

В. М. АНИЩИК, В. П. ГОЛЬЦЕВ, В. М. ДРАКО, С. И. ЖУКОВА, В. В. ПОНАРИДОВ,
В. В. УГЛОВ, В. В. ХОДАСЕВИЧ, Э. М. ШИЛАЕВСКИЙ

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ИОННЫМИ И ПЛАЗМЕННЫМИ ПУЧКАМИ

ВВЕДЕНИЕ

Ионная имплантация в последнее время приобрела очень важное значение не только как основной метод при изготовлении микроэлектронных устройств и других приборов современной твердотельной электроники, но и как важный раздел фундаментальных и прикладных исследований физики твердого тела. Все шире применяются ионные пучки и в технике – машиностроении, металлообработке, химической промышленности. Это требует углубленного понимания процессов, протекающих при взаимодействии ионных пучков с металлами и сплавами. Такие процессы, однако, довольно сложны и порой экспериментальные результаты трудно объяснить на основе существующих моделей.

Известно, что в процессе ионной имплантации в металлах, помимо образования радиационных дефектов, имеют место структурные и фазовые изменения. Поскольку эти изменения происходят в термодинамически неравновесных условиях, когда атомная и электронная подсистемы сильно возбуждены, появляется возможность получения материалов с уникальными свойствами. Исследование характера и особенностей изменений в мишенях при имплантации, определение условий и режимов имплантации, обеспечивающих реализацию тех или иных структурно-фазовых состояний, дает возможность прогнозировать, а также целенаправленно управлять свойствами материалов.

Развитие современной техники связано с необходимостью использования все более высоких рабочих температур, больших и сложных нагрузок, а также с эксплуатацией механизмов в условиях воздействия агрессивных сред, что требует усовершенствования существующих и разработки новых материалов. К числу перспективных материалов такого типа относятся тугоплавкие металлоподобные соединения – карбиды, нитриды, окислы и более сложные, например карбориды, которые целесообразно использовать в форме покрытий. Создание таких покрытий является в ряде случаев наиболее эффективным, а иногда и единственно возможным средством решения сложных технических проблем.

Весьма перспективным методом получения покрытий является ионно-плазменный метод. Он позволяет получать покрытия переменного состава, а также многослойные покрытия. Однако расширение области применения защитных и упрочняющих покрытий требует изучения механизмов их создания и физико-механических свойств.

Ниже изложены результаты исследований структурно-фазовых изменений в некоторых металлах и сплавах, имплантированных различными ионами, а также процессов, протекающих при формировании упрочняющих покрытий.

1. ИОННЫЕ ПУЧКИ

В процессе имплантации в решетке мишени происходит накопление как примесных атомов, так и радиационных дефектов. Картина существенно усложняется, когда в мишень имплантируются химически активные ионы. В этом случае возможно не только образование элементарных дефектов и их комплексов, но также и химических соединений.

Кинетика образования соединений в переходных металлах (ванадий, железо, молибден, вольфрам), имплантированных ионами бора, углерода, азота, исследовалась в работах [1–3]. Установлено, что размеры нитридных фаз (ϵ -Fe₃N, γ -Mo₂N), образовавшихся в железе и молибдене, находятся в интервале 30...70 нм, а карбидных (ϵ -Fe₃C) – в интервале 15...25 нм.

Образование боридов связано со спецификой электронной структуры бора, энергетической неустойчивостью внешних электронных состояний $2s^2 2p^1$. При синтезе боридов происходит перераспределение внешних электронов с образованием sp^2 - и sp^3 -электронных состояний, комбинации которых и обуславливают многообразие структурных типов, в которых кристаллизуются бориды.

В случае молибдена наблюдается образование следующего ряда боридов: Mo → MoB (Mo₂B) → Mo₂B₅ + MoB₂. Несмотря на то что Mo₂B имеет очень узкую область гомогенности, некоторое количество этого соединения все же образуется. Что касается соединения MoB₂, то в работе [4] высказывается предположение, что оно является высокотемпературной модификацией Mo₂B₅, стабилизированной различными примесями. При имплантации вольфрама была обнаружена следующая схема образования боридов: W → α -WB → W₂B₅. Выделений WB₂ обнаружено не было. Это хорошо согласуется с данными [4], где указывается, что стойкость фаз MeB₂ элементов VI группы уменьшается по мере увеличения атомного номера металла. Для ванадия этот ряд выглядит следующим образом: V → VB → VB₂.

Из диаграмм состояния [4] следует, что для образования боридов имплантированного бора ($\Phi = 10^{17}$ ион/см²) недостаточно, и, следовательно, образование соединений может быть связано с концентрацией и распределением дефектов кристаллической решетки мишени.

Имплантация ионов углерода в образцы массивного алюминия ведет к формированию кристаллических выделений карбида алюминия – Al₄C₃. Его образование зафиксировано при дозе облучения $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² и энергии ионов 20 кэВ [5]. Выделения карбида алюминия формируются путем кристаллизации локальных аморфных областей, возникающих при имплантации. Направление роста определяется ориентацией выделений по отношению к кристаллической решетке алюминия, о чем свидетельствуют определенные ориентационные соотношения: $(11\bar{2}0)Al_4C_3 \parallel (220)Al$ и $[5\bar{5}01]Al_4C_3 \parallel [001]Al$, а также $(11\bar{2}0)Al_4C_3 \parallel (220)Al$ и $[10\bar{1}0\ 0\ 1]Al_4C_3 \parallel [001]Al$ [6,7]. При имплантации ионов углерода энергией 20 кэВ

и дозой $4 \cdot 10^{17}$ ион/см², а также энергией 40 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{17}$ ион/см² наблюдается изменение направления текстуры поверхностного слоя с [100]Al на [111]Al [8]. Для всех режимов имплантации характерно большее увеличение межплоскостного расстояния (200)Al, чем (111)Al. Это объясняется растяжением решетки алюминия атомами углерода, находящимися преимущественно в октаэдрических порах [9]. При последовательной имплантации ионов углерода и азота энергией 40 кэВ дозами $5,0 \cdot 10^{17}$ C⁺/см² + $6,5 \cdot 10^{17}$ N⁺/см² установлена возможность формирования карбонитрида алюминия на основе ГПУ структуры нитрида алюминия. Характерной особенностью карбонитрида является присутствие связи C–N, у которой энергия связи C1s электрона составляет 284,5 эВ, ранее не наблюдавшейся [10, 11].

Увеличение дозы моноимплантации ионов углерода с энергией 20 кэВ ведет к уменьшению среднего проективного пробега ионов с 65 нм ($2 \cdot 10^{17}$ ион/см²) до 43 нм ($4 \cdot 10^{17}$ ион/см²), что обусловлено дополнительным торможением на ранее имплантированных атомах углерода [12]. Максимальная концентрация углерода – 60 ат. долей % достигается при имплантации ионов углерода энергией 20 кэВ дозой $4 \cdot 10^{17}$ ион/см², а также энергией 40 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Эта концентрация в 1,5 раза превышает стехиометрическую концентрацию углерода в карбиде алюминия, что обусловлено формированием углеродных кластеров в имплантированном слое. При последовательной имплантации ионов углерода и азота можно выделить два эффекта. Первый – смещение максимума профиля распределения азота к поверхности по сравнению с моноимплантацией ионов азота [13, 14]. Этот эффект связан с дополнительным торможением ионов азота на ранее имплантированных атомах углерода. Второй эффект заключается в миграции атомов углерода в глубь образца при последующей имплантации ионов азота. Он усиливается с ростом дозы имплантации азота и может быть связан с релаксацией напряжений, существующих в имплантированном слое [9].

В сплавах процессы фазообразования усложняются. Так, имплантация бора в вольфрамомолибденовую сталь Р6М5 привела как к образованию боридов железа [15], так и к замещению части атомов углерода в сложных карбидах с образованием карбоборидов [3].

Для выяснения влияния химической природы имплантируемых ионов на процесс образования аморфной фазы в металлах исследована микроструктура и элементный состав пленок сплава Fe–Ni, имплантированных различными дозами ионов фосфора [16]. Было установлено, что аморфизация сплава достигается при дозе $1,7 \cdot 10^{17}$ ион/см². При этом наблюдалось равномерное распределение имплантированного фосфора по толщине пленок, концентрация которого достигает 20 ат. долей %, что близко к содержанию фосфора в точке глубокой эвтектики на фазовых диаграммах систем Fe–P и Ni–P. Предложена модель аморфизации металла при имплантации ионов фосфора, основанная на предположении, что аморфизация возможна после достижения необходимой концентрации фосфора, при которой формируется эвтектика, состоящая из дисперсной смеси зерен сплава Fe–Ni и фосфида (Fe, Ni)₃P. Энергии, выделяемой при торможении ионов в такой легкоплавкой системе, достаточно для образования расплавленных областей. Происходит закалка аморфной фазы, а ее количество быстро растет при дальнейшем облучении, вплоть до полной аморфизации материала.

В аморфных системах существует корреляция ближнего порядка с параметрами имплантации (внедренная концентрация металлоида, плотность тока и энергия). На основе исследований ближнего порядка в системах Fe-B и Fe-B-N, полученных последовательной имплантацией бора и азота в пленки железа, обнаружено, что аморфные фазы Fe-B и Fe-B-N либо характеризуются магнитным упорядочением, либо являются парамагнитными [17]. Возникновение парамагнитной фазы в процессе имплантации имеет пороговый характер. Пороговые концентрации бора и азота, необходимые для формирования парамагнитных фаз (Fe-B)_n и Fe-(B,N)_n, составляют $\cong 28$ ат. долей % бора и $\cong 30$ ат. долей % бора и азота в сумме соответственно. Процесс зарождения и формирования парамагнитной фазы обусловлен накоплением имплантируемой примеси металлоида, приводящим к ослаблению и исчезновению спин-спинового взаимодействия в магнитных фазах (Fe-B)_m и Fe-(B,N)_m [18]. В системе Fe-B-N, полученной последовательной имплантацией бора и азота в пленки железа, обнаружено образование химической связи B-N, которая может являться зародышем сверхтвердой фазы c-BN, уже при внедренных концентрациях бора и азота 12–18 ат. долей %. Формирующиеся связи B-N являются термически стабильными до температуры 500 °C [19, 20].

Слои, которые создаются методом ионной имплантации, имеют толщину обычно гораздо меньше 1 мкм и в большинстве случаев в промышленных условиях изнашиваются уже на первых этапах испытаний. Перспективным методом, который позволяет решить эту проблему, является высокоинтенсивная ионная имплантация, при которой используются высокие плотности тока (до 10 мА/см²) и повышенные температуры, значительно уменьшающие время обработки и позволяющие включить механизмы диффузии, способствующие проникновению имплантируемой примеси на десятки микрометров в глубь мишени. Высокоинтенсивная ионная имплантация образцов быстрорежущей стали Р6М5 ионами азота и бора проводилась как в режиме моно-, так и двойной имплантации, температура образцов составила 500 °C. Исследование элементного состава имплантированной стали показало, что при высокоинтенсивной имплантации ионами азота присутствие атомов азота (~ 1 ат. долей, %) было обнаружено на глубине более 20 мкм [21, 22]. После высокоинтенсивной имплантации бором не было получено его глубокого проникновения. Имплантированный бор полностью сконцентрировался вблизи поверхности в слое толщиной до 0,6 мкм. При варианте имплантации N+B (азотом + бором) происходит усиление процессов сегрегации и кластеризации бора. Поверхностный слой образца, имплантированного последовательно N+B, представляет собой двухслойную систему. Первый слой представляет собой пленку бора с незначительным содержанием азота. Во втором слое залегает основная часть азота с примерно постоянной концентрацией ~ 8 –9 ат. долей, % (рис. 1).

Металлографические исследования поперечного шлифа мишени показали, что в стали формируется модифицированный слой толщиной от 20 до 40 мкм, структурное состояние которого зависит от режима имплантации [21]. При помощи метода рентгеновской дифракции в стали, имплантированной азотом, а также B+N (бором + азотом) и N+B (азотом + бором), было выявлено формирование ϵ -нитрида железа, имеющего средний размер кристаллитов 4–5 нм [21, 22]. Дополнительные исследования фазового состава стали посредством мессбауэровской конверсионной электронной спектроскопии показали, что формирование фазового

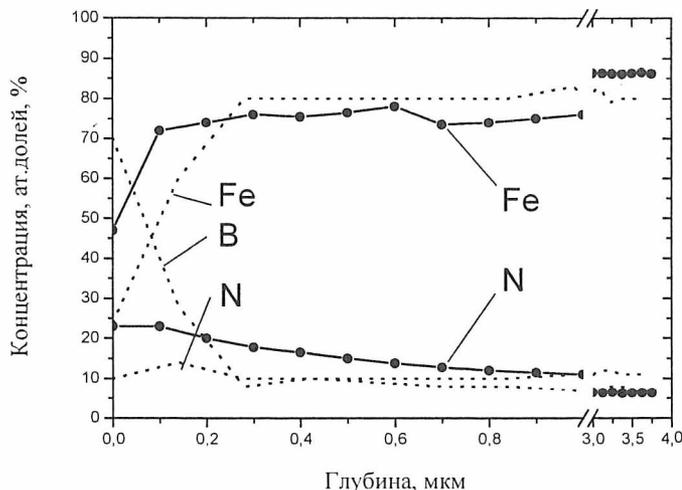


Рис. 1. Распределение элементов (N, B, Fe) по глубине в быстрорежущей стали: после высокоинтенсивной ионной имплантации азота и бора (пунктирные линии) и плазменно-иммерсионной ионной имплантации азота (сплошные линии)

состава стали при имплантации азота при 500 °С происходит по механизму радиационно-индуцированных превращений (с участием легирующего углерода), происходящих на фоне интенсивной диффузии азота. Такие условия протекания фазовых превращений приводят к предпочтительному формированию в поверхностном слое стали выделений карбонитридов ϵ - $\text{Fe}_{2+x}(\text{N}, \text{C})$ ($x = 0,67; 1$) и α'' - $\text{Fe}_{16}(\text{N}, \text{C})_2$. Доминирующим процессом, определяющим структурно-фазовое состояние стали Р6М5 при высокоинтенсивной ионной имплантации бора, является радиационно-стимулированная сегрегация, которая приводит к локализации бора в приповерхностной области, подавлению процессов боридообразования. Формирование боридов железа Fe_2B и FeB наблюдалось, однако в очень незначительном количестве. При высокоинтенсивной ионной имплантации азотом + бором эти процессы еще более усиливаются. Как следствие этого происходит еще большее подавление процессов боридообразования (образуется лишь 7 % борида FeB) и усиление локализации бора у поверхности, формируется поверхностная пленка бора. Внедренный бор легирует сформированные карбонитриды. Фазовый состав стали неравномерен по глубине. Ближе к поверхности (слой 0,1 мкм) происходит преимущественное формирование ϵ -карбоборонитрида с химической формулой ϵ - $\text{Fe}_{2,67}(\text{N}, \text{B}, \text{C})$. На больших глубинах наблюдается образование карбоборонитридов α'' - $\text{Fe}_{16}(\text{N}, \text{B}, \text{C})_2$ и ϵ - $\text{Fe}_3(\text{N}, \text{B}, \text{C})$ [22–24].

Используя высокоинтенсивную имплантацию ионов никеля в алюминий синтезированы слои алюминидов стехиометрического состава [25–28]. Имплантация проводилась в импульсном режиме при ускоряющем напряжении 40 кВ с плотностью ионного тока в импульсе 10 мА/см² и частотой следования импульсов (1...50) с⁻¹. Длительность импульсов составляла (100...200) мкс, флюенсы превышали 10¹⁷ ион/см². Распределение ионов никеля анализировалось с помощью ме-

тогда обратного резерфордского рассеяния ионов гелия с энергией 1,75 МэВ. Фазовый состав приповерхностных слоев определялся методом электронографии «на отражение» и рентгеноструктурного анализа.

Установлено существование пороговой температуры имплантации ($T = 570$ К), ниже которой распределение ионов никеля в алюминии имеет форму, близкую к гауссовой, с максимумом на глубине, соответствующей проективному пробегу ионов. Возрастание дозы имплантации приводит к увеличению концентрации примеси в максимуме распределения. При температурах выше пороговой форма концентрационного профиля трансформируется в платообразную, уровень концентрации соответствует образованию алюминида $NiAl_3$. С увеличением флюенса слой расширяется и при $1,8 \cdot 10^{18}$ ион/см² его толщина достигает 800 нм. Повторная имплантация при высокой температуре с промежуточным охлаждением образца до комнатной температуры приводит к образованию двух плато в распределении ионов никеля, соответствующих образованию соединений Ni_2Al_3 и $NiAl_3$. Увеличение микротвердости и уменьшение коэффициента трения имплантированного ионами никеля алюминия связано с упрочнением приповерхностных слоев, обусловленным синтезом алюминидов [29, 30].

Исследования структуры имплантированных металлов [3] показали, что величина постоянной решетки мишени заметно отличается от начальных значений даже на глубинах, превышающих проецированный пробег более чем на порядок. При этом напряжения, вносимые имплантированными ионами металлоидов (бор, углерод), имеют знак, противоположный напряжениям, обусловленным ионами металла (вольфрама). Оценка показала, что уровень искажений кристаллической решетки мишени определяется главным образом дефектами, образовавшимися в процессе имплантации.

Структурные и фазовые изменения в мишенях приводят к изменению физико-механических свойств. При изучении влияния имплантации на механические свойства чаще всего исследуют микротвердость, коэффициент трения, износостойкость.

Как следует из экспериментальных данных, микротвердость поверхностных слоев мишеней увеличивается при имплантации, причем наиболее заметно для стали Р6М5. Следует отметить, что увеличение микротвердости наблюдается на глубинах, на несколько порядков превышающих величину проецированного пробега. Такой эффект заметных изменений структуры и свойств на больших глубинах мишени получил название «эффекта дальнего действия» и в последнее время весьма активно обсуждается.

Исследование механических свойств имплантированной стали Р6М5 показало, что именно сформированная при высокоинтенсивной ионной имплантации N+B(азотом + бором) двухслойная система толщиной до 20 мкм, состоящая из пленки бора и слоя, содержащего карбоборонитриды $\epsilon\text{-Fe}_{2,67}(\text{N}, \text{B}, \text{C})$, $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}, \text{B}, \text{C})$, $\alpha''\text{-Fe}_{16}(\text{N}, \text{B}, \text{C})_2$ и борид FeB , выявила наибольшее улучшение твердости и трибологических свойств стали. Пленка бора в процессе трибологических испытаний действовала как твердая смазка, тем самым уменьшая коэффициент трения стали и увеличивая ее износостойкость. Наличие же слоя, упрочненного включениями карбоборонитридов, привело к увеличению износостойкости и микротвердости стали (рис. 2). [21, 22].

В последнее время увеличился интерес к высокоэнергетическим ионным пучкам. Это обусловлено тем, что высокая скорость выделения энергии в электронную

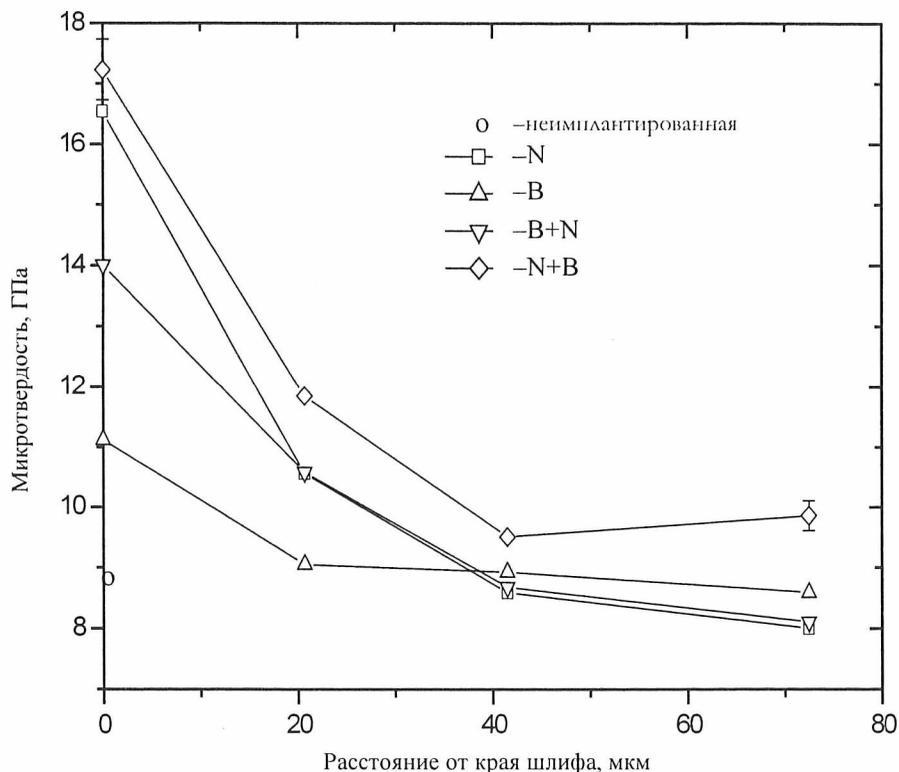


Рис. 2. Микротвердость поверхности поперечного шлифа стали Р6М5, имплантированной высокоинтенсивными потоками ионов азота и бора, в зависимости от расстояния от края шлифа

подсистему может увеличить вклад электронных возбуждений в процесс генерации радиационных дефектов и инициирует некоторые специфические эффекты – образование треков, генерацию ударных волн, синтез необычных фаз.

В последнее время увеличился интерес к высокоэнергетическим ионным пучкам. Это обусловлено тем, что высокая скорость выделения энергии в электронную подсистему может увеличить вклад электронных возбуждений в процесс генерации радиационных дефектов и инициирует некоторые специфические эффекты – образование треков, генерацию ударных волн, синтез необычных фаз.

Исследование изменения структурно-фазового состояния и микротвердости сплавов алюминия (Д16, АК4, АМг2 и АМц), имплантированных ионами неона с энергией 26,7 МэВ до доз 10^{15} и $2,5 \cdot 10^{15}$ ион/см² проведено в работах [31–33]. Величина проективного пробега ионов в мишени составляет 12,3 мкм. Электронно-микроскопические исследования структуры и измерение микротвердости проводились на глубине ~ 5 мкм от поверхности образцов. На этих глубинах неупругие потери энергии ионов составляют 2,5 кэВ/нм и превышают упругие в несколько тысяч раз. Дозовая зависимость микротвердости дисперсионно твердеющих сплавов Д16 и АК4 и АМг2 имеет немонотонный характер: наблюдается первоначальное

разупрочнение имплантированных сплавов, которое с ростом дозы имплантации сменяется упрочнением сплава. Микротвердость термически неупрочняемого сплава АМц растет с увеличением дозы. Определяющим в наблюдаемых эффектах является изменение структурно-фазового состояния исходных сплавов. При дозе 10^{15} ион/см² в сплавах Д16 и АК4 происходят процессы динамического возврата, связанные с формированием блочной структуры (Д16) и рекристаллизацией (АК4). Увеличение дозы имплантации стимулирует процессы старения, приводящие к выделению мелкодисперсных упрочняющих фаз. В сплаве АМц наблюдается изменение структуры, характерное для пластически деформированных металлов – увеличение угла разориентации блоков с переходом к мелкозернистой структуре. Эволюция микроструктуры АМг2 сочетает в себе эффекты динамического возврата при дозе 10^{15} ион/см² и деформационного упрочнения при ее увеличении.

Для выяснения роли исходного структурно-фазового состояния стареющих сплавов в изменении их прочностных свойств при высокоэнергетической ионной имплантации исследовано изменение микротвердости сплава Д16, имплантированного ионами криптона с энергией 245 и 440 МэВ в интервале доз имплантации ($5 \cdot 10^{12} \dots 3 \cdot 10^{14}$) ион/см² на различных стадиях старения [34–37].

На рис. 3 приведена дозовая зависимость микротвердости сплавов, имплантированных ионами криптона с энергией 245 МэВ. Разупрочнение закаленных и состаренных сплавов связано с радиационно-индуцированными процессами распада пересыщенного твердого раствора и растворением метастабильных выделений. Снижение эффекта разупрочнения в этих сплавах при увеличении дозы имплантации до $3 \cdot 10^{14}$ ион/см² вызвано радиационно-стимулированными процессами старения, приводящими к образованию освобожденными атомами меди и магния новых зон Гинье–Престона и метастабильных упрочняющих фаз. Увеличение микротвердости перестаренных сплавов связано с частичным растворением стабильных выделений и последующим достариванием сплава. Физическое уширение дифракционных линий матрицы сплавов обусловлено изменением микронапряжений второго рода и хорошо согласуется с изменением микротвердости (рис. 4). Такая корреляция свидетельствует в пользу обсуждаемых механизмов структурно-фазовой эволюции в имплантированных сплавах Д16, поскольку изменение характера и дисперсности выделений упрочняющих фаз контролирует уровень микронапряжений в матрице сплава, изменение микротвердости также определяется типом связи выделений с матрицей и взаимодействием дислокаций с выделениями. Электронно-микроскопические исследования структуры перестаренных сплавов подтвердили диспергирование стабильных включений θ -фазы и выделение мелкодисперсной S' -фазы при дозе им-

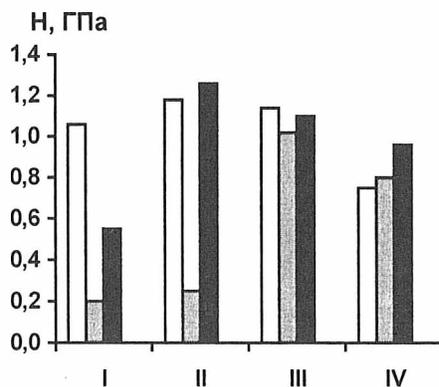


Рис. 3. Дозовая зависимость микротвердости H сплава Д16, имплантированного ионами криптона с энергией 245 МэВ (I – закаленный, II – естественно состаренный, III – искусственно состаренный, IV – перестаренный); □ – неимплантированный, ▒ – 10^{13} см⁻², ■ – $3 \cdot 10^{14}$ см⁻²

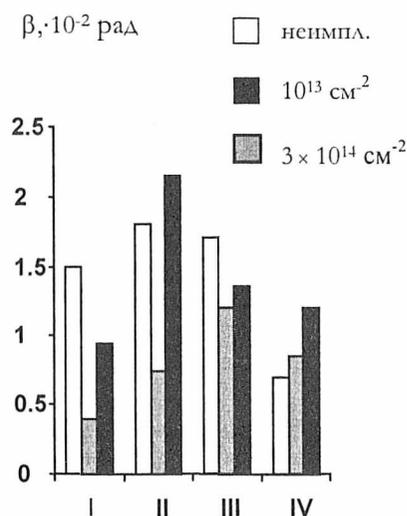


Рис. 4. Дозовая зависимость физического упрочнения 422 Al (обозначения те же, что на рис. 3)

изменения обусловлены миграционными процессами радиационных дефектов и легирующих сплав примесей, которые усиливаются в условиях возбуждения электронной подсистемы.

В последнее время увеличился интерес к методу импульсной плазменно-иммерсионной ионной имплантации, который позволяет создавать потоки с плотностью плазмы до 10^{11} ион/см³, глубина проникновения внедряемых атомов при этом достигает десятков мкм. Основная идея метода состоит в создании в вакуумной камере области газообразной плазмы высокой плотности, ионы из которой ускоряются и имплантируются в образец, при прохождении через держатель образца импульса высокого напряжения. С помощью методов рентгеноструктурного анализа и мессбауровской спектроскопии обнаружено, что в результате имплантации азота в быстрорежущую сталь при ускоряющем напряжении 40 кВ с частотой следования импульсов 800 Гц, температуре образцов 380 °С и дозе облучения $8 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{см}^2$ в поверхностном слое (0,1 мкм) происходит полное превращение мартенсита быстрорежущей стали в фазу $\epsilon\text{-(Fe,M)}_{2+x}\text{N}$, где $M = \text{W, Mo, Cr, V}$, $0 < x < 1$ [38,39] (рис. 5).

С помощью Оже-электронной спектроскопии установлено, что средняя концентрация азота после имплантации с дозой $8 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{см}^2$ в поверхностном слое 0,5 мкм составляет 20 ат. долей, %, на глубинах 1,5–2,5 мкм – 8 ат. долей, % (рис. 1). В работах [39] также показано, что внедрение азота происходит не только в мартенсит или образующийся в процессе внедрения ϵ -карбонитрид железа, но и в тугоплавкие выделения карбида стали Me_6C , при этом глубина проникновения азота достигает до 60 мкм.

В результате формирования в поверхностном слое стали до 10 мкм значительной объемной доли карбонитридных фаз железа, а также дополнительного легиро-

плантации $3 \cdot 10^{14}$ ион/см². Аналогичное изменение прочностных характеристик сплавов наблюдается при увеличении энергии ионов криптона до 440 МэВ, хотя эффект не так значителен.

Рассмотрен механизм, контролирующийся наблюдаемые изменения структурно-фазового состояния имплантированных высокоэнергетическими ионами дисперсионно твердеющих сплавов алюминия. Энергии, выделяемой ионами в анализируемом слое (~5–7 мкм) в результате упругих взаимодействий с атомами мишени, достаточно для создания количества вакансий, соответствующего равновесной концентрации при температурах зонного и фазового старения (например, при дозе $10^{13} \text{ Kr}^+/\text{см}^2$ концентрация радиационных дефектов соответствует $T = 450$ и 420 K для $E = 245$ и 440 МэВ соответственно). Кроме того, радиационно-стимулированные структурно-фазовые

вания азотом тугоплавких карбидов и мартенсита стали на глубинах до десятков мкм происходит увеличение твердости приповерхностных слоев стали более чем в 2,5 раза (рис.6) и износостойкости в 10 раз [39, 40]

Импламентация ускоренных ионов в металлы и последующая термическая обработка сопровождается процессом диффузии атомов, который существенно перераспределяет компоненты в приповерхностном слое облучаемых объектов. Толщина этого слоя может в несколько раз превышать величину проецированного пробега. Особенности диффузионных процессов при ионной имплантации определены условиями их протекания, характеризующимися значительной нестационарностью.

В работах [41, 42] высказывалась идея регулирования распределения введенных имплантацией дефектов относительно границы раздела слоев. Такое регулирование может осуществляться изменением энергии ионов или толщины слоя, через который ведется имплантация. В работах [42, 43] распределение концентрации дефектов относительно границы металл-кремний регулировалось изменением толщины слоя. Двухслойные пленки Mo-Si и Cu-Si имплантировались ионами азота и аргона таким образом, что созданные имплантацией дефекты имели разные распределения относительно границы раздела металл-кремний. Установлено, что, изменяя режим имплантации, можно изменить скорость роста фаз, последовательность и температуру их зарождения.

Показано, что при изучении процессов фазообразования в слоистых структурах необходимо учитывать концентрацию, градиент и место расположения дефектов относительно границы раздела взаимодействующих компонентов. От режима имплантации зависят парциальные коэффициенты диффузии [43].

В работе [44] установлено, что механические напряжения в облучаемых пленках зависят от дозы имплантации, типа и энергии внедряемых ионов, места расположения максимума концентрации внедренных ионов относительно границы раздела слоев. Имплантация приводит к возникновению напряжений, превышающих предел текучести материала, что обуславливает частичную релаксацию напряжений в процессе имплантации.

Рассмотрены вклады различных механизмов массопереноса, обусловленных ионной имплантацией. Вклад каждого механизма массопереноса зависит от свойств внедряемых ионов, свойств пленок и толщин слоев. Сделанные [45] оценки показы-

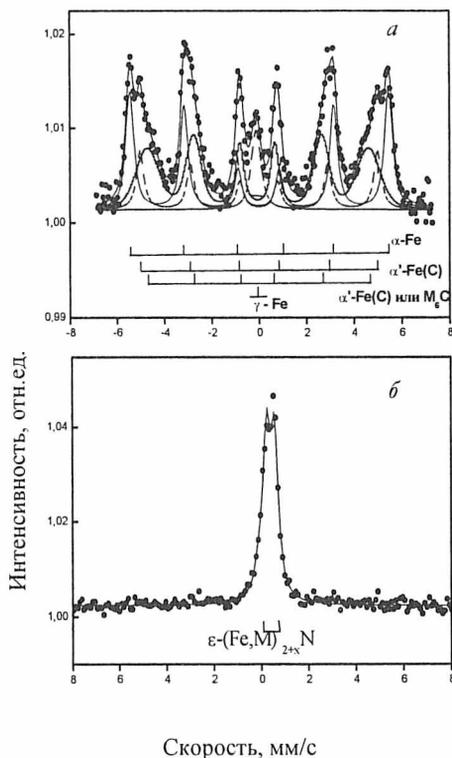


Рис. 5. Мессбауэровские спектры от образцов стали Р6М5: а - до плазменно-иммерсионной имплантации азота; б - после плазменно-иммерсионной имплантации азота

важно, что созданные имплантацией дефекты имели разные распределения относительно границы раздела металл-кремний. Установлено, что, изменяя режим имплантации, можно изменить скорость роста фаз, последовательность и температуру их зарождения.

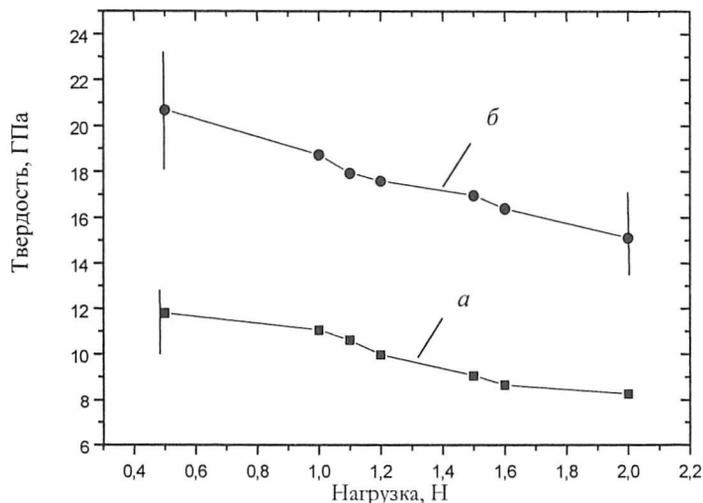


Рис. 6. Зависимость микротвердости быстрорежущей стали Р6М5 от нагрузки на индентор: а – до плазменно-иммерсионной имплантации азота; б – после плазменно-иммерсионной имплантации азота

вают, что наибольший вклад в диффузионные потоки при осуществлении имплантации с разными режимами вносит баллистический механизм (70...80 %). Поток атомов в процессе имплантации, осуществляемые другими механизмами, не столь значительны.

2. ПЛАЗМЕННЫЕ ПУЧКИ

На кафедре физики твердого тела и в Межвузовском центре структурных исследований Белгосуниверситета в течение последних лет выполнен значительный объем работ по изучению покрытий со структурой химических соединений переходных металлов с азотом, углеродом, бором двойных (Ti-N, Zr-N, Mo-N) и тройных (Ti-Zr-N, Ti-Mo-N и др.) систем, используя предварительную или последующую обработку ионным пучком, а также методы совмещения плазменных потоков, содержащих соответственно ионы Ti, Mo, Zr и др. [46-50].

Было установлено, что при обработке высокоэнергетическими ионами поверхности материала перед нанесением карбонитридного покрытия или после его нанесения произошло заметное увеличение микротвердости. В этом случае имплантация ионов бора или аргона с энергиями 75 и 60 кэВ повысила твердость на 40 % [51]. Одновременно с этим отмечено значительное возрастание микронапряжений и дробление блоков. Наивысший эффект изменения структуры покрытий наблюдался при дозе облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см². Подобное повышение прочности и износостойкости нитридного покрытия наблюдалось и при облучении образцов ионами азота. В этом случае обнаруженный эффект связывается с изменением стехиометрии нитридного покрытия.

Систематическое изучение комбинированного ионно-плазменного метода упрочнения поверхности показало, что предварительная имплантация ионами аргона

стали У8А приводит к увеличению адгезии осаждаемых на подложку покрытий металлического Ti и TiN, что связывается с изменением условий зарождения и роста покрытий вследствие возникновения неоднородных упругих напряжений. Для покрытия TiN при максимальной дозе предварительной имплантации $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² величина критической нагрузки отслаивания покрытия составляет 11,3 Н, что в два раза выше, чем для покрытия, осажденного без предварительной имплантации [52]. Одновременно было установлено, что предварительная ионная имплантация дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² снижает температуру последующего синтеза покрытий из TiN до 450 К при сохранении адгезии на высоком уровне. Отмечено увеличение микротвердости образцов системы TiN–сталь на 25–28 % по сравнению с покрытием на необлученной подложке, что приводит, во-первых, к уменьшению коэффициента трения на 20–30 %, и, во-вторых, увеличению износостойкости к истиранию на 80 % [53].

Исследована структура химических соединений переходных металлов с азотом в виде тройных систем (Ti–Zr–N, Ti–Cr–N, Ti–Mo–N и др.) методом совмещения плазменных потоков, содержащих соответственно ионы титана, хрома, молибдена и др. При этом было установлено, что в зависимости от ионного тока (концентрационный эффект), энергии ионов (активационный эффект) и давления реакционного газа-азота (стехиометрический эффект) формируется поверхностный слой толщиной 5–15 мкм со структурой в основном твердого раствора соответствующих нитридов, например TiN–ZrN, TiN–CrN, TiN–Mo₂N, ZrN–CrN и др.

Проведенный рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ сложных по составу систем Ti–Zr–N, Ti–Cr–N, Ti–Mo–N и Zr–Mo–N в широком интервале концентраций показал, что в системе Ti–Zr–N и Zr–Mo–N наблюдается образование ряда непрерывных твердых растворов TiN–ZrN и TiN–Mo₂N со структурой NaCl, причем эти твердые растворы можно выразить формулой $Ti_xZr_{1-x}N$ и $Ti_xMo_{2(1-x)}N$, где $0 < x < 1$. Установлено также, что химические соединения системы Ti–Mo–N и Ti–Zr–N являются однофазными, мелкодисперсными и содержат высокодефектные структурные составляющие с четко выраженной текстурой (311).

В образцах сплавов системы Zr–Mo–N образуются твердые растворы ZrN–Mo₂N, имеющие ограниченную растворимость. В интервале концентраций $C_{Mo} = 41–49$ ат. долей %, $C_{Zr} = 51–59$ ат. долей % сплавы системы Zr–Mo–N представляют собой твердый раствор со структурой $Zr_{1-x}Mo_xN$, а в интервале $C_{Mo} = 55–69$ ат. долей %, $C_{Zr} = 31–45$ ат. долей % сплавы Zr–Mo–N – это смесь двух фаз: твердого раствора на базе нитрида циркония $Zr_{1-x}Mo_xN$ и твердого раствора на базе ГЦК – нитрида молибдена $(Zr_yMo_{1-y})_2N$. Замечено также, что структура сплавов Zr–Mo–N характеризуется высокой текстурированностью (текстура (311)), мелкодисперсностью и возможным появлением спектра дефектов.

Сплавы системы Zr–Cr–N, содержащие хрома до 36 ат. долей %, формируются в виде твердого раствора $Ti_xCr_{(1-x)}N$, до 55 ат. долей % – дифракционные максимумы размываются и при содержании хрома более 60 ат. долей % – дифракционные максимумы (200) и (400) полностью исчезают и материал переходит в рентгеноаморфное состояние [54, 55].

Результаты исследования топографии поверхности покрытий на основе нитридов Ti–Zr–N, Ti–Mo–N, Ti–Cr–N и Zr–Mo–N свидетельствуют о том, что покры-

тия неоднородны по своему составу – на поверхности присутствует капельная фаза, состоящая из металлов Ti, Zr, Cr и Mo, а не их нитридов. Размеры капельной фазы увеличиваются с ростом тока горения дуги катода, а ее концентрация при этом уменьшается. Кроме того, увеличение тока горения дуги одного из катодов при использовании метода совмещения плазменных потоков приводит к уменьшению размеров капель, что связано с их раздроблением в области совмещения потоков. Последнее обстоятельство является положительным эффектом в области трибологии данных систем [56].

При синтезе покрытий варьировался ток горения дуги соответствующей пары катодов: Ti–Zr, Ti–Cr, Ti–Mo или Zr–Cr, что давало возможность изменять плотность потока ионов элементов катода при их совмещении и, таким образом, изменять их концентрацию и состав защитного покрытия.

Определение прочностных характеристик покрытий на основе нитридов Ti–Zr–N, Ti–Cr–N, Zr–Cr–N, Ti–Mo–N по результатам микротвердости показало существенное (в 1,5–3 раза) их увеличение по сравнению с исходными моонитридами (рис. 7). Как видно из рисунка, криволинейная зависимость микротвердости от состава имеет максимум в относительно узком интервале концентраций компонентов. Анализ полученных результатов позволил установить оптимальные концентрационные составы тройных нитридов, при которых их микротвердость максимальна. Известно, что в зависимости от режимов работы изнашивание может происходить по одному из механизмов, основными из которых являются: адгезионное, абразивное, усталостное. Однако, как правило, в контакте имеет место суперпозиция нескольких механизмов. Как показывают проведенные триботехнические испытания, характеристики адгезионного изнашивания имеют хорошую корреляцию, главным образом, с химическим составом материала, а при абразивном изнашивании имеется некоторая связь между твердостью и износостойкостью. Таким

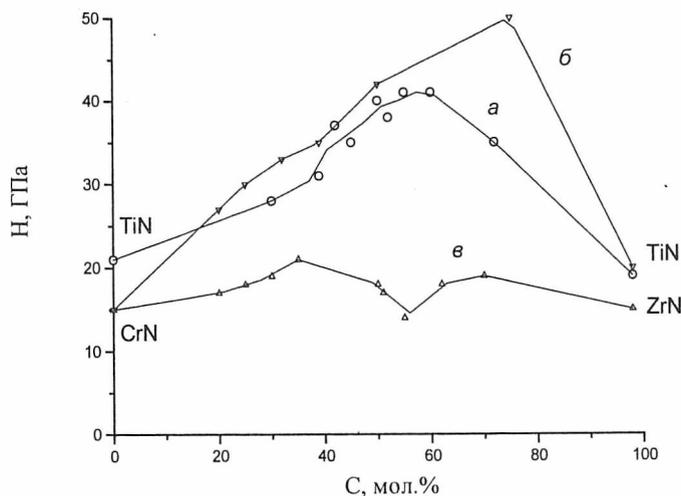


Рис. 7. Зависимость микротвердости нитридных систем от состава:

а – Ti–Zr–N; б – Ti–Cr–N; в – Zr–Cr–N

образом, результаты проведенных исследований показали, что оптимизация технологии нанесения покрытий на основе системы нитридов позволяет повысить износостойкость пары трения при сохранении высоких физико-механических характеристик покрытия [57].

В настоящее время большое внимание уделяется получению и исследованию различного типа углеродных покрытий [58]. Интерес к ним объясняется сочетанием их неординарных физико-химических свойств, таких как низкий коэффициент трения, высокая износостойкость, коррозионная стойкость, химическая ста-

бильность, биосовместимость, оптические свойства и т. д. Эти свойства делают покрытия весьма перспективными для их применения в инструментальной, автомобильной, оптической промышленности, биомедицине, приборостроении.

Для формирования углеродных (а-С) и композиционных покрытий с дополнительным легированием углеродного покрытия тугоплавким металлом (цирконий, тантал, титан, ниобий, вольфрам) применялся разработанный на кафедре импульсный вакуумно-дуговой источник ионов углерода и металла «Светлячок». [59]. Источник позволяет формировать одновременно как поток нейтральных атомов, так и ионов углерода и металла при подаче отрицательного потенциала смещения до 30 кВ на мишень. Дополнительная возможность — это синтез аморфных карбонитридных (а-С, N) покрытий при осаждении углерода в атмосфере азота.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что углеродные [60] и карбонитридные [61] покрытия имеют аморфную структуру. Спектры комбинационного рассеяния от (а-С) покрытий имеют два уширенных пика в области частот 1330 см^{-1} (соответствует sp^3 гибридизации электронов атомов углерода в алмазе, D-линия) и 1570 см^{-1} (соответствует sp^2 гибридизации электронов атомов углерода в графите, G-линия). Из результатов измерения коэффициента трения в процессе истирания (а-С) покрытия, нанесенного на быстрорежущую сталь, следует, что низкая износостойкость характерна для (а-С) покрытий, осажденных при малых значениях потенциала смещения. С увеличением потенциала смещения мишени до 5–20 кВ износостойкость покрытия на стали возрастает более чем в 10 раз, коэффициент трения не превышает значения 0,1.

Одновременное использование катодно-вакуумной дуги Zr и C позволяет формировать а-(C-Zr) покрытие толщиной до 0,2 мкм с содержанием металла до 18 ат. долей %. Твердость композиционного покрытия при наноиндентировании дает величину 16 ГПа, коэффициент трения имеет значение менее 0,1 (рис. 8), а

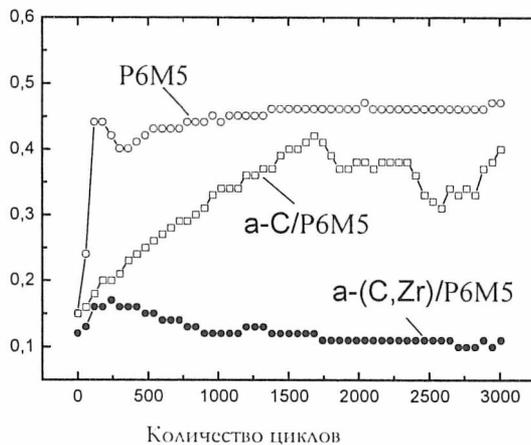


Рис. 8. Изменение коэффициента трения от количества циклов трибологических испытаний для подложки из стали P6M5 и покрытий а-С/P6M5 и а-(C-Zr)/P6M5

износостойкость более чем в 2 раза превышает износостойкость (а-С) покрытия [60]. Полученные композиционные покрытия (а-(С-Zr)) можно использовать в промышленности для увеличения износостойкости фрикционных узлов, что подтверждается промышленными испытаниями, показавшими увеличение в 2 раза времени работы до износа штоков топливных насосов с нанесенным покрытием.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Drako V. M., Gumanskij G. A.* // Radiat. Eff. 1982. V. 66, № 1-2. P. 101.
2. *Syshchenko A. F., Anishchik V. M., Komarov F. F.* // Radiat. Eff. 1986. V. 97, №1-2. P. 111.
3. *Анищик В. М.*: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Мн., 1990.
4. *Самсонов Г. В., Серебряков Г. П., Неронов В. А.* Бориды. М., 1975.
5. *Углов В. В., Черенда Н. Н., Ходасевич В. В.* // Физика и химия обработки материалов. 1999. № 1. С. 5.
6. *Углов В. В., Черенда Н. Н., Ходасевич В. В.* // Вакуумная техника и технология. 1998. Т 8, № 1. С. 9.
7. *Uglov V. V., Cherenda N. N., Khodasevich V. V. et al.* // Surface and Coatings Technology 103-104. 1998. P. 312.
8. *Углов В. В., Черенда Н. Н., Данилюк А. А., Ходасевич В. В.* // Физика и химия обработки материалов. 2000. №2. С. 12.
9. *Uglov V. V., Cherenda N. N., Danilyuk A. L., Rauschenbach B.* // Surface and Coatings Technology 128-129. 2000. P. 358.
10. *Данилюк А. А., Углов В. В., Черенда Н. Н. и др.* // Весті НАН Беларусі. 1999. № 3 С. 74.
11. *Uglov V. V., Cherenda N. N., Danilyuk A. L., Rauschenbach B.* // Surface and Coatings Technology 128-129. 2000. P. 358.
12. *Uglov V. V., Cherenda N. N., Khodasevich V. V. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B147. 1999. P. 332.
13. *Данилюк А. А., Углов В. В., Черенда Н. Н.* // Физика и химия обработки материалов. 1999. № 2. С. 5.
14. *Черенда Н. Н.*: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Мн., 1998.
15. *Анищик В. М., Гурачевский В. А., Машлан М. и др.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.1. 1986. № 2. С. 3.
16. *Гольцев В. П., Драко В. М.* // ВИТТ-97: Труды II Междунар. конф., Минск, 1997 г. Мн., 1997. С. 205.
17. *Uglov V. V., Fedotova J. A., Jagelski J. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B159. 1999. P. 218.
18. *Uglov V. V., Fedotova J. A., Stanek J.* // Surface and Coatings Technology. 2000. V. 128-129. P. 351.
19. *Углов В. В., Федотова Ю. А., Кулешов В. К., Ходасевич В. В.* // Перспективные материалы. 1998. № 1. С. 24.
20. *Федотова Ю. А.*: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Мн., 1998.
21. *Uglov V. V., Rusalsky D. P., Khodasevich V. V. et al.* // Surface and Coatings Technology. 1998. V. 103-104. P. 317.
22. *Углов В. В., Русальский Д. П., Холмецкий А. А. и др.* // Перспективные материалы. 1999. № 4. С. 83.
23. *Uglov V. V., Kholmetskii A. L., Kuleshov A. K. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1999. V. B148. P. 841.
24. *Русальский Д. П.*: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Мн., 2000.
25. *Zhukova S. I., Rjabchikov A. I., Nasyrov R. A.* // 7 Int. Conf. on Ion Beam modification of Materials Abstracts. Knoxville, Tennessee. USA. Abstracts. 1990. HP-59.