsaw, Poland. 1999. Vol. 2. P. 69–70.
79. *Морозов А. И.* // *Физика плазмы*. 1975. Т. 1. № 2. С. 179–191.
80. *Морозов А. И.* Высокоэнергетические квазистационарные плазменные ускорители с собственным магнитным полем (КСПУ) // *Радиационная плазмодинамика* / Под ред. Ю. С. Протасова. М.: Энергоатомиздат, 1991. Т. 1. С. 157–191.
81. *Углов В. В., Анищик В. М., Астаишинский В. В. и др.* // *Письма в ЖЭТФ*. Т. 74. Вып. 4. С. 234–236.
82. *Углов В. В., Анищик В. М., Астаишинский В. В. и др.* // Тр. XI Междунар. совещ. «Радиационная физика твердого тела». М.: Изд-во НИИ ПИМТ. 2001. С. 32–36.
83. *Углов В. В., Анищик В. М., Астаишинский В. В. и др.* // XXXII Междунар. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. Тез. докл. М. Изд-во МГУ. 2002. С. 100.
84. *Углов В. В., Анищик В. М., Астаишинский В. В. и др.* // Тр. XII Междунар. совещ. «Радиационная физика твердого тела». М. Изд-во НИИ ПИМТ. 2002. С. 16–21.
85. *Uglov V. V., Anishchik V. M., Astashynski V. V. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 158–159. P. 273–276.
86. *Астаишинский В. М., Ананин С. И., Аскерко В. В. и др.* // *Вакуумная техника и технология*. 2002. Т. 12. № 2. С. 91–94.
87. *Anishchik V. M., Uglov V. V., Astashynski V. V. et al.* // *IV Intern. Symp. Ion Implantation and other Application of Ions and Electronics*. Kazimierz Dolny, Poland, June 10–13. 2002. P. 52.
88. *Углов В. В., Анищик В. М., Астаишинский В. В. и др.* // *Физика и химия обработки материалов*. 2002. № 3. С. 23–28.
89. *Бельский Б. И., Ситкевич М. В., Траймак Н. С.* Упрочнение литых и деформированных инструментальных сталей. Мн.: Наука и техника, 1982. 280 с.

90. Геллер Ю. А. Инструментальные стали. М.: Металлургия, 1983. 527 с.
91. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение. М.: Машиностроение, 1980. 493 с.
92. Гуляев А. П., Малинина И. А., Саверина С. М. Инструментальные стали. Справ. М.: Машиностроение, 1975. 272 с.
93. Позняк П. А., Скрынченко Ю. М., Тишаев С. И. Штамповые стали. М.: Металлургия, 1980. 244 с.
94. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976. 527 с.
95. Wilbur P. J., Davis J. A., Wei R. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1996. Vol. 83. P. 250–256. (SMMIB-9).
96. Дэйвис Дж. А., Вилбур П. Дж. // Трение и износ. 1997. Т. 18. № 6. С. 722–729.
97. Davis J. A., Wilbur P. J., Williamson D. L. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1998. Vol. 103–104. P. 52–57.
98. Williamson D. L., Davis J. A., Wilbur P. J. // Surf. and Coat. Technol. 1998. Vol. 103–104. P. 178–184.
99. Белый А. В., Мальшиев В. Ф., Ших С. К. // Трение и износ. 1988. Т. 9. № 4. С. 665–670.
100. Белый А. В., Кукареко В. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 1998. № 4. С. 60–67.
101. Kukareko V. A., Bueli A. V. // Surf. and Coat. Technol. 2000. Vol. 127. № 2–3. P. 174–178.
102. Белый А. В., Кукареко В. А., Тарасевич И. Ю. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 4. С. 11–17.
103. Белый А. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2001. № 1. С. 38–41.
104. Pranevicius L., Templier C., Riviere J.-R. et al. // Chemical Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano- Technologies. Ser. 2: Mathematics, Physics and Chemistry. Vol. 55. P. 335–360.
105. Moncoffre N., Jagielski J. // Surf. and Coat. Technol. 1994. Vol. 65. P. 30–36.
106. Углов В. В., Русальский Д. П., Ходасевич В. В. и др. // Тез. докл. XXVII Междун. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1977. С. 162.
107. Uglov V. V., Khodasevich V. V., Rusalsky D. P., Kasko I. V. // Surface Modification of Metals by Ion Beams: Book of Abstracts of Int. Conf., San-Sebastian, 4–8 Sept. 1985. INASMET. San-Sebastian, 1995. P. 99.
108. Данилюк А. Л., Углов В. В., Русальский Д. П. // Физика и химия обработки материалов. 1998. № 6. С. 5–8.
109. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 1 / Под ред. Р. Бериша // М.: Мир, 1984. С. 365.
110. Milcius D., Templier C., Riviere J.-R. et al. // Surf. and Coat. Technol. 2002. Vol. 156. No. 1–3. P. 214–218.
111. Pranevicius L. L., Valatkevicius P., Valincius V. et al. // Surf. and Coat. Technol. 2002. Vol. 156. No. 1–3. P. 219–224.
112. Dimitrov O., Dimitrov C. // J. Nucl. Instrum. Materials. 1982. Vol. 105. P. 39–44.

113. Углов В. В., Русальский Д. П., Ходасевич В. В. и др. // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 6. С. 33–36.
114. Bull S. J., Jones A. M., McCabe A. R. // Surf. and Coat. Technol. 1996. Vol.83. P. 257–262. (SMMIB-9).
115. Босьяков М. Н., Величко О. И., Витенчик С. Н. и др. // Физика плазмы и плазменные технологии: Материалы конф. / Ин-т молекулярной и атомной физики НАН Беларуси. Мн. 1997. С. 499–502.
116. Кирсанов В. В., Мусина М. В. // Металлы. 1997. Т. 3. С. 89–95.
117. Углов В. В., Кулеишв А. К., Русальский Д. П. // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы IV Междунар. науч. конф. 3–5 окт. 2001. Мн.: БГУ, 2001. С. 315–317.
118. Электронная и ионная микроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фримена, Дж. Венника, В. Декейсера // М.: Мир, 1981. С. 468.
119. Углов В. В., Русальский Д. П., Холмецкий А. Л. и др. // Перспективные материалы. 1999. № 4. С. 83–88.
120. Uglov V. V., Rusalsky D. P., Khodasevich V. V. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1998. Vol. 103–104. P. 317–322.
121. Kholmetskii A. L., Uglov V. V., Fedotova J. A. et al. // Current Advances in Materials and Processes. 2000. Vol. 13. P. 1421–1428.
122. Kholmetskii A. L., Uglov V. V., Khodasevich V. V. et al. // Mössbauer spectroscopy in Materials Science. Senec, Slovakia, 6–11 Sept. 1998. P. 215–226.
123. Surface modification of materials by ion implantations for industrial and medical applications. IAEA, Vienna. 2000. P.101. IAEA-TECDOC-1165. ISSN 1011–4289.
124. Byeli A. V., Kukareko V. A., Lobodaeva O. V. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1997. Vol. 96. No. 2–3. P. 255–261.
125. Суховаров В. Ф. Прерывистое выделение фаз в сплавах // Новосибирск: Наука, 1983. С. 165.
126. Русаков В. С. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем // Алматы. 2000. С. 431.
127. Вертгейм Г. Эффект Мёссбауэра. Принципы и применения / Пер. с англ. А. М. Афанасьева; Под ред. В. В. Складковского. М.: Мир, 1966. С. 172.
128. Rauschenbach B., Kolitsch A., Hohmuth K. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. Vol. 80. P. 471–481.
129. Terwagne G., Van Tendelo G., Donnely S. E. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 65. No. 11. P. 4225–4229.
130. Kopcewicz I. M., Jagielski J., Gawlik G., Tuross A. // Nucl. Instr. Meth. 1992. Vol. B68. No. 1. P. 417–421.
131. Chien C. L., Musser D., Cyorgy E. M. et al. // Phys. Rev. 1973. Vol. 20. No. 1. P. 283–295.
132. Weisman I. D., Swartzendruder L. J., Bennet L. H. // Phys. Rev. 1969. Vol. 177. No. 2. P. 465–471.
133. Choo W. K., Kaplow R. // Metal. Trans. 1976. Vol. 8A. P. 417–419.
134. Jeffries J. B., Hershkowitz N. // Phys. Lett. 1969. Vol. 30A. No. 3. P. 187–188.

135. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2 М.: Гос. науч.-техн. Изд-во лит. по черн. и цв. металлургии, 1962. С. 877.
136. Nakajima K., Okamoto Sh., Okada T. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 65. No. 11. P. 4357–4361.
137. Goltsev V. P., Khodasevich V. V., Kuleshov A. K., Uglov V. V. // Nucl. Instr. Meth. 1991. Vol. B59/60. P. 751–756.
138. Углов В. В., Федотова Ю. А., Ходасевич В. В. // Перспективные материалы. 1998. № 1. С. 24–27.
139. Uglov V. V., Fedotova J. A., Jagielski J, et al. // Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research. 1999. Vol. B 159. P. 218–226.
140. Uglov V. V., Fedotova J. A., Stanek J. // Surf. and Coat. Technol. 2000. Vol. 128–129. P. 351–357.
141. Jagielski J., Kopcewicz M., Thome L. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. P. 4820–4824.
142. Hans M., Frech G., Wolf G. K., Wagner F. E. // Nucl. Instr. and Meth. 1991. Vol. B 53. P. 161–166.
143. Смитлз К. Дж. Металлы: Справ. 5-е изд. / Под ред. С. Г. Глазунова. М.: Металлургия, 1980. С. 445.
144. Goltsev V. P., Drako V. M., Khodasevich V. V. et al. // Phys. Res. 1990. Vol. 13. P. 281–284.
145. Faussemagne A., Marest G., Benyagoub A., Moncoffre N. // Conf. Proceed. «ICAME-95». I. Ontalli (Ed). Bologna: SIF, 1996. Vol. 50. P. 691–694.
146. Jones A. M., Bull S. J. // Surf. and Coat. Technol. 1996. Vol. 83. P. 269–274 (SMMIB-9).
147. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии / Под ред. А. И. Свириденко. М.: Машиностроение, 1986. С. 360.
148. Анищик В. М., Понарядов В. В., Холмецкий А. Л., Чудаков В. А. // Тез. докл. XIII Всесоюз. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М., 1983. С. 100.
149. Анищик В. М., Машлан М., Понарядов В. В. и др. // Тез. докл. XIV Всесоюз. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: Изд-во МГУ, 1984. С. 141–142.
150. Анищик В. М., Гольцев В. П., Карпенко Г. Д. и др. // Тез. докл. III семинара «Физико-технические проблемы поверхности металлов». Л. 1984. С. 11–12.
151. Анищик В. М., Понарядов В. В. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Ионно-лучевая модификация материалов». Черноголовка, 1987. С. 59.
152. Анищик В. М., Понарядов В. В. // Тез. докл. науч.-техн. конф. Мн., 1988. С. 14–15.
153. Prussin S. // J. Appl. Phys. 1961. Vol. 32. P. 1876.
154. Анищик В. М., Гурачевский В. Л., Машлан М. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1986. № 2. С. 3–5.
155. Асаинов А. Х., Диденко А. Н., Кривобоков В. П. и др. // ФММ. 1985. Т. 60. Вып. 5. С. 931–935.
156. Mrochek I., Anishchik V. M., Rihter E. // Abstracts of papers Second Joint American-Eastern European Conference «New Materials and Technologies in Tribology». Gomel, 1997. P. 123.

157. Горенко В. К., Кузьмич О. С., Лигачев А. Е., Потемкин Г. В. // Тез. докл. XVI Всесоюз. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М., 1986. С. 169.
158. Анищик В. М., Данилович Ю. А., Понарядов В. В., Сыщенко А. Ф. // Тез. докл. I Всесоюз. семинара «Структурно-морфологические основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий». Обнинск, 1991. С. 31.
159. Кузьмин О. С., Куракин И. Б., Лигачев А. Е. и др. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Ионно-лучевая модификация материалов». Черногоровка, 23–25 июня 1987. С. 76.
160. Мазуркевич А. М., Куцанов В. Н., Кобяк А. Г. и др. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц». Свердловск, 1991. Т.4. С. 101.
161. Углов В. В., Кулешов А. К. // Вакуумная техника и технология. 1991. Т.1. № 3. С. 24–26.
162. Углов В. В., Кулешов А. К., Кенигер А. и др. // Поверхность: рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 1997. № 6. С. 98–102.
163. Yan S., Zhao W.J., Xue J.M., Wang Y.G. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1998. Vol. 103–104. P. 343–347.
164. Yan S., Zhao W. J., Rück D. M. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1998. Vol. 103–104. P. 348–352.
165. Fujihana T., Ueda Y., Takahashi K., Iwaki M. // Surf. and Coat. Technol. 1994. Vol. 66. P. 441–445.
166. Chengzhou Ji, Zeng Yiwei, Wang Anmin, Lou Yongning // Surf. and Coat. Technol. 1994. Vol. 66. P.521–524.
167. Khakani A. El., Jaffezi H., Marest G. et al. // Mater. Sci. Eng. 1989. Vol. A115. P. 37–41.
168. Углов В. В., Русальский Д. П., Ходасевич В. В. и др. // Физика плазмы и плазменные технологии: Матер. конф./ ИМАФ НАН Беларуси. Мн., 1997. Т. 3. С. 590–593.
169. Uglov V. V., Rusalsky D. P., Khodasevich V. V. et al. // Vacuum Technique and Technology. 1998. Vol. 8. No. 1. P. 31–33.
170. Углов В. В., Русальский Д. П., Ходасевич В. В., Занг Дж. З. // Взаимодействие излучений с твердым телом: Тез. докл. Межд. конф. Минск., 23–25 сент. 1997. Мн.: Изд-во БГУ, 1997. С. 155.
171. Бриггс Д., Сих М. П. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. С. 600.
172. Uglov V. V., Khodasevich V. V., Lapchuk T. M. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1997. Vol. 92. P. 190–196.
173. Zhang T., Huang H., Ji. C. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1994. Vol. 65. P. 148–153.
174. Sasaki J., Hayashi K., Sugiyama K., Ichiko O. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1994. Vol. 65. P. 160–164.
175. Hayashi K., Sasaki J., Sugiyama K., Ichiko O. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1994. Vol. 66. P. 430–435.
176. Rück D. M. // Surf. and Coat. Technol. 1994. Vol. 65. P. 121–127.

177. *Uglov V. V., Khodasevich V. V., Cherenda N. N. et al.* // Surf. and Coat. Technol. 1994. Vol. 66. P. 283–287.
178. *Мазуркевич А. М., Ходасевич В. В., Углов В. В. и др.* // Вакуумная техника и технология. 1991. Т. 1. № 3. С. 18–24.
179. *Didenko A. N., Kozlov E. V., Sharkeev Yu. P. et al.* // Surf. and Coat. Technol. 1993. Vol. 56. P. 97–104.
180. *Диденко А. Н., Шаркеев Ю. П., Козлов Э. В.* // Металлы. 1993. № 3. С. 122–129.
181. *Didenko A. N., Ligachev A. E., Sharkeev Yu. P. et al.* // Nucl. Instrum. and Methods B. 1991. Vol. 61. P. 441–445.
182. *Ryabchikov A. I., Nasyrov R. A.* // Nucl. Instrum. and Methods B. 1991. Vol. 61. P. 48–51.
183. *Рябчиков А. И.* Импульсно-периодические многофункциональные источники ионов на основе вакуумной дуги и нетрадиционные методы ионно-лучевой, ионно-плазменной обработки материалов // Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Томск, 1993. С. 257.
184. *Рябчиков А. И., Насыров Р. А.* // II Всесоюз. конф. «Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц»: Тез. докл. Свердловск, 1991. Т. 2. С. 26–28.
185. *Углов В. В., Ходасевич В. В., Лачугин И. А. и др.* // IV Всерос. конф. по модификации свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц. Секция 1: Новые разработки источников заряженных частиц и плазменных потоков для практического применения. Томск, С. 74–76.
186. *Uglov V. V., Kuleshov A. K., Rusalsky D. P. et al.* // Surf. and Coat. Technol. 2000. Vol. 128–129. P. 150–155.
187. *Mandl S., Gunzel R., Hilke R. et al.* // Surf. and Coat. Technol. 1998. Vol. 103–104. P. 161–167.
188. *Uglov V. V., Khodasevich V. V., Kuleshov A. K. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1999. Vol. 17(2). P. 836–839.
189. *Углов В. В., Кулешов А. К., Федотова Ю. А. и др.* // Физика и химия обработки материалов. 1999. № 5. С. 18–25.
190. *Mandl S., Richter E., Gunzel R., Möller W.* // Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research. 1999. Vol. B148. P. 846–850.
191. *Chu P. K., Chan C., Chenng N. W.* // Semiconductor International. 1996. P. 165–172.
192. *Uglov V. V., Kholmetskii A. L., Kuleshov A. K. et al.* // Nucl. Instr. and Meth. B. 1999. Vol. 148. P. 841–845.
193. *Uglov V. V., Kuleshov A. K., Danilyuk A. L.* // Plasma Physics and Plasma Technology: Proceeding of III Intern. Conf. Minsk, 2000. Vol. 2. P. 491–494.
194. *Uglov V. V., Kuleshov A. K., Fedotova J. A. et al.* // Surf. and Coat. Technol. 2001. Vol. 142–144. P. 406–411.
195. *Uglov V. V., Fedotova J. A., Kuleshov A. K. et al.* // Surf. and Coat. Technol. 2001. Vol. 136. P. 226–230.
196. *Углов В. В., Данилюк А. Л., Кулешов А. К. и др.* // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 1. С. 5–12.

197. Mandl S., Reuther H., Brutscher J. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1997. Vol. 93. P. 229–233.
198. Банных О. А., Дриц М. Е. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1986. С. 273.
199. Валеев А. Н., Погребняк А. Д., Плотников С. В. Радиационно-механические эффекты в твердых телах при облучении высокоинтенсивными импульсными электронными и ионными пучками. Усть-Каменогорск: ВКТУ, 1998. 266 с.
200. Коротаев А. Д., Тюменцев А. Н., Почивалов Ю. И. и др. // С.118–127.
201. Valyaev A. N., Kylyshkanov M. K., Pogrebnyak A. D. et al. // Vacuum, 2000. – Vol.58. P. 53–59.
202. Pogrebnyak A. D., Ronstein V. P., Valyaev A. N. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1997.
203. Янушкевич В. А. // ФизХОМ. 1979. № 2. С. 47.
204. Коротаев А. Д., Тюменцев А. Н., Почивалов Ю. И. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1998. № 1. С. 108–117.
205. Korotaev A. D., Ovchinnikov S. V., Pochivalov Yu. I. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1998. Vol. 105. P. 84–90.
206. Третьяк М. В., Тюменцев А. Н., Коротаев А. Д. и др. // ФММ. 2000. Т. 89. № 4.
207. Янушкевич В. А., Полеников А. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1985. Т. 49. № 6. С. 1145.
208. Иванов Л. И., Янушкевич В. А. Физика и химия плазменных металлургических процессов. М.: Наука, 1985. 173 с.
209. Arkhipov N. I., Bakhtin V. P., Safronov V. M. et al. // XXI Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases. Proceedings. Bochum, Germany, 1993. Vol. 2. P. 169–170.
210. Ананин С. И. Физика плазмы. 1995. Т. 21. С. 966.
211. Асташинский В.М., Ефремов В.В., Костюкевич Е.А. и др. // Физика плазмы. 1991. Т. 17. С. 1111.
212. Langner J., Piekoszewski J., Werner Z. et al. // Surf. and Coat. Technol. 2000. Vol. 128–129. P. 105–111.
213. Hiroshi Akamatsu, Tsutomu Ikeda, Kingo Azura et al. // Surf. and Coat. Technol. 2001. Vol. 136. P. 269–272.
214. Ivanov Yu., Matz W., Rotshtein V. et al. // Surf. and Coat. Technol. 2002. Vol. 150. P. 188–198.
215. Якушин В.Л., Калинин Б.А., Скритный В.И. и др. // Тр. X Межнац. совещ. «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 3–8 июня 2000. М. 2000. С. 273–279.
216. Якушин В.Л., Калинин Б.А., Буланов И.А. и др. // Тр. XI Межнац. совещ. «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 25–30 июня 2001. М. 2001. С. 233–238.
217. Charter S. J. B., Tompson L. R., Dearnaley G. // Thin Solid Films. 1981. Vol. 84. P. 355–360.

218. *Kolitsch A., Richter E.* // *Crystal Research and Technology*. 1983. Vol. 18. No. 1. P. K5–K7.
219. *Сипайло М. Г., Лигачев А. Е., Ерохин Г. П. и др.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Ионно-лучевая модификация материалов», 23–25 июня 1987. Черноголовка, С. 77.
220. *Полетика М. Ф., Весновский О. К., Кульков С. Н.* // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц». Ч. 3. Томск, 1988. С. 84–87.
221. *Травина Н. Т., Власова Е. С., Хомяк Б. С., Хомяк Б. П.* // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц». Ч. 3. Томск, 1988. С. 35.
222. *Мрочек И., Гюнцель Р., Рихтер Э. и др.* // Материалы III Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», Минск, 6–8 окт. 1999. Ч. 2. С. 73–74.
223. *Сипайло М. Г., Ерохин Г. П., Погребняк А. Д. и др.* // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц». Ч. 3. Томск, 1988. С. 174–176.
224. *Lin W. L., Sang J. M., Ding X. J. et al.* // *Nucl. Inst. and Meth. B in Phys. Res.* 2002. Vol. 188. P. 201–204.
225. *Козьма А. А., Плишищев Н. В., Соболев О. В. и др.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц». Т. 2. Свердловск, 1991. С. 61–63.
226. *Афанасьев Н. И., Колобов Ю. Р., Коротаев А. Д. и др.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц». Ч.3. Томск, 1988. С. 88–90.
227. *Полетика М. Ф., Полещенко К. Н., Брюхов В. В.* // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц». Томск, 1988. Ч. 2. С. 106–107.
228. *Резников Л. А., Резникова Н. П., Савватимова И. Б.* // Повышение эксплуатационных характеристик деталей машин и металлорежущего инструмента методом ионной имплантации: Обзор. информ. Тольятти, 1990. 67 с.
229. *Барченко В. Г., Заграничный С. Н., Попов А. И., Сенчило И. А.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц». Свердловск, 1991. Т. 4. С. 123–125.
230. *Эмиралиев А., Бабаджанов А. Д., Погребняк А. Д. и др.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц». Томск, 1988. Ч. 3. С. 173.
231. *Лисин А. Л., Суриков В. П., Ремнев Г. Е., Исаков И. Ф.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц». Свердловск, 1991. Т. 3. С. 107–109.
232. *Нестеренко В. П., Ремнев Г. Е., Арефьев К. П. и др.* // *ФизХОМ*. 2002. № 3. С. 39–44.
233. *Нестеренко В. П., Арефьев К. П., Меркулов В. И. и др.* // *ФизХОМ*. 2001. № 4. С. 46–48.

234. Полещенко К. Н., Поворознюк С. Н., Орлов П. В. и др. // Тр. VIII Межнац. совещ. «Радиационная физика твердого тела». Севастополь, 29 июня – 4 июля 1998. М. 1998. С. 332–336.
235. Полещенко К. Н., Поворознюк С. Н., Вершинин Г. А. и др. // Вестн. Омск. ун-та. 1997. Вып. 2. С. 23–25.
236. Калистратова Н. П., Полещенко К. Н., Геринг Г. И. и др. // ФизХОМ. 1999. № 1. С. 10–14.
237. Поворознюк С. Н., Полещенко К. Н., Вершинин Г. А., Орлов П. В. // Поверхность. 1999. № 5–6. С. 69–72.
238. Sood D. K., Dearnaley G. // J. Vac. Sci. Technol. 1975. Vol. 12. P. 463–469.
239. Шаркеев Ю. П. Эффект дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах: дислокационные структуры, свойства, напряжения, механизмы: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07. // Ин-т физики прочности и материаловедения СО РАН. Томск, 2000. С. 45.
240. Sharkeev Yu. P., Didenko A. N., Kozlov E. V. // Surf. and Coat. Technol. 1994. Vol. 65. P. 112–120.
241. Титов В. В. Роль механических напряжений при легировании материалов с помощью ионных пучков. М.: Препринт ИАЭ им.И. В. Курчатова. 1983.
242. Домкус М., Пранявичус Л. Механические напряжения в имплантированных твердых телах. Вильнюс: Мокслас, 1990. 158 с.
243. Sienz S., Mändl S., Rauschenbach B. // Surf. and Coat. Technol. 2002. Vol. 156. P. 185–189.
244. Бойко В. И., Валяев А. Н., Погребняк А. Д. // УФН. 1999. Т. 169. № 11. С. 1243–1271.
245. Kutchings R., Collins G. A., Tendays J. // Surf. and Coat. Technol. 1992. Vol. 51. P. 489–494.
246. Анищик В. М., Квасов Н. Т., Данилюк А. Л., Углов В. В. // ФизХОМ. 2000. № 4. С. 5–10.
247. Anischik V. M., Kvasov N. T., Danilyuk A. L., Uglov V. V. // Proceeding of III Intern. conf. Minsk, 2000. Vol. 2. P. 495–498.
248. Анищик В. М., Квасов Н. Т., Данилюк А. Л., Углов В. В. // Тез. докл. 30-й Междунар. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: МГУ, 2000. С. 132.
249. Болли Б., Уэйнер Дж. Теория температурных напряжений. М.: Мир, 1964. С. 518.
250. Симонов В. В., Корнилов Л. А., Шашелев А. В., Шокин Е. В. Оборудование ионной имплантации. М.: Радио и связь, 1988. 184 с.
251. Комаров Ф. Ф., Комаров А. Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Мн.: УП «Технопринт», 2001. 392 с.
252. Симонов В. В. // Электронная пром. 1983. № 10. С. 20–23.
253. Jeckson J. H. // Radiation Effects. 1979. Vol. 44. P. 59–67.
254. Клементьев В. В., Симонов В. А., Гуревич А. А., Петров Ю. П. // Электронная техника. Сер. 7. ТОПО. – 1982. – №1. – С. 68-71.
255. Симонов В.А., Шашелев А.В., Гуревич А.А., Матвеев В.Н. // Электронная техника. Сер. 7. ТОПО. 1982. № 1. С. 71–73.

256. Сакуро, Токигуча // Приборы для научных исследований. 1978. Т. 49, № 7. С. 61–65.
257. Альтуров Х., Быковский А.Н., Неволин В. Н. // ЖЭТФ. 1980. № 4. С. 25.
258. Sidenius G. // Nucl. Instr. and Methods. 1978. Vol. 151. P. 349–362.
259. Freeman J. H. et al. // Nucl. Instr. and Methods. 1977. Vol. 145. P. 473–505.
260. Alton G. H. // Nucl. Instr. and Methods. 1981. Vol. 189. P. 112–115.
261. Карацуба А. П. // Зарубежная электронная техника. 1978. № 19. С. 3–46.
262. Brown I. G. // IEEE Trans. on Nucl. Sci. 1985. Vol. NS32. No. 5. P. 1723–1727.
263. Brown I. G. // Nucl. Instr. Methods B. 1989. Vol. 43. P. 455–458.
264. Brown I. G., Galvin J. E., Galvin B. F., MacGill R. A. // Rev. Sci. Instrum. 1986. Vol. 57(6). P. 1069.
265. Ремнев Г. Е. Получение мощных ионных пучков для технологических целей: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Томск, 1994. 67 с.
266. Remnev G. E., Isakov I. F., Opekounov M. S. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1997. Vol. 96. No. 1. P. 103–109.
267. Remnev G. E., Isakov I. F., Opekounov M. S. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1999. Vol. 114. P. 206–212.
268. Kucinski J., Langner J., Piekoszewski J. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1996. Vol. 84. P. 329–333.
269. Werner Z., Piekoszewski J., Szymczyk W. // Vacuum. 2001. Vol. 63. P. 701–708.
270. Piekoszewski J., Werner Z., Langner J., Walis. L. // Surf. and Coat. Technol. 1998. Vol. 106. P. 228–233.
271. Piekoszewski J., Werner Z., Szymczyk W. // Vacuum. 2001. Vol. 63. P. 475–481.
272. Плюто А. А. // ЖЭТФ. 1960. Т.39. Вып. 6. С. 1589–1592.
273. Brown I. G. // Appl. Phys. Lett. 1985. Vol. 47. No. 4. P. 358–360.
274. Brown I. G., Galvin J. E., MacGill R. A. // Rev. Sci. Instr. 1990. Vol. 61. No. 1. P. 577–579.
275. Brown I. G., Feinberg W., Galvin J. F. // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 63. No. 10. P. 4889–4899.
276. Арбузов Н. М., Исаев Г. П., Рябчиков А. И. // ПТЭ. 1988. № 5. С. 28–30.
277. Арбузов Н. М., Исаев Г. П., Рябчиков А. И. // Изв. ВУЗов. Физика. 1989. № 8. С. 68–73.
278. Advanced technologies based on wave and beam generated plasma. Eds. H. Schloter, A. Shivarova. Berlin: Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 191–244.
279. Korzec D., Paiko V., Engemann J., Gunzel R. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1997. Vol. 93. P. 217–224.
280. Baglin J. E. et al. // Appl. Phys. Lett. 1980. Vol. 37. P. 187.
281. Диденко А. Н., Кузнецов Б. И., Ремнев Г. Е. и др. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по применению электронно-ионной технологии в народном хозяйстве. Тбилиси. 1981. С. 110–111.
282. Лигачев Е. И., Ремнев Г. Е., Усов Ю. П. // Приборы и техника эксперимента. 1983. № 1. С. 21–23.
283. Biller W., Heyden D., Müller D., Wolf G.K. et al. // Surf. and Coat. Technol. 1999. Vol. 537. P. 116–119.
284. Rusek A., Zdunek K. // Vacuum. 1989. Vol. 39. P. 55–59.

285. *Rabinski M., Zdunek K.* // *Vacuum*. 1997. Vol. 48. P. 715–720.
286. *Минько Л. Я., Астаинский В. М., Костюкевич Е. А.* // *ТВТ*. 1987. Т. 25. № 3. С. 601–603.
287. *Астаинский В. М., Баканович Г. И., Костюкевич Е. А. и др.* // *ЖПС*. 1989. Т. 50. № 6. С. 887–891.
288. *Hattori K.* // *Nucl. Instr. and Methods B in Phys. Res.* 1996. Vol. 112. P. 233–241.
289. *Inoue M., Suzuki Ya., Takagi T.* // *Nucl. Instr. and Methods B in Phys. Res.* 1997. Vol. 121. P. 1–6.
290. *Lempert G. D.* // *Surf. and Coat. Technol.* 1988. Vol.34. P. 185–207.
291. *Straede C. A.* // *Nucl. Instr. and Methods B in Phys. Res.* 1996. Vol. 113. P. 161–166.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b>	3
<b>Глава 1. Процессы, протекающие в мишенях при ионной имплантации</b>	5
1.1. Рассеяние и торможение ионов	5
1.2. Образование дефектов при ионной имплантации	16
1.3. Структурно-фазовые превращения	24
1.4. Имплантация при высоких плотностях тока	27
1.5. Плазменно-иммерсионная имплантация	28
1.6. Мощные ионные пучки	30
1.7. Квазистационарные плазменные пучки	32
<b>Глава 2. Инструментальные материалы</b>	33
2.1. Инструментальные стали	33
2.2. Твердые сплавы	40
<b>Глава 3. Структурно-фазовые изменения в инструментальных материалах при воздействии ионных и плазменных пучков</b>	43
3.1. Имплантация при высоких плотностях тока	43
3.2. Ионная имплантация в непрерывном режиме	77
3.3. Импульсная ионная имплантация	82
3.4. Плазменно-иммерсионная ионная имплантация	89
3.5. Мощные ионные пучки	98
3.6. Компрессионные плазменные потоки	104
<b>Глава 4. Имплантация твердых сплавов</b>	111
4.1. Имплантация при средних энергиях	111
4.2. Мощные ионные пучки	115
<b>Глава 5. Эффекты ионной имплантации</b>	122
5.1. Эффект дальнего действия	122
5.2. Механические напряжения в имплантированных слоях	125

5.3. Динамические эффекты массопереноса (при плазменно-иммерсионной ионной имплантации).....	129
<b>Глава 6. Оборудование для ионной имплантации и высокоинтенсивной плазменной обработки</b> .....	134
6.1. Классификация оборудования для ионной имплантации.....	134
6.2. Ионные источники непрерывного действия.....	137
6.3. Импульсные источники ионов.....	142
6.4. Источники мощных ионных пучков.....	148
6.5. Устройство для получения плазменного фокуса (плазменная пушка).....	150
6.6. Квазистационарный плазменный ускоритель.....	152
<b>Глава 7. Особенности практического использования ионной имплантации</b> .....	157
<b>Литература</b> .....	161

Научное издание

Анищик Виктор Михайлович

Углов Владимир Васильевич

**МОДИФИКАЦИЯ  
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ИОННЫМИ И ПЛАЗМЕННЫМИ ПУЧКАМИ**

Художник обложки

Технический редактор Т. К. Раманович

Корректор Г. М. Добыш

Компьютерная верстка

Ответственный за выпуск

Подписано в печать 00.00.2003. Формат 60x84/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Тайм. Печать офсетная.

Усл. печ. л. Уч.-изд. л. Тираж 100 экз.

Зак.

Белорусский государственный университет.

Лицензия ЛВ № 315 от 14.07.98.

220050, Минск, проспект Франциска Скорины, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.

Республиканское унитарное предприятие

«Издательский центр Белорусского государственного  
университета».

Лицензия ЛП № 461 от 14.08.2001.

220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.