# МОДИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

МИНСК
БГУ
2013

УДК 539.21(075.8)+533.92(075)
ББК 22.37я73
М74

Авторы:
В. В. Углов, Н. Н. Черенда, В. М. Анищик,
В. М. Асташинский, Н. Т. Квасов

Рекомендовано ученым советом
физического факультета
25 сентября 2008 г., протокол № 1

Рецензенты:
академик НАН Беларуси,
доктор физико-математических наук *В. С. Бураков*;
академик НАН Беларуси, доктор технических наук *А. П. Достанко*

**Модификация** материалов компрессионными плазменными по-
М74 токами / В. В. Углов [и др.]. – Минск : БГУ, 2013. – 248 с. : ил.
ISBN 978-985-518-801-9.

Рассмотрены принципы генерации компрессионных плазменных потоков, основные физические процессы, протекающие при их взаимодействии с твердыми телами. Представлены результаты комплексных исследований воздействия компрессионных плазменных потоков на структурно-фазовое состояние, элементный состав и свойства материалов, широко использующихся в промышленности.

Книга предназначена для специалистов в области физики конденсированного состояния и физики взаимодействия потоков заряженных частиц и плазмы с твердыми телами, для аспирантов и студентов высших учебных заведений соответствующих специализаций.

**УДК 539.21(075.8)+533.92(075)**
**ББК 22.37я73**

**ISBN 978-985-518-801-9**

© БГУ, 2013

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Одним из направлений научно-технического прогресса современной физики является синтез новых материалов с прогнозируемыми физико-химическими свойствами, а также разработка оригинальных методов их формирования. Тенденции развития науки показывают, что наиболее наукоемкие результаты достигаются на стыке различных ее областей. Примером может служить активное использование в современном материаловедении высокоинтенсивных потоков энергии, таких как сильноточные ионные и электронные пучки, мощное лазерное излучение, высокоэнергетические плазменные потоки. Первоначальной задачей разработок в области генерации пучков высокой мощности являлся перенос энергии и ее выделение на мишени для применения в управляемом термоядерном синтезе и оборонной промышленности. Однако уже первые результаты использования высокоэнергетических потоков частиц для модификации свойств материалов показали перспективность их применения. Высокая скорость ввода энергии в тонкий поверхностный слой и сверхбыстрое его охлаждение позволяли формировать аморфные и метастабильные фазы с уникальными свойствами. Разработка новых методов анализа и совершенствование измерительной аппаратуры показали, что высокоэнергетические потоки частиц – эффективный способ синтеза наноструктур.

В книге обобщены данные исследований последних десяти лет в области взаимодействия компрессионных плазменных потоков (КПП) с металлами, сплавами и полупроводниками. Отличительная черта таких потоков, генерируемых квазистационарными плазменными ускорителями, – сравнительно большая длительность разряда (порядка сотен микросекунд) при сохранении высоких значений параметров плазмы (скорость потока до $5 \cdot 10^7$ см/с, температура и концентрация заряженных частиц плазмы до $5 \cdot 10^5$ К и до $10^{18}$ см$^{-3}$

соответственно). Такие характеристики плазменных потоков позволяют эффективно их использовать для модификации поверхностных свойств различных материалов (металлы и сплавы, порошковые покрытия, полупроводники и др.) для улучшения эксплуатационных характеристик и придания им новых свойств, недостижимых при традиционных методах обработки.

В первой главе изложены основные физические принципы генерации компрессионных плазменных потоков и описаны типы плазменных ускорителей, созданных в Институте физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, динамика взаимодействия компрессионных плазменных потоков с поверхностью.

Во второй главе описаны процессы, протекающие при взаимодействии КПП с материалами. Особое внимание уделено механизмам формирования упорядоченных цилиндрических субмикронных структур на поверхности кремния. Приведены результаты исследования структуры и свойств поверхностного слоя сталей и твердых сплавов, модифицированных КПП.

В третьей и четвертой главах рассмотрена идейная сторона нового направления в области модификации поверхности – поверхностной плазменной металлургии. В рамках данного направления разработаны два основных метода эффективной модификации структурно-фазового состава и поверхностных свойств различных материалов. Первый метод основан на способе легирования материалов с помощью гибридной технологии, включающей предварительное нанесение покрытия с легирующими элементами, и последующей обработки компрессионными плазменными потоками. Второй метод – воздействие компрессионными плазменными потоками, нагруженными специально вводимыми в плазму мелкодисперсными частицами. В четвертой главе представлены экспериментальные результаты по осаждению наноструктурированных пленок с помощью компрессионных плазменных потоков, теоретически обоснованы механизмы их формирования.

Принципы модификации материалов компрессионными плазменными потоками – основа новых энерго- и ресурсосберегающих технологий повышения эксплуатационных характеристик инструментальных и конструкционных материалов, широко используемых в промышленности. Они открывают новые подходы к разработке

элементной базы следующего поколения для микро- и оптоэлектроники (интегральные микросхемы, элементы памяти, устройств обработки и отображения информации и др.).

Авторы выражают глубокую признательность своим коллегам: С. И. Ананину, В. В. Асташинскому, С. П. Жвавому, Е. А. Костюкевичу, А. М. Кузьмицкому, А. К. Кулешову, Ю. А. Петухову, А. В. Пунько, Ю. В. Свешникову, А. К. Стальмошёнок, Н. С. Тарасюк, оказавшим неоценимую помощь в проведении исследований.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВИБ – входной ионизационный блок
ВИК – входные ионизационные камеры
ВПП – высокоэнергетические плазменные потоки
КИБ – конденсация с ионной бомбардировкой
КПП – компрессионные плазменные потоки
КСПУ – квазистационарный сильноточный плазменный ускоритель
КЭПП – компрессионные эрозионные плазменные потоки
МИП – мощные ионные пучки
МКЭС – мессбауэровская конверсионная электронная спектроскопия
ММН – мода максимальной нестабильности
МПК – магнитоплазменный компрессор
МПК-КГ – магнитоплазменный компрессор компактной геометрии
НКГ – неустойчивость Кельвина – Гельмгольца
ОЭС – оже-электронная спектроскопия
РОР – резерфордовское обратное рассеяние
РСА – рентгеноструктурный анализ
РСМА – рентгеноспектральный микроанализ
СЭП – сильноточные электронные пучки
ХРИИ – характеристическое рентгеновское излучение
ТЭУ – торцевое эрозионное устройство

# Глава 1
# ГЕНЕРАЦИЯ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Сегодня интенсивно исследуются новые методы изменения состояния поверхности материалов с целью придания им требуемых свойств, так как возможности традиционных методов химико-термической обработки практически исчерпаны. Перспективными способами обработки различных материалов являются плазменные методы, основанные на технике получения плазменных потоков с помощью плазмотронов, плазменных дуг, плазменных ускорителей и других устройств. В то же время получение плазменных потоков с параметрами, достаточными для существенной модификации свойств материалов, не является тривиальной задачей. До недавнего времени исследования по воздействию плазменных потоков на поверхность материалов ограничивались условиями либо высокоэнергетического импульсного воздействия относительно малой длительности (до нескольких десятков микросекунд), либо более продолжительного, но менее интенсивного воздействия с относительно небольшой скоростью течения плазмы ($10^5 \div 10^6$ см/с). Такое ограничение было связано с отсутствием в мировой практике высокоэнергетических плазменных ускорителей, способных работать в квазистационарных режимах с длительностью разряда на уровне сотен и тысяч микросекунд.

Плазменные ускорители – это класс плазмодинамических устройств, предназначенных для получения направленных плазменных потоков с энергией ионов, превышающей 10 эВ. Следует отметить, что под ускорением плазменных образований понимают ускорение ионов при сохранении квазинейтральности плазмы [1]. Действительно, электроны, благодаря малой массе, уже при комнатной температуре (~ 0,03 эВ) имеют скорость, большую, чем $10^7$ см/с. Протоны, чтобы иметь скорость ~ $10^7$ см/с, должны обладать энергией ~ 50 эВ. Сложность физических процессов ускорения плазмы связана в первую очередь с тем, что ускорять необходимо «тяжелые» ионы в присутствии компенсирующих их объемный заряд «легких» электронов, играющих роль некоего облака, в которое «погружены» ионы [1].

Наибольший интерес для получения высокоэнергетических плазменных потоков представляют электромагнитные плазменные ускорители с собственным магнитным полем. В таких устройствах ускорение плазмы осуществляется за счет силы, возникающей при взаимодействии разрядного тока с собственным азимутальным магнитным полем (амперовой силы $F_z$) [2]:

$$\vec{F}_z = \frac{1}{c}[\vec{j}_r \times \vec{H}_\theta],$$

где $j_r$ – радиальная компонента разрядного тока; $H_\theta$ – собственное азимутальное магнитное поле; $c$ – скорость света.

Плазменные ускорители с собственным магнитным полем прежде всего относят к одному из двух классов: импульсным либо стационарным (квазистационарным). Квазистационарными называют системы, в которых длительность устойчивого существования разряда $\tau_р$ гораздо больше пролетного времени плазменных образований $\tau_0$ (времени, за которое плазма успевает «пролететь» ускорительный канал разрядного устройства), в отличие от импульсных систем, где пролетное время сравнимо с длительностью разряда. Другими словами, в импульсных системах речь идет о единовременном ускорении фиксированной массы рабочего вещества, в то время как в квазистационарных устройствах процесс ускорения осуществляется непрерывно в течение всего времени рабочего цикла [2].

Следует отметить, что импульсные плазменные ускорители достигли определенного предела в своем развитии, поскольку практически исчерпаны пути повышения параметров плазмы в таких системах. Существуют мощные импульсные ускорители, которые позволяют получать потоки водородной плазмы с плотностью частиц $\sim 10^{15} \div 10^{16}$ см$^{-3}$, направленной скоростью $\sim 5 \cdot 10^7$ см/с и полным энергосодержанием свыше 100 кДж за время импульса ~ 10 мкс при к. п. д. разряда 30–50 %. При этом одной из основных проблем для такого рода систем является эффективность передачи энергии накопителя формирующейся плазменной струе. Дальнейшее повышение параметров плазмы, генерируемой импульсными ускорителями, требует одновременного выполнения двух противоречивых требований: для эффективной передачи энергии накопителя в ускоритель необходимо увеличивать отношение длины электродов разрядного устройства к радиусу ускорительного канала, а для уменьшения потерь плазмы в процессе разгона необходимо эту величину уменьшать. Следовательно, увеличение энергосодержания потоков в таких системах может

идти либо в направлении уменьшения времени передачи энергии от накопителей, либо путем подавления механизмов, приводящих к потерям плазмы, что весьма проблематично. Поэтому особое значение для получения высокоэнергетических плазменных потоков приобретают исследования квазистационарных ускорительных систем.

Квазистационарные плазменные ускорители с собственным магнитным полем сегодня находятся на третьем этапе своего развития.

На первом этапе исследовали плазменные ускорители со сплошными коаксиальными (профилированными и непрофилированными) электродами, которые работали в режиме электронного токопереноса [3].

Характерной чертой ускорителей со сплошными электродами является «скольжение» тока вдоль анода (независимо от того, является ли он внутренним или внешним электродом), что приводит к выносу тока за срез инжектора. В этом случае электроны движутся не к электроду, а дрейфуют вдоль его поверхности, что приводит к возникновению мощного прианодного скачка потенциала и, как следствие, сильному разрушению анода. Поскольку «скольжение» возникает при определенных в данных условиях значениях тока пороговым образом, это явление получило название «кризиса» тока. Продукты разрушения испаряются и ионизуются, электроны уходят на анод, а ионы попадают в канал, загрязняя плазму, что существенно ограничивает возможности увеличения выходных параметров плазменного потока [2].

Преодолеть указанные явления в рамках электронного токопереноса между эквипотенциальными электродами невозможно, откуда следует необходимость перехода к системам с ионным токопереносом, когда ток в ускорительном канале переносится за счет дрейфа ионов поперек силовых линий магнитного поля [4].

Второй этап исследований квазистационарных плазменных ускорителей связан с разработкой А. И. Морозовым принципов ионного токопереноса в таких системах [4–5]. Первым ускорителем, работающим уже в режиме ионного токопереноса, являлся МПК [5–7].

Для реализации ионного токопереноса необходимо в разрядном устройстве ускорителя организовать подачу ионов со стороны анода в ускорительный канал. С этой целью внешний электрод (анод) выполнен стержневым, в результате чего ионы могут попадать в канал через промежутки между анодными стержнями. Замена сплошного внешнего электрода стержневым практически полностью устраняет эрозию анода.

При больших разрядных токах, характерных для МПК, замагничены уже не только электроны, но и ионы. Однако, из-за достаточно большой массы, ионы дрейфуют от анода к катоду, обеспечивая тем самым перенос тока в канале. При этом они набирают кинетическую энергию в

электрическом поле при движении вдоль его силовых линий, т. е. осуществляется ионно-дрейфовое ускорение замагниченной плазмы [4–5].

В МПК ускорение плазмы в аксиально-симметричной системе двух электродов сопровождается ее сжатием за срезом внутреннего электрода (катода) за счет взаимодействия продольной составляющей тока, текущего вдоль потока (так называемого выносного тока), с собственным азимутальным магнитным полем. В результате на выходе из разрядного устройства формируется компрессионный плазменный поток, параметры плазмы которого существенно выше, чем в межэлектродном промежутке.

Наличие токов выноса в плазменном потоке есть прямое следствие закона сохранения магнитного потока, когда плазма, двигаясь поперек магнитного поля, увлекает за собой силовые линии (вмороженность магнитного поля в хорошо проводящую плазму). Токи выноса создают магнитное поле, давление которого активно формирует компрессионный поток, т. е. газокинетическое давление плазмы уравновешивается давлением магнитного поля.

При теоретическом описании процессов в МПК рассматривается течение идеально проводящей плазмы, подчиняющейся уравнениям магнитной гидродинамики. Кроме того, предполагается, что течение стационарно и аксиально-симметрично, магнитное поле обладает только азимутальной компонентой $H_\theta$, а азимутальная компонента скорости $V_\theta$ отсутствует. Такой поток можно разбить на узкие трубки шириной $f = f(z)$ и средним радиусом $r = r(z)$, стенки которых образованы траекториями частиц (рис. 1.1) [4].

В пределах трубки все параметры считаются зависящими только от продольной координаты. В этих трубках потока выполняются три закона сохранения:

$$\frac{V^2}{2} + \int \frac{dP}{\rho} + \frac{H^2}{4\pi\rho} = \text{const} \equiv U;$$

$$\frac{H}{\rho r} = \text{const};$$

$$\rho r f V = \text{const},$$

где $\int \frac{dP}{\rho} \equiv i(\rho)$ – энтальпия плазмы; $P$ – давление плазмы; $\rho$ – плотность плазмы; $U$ – постоянная Бернулли.

Первый из этих законов является уравнением Бернулли и выражает закон сохранения полной энергии в потоке, второй – означает вмороженность азимутального магнитного поля в плазму (закон сохранения магнитного потока), третий – является уравнением неразрывности потока.

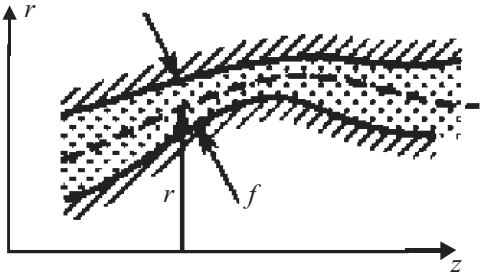



*Рис. 1.1.* Трубки потока, выделенные в компрессионной плазме

Поскольку на входе в канал начальные скорость $V_0$ и энтальпия плазмы $i_0$ достаточно малы, то постоянная Бернулли $U \approx H^2/4\pi\rho$. Это означает, что в первый момент времени на входе в систему (при $z = 0$) вся энергия потока сосредоточена в магнитном поле. С течением времени, по мере формирования и движения плазменного образования (при $z > 0$), энергия магнитного поля может перейти либо в кинетическую энергию ($H^2/4\pi\rho \to V^2/2$), либо в энтальпию плазмы ($H^2/4\pi\rho \to i$). Первый режим получил название «чисто ускорительного», второй – «чисто компрессионного» [4].

Для чисто ускорительного режима на выходе из ускорителя при $i(\rho) \to 0$ и $H \to 0$ максимально достижимое значение скорости плазмы составляет:

$$V_{\max} = \sqrt{2} \cdot C_{A_0} = \frac{H_0}{\sqrt{2\pi\rho_0}},$$

где $C_{A_0} = \dfrac{H_0}{\sqrt{4\pi\rho_0}}$ – альфвеновская скорость на входе в канал ($z = 0$); $H_0$ – напряженность магнитного поля на входе в канал *($z = 0$)*; $\rho_0$ – плотность плазмы на входе в канал ($z = 0$).

В случае чисто компрессионного режима максимально достижимая степень сжатия плазмы оказывается равной:

$$\frac{\rho_{\max}}{\rho_0} = \left[ (\gamma - 1) \frac{C_{A_0}^2}{C_{T_0}^2} \right]^{\frac{1}{\gamma - 1}},$$

где $\rho_{\max}$ – максимальное значение плотности плазмы; $C_{T_0}$ – скорость звука; $\gamma$ – показатель политропы.

Максимальное значение температуры, реализуемое в компрессионном режиме, запишется выражением

$$T_{\max} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \frac{M}{k_B} \cdot \frac{H_0^2}{4\pi\rho_0},$$

где $M$ – масса иона; $k_B$ – постоянная Больцмана.

При адиабатическом сжатии водорода ($\gamma = 5/3$) и $C_{A_0} = 10^8$ см/с, $C_{T_0} = 10^6$ см/с максимальная степень сжатия составляет $\sim 5 \cdot 10^3$, а максимальное значение температуры ~ 5 кэВ. Однако в реальном МПК плазменный поток, выходящий из области компрессии, расходится, обладая достаточно большой продольной скоростью, и, следовательно, часть внутренней энергии переходит в кинетическую:

$$\frac{H^2}{4\pi\rho} \to \frac{V^2}{2} + i(\rho) \to \frac{V^2}{2}.$$

В магнитоплазменном компрессоре, так же как и в любой другой системе, где имеется контакт плазма-металл, происходит эрозия электродов. Однако в МПК, как было показано в работе [5], наблюдается явная тенденция к сепарации ионов по $M/Ze$, где $M$ – масса иона, а $Ze$ – его заряд ($Z$ – кратность ионизации иона, $e$ – заряд электрона). На ион, находящийся в межэлектродном промежутке, действуют две силы: электрическая ($ZeE$), где $E$ – напряженность электрического поля, и сила Лоренца ($VH/c$), поперечно направленные относительно его скорости $V$. Для ионов примеси (например, меди) электрическая сила больше силы Лоренца, поэтому ионы, образующиеся вблизи поверхности катода, возвращаются на него и, стекая с конца катода, попадают в поток. Если же в катоде сделать осевое отверстие (дивертор), то примесные ионы, стекающие за срез катода, будут выталкиваться в дивертор за счет высокого давления в области компрессии. В результате сам компрессионный поток остается «чистым» (свободным от примесных ионов).

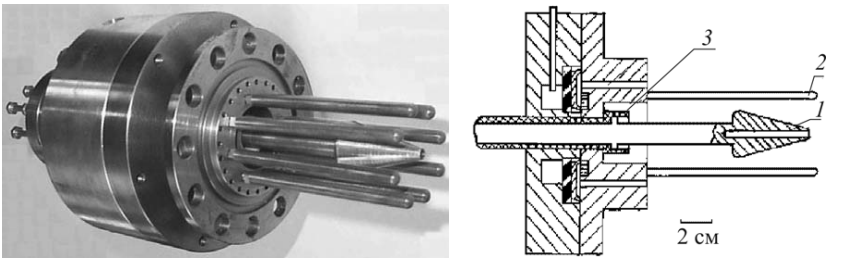
Высокие значения параметров плазмы, следующие из теоретического рассмотрения компрессионных течений, а также возможность получения относительно чистых плазменных потоков, стимулировали экспериментальные исследования магнитоплазменного компрессора. Было показано [6–11], что в МПК с энергией накопителя 30 кДж за срезом разрядного устройства с диаметром внешнего электрода 16 см при его работе в воздухе при пониженном давлении (в диапазоне от 1 до 10 Тор) формируется компрессионный плазменный поток диаметром 1–2 см и длиной до 10 см, существующий более 100 мкс. Скорость плазмы компрессионного потока в таких условиях составляет $(50–70) \cdot 10^6$ см/с, а температура и концентрация электронов плазмы – 3–5 эВ и $(0{,}7–1) \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ соответственно.

## 1.1. ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ КОМПРЕССИОННОГО ПОТОКА В ГАЗОРАЗРЯДНОМ МАГНИТОПЛАЗМЕННОМ КОМПРЕССОРЕ КОМПАКТНОЙ ГЕОМЕТРИИ

Основные исследования по модификации поверхностных свойств различных материалов проводились с использованием компрессионных плазменных потоков средних энергий, генерируемых газоразрядным магнитоплазменным компрессором компактной геометрии [12–17]. Такой ускоритель, при сравнительно небольшой запасаемой в накопителе энергии (до 15 кДж) и с относительно малым разрядным устройством (диаметр внешнего электрода – 5 см), позволяет генерировать компрессионные потоки с параметрами плазмы, достаточными для эффективной модификации практически любых материалов.

Общий вид и схема разрядного устройства МПК-КГ представлены на рис. 1.2.

Внутренний электрод, являющийся катодом, выполнен из меди в виде усеченного конуса с диаметрами 3 см и 0,6 см, длиной 5 см с осевым отверстием (дивертором), а внешний электрод представляет собой цилиндр, образованный восемью медными стержнями диаметром 0,8 см и длиной 11,5 см, симметрично расположенными по окружности диаметром 5 см. Особенность геометрии разрядного устройства МПК заключается в том, что изолятор с развитой поверхностью спрятан в карман в несущем фланце, а рабочая (конусная) часть внутреннего электрода отнесена от него на значительное (по сравнению с обычным МПК) расстояние – 9 см. Указанная геометрия разрядного устройства в условиях экспе-




*а* *б*

*Рис. 1.2.* Разрядное устройство МПК-КГ:
*а* – общий вид; *б* – схема разрядного устройства:
*1* – катод; *2* – стержневой анод; *3* – разделительный изолятор

римента исключает возможность смещения зоны ионизации в течение разрядного импульса в сторону изолятора. МПК может работать с любыми газами и их смесью как с импульсной (клапанной) подачей рабочего вещества, так и в режиме остаточного газа, при котором предварительно откачанная вакуумная камера заполняется рабочим газом до заданного давления, обычно в диапазоне 1–50 Тор.

Накопитель энергии МПК включает в себя секционированную конденсаторную батарею с общим энергозапасом до 15 кДж, состоящую из 12 конденсаторов К41-И7 емкостью 100 мкФ каждый, которые коммутируются с разрядным устройством через игнитронный разрядник ИРТ-6. При изменении начального напряжения $U_0$ накопителя энергии с 2 до 5 кВ амплитудное значение разрядного тока возрастает с 40 до 120 кА при общей длительности разряда ~ 140 мкс.

Динамика формирования компрессионного потока в МПК-КГ следующая. Пробой газа в межэлектродном промежутке происходит в том месте, где этот промежуток минимален. В типичных режимах работы МПК передний фронт образующегося плазменного потока выходит за срез внутреннего электрода, являющегося в первом полупериоде катодом, к 5–8 мкс от начала тока разряда. Примерно к 15 мкс от начала тока разряда за срезом внутреннего электрода МПК-КГ формируется устойчивый компрессионный плазменный поток, существующий практически до конца разряда. Для всех исследованных режимов работы МПК-КГ видимый диаметр потока составляет 0,5–1 см, а его длина 4–6 см (рис. 1.3).

Скорость плазменных образований компрессионного потока в МПК-КГ, определенная по непрерывным фоторазверткам, в зависимости от максимального значения разрядного тока и массового расхода газа составляет $(4–7) \cdot 10^6$ см/с. К моменту времени ~ 70 мкс от начала тока разряда компрессионный плазменный поток начинает разваливаться.

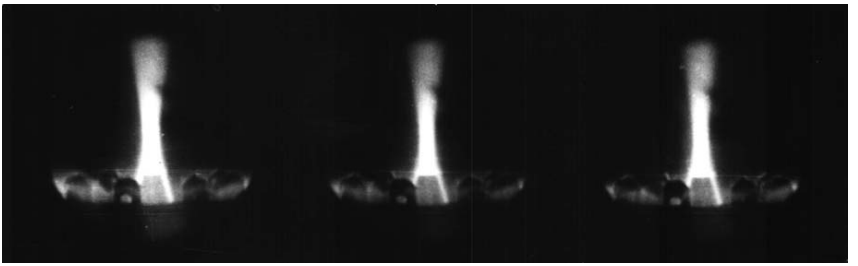


*Рис. 1.3.* Кинокадры свечения компрессионного плазменного потока

Проведенные оптико-спектроскопические и интерференционно-теневые исследования физических процессов в МПК-КГ, когда его плазмообразующим веществом являлся азот, позволили определить основные термодинамические параметры плазмы компрессионного потока. Температура и концентрация электронов плазмы компрессионного потока составляют соответственно 1–3 эВ и $(4–7) \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ при изменении начального напряжения $U_0$ накопителя энергии с 2,5 до 4,5 кВ и начального давления азота в камере МПК в диапазоне 1–10 Тор.

Как известно, в плазменных ускорителях разрядный ток в конечном счете определяет как сам процесс ускорения, так и параметры формирующихся плазменных потоков. Чтобы представить, как соотносится поведение плотности плазмы и разрядного тока в МПК-КГ, можно рассчитать введенный в [17] динамический коэффициент $\eta(t)$ как отношение локальной концентрации электронов $N_e(t)$ в плазме к полному разрядному току $I_p(t)$ : $\eta(t) = N_e(t)/I_p(t)$. Другими словами, $\eta(t)$ характеризует степень «стационарности» исследуемого параметра (в нашем случае $N_e$) по отношению к полному разрядному току ускорителя. Результаты расчетов $\eta(t)$ для компрессионного потока, генерируемого газоразрядным МПК-КГ, представлены на рис. 1.4.

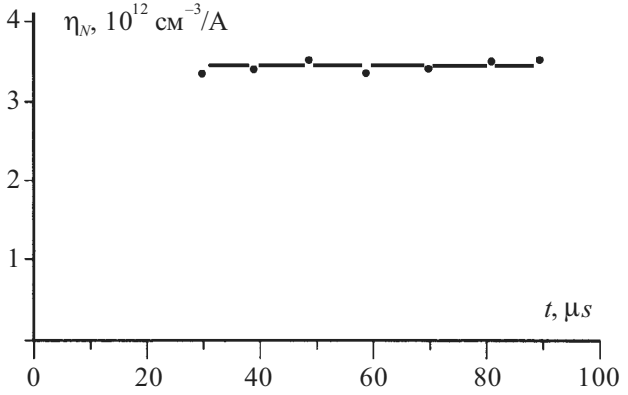



*Рис. 1.4.* Поведение $\eta_N(t)$ в компрессионном плазменном потоке МПК-КГ

Из рис. 1.4 видно, что $\eta_N(t)$ на стадии устойчивого состояния компрессионного потока (начиная с ~ 30 мкс) практически не изменяется. Это означает, что концентрация электронов «следит» за разрядным током, т. е. компрессионный плазменный поток является квазистационарным.

## 1.2. КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЙ СИЛЬНОТОЧНЫЙ ПЛАЗМЕННЫЙ УСКОРИТЕЛЬ КСПУ П-50М

Дальнейшее развитие физики квазистационарных плазменных ускорителей связано с разработкой физических основ принципиально нового КСПУ, позволившего продвинуться в новую, более высокую, область параметров плазмы [18–23].

КСПУ, в отличие от существовавших ранее ускорителей, представляет собой двухступенчатую плазмодинамическую систему с магнитной экранировкой элементов ускорительного канала, работающую в режиме ионного токопереноса, в которой реализуется ионно-дрейфовое ускорение замагниченной плазмы. Основные принципы работы КСПУ заключаются в пространственном разделении зон ионизации и ускорения, переходе на ионный токоперенос, магнитной экранировке твердотельных элементов конструкции электродов, создании анодного и катодного трансформеров, обеспечивающих конверсию носителей тока (в подводящей цепи – электроны, в ускорительном канале – ионы). Другими словами, в КСПУ должна быть реализована двухступенчатая схема ускорения: в первой ступени происходит ионизация и предварительное ускорение рабочего вещества, а в основной ступени – окончательный разгон плазмы. На вход второй ступени необходимо подавать плазменный поток, обладающий азимутальной симметрией, поэтому первая ступень – ВИБ – состоит из набора относительно небольших по геометрическим размерам плазменных ускорителей, так называемых входных ионизационных камер (ВИК), симметрично расположенных по азимуту. Пространство между первой и второй ступенями образует дрейфовый канал, играющий важную роль в согласовании параметров обеих ступеней ускорителя. В дрейфовом канале плазменные потоки, генерируемые отдельными ВИК, должны приобрести азимутальную однородность. Кроме того, колебания параметров плазмы, вызванные ионизацией газа в ВИК, должны затухать до приемлемых величин.

Для реализации ионного токопереноса электроды в КСПУ должны быть превращены в специальные устройства, названные трансформерами, где будет происходить конверсия носителей тока. Анодный и катодный трансформеры образуют основной ускорительный канал КСПУ. Кроме того, анодный (внешний) трансформер должен поставлять токонесущие ионы в основной ускорительный канал. Катодный (внутренний) трансформер должен принять на себя этот поток токонесущих ионов и обеспечить их отвод за пределы ускорительного канала. При переходе на режимы с большим энерговкладом твердотельные элементы трансформеров, и в первую очередь катодного, нуждаются в магнитной защите от мощного ускоряемого потока. Блок-схема КСПУ представлена на рис. 1.5.

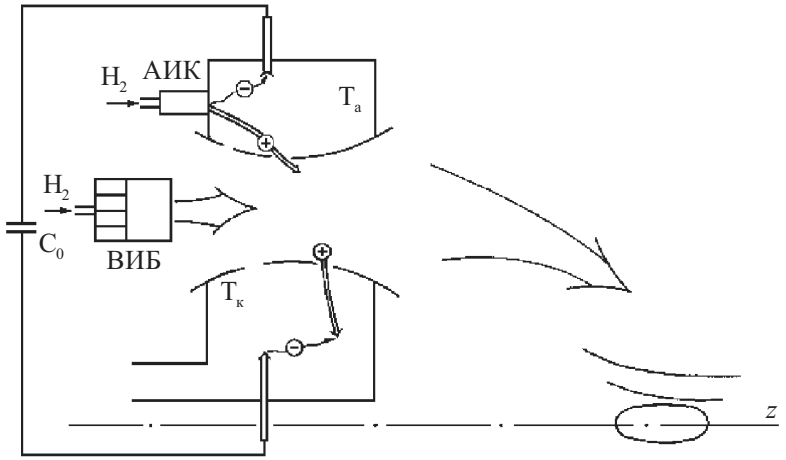



*Рис. 1.5.* Блок-схема КСПУ:
АИК – анодные ионизационные камеры;
ВИБ – входной ионизационный блок;
$T_а$ – анодный трансформер; $T_к$ – катодный трансформер

В ускорительном канале КСПУ общий поток ионов формируется тремя ионными подпотоками (рис. 1.6) [18].

Первый подпоток (I) образован ионами, поступающими в канал со стороны анодного трансформера, второй подпоток (II) генерируется входным ионизационным блоком. Ионы, уходящие из ускорительного канала и обеспечивающие перенос тока в КСПУ, образуют третий подпоток (III).

Схема и общий вид разрядного устройства КСПУ П-50М, разработанного и созданного в Институте физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, представлены на рис. 1.7.

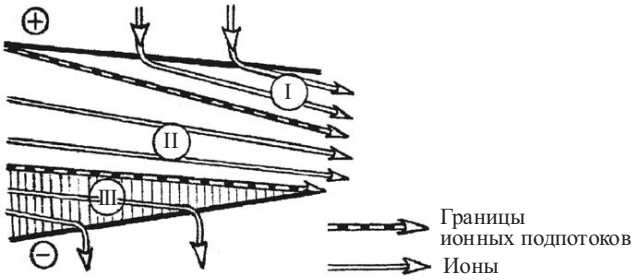
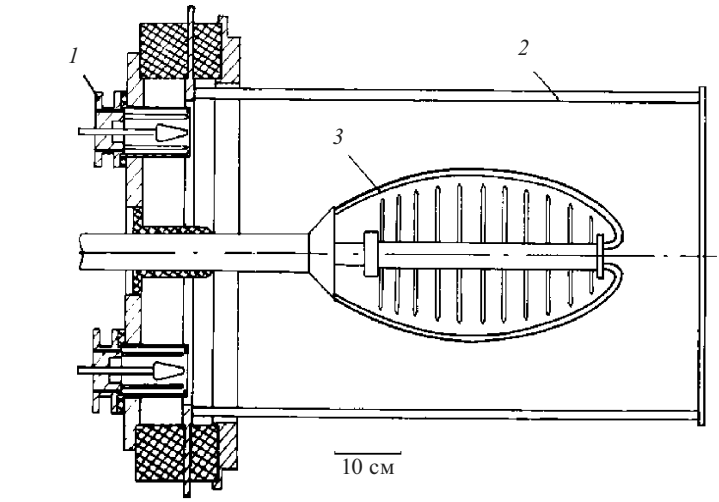



*Рис. 1.6.* Схема распределения
ионных подпотоков в канале КСПУ




*а*

*б*

*в*

*Рис. 1.7.* Разрядное устройство КСПУ П-50М:
*а* – схема разрядного устройства; *б* – вид сбоку; *в* – вид с торца

КСПУ П-50М включает в себя вакуумную камеру, систему вакуумной откачки, систему подачи рабочего газа, двухступенчатое разрядное устройство, систему энергопитания, а также комплекс аппаратуры управления и диагностики.

Вакуумная камера из нержавеющей стали образована двумя прямоугольными отсеками, составляющими единый объем с размерами $0{,}8 \times 0{,}8 \times 4$ м, в одном из торцов которого установлено разрядное устройство КСПУ П-50М. Система подачи рабочего вещества обеспечивает инжекцию различных га-

зов в активные элементы первой ступени ускорителя. Применение в указанной системе балластного отсека позволяет использовать в качестве рабочего вещества любые газы, а также смешивать их в любом соотношении.

Разрядное устройство КСПУ П-50М состоит из входного ионизационного блока, анодного и катодного узлов (трансформеров), а также системы разделительных изоляторов.

Пассивный анодный трансформер (электрод) состоит из кольцевого анодного фланца, в котором симметрично по окружности диаметром 50 см крепят 36 медных стержней длиной 120 см и диаметром 1,5 см каждый. К анодному фланцу крепят кольцевой несущий фланец входного ионизационного блока, состоящего из четырех входных ионизационных камер, расположенных симметрично по окружности диаметром 39 см, причем каждая ВИК изолирована от несущего фланца и, следовательно, друг от друга. Конструкция ВИК разработана на основе МПК компактной геометрии с клапанным напуском рабочего газа.

К фланцу ВИБ через кольцевой изолятор присоединен катодный фланец, в котором расположен катодный узел (трансформер). Катодный трансформер, имеющий форму эллипсоида вращения, находится на оси разрядного устройства КСПУ П-50М. Длина активной части катода составляет 50 см, максимальный диаметр эллипсоида – 28 см. В переднем торце катодного трансформера находится диверторное отверстие.

Энергопитание разрядного устройства КСПУ осуществляют от емкостных накопителей. Система энергопитания включает в себя секционированную батарею основного разряда, батарею для питания ВИБ и четыре батареи для питания электродинамических клапанов напуска рабочего газа.

Основная батарея состоит из 80 конденсаторов ИМ5-150 с рабочим напряжением до 5 кВ и общей энергией до 150 кДж и разделена на 8 секций по 10 конденсаторов в каждой. Все секции батареи заряжают от одного источника питания. Коммутация батареи с основной ступенью разрядного устройства КСПУ П-50М выполнена радиочастотным кабелем РК-50-11-13 через 8 игнитронных разрядников ИРТ-6. Батарея не имеет гальванической связи с землей.

Накопитель энергии первой ступени ВИБ с общим энергозапасом до 60 кДж состоит из 48 конденсаторов К41-И7, разделенных на четыре секции (по числу входных ионизационных камер, составляющих входной ионизационный блок), причем каждая секция разряжается на свою ВИК через отдельный разрядник ИРТ-6.

Комплекс аппаратуры управления обеспечивает управление всеми узлами экспериментальной установки, их синхронизацию между собой и с

диагностическим комплексом. Диагностический комплекс обеспечивает проведение исследований методами высокоскоростной фотографии, интерферометрической и спектроскопической регистрации с пространственно-временным разрешением, фотоэлектрической регистрации излучения, зондовую диагностику электрических и магнитных полей, а также регистрацию электротехнических параметров разряда.

Для реализации компрессионного режима работы КСПУ П-50М катодный трансформер был перемещен внутрь разрядного устройства таким образом, чтобы стержни анодного трансформера выступали на 52 см за срез катодного трансформера (из исследований МПК известно, что компрессионные свойства системы улучшаются, когда ее внутренний электрод короче внешнего). Кроме того, было проведено согласование работы первой и второй ступеней ускорителя для выхода на компрессионный режим путем подбора оптимального массового расхода водорода и напряжения накопителей энергии КСПУ. В этом режиме работы за срезом катодного трансформера формируется устойчивый компрессионный плазменный поток диаметром 3–5 см и длиной ~ 40 см (рис. 1.8), устойчиво существующий ~ 200 мкс при общей длительности разряда ~ 400 мкс. На выходе из разрядного устройства П-50М плазменный поток расходится с углом полураскрытия струи ~ $40^{o}$.

Скорость плазмы компрессионного потока составляет 70–200 км/с, в зависимости от режимов работ КСПУ [20]. Температура плазмы, определенная из результатов экспериментов по набеганию сверхзвукового компрессионного потока на тонкий клин с острой передней кромкой, составляет ~ 10–15 эВ [24]. Концентрацию электронов плазмы в компрессион-

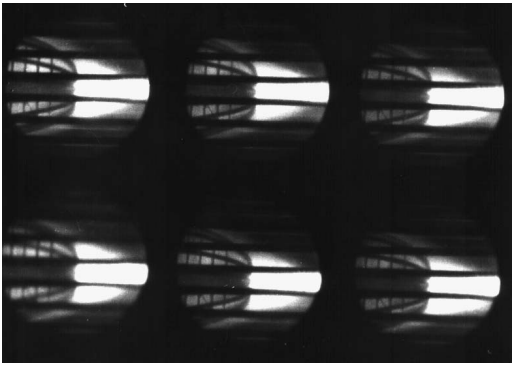


*Рис. 1.8.* Кинокадры свечения компрессионного плазменного потока КСПУ

ном потоке определяли с пространственно-временным разрешением с помощью специально разработанного для исследования КСПУ двухзеркального автоколлимационного интерферометра с полем зрения 200 мм. Максимальные значения концентрации электронов плазмы $N_e$ достигаются на оси ускорителя в области максимального сжатия плазменного потока и составляют ~ (4–7) · $10^{16}$ $см^{-3}$, в зависимости от режимов работы КСПУ [25].

Проведенные комплексные экспериментальные исследования физических процессов в КСПУ П-50М позволили установить определяющее влияние ионно-обменных процессов в его ускорительном канале на характер течения плазмы в таких плазмодинамических системах. Основываясь на локальных измерениях азимутальной компоненты магнитного поля $H_\theta$, было получено пространственно-временное распределение электрического тока в канале КСПУ (рис. 1.9), (из теории электродинамического ускорения плазмы в аксиально-симметричных каналах известно [26], что линии электрического тока совпадают с линиями $I = 5HR$ = const, где $I$ и $H$ – соответственно значения разрядного тока и азимутального магнитного поля в точке наблюдения, отстоящей от оси канала на расстояние $R$.

Полученная пространственно-временная картина распределения изолиний электрического тока позволила, в дополнение к обычно получаемому в ускорителях распределению тока со «скольжением» (рис. 1.9, *а*), выявить еще два вида распределения последнего в канале КСПУ: квазирадиальное распределение тока (рис. 1.9, *б*) и распределение с «антискольжением» (рис. 1.9, *в*). При скольжении тока его изолинии образуют малый угол (или параллельны) с поверхностью катода (значения тока у катода «опережают» их у анода). В режиме с антискольжением тока его значения у катода «отстают» от значений у анода, где изолинии практически нормально подходят к его поверхности. Было показано, что для получения любой из трех описанных выше картин распределения тока в канале КСПУ необходимо согласовать соответствующим образом величины разрядного тока и расхода ионов в прианодной и прикатодной областях или, что то же самое, параметры обмена $\xi_к$ и $\xi_а$ [20]. Квазирадиальное распределение тока устанавливается, когда $\xi_к = \eta\xi_а$.

Здесь $\xi = \dfrac{I_p}{e\dot{m}_i}$ – параметр обмена [4] (показывает, какая часть ионов от их полного числа в ускорительном канале ответственна за перенос то-

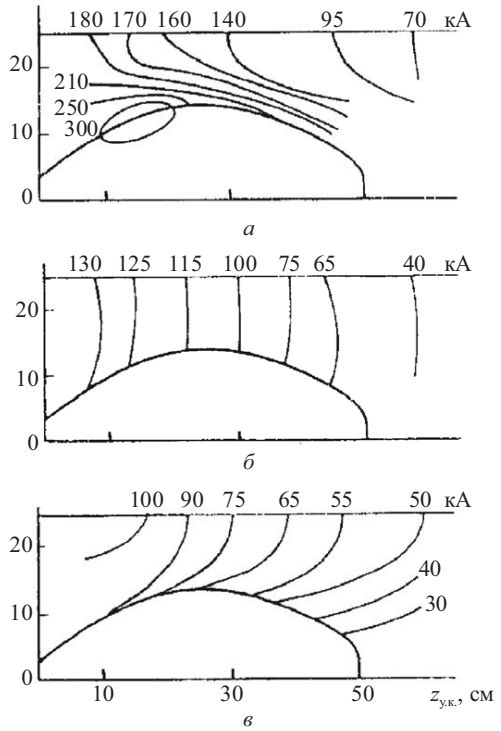



*Рис. 1.9.* Распределение разрядного тока в канале КСПУ (цифры у кривых соответствуют значениям тока в кА): *а* – «скольжение» тока; *б* – квазирадиальное распределение тока; *в* – распределение тока с «антискольжением»

ка, т. е. «гибнет» на электродах); $I_p$ – полный разрядный ток; $\dot{m}_i$ – массовый расход ионов; $\eta$ – коэффициент потерь токонесущих ионов, связанный с конструкцией трансформеров и взаимодействием указанных ионов с плазмой в канале ускорителя; при согласовании работы первой и второй ступеней КСПУ этот коэффициент приближается к единице. Если $\xi_к > \eta\xi_a$, то наблюдают распределение тока с его «скольжением» вдоль катодного трансформера $T_к$. Когда $\xi_к < \eta\xi_a$, то в ускорительном канале реализуется распределение тока с антискольжением.

Анализ картины распределения тока с «антискольжением» с точки зрения усиления компрессионных (фокусирующих) свойств системы показывает, что в этом режиме распределение тока в большей части канала

близко к квазирадиальному, а в выходной его части значительная часть тока выносится за срез катода, причем изолинии тока образуют малый угол с осью системы. Другими словами, распределение тока в канале КСПУ с «антискольжением» обеспечивает наиболее оптимальный режим для формирования компрессионных плазменных потоков: квазирадиальное распределение тока в канале обеспечивает высокую скорость плазмы (инерциальная составляющая сжатия), а вынесенный ток – сжатие плазмы [27]. Указанный режим можно получить практически при любых интегральных значениях разрядного тока, согласовав соответствующим образом его значение с подачей токонесущих ионов со стороны анодного и катодного трансформеров, а также регулируя расход ионов плазменного потока первой ступени.

Следует отметить, что КСПУ, по совокупности параметров генерируемых им плазменных потоков, превосходит все существующие на сегодняшний день плазмодинамические системы [23].

## 1.3. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПРЕССИОННЫХ ЭРОЗИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Впервые КЭПП заданного состава, определяемого материалом внутреннего электрода, были получены в воздухе при атмосферном давлении с помощью специально разработанного ТЭУ [28, 29]. Это же устройство устойчиво генерирует компрессионные эрозионные плазменные потоки и в условиях вакуума.

Схема ТЭУ, генерирующего компрессионные плазменные потоки заданного состава, определяемого материалом внутреннего электрода, представлена на рис. 1.10.

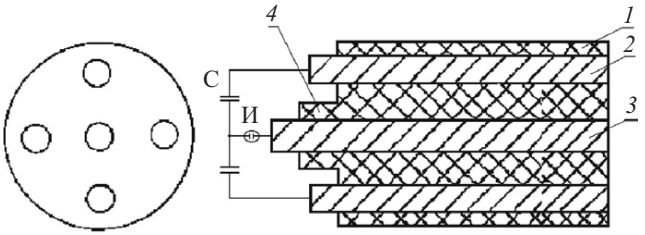



*Рис. 1.10.* Схематическое изображение разрядного устройства торцевого эрозионного ускорителя:
*1* – корпус-изолятор; *2* – внутренний электрод;
*3* – стержни внешнего электрода; *4* – изолирующий выступ

В корпусе-изоляторе (*1*), представляющем собой цилиндр, изготовленный из оргстекла, крепятся внутренний электрод (*2*) диаметром 1 см и внешний стержневой электрод, состоящий из четырех стержней (*3*) диаметром по 1 см каждый, симметрично расположенных по окружности диаметром 4 см. Рабочие торцы электродных стержней и корпуса-изолятора лежат в одной плоскости. Для предотвращения электрического пробоя между внутренним и внешним электродами по поверхности изолятора, не являющейся рабочей, в корпусе-изоляторе *1* изготовлен изолирующий выступ *4*.

Секционированный накопитель энергии состоит из 8 конденсаторов ИМ5-150 с суммарной энергией до 15 кДж. Каждая секция батареи соединяется с разрядным устройством отрезками коаксиального кабеля РК-50-11-13 через игнитронные разрядники ИРТ-6.

В отличие от существовавших ранее устройств, распределение тока по внешнему электроду ТЭУ сделано принципиально неоднородным, для чего сам электрод выполнен секционированным (стержневым). Накопитель энергии также секционирован, причем каждая секция конденсаторной батареи соединена с внутренним электродом и одним из стержней (секций) внешнего электрода. Таким образом, в формировании плазменного потока с внутреннего электрода участвует вся батарея, в то время как в образовании плазменной струи с каждого из стержней внешнего электрода участвует только одна секция батареи. При такой конфигурации разрядной системы на рабочих торцах 4-стержневого внешнего электрода формируются токонесущие плазменные струи, а с торца внутреннего электрода истекает устойчивый основной плазменный поток. В такой системе значение разрядного тока, проходящего через основной поток, равно, по абсолютной величине, сумме токов, текущих по внешним плазменным струям.

Формирование плазмодинамической конфигурации в торцевом эрозионном устройстве заканчивается к 25–30 мкс от начала тока разряда. К этому моменту времени на торце внутреннего электрода формируется макроустойчивый основной компрессионный плазменный поток, а на торцах стержней внешнего электрода – плазменные струи, которые отклоняются от центрального потока (рис. 1.11).

Поскольку токи в компрессионном потоке и в струях, формирующихся на стержнях внешнего электрода, направлены противоположно, то электродинамическое взаимодействие между ними приводит к отклонению (отталкиванию) этих струй от основного потока, вследствие чего продукты эрозии стержней внешнего электрода не попадают в компрессионный плазменный поток. Кроме того, максимум результирующего маг-

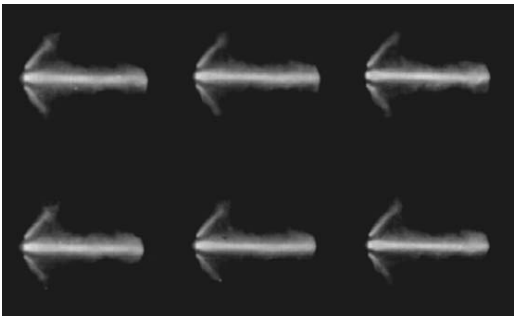


*Рис. 1.11.* Кинокадры свечения компрессионного эрозионного плазменного потока

нитного поля токов эрозионного устройства формируется в области между компрессионным потоком и внешними плазменными струями, что не только положительно сказывается на макроустойчивости основного потока, но и приводит к магнитной самоизоляции разделительного диэлектрика разрядной системы.

Диаметр основного плазменного потока в зависимости от режима работы эрозионного ускорителя составляет 1–3 см, а его длина – 12–16 см. Разрядное устройство устойчиво генерирует эрозионные компрессионные плазменные потоки в исследованном диапазоне давлений остаточного газа (воздуха) в вакуумной камере – от $10^{-3}$ до 10 Тор при изменении начального напряжения $U_0$ накопителя энергии от 2 до 5 кВ. При этом температура и концентрация электронов плазмы, когда материалом плазмообразующего электрода является медь, составляют соответственно 2–4 эВ и $(3–7) \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ в зависимости от режимов работы ускорителя.

## 1.4. ДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ

Воздействие сверхзвукового компрессионного плазменного потока на материал приводит к образованию сложных приповерхностных ударноволновых структур, экранирующих обрабатываемую поверхность. Поэтому, прежде чем исследовать возможности модификации различных материалов путем воздействия на них компрессионными плазменными потоками, необходимо изучить динамику взаимодействия набегающего потока с неподвижной поверхностью [8–10, 30–33].

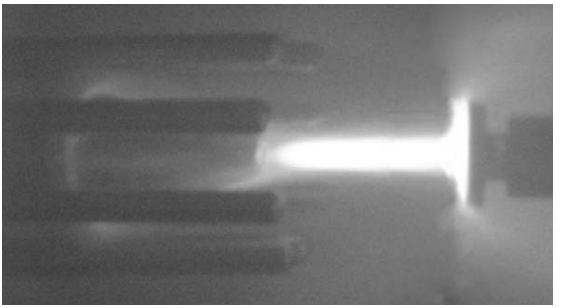


*Рис. 1.12.* Кинокадр воздействия
компрессионного плазменного потока
на поверхность образца

Как показывают проведенные исследования, при воздействии сверхзвукового компрессионного потока на образец у его поверхности формируется ударно-сжатый плазменный слой, положение границы которого определяется динамическим балансом между давлением компрессионного потока и газокинетическим (тепловым) разлетом приповерхностной плазмы (рис. 1.12).

Этот слой существует в течение всей длительности разряда, экранируя поверхность от падающего плазменного потока, в результате чего передаваемая материалу энергия перестает расти, стабилизируясь на некотором высоком уровне, который поддерживается вследствие термализации в этом слое кинетической энергии набегающего потока. Именно высокие энергетические параметры плазмы ударно-сжатого слоя и обеспечивают высокоскоростной нагрев поверхности до температур, превышающих температуру плавления практически любого материала.

Измерения поглощенной энергии при воздействии на мишень компрессионного плазменного потока проводились калориметрическим методом. Калориметр изготавливали из меди в виде диска диаметром 14 мм и толщиной 1,5 мм, в который впаяна хромель-копелевая термопара. Калориметр устанавливали на расстояниях от 6 до 16 см от среза разрядного устройства МПК, где производились измерения напряжения термоЭДС. На основании полученных данных была построена зависимость энергии, поглощенной поверхностью диска калориметра, от расстояния до среза разрядного устройства МПК и напряжения его накопителя энергии для различных давлений рабочего газа (азота) в камере ускорителя (рис. 1.13).

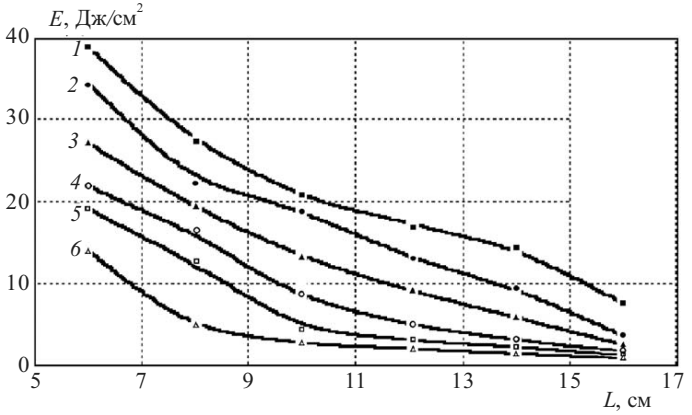



*Рис. 1.13.* Зависимость плотности энергии,
поглощенной поверхностью образца,
от параметров воздействия в газоразрядном МПК:
*1* – $U_o$ = 4,5 кВ; *2* – $U_o$ = 4,0 кВ; *3* – $U_o$ = 3,5 кВ;
*4* – $U_o$ = 3,0 кВ; *5* – $U_o$ = 2,5 кВ; *6* – $U_o$ = 2,0 кВ

Как видно из графиков, значение энергии, поглощенной поверхностью мишени, при увеличении расстояния от среза катода с 8 до 12 см уменьшается на 20–30 %.

Вследствие относительно малого времени воздействия (сотни микросекунд), подводимая к поверхности энергия не успевает отводиться вглубь материала и концентрируется в тонком поверхностном слое, обеспечивая его плавление. Сверхбыстрое охлаждение расплава (после прекращения воздействия компрессионного потока на мишень) обеспечивает формирование мелкодисперсной структуры. Еще одним фактором, влияющим на конечную структуру поверхностного слоя, подвергнутого плазменному воздействию, а также определяющим динамику взаимодействия потока с поверхностью, является давление компрессионного плазменного потока на мишень.

Были проведены прямые измерения давления плазменного потока на поверхность с помощью специально разработанного оптического датчика, отличающегося компактностью, легкостью в настройке и виброустойчивостью [34]. Проведенные исследования позволили определить временное изменение давления компрессионного плазменного потока на поверхность плоского образца, в зависимости от режимов работы МПК и

удаления мишени от его разрядного устройства. В условиях экспериментов максимальные значения давления плазмы на мишень изменяются от 10 до 30 атм. Столь высокое давление компрессионного потока на поверхность образца приводит к возникновению неустойчивостей в расплавленном слое материала.

Глубина модифицированного слоя, а также характер структурно-фазовых превращений в нем, и следовательно, физико-механические характеристики обработанной поверхности, определяются длительностью воздействия, параметрами и составом плазмы. Совокупность обозначенных процессов, сопровождающих воздействие высокоэнергетических компрессионных плазменных потоков на мишень, и обеспечивает эффективную модификацию поверхностных свойств различных материалов, что и было продемонстрировано в первых экспериментах с использованием МПК и КСПУ [30–33].

# Глава 2
# МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Сегодня существует ряд перспективных технологий, позволяющих улучшить поверхностные свойства материалов. В частности, интенсивно разрабатываются технологии, основанные на воздействии ускоренных пучков заряженных частиц. Среди этой группы методов в последние десятилетия начинает выделяться отдельное направление, включающее воздействие на поверхность пучков частиц с высокой удельной мощностью ($> 10^6$ Вт/см$^2$) : МИП, СЭП, ВПП.

Вопросам физики мощных ионных пучков и их взаимодействия с поверхностью металлов и сплавов посвящено достаточно много книг и экспериментальных работ [35–42]. Это обусловлено как интересом к физическим процессам, сопровождающим внедрение ионов в материалы, так и широким спектром технологических возможностей этого метода. Типичные параметры МИП: энергия ионов 0,1–3 МэВ, ток в импульсе 5–50 кА, плотность энергии в импульсе 1–100 Дж/см$^2$, длительность импульса $10^{-9}$–$10^{-6}$ с [37, 39]. В МИП, как правило, используются легкие ионы (водород, углерод, азот и др.), что обусловлено их большей длиной пробега в материале и более простым способом получения ионов [37]. Обработка МИП металлических материалов не приводит к значимому изменению химического состава мишени, поскольку концентрация внедряемой примеси за импульс не превышает $10^{-3}$ ат. % [40].

Как отмечается в работе [38], действие мощного импульсного пучка ионов на мишень сопровождается разогревом мишени, появлением ударных волн и абляцией материала со стороны облучаемой поверхности. Распространяющиеся в объем образца ударные волны вызывают структурно-фазовые изменения на глубинах, значительно (на порядки) превышающих пробеги ионов, т. е. имеет место эффект дальнодействия.

Другим возможным каналом диссипации энергии ионов в материале является интенсивный перенос атомов. Так, в работе [38] установлено,

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.

Наряду со структурно-фазовыми превращениями происходят существенные изменения морфологии поверхности мишени: в частности, формируются микронеоднородности типа кратеров [41]. Их наличие для всех исследуемых материалов, независимо от плотности тока ионного пучка, является наиболее характерной особенностью рельефа поверхности образцов, обработанных мощными ионными пучками.

Действие мощного импульсного пучка ионов на мишень отличается от действия сильноточного электронного пучка прежде всего меньшими пробегами частиц. Это приводит к тому, что при одинаковых флюенсах и интенсивностях ионный пучок приводит к значительно большему разогреву мишени, большей интенсивности ударных волн и абляции материала [37, 38]. Типичные параметры СЭП: энергия электронов 5–300 кэВ, плотность тока пучка $10^1$–$10^3$ А/см$^2$, плотность энергии в импульсе 0,01–200 Дж/см$^2$, длительность импульса 0,05–2000 мкс [43]. Высокая скорость нагрева и охлаждения, плавление, генерация ударных волн, так же как и в случае использования МИП, являются основными процессами, обуславливающими структурно-фазовые изменения в поверхностном слое обрабатываемых СЭП материалов [44–46].

Взаимодействие ВПП с поверхностью материалов, так же как МИП и СЭП, характеризуется протеканием процессов быстрого нагрева и охлаждения, приводящих к структурным и фазовым изменениям поверхностного слоя. Так, в работе [47] отмечается формирование в армко-железе слоя с мелкозернистой структурой при воздействии импульсных потоков, плазмообразующим веществом которых являлся азот. Вместе с тем взаимодействие ВПП с поверхностью имеет и свои особенности.

Одной из таких особенностей является формирование у поверхности мишени области, содержащей элементы плазменного потока и материала мишени с характеристиками, отличающимися от характеристик набегающего плазменного потока. Так, в работах [48, 49] представлены результаты исследований воздействия потоков высокотемпературной плазмы, генерируемых мощным импульсным (длительность разряда ~ 10 мкс) газоразрядным плазменным ускорителем на поверхность металлической (нержавеющая сталь) и диэлектрической (оргстекло) мишеней, помещенных в квазистационарное продольное однородное магнитное поле. Исследования показали, что у поверхности мишени формируется бесстолк-

новительная ударная волна, которая распространяется вверх по потоку и приводит к термализации энергии направленного движения плазмы. Вблизи мишени происходит образование слоя холодной плазмы с плотностью более $10^{18}$ $см^{-3}$ и температурой $\leq 5$ эВ, состоящего предположительно из ионизованных паров материала. Этот слой может служить тепловым экраном для потока тепла из плазмы на мишень и резко снизить испарение поверхности.

Еще одной особенностью является внедрение ионов из плазмы в обрабатываемый материал. Например, генерация плазменных потоков в среде азота приводит к формированию азотсодержащих фаз в сталях и повышению их трибологических свойств [50, 51]. В работах [52, 53] приводятся результаты исследований воздействия мощных ($\leq 3 \cdot 10^6$ $Вт/см^2$) импульсных (~ 2 мкс) потоков азотной плазмы, полученной с помощью коаксиального плазменного ускорителя, на образцы нержавеющей стали Х18Н10Т, вызывающего изменение морфологии поверхности и ряда физико-механических свойств приповерхностного слоя: увеличивается микротвердость и коррозионная стойкость. Установлено, что азот внедряется на глубину $\geq 0{,}6$ мкм с концентрацией до 4 ат. %.

Из анализа литературы по модификации материалов пучками с высокой удельной мощностью следует, что многие вопросы, затрагивающие структурно-фазовые превращения, не имеют к настоящему моменту достаточно строгого теоретического описания и находятся в стадии накопления экспериментальных данных. Кроме того, исследования в этой области в основном ограничиваются условиями воздействия с длительностью импульса $\leq 10^1$ мкс.

В настоящей главе рассмотрены основные процессы, протекающие при взаимодействии компрессионных плазменных потоков (длительность импульса ~ 100 мкс) с поверхностью различных материалов, а также приведены данные анализа элементного и фазового состава, структуры и свойств модифицированного слоя.

## 2.1. ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СУБМИКРОННЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И МЕТАЛЛОВ

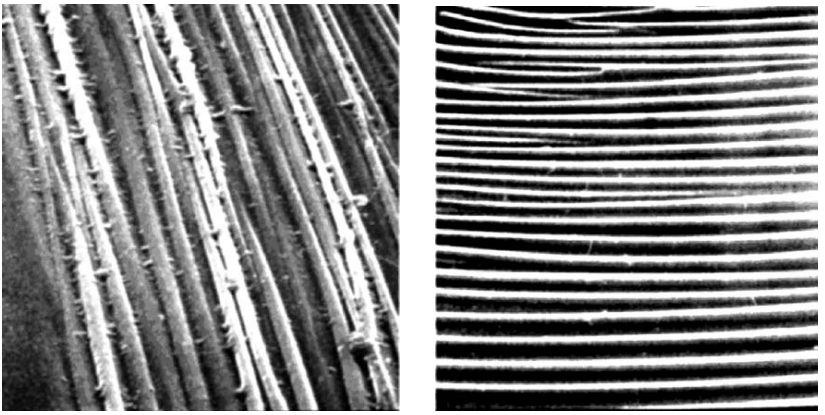
### 2.1.1. Изменение морфологии поверхности полупроводников и металлов

В работах [54, 55] были исследованы морфологии образцов монокристаллического кремния с ориентацией (111) и (100) площадью $10 \times 10$ $мм^2$ и толщиной 280 мкм, подвергнутых воздействию компрессионных плаз-

менных потоков. Согласно калориметрическим измерениям плотность поглощенной поверхностью образца энергии за время одного импульса ($W$) изменялась в диапазоне $(0{,}5–3) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$.

Было установлено, что воздействие компрессионного плазменного потока на образец приводит к плавлению кремния и модификации его поверхности на глубину 6 мкм. На микрофотографиях поверхностного слоя (рис. 2.1) хорошо видна периодическая структура, фрагменты которой имеют цилиндрическую форму. Длина этих фрагментов составляет более 50 мкм, диаметр варьируется в диапазоне 0,7–1,0 мкм. Период размещения фрагментов на поверхности образца составляет 1–2 мкм, а плотность – $(2–6) \cdot 10^6$см$^{-2}$. Основным отличием цилиндрических структур, формируемых на поверхности кремния различной ориентации, является появление «перемычек» между такими структурами в случае воздействия КПП на поверхность монокристаллического кремния с ориентацией (111) (рис. 2.1, *а*).

Похожий волнообразный рельеф наблюдался в области воздействия излучения $CO_2$ лазера на поверхность монокристаллического кремния [56]. Период волн на поверхности составлял ~ 2 мкм, их высота ~ 20 нм. Волны выстраивались по направлению вектора поляризации лазерного излучения. Следует отметить, что длительность импульса лазерного излучения составляла 30–80 мкс, что сопоставимо с длительностью разряда КПП в экспериментах, проведенных в [54, 55].



*а* *б*

*Рис. 2.1.* Морфология поверхности образцов
кремния с ориентацией (111) (*а*) и (100) (*б*) после воздействия КПП

После воздействия КПП внутри модифицированного слоя кремния обнаружены периодические структуры типа каналов, ориентированные нормально к поверхности (рис. 2.2) [54, 55]. Длина каналов составляет 6–12 мкм, диаметр – 0,1–0,2 мкм, а период их расположения (1–2 мкм) соответствует размещению цилиндрических поверхностных образований.

*Рис. 2.2.* Поперечное сечение образца кремния после воздействия КПП

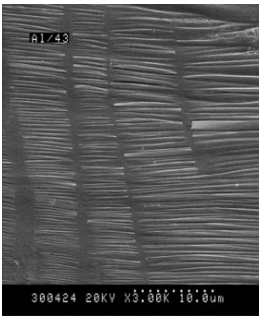
В работе [57] определены оптимальные параметры воздействия КПП, при которых происходит формирование цилиндрических поверхностных структур на кремнии и указывается на пороговый характер их образования, в зависимости от плотности поглощаемой энергии. Проведенный анализ спектров отражения и пропускания в диапазоне длин волн 1,1–1,8 мкм выявил уменьшение ширины запрещенной зоны кремния с ростом плотности поглощенной энергии. В диапазоне длин волн 0,2–0,8 мкм наблюдаются существенные отличия в спектрах отражения, связываемых с изменением электронной структуры поверхностного слоя [57].

На рис. 2.3 представлены результаты экспериментов по воздействию КПП на монокристаллы и поликристаллы алюминия. Сравнивая рис. 2.3 и рис. 2.1, легко обнаружить сходную морфологию модифицированной поверхности, а также близкие характерные размеры поверхностных структур. Существенно отличие формы образований на поверхности алюминия от цилиндрической, характерной для образований на кремнии. В некоторых случаях происходит формирование пластинчатых структур, ориентированных перпендикулярно поверхности.

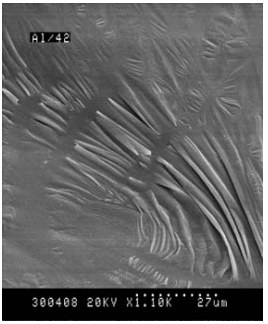
### 2.1.2. Модельные представления процессов плавления и кристаллизации поверхностного слоя кремния

Для выяснения механизма образования периодических субмикронных структур на поверхности материалов при воздействии КПП в первую очередь необходимо рассмотреть процессы плавления и кристаллизации поверхностного слоя. В работе [58] рассчитаны характерные глубины распространения расплава в кремниевых пластинах, значения градиентов температуры и времен завершения кристаллизации при различных режимах воздействия.

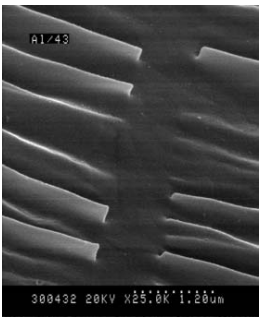
*а*




*г*




*б*




*д*

*в*

*Рис. 2.3.* Морфология поверхности образцов монокристаллического (*а – г*) и поликристаллического (*д*) алюминия после воздействия КПП

Мощное и кратковременное воздействие концентрированных потоков на полупроводник вызывает сильную неравновесность процессов, протекающих в приповерхностной области, поэтому для адекватного описания перекристаллизации необходимо включать в модель температурные зависимости скоростей происходящих фазовых превращений [58]. При тра-

диционной постановке задачи Стефана ограничиваются рассмотрением тепловой стороны фазового перехода, т. е. изучается влияние различных условий теплоотвода от фронта фазового перехода на скорость изменения размеров областей, занятых жидкой и твердой фазами. При этом температура на границе раздела фаз считается совпадающей с температурой плавления $T_m$, а кинетика фазовых превращений не рассматривается. Такой подход оправдан при слабой неравновесности, т. е. когда выделяемая (поглощаемая) скрытая теплота фазового перехода успевает компенсироваться теплоотводом. В обобщенной постановке задачи Стефана перегрев (переохлаждение) $\Delta T = T - T_m \neq 0$ и меняется с течением времени $t$. Изменение $\Delta T$ определяется соотношением теплового воздействия фазового перехода и интенсивности теплоотвода от границы раздела фаз. Для определения $\Delta T(t)$ используются уравнения кинетики кристаллизации. При анализе последовательной кристаллизации зависимость скорости роста $V_c$ от переохлаждения определяется рельефом поверхности раздела фаз. Если атомы из расплава могут встраиваться в кристалл в любой точке его поверхности, которая предельно «шерохована», то реализуется «нормальный» механизм роста кристаллов, при котором $V_c \sim \Delta T$. В случае атомарно-гладкой поверхности раздела фаз последовательные слои возникают путем формирования двумерных зародышей (механизм послойного роста), и в этом случае вид функции $V_c(\Delta T)$ значительно сложнее, так как определяется частотой зародышеобразования и скоростью разрастания «ступени».

Изменение температуры монокристаллического кремния при воздействии на его поверхность компрессионным плазменным потоком можно описать на основе уравнения теплопроводности в виде [58]

$$\rho(T)c(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[k(T)\frac{\partial T}{\partial x}\right] - \rho(T)\tilde{L}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\partial \gamma}{\partial t}\right), \qquad (2.1)$$

где $\rho(T)$– плотность; $c(T)$ – удельная теплоемкость; $k(T)$ – коэффициент теплопроводности; $\tilde{L}$ – скрытая теплота фазового перехода.

Последний член в правой части уравнения (2.1) описывает мощность тепловых стоков и источников при плавлении и кристаллизации кремния. Здесь $\varphi(x,t)$ – доля расплава, образовавшегося в точке $x$ к моменту времени $t$ после начала плавления, а $\gamma(x,t)$ – доля закристаллизовавшегося расплава в точке $x$ к моменту времени $t$ после начала кристаллизации.

В рассматриваемой в [58] модели кинетика фазовых превращений описывается на основе уравнения Колмогорова. В рамках такого подхода

доля образовавшейся новой фазы в момент времени $t$ выражается через частоту зародышеобразования $J(t)$ и скорость роста $V_c(t)$ по формуле

$$\varphi(x,t) = 1 - \exp\left\{-\beta_f \int_{t_1}^{t} J(\tau)\left[\int_{\tau}^{t} V_c(t')dt'\right]^{n'} d\tau\right\},$$

где $\beta_f$ – коэффициент формы; $t_1$ – время начала зародышеобразования в точке $x$. Показатель степени $n'$ может принимать значения 3, 2 или 1, что соответствует трех-, двух- или одномерному механизмам роста.

По классической теории гомогенной нуклеации [59] частота зародышеобразования определяется выражением

$$J(t) = N_m \frac{k_B T}{h_p} \exp\left(-\frac{U_a}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{W_{кр}}{k_B T}\right), \qquad (2.2)$$

где $N_m$ – число атомов в единице «объема» метастабильной фазы (при $n' = 2$ это число атомов на единицу поверхности); $U_a$ – энергия активации перехода атома через границу раздела фаз; $W_{кр}$ – работа образования критического зародыша; $h_p$ – постоянная Планка; $k_B$ – постоянная Больцмана.

Наиболее вероятный механизм зародышеобразования для рассматриваемых условий воздействия может быть определен следующим образом. Величина $W_{кр}$ выражается через критический размер зародыша $\rho_{кр}$ и может быть представлена для трех- и двухмерного механизмов зарождения в виде [59]

$$W_{кр}^{(3)} = \frac{2}{3}\pi\rho_{кр}^2\sigma,\ \rho_{кр}^{(3)} = \frac{2\sigma T_m}{\tilde{L}\Delta T}, \qquad (2.3)$$

$$W_{кр}^{(2)} = \pi a\rho_{кр}\sigma,\ \rho_{кр}^{(2)} = \frac{\sigma T_m}{\tilde{L}\Delta T}, \qquad (2.4)$$

где $\sigma$ – поверхностная энергия раздела фаз; $\Delta T = T - T_m$ – величина перегрева монокристалла при плавлении; $\Delta T = T_m - T$ – величина переохлаждения расплава при кристаллизации; $a$ – межатомное расстояние (высота монослоя).

Сопоставляя выражения (2.3) и (2.4), можно определить, реализация какого из механизмов зародышеобразования наиболее вероятна [59].

$$\frac{W_{кр}^{(3)}}{W_{кр}^{(2)}} = \frac{8}{3}\frac{\sigma T_m}{a\tilde{L}\Delta T} > 1.$$

Полагая $\sigma = 2 \cdot 10^{-5}$ Дж/см$^2$, $T_m$ = 1683 K, $a$ ~$10^{-7}$см и $L$ = 1787 Дж/г, получим, что при $\Delta T$ < 200 K наиболее вероятен двухмерный механизм, поскольку работа образования критического зародыша при этом меньше. Кроме того, выбор двухмерного механизма объясняется следующим обстоятельством: время ожидания появления первого зародыша при плавлении монокристалла кремния при перегреве $\Delta T$ ~ 100 K составляет $10^{-10}$ с для двухмерного зародыша и ~ $10^{-2}$ с – для трехмерного. Из этой оценки следует, что при воздействии на поверхность монокристалла плазменными потоками в течение ~50–100 мкс плавление происходит путем формирования двухмерных зародышей. В случае кристаллизации при переохлаждении расплава до $\Delta T \sim 100$ K время ожидания возникновения первого двухмерного зародыша составляет ~$10^{-9}$ с, а для трехмерного – ~$10^{-2}$ с. Поэтому за время существования жидкой фазы ~ 100–200 мкс кристаллизация расплава в результате трехмерного зародышеобразования маловероятна. Данный механизм был бы наиболее вероятен в случае существования в расплаве готовых центров кристаллизации, как происходит, например, при лазерном отжиге аморфизированного кремния [60].

В результате грань растущего кристалла перемещается однородно, нормально к самой себе, и скорость роста в этом случае выражается формулой [61]

$$V_c(t) = a\frac{k_B T}{h_P}\exp\left(-\frac{U_a}{k_B T}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{L^*}{k_B T_m}\frac{\Delta T}{T}\right)\right], \qquad (2.5)$$

где $L^*$ – теплота плавления на один атом.

В случае атомарно-гладкой поверхности раздела фаз последовательные слои возникают через формирование двухмерных зародышей (механизм послойного роста), и в этом случае вид функции $V_c$ значительно сложнее, так как определяется частотой зародышеобразования и скоростью разрастания ступени. Разрастание зародышей происходит в результате тангенциального роста, т. е. путем присоединения атомов расплава на ступенях, возникших между гранью кристалла и образовавшимися на ней двухмерными зародышами со скоростью $V_c$ (см. выражение (2.5)). Связь между слоями определяется требованием, что центры кристаллизации очередного *i*-го слоя могут возникать лишь на закристаллизовавшихся участках предыдущего $(i-1)$-го слоя. Таким образом, структура поверхности кристалла имеет пирамидальный характер. Поскольку условия зацепления охватывают в явном виде только два последовательных слоя, то для описания процесса в данном слое достаточно знать лишь развитие процесса в предыдущем слое. Отсюда следует, что поскольку

вероятность возникновения зародыша определяется не только временем, но и величиной поверхности, на которой он может возникнуть, то, вводя функцию $\psi(x,t)$ [59], учитывающую закристаллизовавшуюся долю предыдущего слоя, на которой могут возникать центры кристаллизации очередного слоя $J(t) \to g(x,t)J(t)$, можно описать процесс послойного роста при кристаллизации полупроводника. Для функции $\psi(x,t)$ использовалось выражение

$$\psi(x,t) = [\gamma(x+a,t) - \gamma(x,t)]/\varphi(x,t),$$

где $\varphi(x,t)$ – доля жидкой фазы в точке $x$ в момент времени $t$; $\gamma(x,t)$ – доля кристаллической фазы.

При рассмотрении плавления предполагается, что зародыши жидкой фазы могут возникать только на кристаллических участках и, следовательно, в этом случае

$$\psi(x,t) = 1 - \varphi(x,t).$$

На рис. 2.4 показаны зависимости частоты зародышеобразования для двухмерного механизма зарождения и скорости роста от температуры [58]. Видно, что непосредственно вблизи температуры плавления имеется область переохлаждения, в которой скорость зарождения практически близка к нулю. Заметное увеличение частоты зародышеобразования начинается только по достижении определенного переохлаждения. Физи-

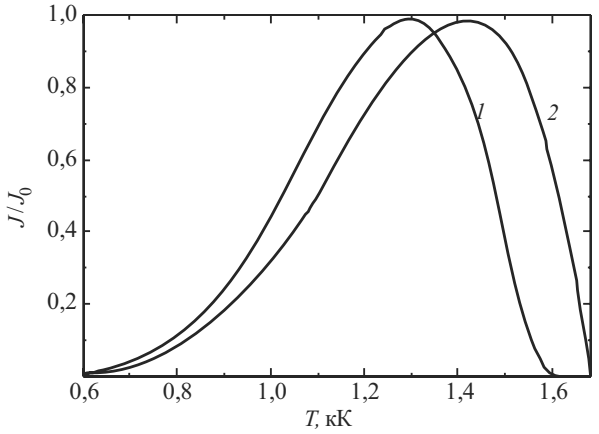



*Рис. 2.4.* Зависимость частоты зародышеобразования (*1*) и скорости роста (*2*) от температуры при двухмерном механизме зарождения

чески это соответствует тому, что с увеличением переохлаждения $\Delta T$ расплава критический размер зародыша уменьшается и, следовательно, повышается вероятность его возникновения, так как с ростом переохлаждения существенно уменьшается работа образования зародыша.

Первый экспоненциальный множитель $\exp\left(-U_a/k_BT\right)$ в (2.2) и (2.5) соответствует вероятности перехода атомов из расплава в зародыш, т. е. пропорционален их подвижности в расплаве. При больших величинах переохлаждения частота зародышеобразования и скорость роста уменьшаются, так как с понижением температуры уменьшается скорость обмена атомами между зародышами и расплавом.

В переходной зоне, состоящей из расплава и кристалла кремния, параметры кремния аппроксимировались следующим образом [60]:

$$p(x,t) = \varphi(x,t)\,p_l(x,t) + \left[1-\varphi(x,t)\right]p_s(x,t),$$

где индексы $l$ и $s$ относятся соответственно к жидкой и кристаллической фазам.

Уравнение (2.1) решалось численно при следующих начальных и граничных условиях:

$$T(x,t=0) = T_0,\ \ k\frac{\partial T}{\partial x}\bigg|_{x=0} = W'(t),\ T(x\to\infty,t) = T_0.$$

При задании зависимости от времени плотности мощности теплового потока, падающего на поверхность образца ($W'(t)$), принимались в расчет следующие обстоятельства. При воздействии компрессионного плазменного потока у поверхности преграды формируется ударно-сжатый слой, существующий практически в течение всей длительности разряда и экранирующий поверхность от набегающего потока. В результате передаваемая поверхности плотность мощности после формирования такого слоя перестает расти, стабилизируясь на некотором уровне. С учетом этого форма зависимости $W'(t)$ задавалась в виде трапеции

$$W'(t) = W_0\begin{cases}\dfrac{t}{t_0},\ t < t_0,\\ 1,\ \ t_0 \le t \le t_i + t_0,\\ \dfrac{2t_0 + t_i - t}{t_0},\ t > t_i + t_0,\end{cases}$$

(т. е. предполагалось, что $W'(t)$ за время $t_0$ линейно нарастает от нуля до $W_0$, после чего остается постоянной в течение времени $t_i$, а затем линейно спадает до нуля за время $t_0$).

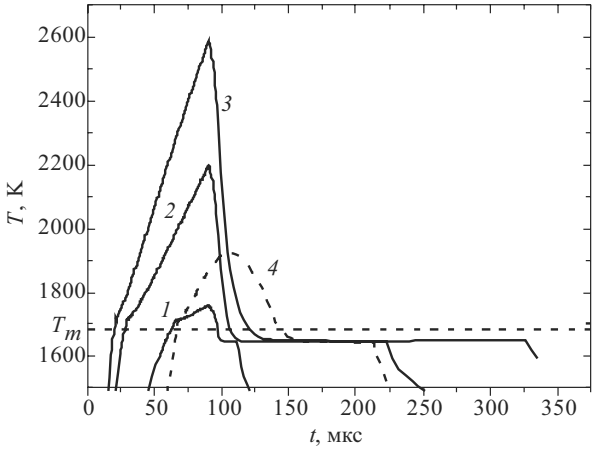



*Рис. 2.5.* Зависимость температуры поверхности кремния от времени:
*1–3* – I вар., $W_0 = 5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*1*);
$8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*2*); $10 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*3*);
*4* – II вар., $W(t) = W_0 \sin^2(\pi t/2t_i)$, $W_0 = 8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

Пусть $t_i$ = 80 мкс, $t_0$ = 10 мкс. На рис. 2.5 показаны временные зависимости температуры поверхности монокристаллического кремния при различных значениях плотности мощности воздействия $W_0$. После того как температура поверхности превысит температуру плавления, начинается плавление приповерхностного слоя и формируется двухфазная переходная зона, движущаяся вглубь образца. При определении положения переднего фронта двухфазной (переходной) зоны величина φ задавалась равной 0,01, и считалось, что процесс плавления завершается, если φ достигает 0,99. После формирования двухфазной зоны температура поверхности кремния растет практически линейно с коэффициентом, зависящим от величины $W_0$. После завершения участка «плато» функции $W'(t)$ рост температуры поверхности прекращается, и она начинает спадать.

Как следует из расчетов, к моменту начала плавления величина перегрева монокристалла достигает значений $\Delta T \approx$ 27–33 K (рис. 2.6). При этом в приповерхностном слое возникают зародыши жидкой фазы, которые при указанных величинах перегрева начинают расти с высокой скоростью. Процесс формирования жидкой пленки более подробно может быть рассмотрен на примере варианта с $W_0 = 8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$. На рис. 2.7 приведено изменение доли жидкой фазы по глубине образца в различные

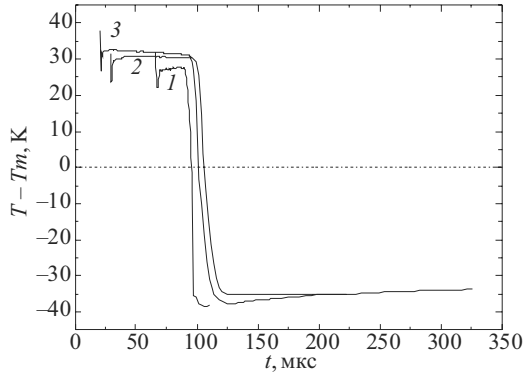



*Рис. 2.6.* Зависимость перегрева (переохлаждения) на границе раздела фаз от времени:
*1–3* – I вар., $W_0 = 5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*1*); $8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*2*); $10 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*3*)

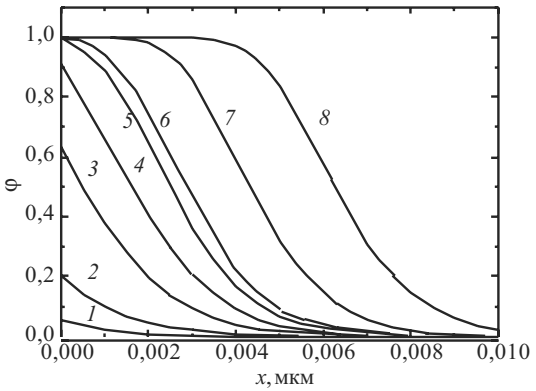



*Рис. 2.7.* Изменение доли жидкой фазы по глубине образца в различные моменты времени:
I вар., $W_0 = 8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*t*, мкс: 29,1 (*1*), 29,3 (*2*), 29,6 (*3*), 29,9 (*4*), 30,2 (*5*), 30,4 (*6*), 31,0 (*7*) и 31,7 (*8*))

моменты времени. При $t = 29{,}1$ мкс доля жидкой фазы на внешней границе образца составляет около 5 %. Толщина слоя, в котором $\varphi > 0{,}01$, начинает расти со скоростью, достигающей 10 см/с (см. рис. 2.8). Поглощение скрытой теплоты фазового перехода в процессе роста зародышей расплава приводит к уменьшению температуры в слое расплава

(рис. 2.9, кривые *2* и *3*), перегрева на переднем фронте двухфазной зоны (см. рис. 2.6) и существенному замедлению скорости распространения переднего фронта (см. рис. 2.8). Пока передняя граница области с $\varphi > 0{,}01$ медленно перемещается вглубь образца, на внешней поверхности происходит увеличение доли расплава, и при $t$ = 30,4 мкс формируется задняя граница двухфазной зоны, на которой $\varphi > 0{,}99$. Таким образом, на начальном этапе за время $\Delta t \le 1{,}5$ мкс после начала плавления на поверхности образуется слой расплава толщиной $\Delta x \approx 0{,}3$ мкм с достаточно узкой переходной зоной $\Delta x \approx 0{,}6$ мкм (см. рис. 2.7).

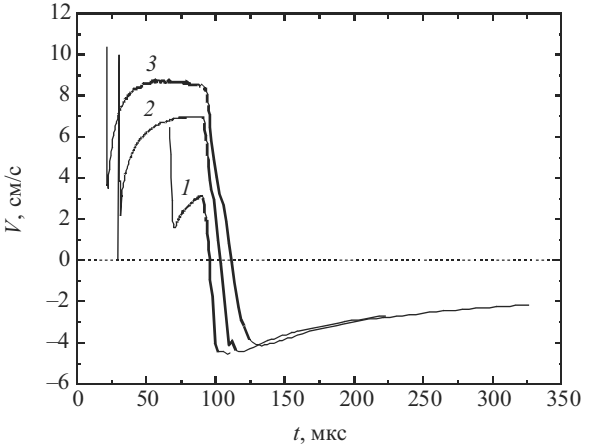



*Рис. 2.8.* Зависимость скорости движения границы раздела от времени: $W_0 = 5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*1*); $8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*2*); $10 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*3*)

Дальнейший рост плотности мощности в рассматриваемых режимах воздействия приводит к увеличению перегрева и скорости движения переднего фронта, которые достигают своих максимальных на данном этапе значений $(\Delta T \approx 28$–$32$ K и $V \approx 3$–$8{,}5$ см/с$)$. Ко времени окончания воздействия плазменного потока (в данной серии расчетов $W' = 0$ при $t \ge 100$ мкс) распространение зоны расплава вглубь полупроводника замедляется. При этом в результате отвода тепла в объем образца, который уже не компенсируется энерговкладом плазменного потока, перегрев полностью снимается, и расплав переохлаждается в районе переходной зоны до $\Delta T \approx$ 35–40 K (см. рис. 2.6). При переохлаждении начинается формирование и рост зародышей кристаллической фазы. Скорость движения границы зоны $\varphi > 0{,}99$ на начальном этапе кристаллизации дости-

гает значений ≈ 4 см/с. В процессе дальнейшей кристаллизации происходит небольшое увеличение температуры в жидком слое (на 3–5 K) и уменьшение скорости движения границ раздела фаз до ≈ 2 см/с (см. рис. 2.8). В рассматриваемой серии расчетов через 120, 225 и 325 мкс (для $W_0$ соответственно 5; 8 и $10 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$) после начала воздействия расплав полностью кристаллизуется. При этом максимальная глубина проплавления достигает 6,5 мкм (см. рис. 2.7). При минимальной из рассмотренных вариантов величине $W_0 = 5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ для импульсов трапецеидальной формы максимальная глубина проплавления составляет менее 1 мкм, что сопоставимо с характерными величинами периода объемных структур, формирующихся на поверхности монокристаллического кремния.

Естественно, что при фиксированной величине длительности импульса существенное значение может играть и форма импульса в целом. Расчеты, однако, показали, что при изменении формы импульса с сохранением общей продолжительности и максимальной интенсивности воздействия временные характеристики плавления и кристаллизации не претерпевают существенных изменений. В частности, на рис. 2.5 и рис. 2.10 приведены результаты моделирования и для импульса с $W'(t) = W_0 \sin^2(\pi t / 2t_i)$.

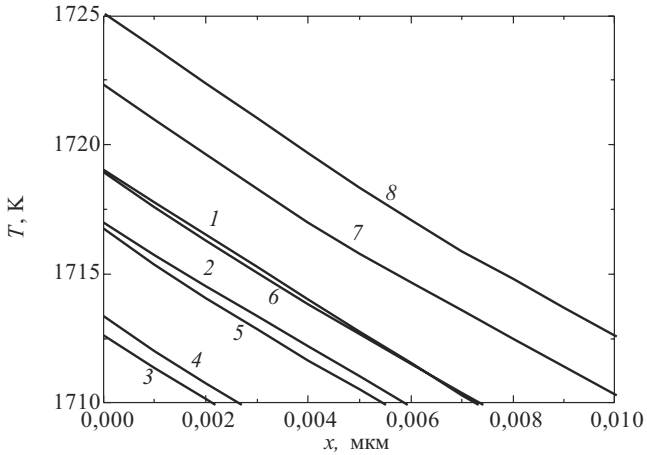



*Рис. 2.9.* Расчетные профили температуры в различные моменты времени (*t*, мкс: 29.1 (*1*), 29,3 (*2*), 29,6 (*3*), 29,9 (*4*), 30,2 (*5*), 30,4 (*6*), 31,0 (*7*) и 31,7 (*8*))

Наблюдаемые при воздействии на монокристаллический кремний компрессионными плазменными потоками регулярные поверхностные структуры чаще всего имеют вид цилиндров или образуют гофр. В работах [54, 55] указывалось, что возникновение структур цилиндрического вида может быть связано с развитием вызывающих ячеистое движение конвективных неустойчивостей и быстрым охлаждением. Полученные данные по численному моделированию позволяют оценить, выполняются ли условия реализации различных механизмов появления данных образований на поверхности кремния в рассматриваемых условиях.

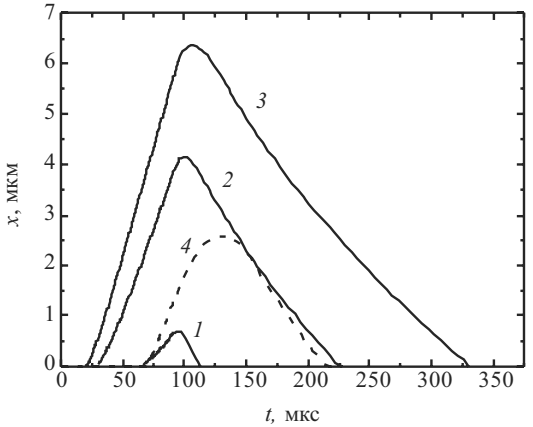



*Рис. 2.10.* Зависимость глубины распространения расплава от времени:
*1–3* – I вар., $W_0 = 5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*1*); $8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*2*); $10 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*3*);
*4* – II вар., $W'(t) = W_0 \sin^2(\pi t/2t_i)$, $W_0 = 8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

В работах [62, 63] описана возможность возбуждения конвективного ячеистого движения в жидком полупроводнике в результате развития неустойчивости под действием термоэлектрической силы. Происходит это следующим образом. При наличии в слое толщиной $h$ градиента температуры $\vec{\nabla}T$, вызываемого в наших условиях воздействием компрессионного плазменного потока, в жидком кремнии возникает электрическое поле $E_e = \gamma_E |\vec{\nabla}T|$ ($\gamma_E$ – коэффициент термоэдс), и появляется связанный с полем заряд. Сила воздействия на этот заряд способна вызывать движение, если ее величина оказывается достаточной для преодоления сил диссипации и возможных стабилизирующих факторов. Кроме термоэлектрической силы в жидком кремнии действуют также сила плавучести и термокапиллярная сила. Все эти силы можно охарактеризовать безраз-

мерными числами. Термоэлектрический механизм возбуждения конвективного ячеистого движения характеризуется безразмерным «термоэлектрическим» числом

$$E_T = \frac{\varepsilon \gamma_E^2 \left(\vec{\nabla} T\right)^2 h^2}{\rho \nu k},$$

где $\varepsilon$ – диэлектрическая проницаемость; $\nu$ – коэффициент кинематической вязкости; $k$ – коэффициент температуропроводности. Сила плавучести зависит от коэффициента объемного расширения жидкости $\beta$ и характеризуется числом Релея:

$$Ra = \frac{\beta g |\vec{\nabla} T| h^2}{\nu \kappa}.$$

Действие термокапиллярных сил определяется коэффициентом термокапиллярности $\sigma_k$ (температурной зависимостью коэффициента поверхностного натяжения $\alpha$, $\sigma_k = -\partial\alpha / \partial T$) и характеризуется числом Марангони:

$$M_t = \frac{\sigma_k \nabla T h^2}{\rho \nu \kappa}.$$

Величины указанных безразмерных чисел определяют относительную роль рассматриваемых сил. Для расплава кремния при температуре плавления $\gamma_E = 6$ мВ/К, $\eta = \rho\nu = 7{,}75 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м$^2$, $\varepsilon = 10^{-10} ... 10^{-9}$ Ф/м. Разность температур в слое расплава, согласно результатам расчетов, достигает около 1500 К. Поверхностное натяжение жидкого кремния составляет $\alpha = 733 - 0{,}062\ (T - 1687)$ мН/м. Коэффициент теплового расширения жидкого кремния равен $\beta = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ К.

С учетом указанных теплофизических параметров получаем, что $E = 6 ... 60$, т. е. возбуждение неустойчивости, приводящей к конвективному ячеистому движению под действием термоэлектрического эффекта, действительно возможно. С другой стороны, оценки числа Релея показывают, что действие силы плавучести проявляется лишь в очень толстых слоях расплава, которые не возникают в рассматриваемых условиях. Термокапиллярный эффект может проявляться лишь при наличии свободной поверхности. В нашем случае нагрев осуществляется со стороны свободной поверхности. При этом термокапиллярная сила действует против силы, вызываемой термоэлектрическим эффектом и направленной внутрь

слоя кремния, тем самым стабилизируя конвекцию. Но в очень тонких слоях расплава термоэлектрический эффект преобладает. При увеличении толщины слоя $h$ возрастает влияние термокапиллярной силы, подавляющей конвекцию, вызываемую термоэлектрической силой. Путем сравнения безразмерных чисел, характеризующих воздействие термоэлектрической и термокапиллярной силы, можно найти характерную глубину расплава, при которой влияние эффектов сопоставимо:

$$h_c = \left( \frac{\rho k \nu \varepsilon {\gamma_E}^2}{{\sigma_k}^2} \right)^{1/2} \cdot \frac{\left| \vec{\nabla} T_{\downarrow} \right|}{\left| \vec{\nabla} T_{\rightarrow} \right|},$$

где $\vec{\nabla} T_{\downarrow}$ – градиент температуры поперек слоя расплава, а $\vec{\nabla} T_{\rightarrow}$ – вдоль слоя. Таким образом, если градиент имеет только поперечную составляющую, термокапиллярная неустойчивость вообще не может подавить термоэлектрическую неустойчивость. В нашем случае нагрев имеет только перпендикулярную составляющую, но при определенных условиях может появиться и продольная компонента. Так, при развитии термокапиллярной неустойчивости даже при чисто поперечном нагреве возникает деформация свободной поверхности, и в результате появляется продольная компонента градиента температуры. Однако и в этом случае $\vec{\nabla} T_{\rightarrow} \leq \vec{\nabla} T_{\downarrow}$, т. е. минимальная толщина, на которой может проявляться подавление термоэлектрической неустойчивости за счет термокапиллярного эффекта, составляет в наших условиях 0,4 … 1,4 мкм, что несколько превышает максимальные диаметры периодических структур, наблюдаемых в эксперименте.

Рассмотренные выше силы могут быть ответственны и за возбуждение в жидких полупроводниках поверхностных волн [63]. Возбуждение волн происходит в случае, когда нагрев, т. е. градиент температуры, превышает определенное минимальное значение

$$A_{\min} = \left( \frac{4 \alpha \rho g}{{\gamma_E}^4 \varepsilon^2} \right)^{1/4}.$$

Подставляя в эту формулу теплофизические данные для наших условий, получаем $A_{\min}$ = (2,4 … 7,7) $\cdot 10^7$ К/м. В результате численного моделирования получено (см., например, результаты расчетов на рис. 2.10), что $A \approx 1{,}2 \cdot 10^8$ К/м, т. е. скорость нагрева в рассматриваемых условиях достаточна для возникновения поверхностных волн [58].

### 2.1.3. Модельные представления о механизмах формирования рельефа поверхности полупроводниковых и металлических материалов

Как показано ранее, при воздействии компрессионными плазменными потоками на пластины кремния на поверхности формируются объемные регулярные субмикронные структуры. Уже первые прогнозы свидетельствуют, что их использование в микро-, нано- и оптоэлектронике позволит перейти на качественно новый конструкторско-технологический уровень производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Однако образование самих цилиндров в рамках традиционных представлений физики конденсированного состояния не может быть однозначно интерпретировано.

Согласно анализу экспериментальных данных взаимодействие компрессионной плазмы с полупроводниковым кристаллом сопровождается комплексом взаимосвязанных физических процессов, происходящих в самом образце. Это в первую очередь переход части материала в расплавленное состояние с последующей его кристаллизацией. Контакт материала с плазмой, имеющей высокую температуру, с необходимостью приводит к формированию высоких градиентов температур и, соответственно, термоупругих напряжений, что, в свою очередь, является причиной генерации дислокаций и их выхода на поверхность твердой фазы. Такой процесс сопровождается формированием макроскопических ступеней на поверхности. Наличие градиента температур является причиной генерации гиперзвуковых колебаний, которые, распространяясь по поверхности расплава, могут быть «заморожены» в процессе его быстрой кристаллизации. Следует также отметить, что процесс перехода расплава в твердое состояние происходит на меняющей форму подложке, так как сложный профиль термоупругих напряжений приводит к ее деформации. Необходимо учитывать также, что минимизация поверхностной энергии модифицированного слоя кристалла происходит в условиях сильной анизотропии его свойств на стадии быстрой кристаллизации расплава на фоне развития различного рода неустойчивостей в присутствии наведенного магнитного поля. Ситуация усложняется еще и тем, что объемные образования, как обнаружено в ряде экспериментов по воздействию на кремний компрессионным потоком с «избыточной» энергией, кроме сложной внешней формы, могут являться еще и полыми [64].

Сложность и многообразие физических процессов и явлений, сопровождающих структурно-фазовые изменения модифицированного слоя пластины кремния при воздействии на нее плотным потоком компрессионной плазмы, не позволяют определить единый механизм, ответственный за

формирование объемных периодических структур. В работе [65] были рассмотрены некоторые направления, учитывающие: а) влияние анизотропии физических свойств кристалла на равновесную форму поверхности кристаллизующегося расплава; б) влияние поверхностных волн, генерируемых по термоупругому механизму; в) зарождение и развитие неустойчивости Кельвина – Гельмгольца на границе расплав – плазма.

Равновесная форма определяется условием минимальности потенциала $\Omega$ (при заданных $T, \mu$ и объеме $V$ кристалла), или, что то же самое, условием минимальности его поверхностной части. Последняя равна:

$$\Omega_S = \oint \alpha dS,$$

где интеграл берется по всей поверхности кристалла (для изотропного тела $\alpha = \text{const}$, $\Omega_S = \alpha S$ и равновесная форма определяется просто условием минимальности полной площади $S$, т. е. является сферой).

Пусть $z = z(x, y)$ – уравнение поверхности кристалла, обеспечивающей минимум $\Omega_S$. Обозначим через $p$ и $q$ величины производных

$$p = \frac{\partial z}{\partial x},\ q = \frac{\partial z}{\partial y},$$

определяющих направление поверхности в каждой ее точке. Плотность поверхностной энергии $\alpha$ может быть выражена в виде функции $\alpha = \alpha(p, q)$. Равновесная форма при этом определится условием:

$$\int \alpha(p,q)\sqrt{1 + p^2 + q^2} \cdot dxdy = \min$$

при выполнении соотношения:

$$\int z dxdy = \text{const}.$$

Решением этой вариационной задачи является семейство плоскостей, уравнение огибающей которых может быть представлено следующим образом:

$$px + qy - z = \frac{1}{\lambda}\alpha(p,q)\sqrt{1 + p^2 + q^2},$$

где $p, q$ играют роль параметров [66].

Поверхностное натяжение, как функцию $p$ и $q$, примем в следующем виде:

$$\alpha(p,q) = \alpha(p) = \frac{\alpha_0 \cdot (1 + |p|)}{\sqrt{1 + p^2}} - \frac{4\beta_0 p^2}{\left(1 + p^2\right)^2},$$

где $\alpha_0$ и $\beta_0$ – постоянные.

Для простоты предполагается, что анизотропия имеет место для одного направления. Огибающая поверхность строилась как множество точек вида

$$A\left(\frac{p\alpha(p,q)}{\sqrt{1+p^2+q^2}};\ \frac{q\alpha(p,q)}{\sqrt{1+p^2+q^2}};\ \frac{-\alpha(p,q)}{\sqrt{1+p^2+q^2}}\right),$$

где $p\in[-1;1]$, $q\in[-2;2]$. На каждом из этих интервалов было взято по 100 точек, поэтому общее количество точек, по которым строилась огибающая поверхность, составило $10^4$.

Приведенная на рис. 2.11 структура представляет собой базовый фрагмент равновесной поверхности кристалла в случае его сильной анизотропии [65]. Вся поверхность закристаллизовавшегося расплава представляет собой повторение таких структур в плоскости $xy$. Оценки соотношения длина/диаметр, полученные для объемных образований на основании выражений 3–5, хорошо согласуются с наблюдаемыми в эксперименте (см. рис. 2.1).

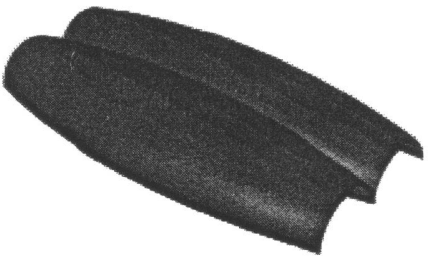


*Рис. 2.11.* Огибающая поверхность минимальной энергии при $\alpha_0 = 0{,}3$; $\beta_0 = 0{,}1$

Таким образом, одной из причин формирования периодических структур на поверхности кристалла является анизотропия его свойств, в связи с чем минимальная поверхностная энергия обеспечивается не плоскостью, а гофрированным профилем.

Как указывалось выше, взаимодействие плазмы с полупроводником характеризуется, в частности, высокими уровнями градиентов температур. Известно, что при определенных значениях градиента имеет место генерация упругих высокочастотных колебаний, которые могут играть

важную роль в формировании поверхности кристаллизующегося расплава. Для продольных колебаний в таком случае можно записать [67]:

$$\frac{\partial^2 \vec{u}_l}{\partial t^2} - \upsilon_l^2 \Delta \vec{u}_l = \vec{F}(\vec{r},t), \tag{2.6}$$

где $\vec{u}_l$ – вектор, характеризующий продольное смещение; $\upsilon_l$ – скорость продольных волн в образце; $\vec{F}(\vec{r},\vec{t})$ – сила, под действием которой возникают колебания.

В расчетах принималось, что сила $\vec{F}(\vec{r},t)$ обусловлена сущеествованием градиента температуры

$$\vec{F}(\vec{r},t) = \frac{\gamma K}{\rho} \vec{\nabla} T(\vec{r},t), \tag{2.7}$$

где $\gamma$ – коэффициент линейного расширения материала; $K$ – модуль всестороннего сжатия; $\rho$ – плотность вещества.

С учетом (2.7) уравнение (2.6) перепишется следующим образом:

$$\frac{\partial^2 \vec{u}_l}{\partial t^2} - \upsilon_l^2 \Delta \vec{u}_l = \frac{\gamma k}{\rho} \vec{\nabla} T(\vec{r},t). \tag{2.8}$$

Расчеты проводили для нерасплавленной части образца в предположении, что возникающие колебания трансформируются в поверхностные волны, которые при кристаллизации могут «застывать», образуя периодические структуры.

В выбранной системе координат оси $X, Y$ лежат в плоскости пластины, ось $Z$ – перпендикулярна ей; образец расположен в следующей области: $\{x \in [0;d],\ y \in [0;d],\ z \in [0;d]\}$ граничные и начальные условия запишутся соответственно:

$$\left.\frac{\partial \vec{u}}{\partial x}\right|_{x=0} = \left.\frac{\partial \vec{u}}{\partial x}\right|_{x=d} = \left.\frac{\partial \vec{u}}{\partial y}\right|_{y=d} = \left.\frac{\partial \vec{u}}{\partial z}\right|_{z=0} = 0; \tag{2.9}$$

$$\left.\vec{u}\right|_{z=d} = 0; \tag{2.10}$$

$$\left.\vec{u}(x,y,z,t)\right|_{t=0} = \left.\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}\right|_{t=0} = 0. \tag{2.11}$$

При расчетах предполагается, что все грани образца, выполненного в виде параллелепипеда, свободные (2.9); нижняя грань принята неподвижной (она приклеена к подложке) (2.10); смещения и скорости по объему образца в начальный момент приняты равными нулю (2.11).

Поле температур $T(\vec{r},t)$ было получено в результате решения уравнения теплопроводности в предположении, что при контакте с плазмой, имеющей температуру $5\cdot10^4$ К, по глубине образца формируется сильнонеравновесный поток теплового излучения. Так как в нашем случае $T(\vec{r},t)=T(z,t)$, то (2.8) распадается на три скалярных уравнения:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2}-\upsilon_1^2\frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2}&=0,\\
\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2}-\upsilon_1^2\frac{\partial^2 u_2}{\partial y^2}&=0,\\
\frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2}-\upsilon_1^2\frac{\partial^2 u_3}{\partial z^2}&=\frac{\gamma K}{\rho}\frac{\partial T(z,t)}{\partial z}.
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Первые два уравнения в (2.12) совместно с условиями (2.9)–(2.11) дадут лишь нулевые решения для $u_1$ и $u_2$. Поэтому решалось только третье уравнение системы (2.12) как единственное представляющее интерес.

Для простоты перепишем исследуемое уравнение, приняв обозначение $u_3=u$:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}-\upsilon_1^2\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}=\frac{\gamma K}{\rho}\frac{\partial T(z,t)}{\partial z}.$$

Исследовался временной интервал, начиная с момента, когда действие импульса плазмы прекратилось $(t=\tau)$, до момента полного застывания расплавленной части образца $(t=\tau+t_3)$. Проведены расчеты для различных значений $t_3$: ($10^{-6}$ с; $10^{-8}$ с). Для полученных зависимостей $u(z,t)$ рассчитывался спектр при помощи прямого преобразования Фурье [68]:

$$S(i\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}u(z,t)e^{-i\omega t}dt. \tag{2.13}$$

Зависимость (2.13) есть представление $u(z,t)$ в виде бесконечного непрерывного ряда колебаний $\exp(i\omega t)$ с частотой $\omega$ и амплитуды $S(i\omega)$. Функция $u(z,t)$ определена для $t\in[\tau;\tau+t_3]$, поэтому в (2.13) интегрирование необходимо вести по интервалу $[\tau;\tau+t_3]$. Рассчитывалась зависимость спектральной амплитуды $A(\omega)=\sqrt{|S(i\omega)|^2}$ от циклической частоты $\omega$, где:

$$A^2(\omega) = |S(i\omega)|^2 = \left[\int_{\tau}^{\tau+t_3} u(z,t)\cos(\omega t)dt\right]^2 + \left[\int_{\tau}^{\tau+t_3} u(z,t)\sin(\omega t)dt\right]^2.$$

Задача исследовалась в области $G = [0 \le x \le d] \times [\tau \le t \le \tau + t_3]$.

Спектральные характеристики сигнала исследовались в диапазоне $[10^7; 10^{12}]$ Гц. Разрешение – 4–$10^7$Гц.

На рис. 2.12, 2.13 представлены расчетные спектры колебаний для различных значений $t_3$. Все спектры нормированы на единицу (т. е. амплитуда максимального сигнала в исследуемом диапазоне частот принималась равной единице).

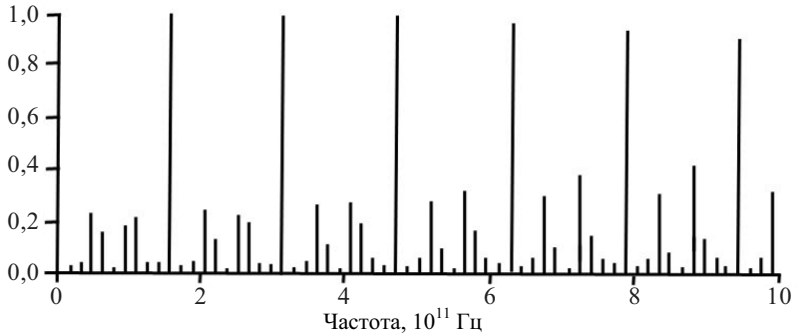



*Рис. 2.12.* Спектр высокочастотных колебаний при кристаллизации кремния для $t_3 = 10^{-6}$ с

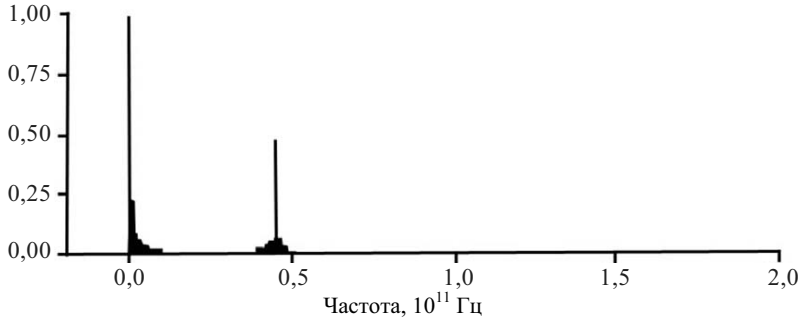



*Рис. 2.13.* Спектр высокочастотных колебаний при кристаллизации кремния для $t_3 = 10^{-8}$ с

На основании частоты колебаний рассчитывалась соответствующая длина волны исходя из скорости звука в кремнии, равной $5{,}2 \cdot 10^3$ м/с (для спектров с множеством сходных по амплитуде гармоник бралась первая гармоника). При $t_3 = 10^{-8}$ с, $\lambda = 0{,}7$ мкм, а при $t_3 = 10^{-6}$ с, $\lambda = 0{,}2$ мкм.

Такая длина волны (0,2–0,7 мкм) сопоставима с диаметром цилиндрических структур, полученных в экспериментах: 0,5–2 мкм (см. рис. 2.1). Отсюда следует, что «застывание» волн на поверхности расплава при кристаллизации также может являться причиной гофрированной структуры.

Анизотропия свойств кристалла и поверхностные волны, в свою очередь, могут являться тем «затравочным» фактором, который приводит к зарождению и развитию неустойчивостей на границе расплав – плазма. В работах [69, 70] использована простая модель, которая связывает образование периодических структур с развитием гидродинамической неустойчивости Кельвина – Гельмгольца (НКГ) в системе плазма – расплав и позволяет получить оценку характерных пространственных масштабов явления.

Расплавленный слой на поверхности мишени возникает под действием обтекающего мишень плазменного потока, а НКГ в системе плазма – расплав возникает в том случае, когда плазма течет с большой скоростью относительно расплава [71, 72]. Тогда изначально плоская граница плазма – расплав претерпевает модуляцию (т. е. меняет форму) вследствие резкого роста первоначально малых возмущений. Движение расплава, плазмы и их взаимодействие описывается в [69] с помощью уравнений идеальной магнитной гидродинамики.

Для математического исследования подобных задач широко используют линейную теорию устойчивости [72]. Тогда задача сводится к отысканию возмущения, имеющего максимальную скорость роста. Его называют модой максимальной нестабильности (ММН) [72]. ММН для задачи о НКГ представляют собой плоские гармонические волны, т. е. вызывают периодическую модуляцию границы расплава. Как показано выше, этому есть конкретные физические причины. Можно предположить, что дальнейшая (существенно нелинейная) эволюция ММН приводит к образованию системы периодически расположенных цилиндрических образований. Тогда период их расположения естественно связать с длиной волны ММН. В [69] подробно изложен линейный анализ задачи о НКГ при отсутствии диссипации и получено выражение для длины волны ММН, а также учтено, что глубина расплава изменяется (сначала растет, а затем убывает).

Оценка [69] расстояния между соседними цилиндрами, лежащими в одном пакете (т. е. пространственный период их расположения в пакете), вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Однако идеальная (т. е. без диссипации) модель [69] приводит к серьезному затруднению, поскольку в рамках этой модели НКГ присутствует практически всегда! Исключением является лишь тот случай, когда НКГ подавляется за счет мощного магнитного поля (этот случай хорошо известен и подробно разобран в литературе, например [72]). В самом деле, анализ [69] указывает на возможность пренебречь влиянием конечной толщины слоя расплава и ее изменением, если этот слой достаточно толстый. Причем слои толщиной больше 0.1 мкм уже могут считаться толстыми. Поэтому для них вполне справедливы известные классические соотношения, выведенные для случаев, когда глубина жидкости бесконечна [72]. Соответственно, как и в классическом случае, НКГ всегда (кроме указанного выше специального случая) будет присутствовать. Последний факт находится в резком расхождении с экспериментом, поскольку образование периодических структур наблюдалось только в тех случаях, когда превышен некоторый порог мощности, затрачиваемой на генерацию импульса плазмы.

Хорошо известно, что в случае неограниченной глубины жидкости учет диссипативных процессов (вязкости и электропроводности) также не приводит к подавлению НКГ, хотя и изменяет характер ее протекания [72]. Однако можно ожидать, что влияние вязкости возрастает в тех случаях, когда жидкий слой тонкий. Поэтому в данной работе рассматривается проблема НКГ с учетом вязкости, электропроводности и конечной глубины расплава.

Свойства жидкого кремния соответствуют свойствам типичных металлов [73]. Это касается, в частности, кинетических коэффициентов. Следовательно, можно описать течение кремниевого расплава как течение металла – с помощью уравнений магнитной гидродинамики [66, 68]:

$$\rho\left(\partial_t \vec{v} + \left(\vec{v}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{v}\right) = \partial_j\left(\eta\left(\partial_j \vec{v} + \vec{\nabla} v_j\right)\right) - $$

$$-\vec{\nabla}\left(p + \vec{B}\cdot\vec{H}/2\right) + \left(\vec{H}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{B}, \qquad (2.14)$$

$$\operatorname{div}\vec{v} = 0, \qquad (2.15)$$

$$\partial_t \vec{B} = \operatorname{rot}\left(\vec{v}\times\vec{B} - \nu\operatorname{rot}\vec{B}\right), \qquad (2.16)$$

$$\operatorname{div}\vec{B} = 0, \qquad (2.17)$$

где $\vec{v}$ – скорость течения среды; $p$ – давление; $\rho$ – плотность; $\vec{B} = \mu_0\vec{H}$ – индукция магнитного поля; $\vec{H}$ – напряженность магнитного поля; $\mu_0$ –

магнитная постоянная; $\nu = 1/\mu_0\sigma$ – магнитная вязкость; $\sigma$ – удельная проводимость; $\eta$ – динамическая вязкость; $\partial_t = \dfrac{\partial}{\partial t}$ – производная по времени; $\vec{\nabla}$ – оператор градиента; $\nu_i$ и $\partial_i$ – компоненты векторов $\vec{\nu}$ и $\vec{\nabla}$ соответственно. По повторяющемуся индексу подразумевается суммирование.

Уравнения (2.14)–(2.17) используются и для описания динамики плазмы (в этом разделе под плазмой будет пониматься плазма, находящаяся вблизи поверхности расплава). В данной работе принимаются те же предположения, что и в [69]: силы тяжести в (2.14) не учитываются, среды считаются несжимаемыми, а их характеристики (плотность, вязкость и т. п.) и поверхностное натяжение на границе между средами не зависят от температуры. Эти предположения делают систему (2.14)–(2.17) замкнутой при условии, что заданы характеристики сред. Наложение начальных и граничных условий позволяет в этом случае завершить общую математическую формулировку задачи. Твердая часть мишени непроницаема, поэтому расплав не может двигаться сквозь нее.

Как и в [69], декартова система координат вводится таким образом, чтобы плоская граница плазма – расплав совпадала с плоскостью $XOY$, и исследуем устойчивость следующего стационарного состояния: обе среды имеют скорость течения $\vec{V}(z)$, параллельную плоскости $XOY$, а их плотность $\rho(z)$, давление $p_0(z)$, вязкость $\eta(z)$, магнитная вязкость $\nu(z)$ и магнитное поле $\vec{B}(z)$ также зависят только от координаты $z$. Магнитное поле параллельно плоскости $XOY$. То, что все указанные величины считаются функциями только одной координаты, не будет являться существенным ограничением общности, если они мало меняются на расстояниях порядка нескольких периодов поверхностных структур (т. е. нескольких микрон) вдоль плоскости $XOY$.

Данное стационарное состояние должно удовлетворять уравнениям (2.14)–(2.17), поэтому перечисленные выше функции в общем случае связаны между собой. Далее на стационарное состояние накладываются малые возмущения скорости $\vec{u}$, давления $p$ и магнитного поля $\vec{b}$. Граница раздела в стационарном состоянии описывается уравнением $z = 0$. Возмущенная (модулированная) граница имеет вид $z = \xi(x, y, t)$, плазме отвечает область $z > \xi$, расплаву $-h(t) < z < \xi$. Функция $h(t) \geq 0$ задает глубину расплава. Сохранив в (2.14)–(2.17) только члены не выше первого порядка по малым возмущениям и их производным, можем записать:

$$\rho\left(\partial_t + \vec{V}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{u} = \partial_j\left(\eta\left(\partial_j\vec{u} + \vec{\nabla}u_j\right)\right) -$$

$$-\rho\left(\vec{u}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{V} - \vec{\nabla}\left(p + \vec{b}\cdot\vec{H}\right) + \left(\vec{H}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{b} + \left(\vec{b}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{H} + \vec{S}, \qquad (2.18)$$

$$\operatorname{div}\vec{u} = 0, \qquad (2.19)$$

$$\left(\partial_t + \vec{V}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{b} = \left(\vec{b}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{V} - \left(\vec{u}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{B} + \left(\vec{B}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{u} - \operatorname{rot}\left(\nu\ \operatorname{rot}\vec{b}\right), \qquad (2.20)$$

$$\operatorname{div}\vec{b} = 0. \qquad (2.21)$$

В (2.18) добавочный член $\vec{S} = \vec{n}\alpha\delta(z)\Delta\xi$ учитывает поверхностное натяжение на границе раздела сред, $\delta(z)$– обозначает дельта-функцию, $\Delta$ – оператор Лапласа, $\vec{n}$ – единичный вектор вдоль оси $OZ$. Теперь границе плазма – расплав отвечает $z = 0$, и должно быть выполнено условие $\left(\partial_t + \vec{V}\cdot\vec{\nabla}\right)\xi = \vec{n}\cdot\vec{u}$, а на границе расплава с твердой части мишени $z = -h(t)$ и $\vec{u} = \vec{0}$. Недостающее граничное условие легко получить, интегрируя (2.18) вдоль нормали к границе плазма – расплав [72].

Дальнейшее математическое исследование вполне аналогично [69]. Сначала в (2.18)–(2.21) и граничных условиях проводится Фурье-преобразование всех возмущений по $x$ и по $y$. Так в уравнениях появляется новый параметр $\vec{k}$ – волновой вектор, лежащий в плоскости $XOY$. Следуя [69], преобразованные величины будут в дальнейшем обозначаться теми же самыми символами. Проецируя преобразованное уравнение (2.18) на ось $OZ$, можно получить дифференциальное уравнение относительно $u_z$. Далее необходимо различать два случая. Если $\vec{k}\cdot\vec{B}(z) \neq 0$, можно исключить из этого уравнения $u_x$, $u_y$, $b_x$, $\vec{H}$, а затем $u_z$ выразить через $b_z$. В этом случае удобно ввести вспомогательную величину $\psi = \left(\vec{k}\cdot\vec{B}(z)\right)^{-1} b_z$. Тогда уравнение примет вид

$$\left(L_V\Delta_\nu + L_B\right)\psi = ik^4\alpha\delta(z)\xi(t). \qquad (2.22)$$

В (2.22) введен ряд линейных дифференциальных операторов:

$$L_z = \partial_z^2 - k^2,\ D_z = \partial_t + i\vec{k}\cdot\vec{V}(z),$$

$$\Delta_\eta = \rho(z)D_z - \eta'(z)\partial_z - \eta(z)L_z,\ L_\eta = \partial_z\Delta_\eta\partial_z - k^2\Delta_\eta,$$

$$\Delta_\nu = \left(\vec{k}\cdot\vec{B}(z)\right)^{-1}\left(D_z - \nu(z)L_z\right)\left(\vec{k}\cdot\vec{B}(z)\right),$$

$$L_V = L_\eta - k^2\eta''(z) - i\partial_z\rho(z)\left(\vec{k}\cdot\vec{V}'(z)\right),$$

$$L_B = \partial_z\left(\vec{k}\cdot\vec{H}(z)\right)\left(\vec{k}\cdot\vec{B}(z)\right)\partial_z - k^2\left(\vec{k}\cdot\vec{H}(z)\right)\left(\vec{k}\cdot\vec{B}(z)\right).$$

Штрихи над функциями обозначают производные по $z$. Граничным условием при $z=0$ служит $D_z\xi(t) + i\Delta_\nu\psi = 0$, при $z=-h(t)$ в нуль обращается $\Delta_\nu\psi$. Еще одно условие при $z=0$ получится, если проинтегрировать (2.22) по $z$ в окрестности $z=0$.

В случае $\vec{k}\cdot\vec{B}(z)=0$ аналогичным путем получается уравнение для $u_z$:

$$L_V u_z + i\partial_z\left(\vec{k}\cdot\vec{H}'(z)\right)b_z = \alpha k^4\delta(z)\xi(t), \qquad (2.23)$$

где магнитное поле $b_z$ является решением $\left(\hat{D}_z - \nu(z)\hat{L}_z\right)b_z = 0\Big)$.

Соотношения (2.22), (2.23) громоздки и содержат частные производные. Нужно помнить, что решаются эти уравнения для двух областей пространства с изменяющейся геометрией, и различать случаи $\vec{k}\cdot\vec{B}(z)=0$ и $\vec{k}\cdot\vec{B}(z)\neq 0$, что неудобно для расчетов. Следуя [69], можно положить, что $\vec{H}$, $\vec{B}$, $\rho$, $\vec{V}$, $\eta$ и $\nu$ постоянны в каждой из областей, где $z>0$ или $-h(t)<z<0$. Следует отметить, что случай $\vec{k}\cdot\vec{B}=0$ не имеет смысла рассматривать в таком приближении, так как из (2.23) выпадет всякая связь скорости и магнитного поля. При $\vec{k}\cdot\vec{B}\neq 0$ можно получить уравнение, описывающее изменение Фурье-амплитуды деформации поверхности расплава с течением времени:

$$\left(\alpha k^3 + I_+ + I_- D_-^{-1}\coth(kh)D_-\right)\xi(t) = J(t), \qquad (2.24)$$

где $I_\pm = \left(\vec{k}\cdot\vec{H}_\pm\right)\left(\vec{k}\cdot\vec{B}_\pm\right) + \left(\rho_\pm D_\pm + k^2\eta_\pm\right)\left(D_\pm + k^2\nu_\pm\right)$, $D_\pm = \dfrac{d}{dt} + i\vec{k}\cdot\vec{V}_\pm$, а $D_-^{-1}$ означает оператор, обратный оператору $D_-$. Знаками + и − отмечены величины, относящиеся к плазме и расплаву соответственно. Неоднородная часть $J(t)$ зависит сложным образом от времени, вида функции $h(t)$ и функций, определяющих начальные условия для $\psi$, но не от $\xi(t)$. Поэтому (2.24) является линейным неоднородным ОДУ относительно $\xi(t)$.

Для исследования устойчивости нужно проанализировать спектр соответствующего однородного уравнения. Рассмотрим ситуацию, когда $\coth(kh)$ меняется медленно. Тогда можно считать ее постоянной величиной и однородная часть (2.24) будет ОДУ с постоянными коэффициен-

тами. Решение $\xi(t)$ ищем в виде $\xi_0 \exp(i\omega t)$. Получается дисперсионное соотношение:

$$\rho_0 \omega^2 + c_1 \omega - c_0 = 0. \qquad (2.25)$$

Коэффициенты в (2.25) сложным образом зависят от волнового вектора и от $h$:

$$\rho_0 = \rho_+ + \rho_- \coth(kh),\ c_1 = 2\rho_0 \left(\vec{k} \cdot \vec{V}_0\right) - ik^2 \eta_0,$$

$$c_0 = \left(\eta_+ \nu_+ + \eta_- \nu_- \coth(kh)\right) k^4 +$$

$$+ \alpha k^3 + \left(\vec{k} \cdot \vec{H}_+\right)\left(\vec{k} \cdot \vec{B}_+\right) + \left(\vec{k} \cdot \vec{H}_-\right)\left(\vec{k} \cdot \vec{B}_-\right)\coth(kh) -$$

$$- \rho\left(\vec{k} \cdot \left(\vec{V}_+ - \vec{V}_-\right)\right)^2 - \rho_0 \left(\vec{k} \cdot \vec{V}_0\right)^2 + ik^2 \eta_0 \left(\vec{k} \cdot \vec{V}_1\right).$$

Здесь

$$\vec{V}_0 = \rho_0^{-1}\left(\rho_+ \vec{V}_+ + \rho_- \vec{V}_- \coth(kh)\right),$$

$$\eta_0 = \eta_+ + \rho_+ \nu_+ + \left(\eta_- + \rho_- \nu_-\right)\coth(kh)$$

и

$$\vec{V}_1 = \eta_0^{-1}\left(\left(\eta_+ + \rho_+ \nu_+\right)\vec{V}_+ + \left(\eta_- + \rho_- \nu_-\right)\ \vec{V}_- \coth(kh)\right),$$

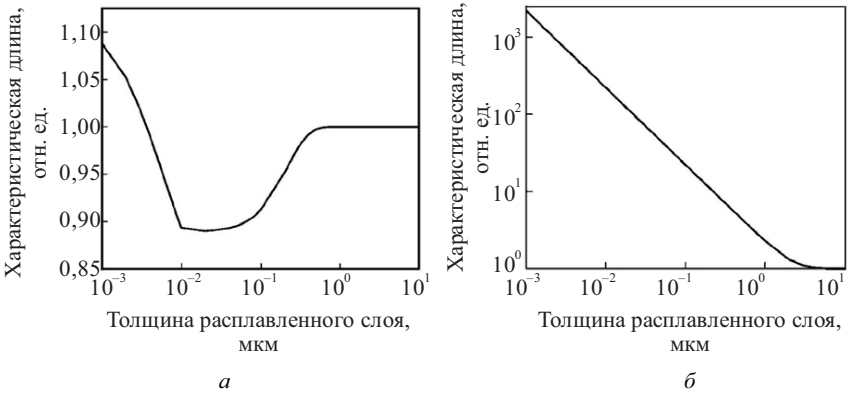
$$\rho = \rho_0^{-1} \rho_+ \rho_- \coth(kh).$$

Квазистационарный спектр (2.25) дает всю информацию, необходимую для анализа устойчивости системы плазма – расплав. Если $h$ меняется, то можно брать в (2.25) мгновенные значения $h$. Такой результат справедлив до тех пор, пока малы производные $\coth(kh)$. Для больших $h$ это хорошо выполняется. На практике это условие справедливо с хорошей точностью уже для $kh > 0{,}5$.

Решая квадратное уравнение (2.25) относительно $\omega$, можно получить две ветви комплексных частот. Очевидно, что наличие положительной мнимой части у частоты приводит к экспоненциальному затуханию возмущения. Возмущения, частоты которых имеют отрицательные мнимые части, экспоненциально растут (в этом случае возникает НКГ). Те возмущения, у которых частоты вещественны, носят чисто колебательный характер и называются нейтральными. Как и в классическом случае [72], оказывается, что всегда присутствуют растущие возмущения. Поэтому НКГ всегда проявляется и не может быть подавлена.

Анализируя (2.25), можно показать, что на плоскости волновых векторов нейтральным возмущениям отвечает замкнутая кривая, примыкающая к началу координат. Уравнение этой кривой получается, если решать

(2.25) совместно с условием $\mathrm{Im}\,\omega = 0$. Все точки $(k_x, k_y)$, изображающие нарастающие возмущения, охвачены этой кривой, а все затухающие лежат снаружи. Соответственно, нейтральная мода с минимальной длиной волны является характеристической: более короткие волны обязательно затухают, а среди более длинных волн обязательно найдутся неустойчивые. Расчетная зависимость характеристической длины волны от глубины расплава кремния приведена на рис. 2.14. При расчете для кремния использованы данные [73, 74], вязкость и удельное сопротивление плазмы считаются пренебрежимо малыми, начальная скорость течения расплава мала по сравнению со скоростью течения плазмы, магнитное поле перпендикулярно скорости течения плазмы.




*а* *б*

*Рис. 2.14.* Зависимость характеристической длины волны от толщины расплавленного слоя кремния. За единицу измерения характеристической длины волны принято ее значение при бесконечной толщине ($\lambda_\infty$):
*а* – идеальный случай, масштаб $\lambda_\infty = 0{,}2$ мкм;
*б* – диссипативный случай, масштаб $\lambda_\infty = 6{,}4$ мкм

Учет диссипативных эффектов меняет спектр малых возмущений поверхности. Сравнивая рис. 2.14, *а* и 2.14, *б*, легко увидеть, что в идеальном случае (когда можно пренебречь вязкостью и омическим сопротивлением жидкого кремния) характеристическая длина меняется относительно слабо (на 10–20 % своей величины), в то время как в диссипативном случае при уменьшении глубины характеристическая длина резко возрастает на несколько порядков. Можно сказать, что НКГ в этом случае «вытесняется» в длинноволновую область, так как нейтральные и растущие возмущения уже не могут быть обнаружены на масштабах 1–100 мкм. Поэтому в рамках принятой модели необходимым для наблюдения ис-

следуемого явления условием является проплавление мишени на достаточную глубину (0,1 мкм и более). При выполнении этого условия наименьшая длина волны неустойчивой моды уменьшается до 6,4 мкм (см. рис. 2.14, *б*). Согласно результатам эксперимента период расположения цилиндров в пакете 1–2 мкм. Заметная разница между этими величинами может объясняться существенной ролью нелинейных эффектов при формировании цилиндров из гармонического профиля волны на поздних стадиях процесса или влиянием градиентов физических параметров плазмы и расплава.

Механизм формирования регулярных структур, связанный с возникновением НКГ, является достаточно универсальным. Действительно, возможность возникновения НКГ при заданном режиме работы МПК определяется глубиной проплавления мишени и свойствами расплава. Для многих металлов эти показатели достаточно близки к показателям жидкого кремния, чтобы НКГ могла проявиться на одних и тех же пространственных масштабах, например для алюминия (см. рис. 2.3). Различие в форме структур на поверхности алюминия и кремния может возникать на поздней (нелинейной) стадии их формирования и не может быть описано в рамках рассмотренной линейной модели. Требуются дополнительные исследования для выявления индивидуальных особенностей протекания явления в различных материалах.

## 2.2. МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АРМКО-ЖЕЛЕЗА И СТАЛЕЙ

### 2.2.1. Армко-железо

Стали относятся к материалам, наиболее широко используемым в промышленности. Поэтому возможность применения КПП для модификации свойств этого класса материалов представляет несомненный интерес. При анализе полученных результатов в первую очередь необходимо уделить внимание результатам воздействия КПП на армко-железо, поскольку легирующие элементы сталей могут оказывать существенное влияние на происходящие при воздействии процессы.

В работах [75–78] были исследованы фазовый и элементный составы, структура и механические свойства армко-железа после обработки КПП. Компрессионные плазменные потоки генерировались в остаточной атмосфере азота при давлении 400 Па. Плотность поглощенной энергии за время одного импульса в экспериментах варьировалась в диапазоне $(0{,}4–2{,}0) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$. Количество импульсов ($n$) изменялось от 1 до 10.

Как показали проведенные исследования, воздействие КПП приводит к существенной модификации структуры и свойств поверхности. В процессе обработки происходит внедрение азота в поверхностный слой. По данным оже-электронной спектроскопии (ОЭС), максимальная концентрация азота достигает 20 ат. % (рис. 2.15), что соответствует эвтектоидному составу. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) было установлено, что в поверхностном слое наблюдается формирование азотсодержащих фаз: азотистого аустенита и мартенсита, а также нитрида переменного состава ε-$Fe_{2+x}N$ ($0 < x < 1$) (рис. 2.16) [75]. Эти данные подтверждаются результатами исследований фазового состава с помощью мессбауэровской спектроскопии [76]. ε-$Fe_{2+x}N$ нитрид локализован преимущественно у поверхности - в области максимума распределения азота, в то время как азотистый аустенит может присутствовать во всем азотсодержащем слое [76].

С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на поверхности всех обработанных образцов обнаружена ячеистая структура (рис. 2.17), представляющая собой полигональные ячейки со средним размером 400 нм и формирующаяся при затвердевании из концентрационно-переохлажденного расплава. Одним из механизмов формирования такой структуры, согласно общепринятым моделям [80, 81], является следующий. Поверхност-

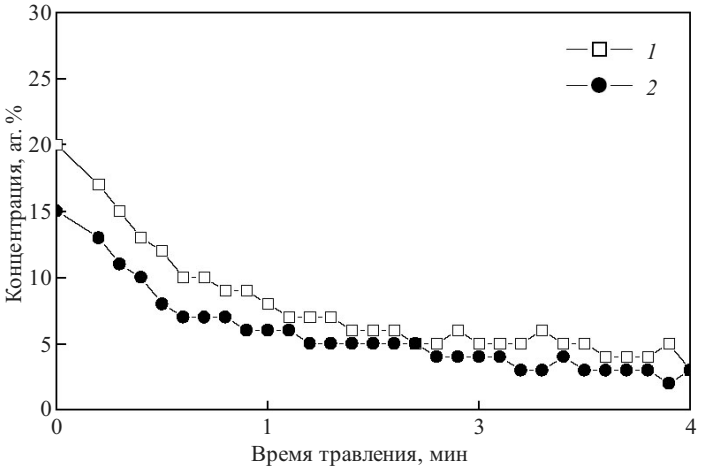



*Рис. 2.15.* Концентрационные профили азота в образцах железа, обработанных одним импульсом КПП при $W = 1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*1*), $W = 1{,}7 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*2*)

ная неоднородность расплава вызывает боковую диффузию примесей, вследствие чего их концентрация вблизи неоднородности уменьшается, а равновесная температура плавления, соответственно, возрастает. При определенной степени концентрационного переохлаждения образовавшаяся ячеистая структура становится устойчивой.

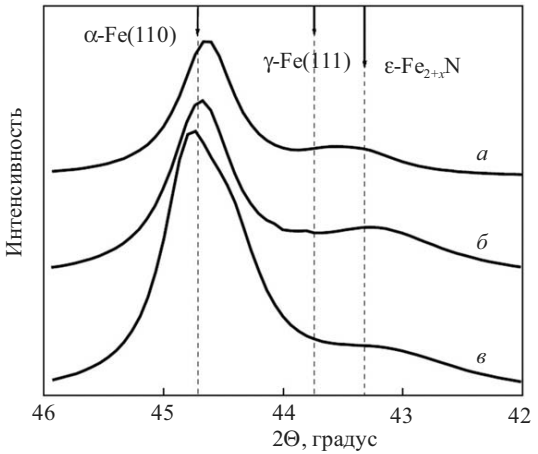



*Рис. 2.16.* Фрагменты дифрактограмм образцов железа, обработанных КПП при $W = 1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 1$ (*а*); $n = 5$ (*б*); $n = 10$ (*в*)

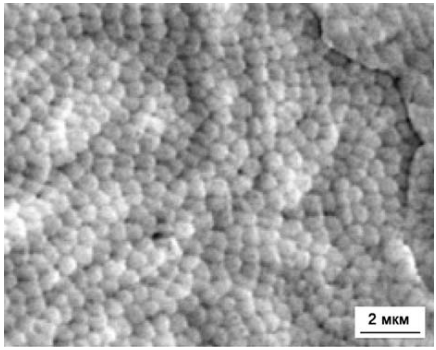
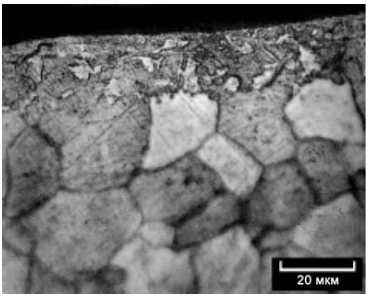
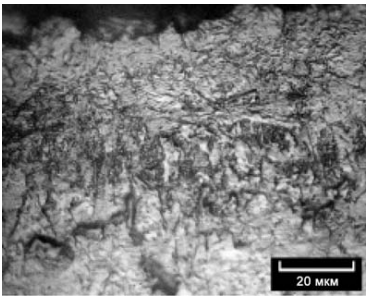


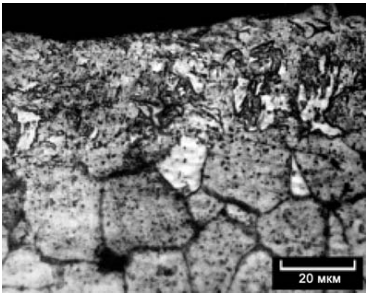

*Рис. 2.17.* Морфология поверхности образца железа, обработанного КПП при $W = 1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 1$




*а*



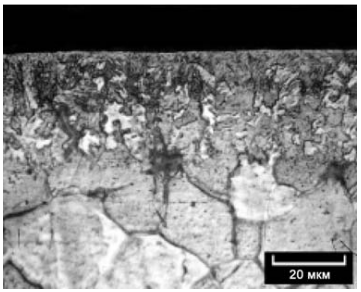

*в*



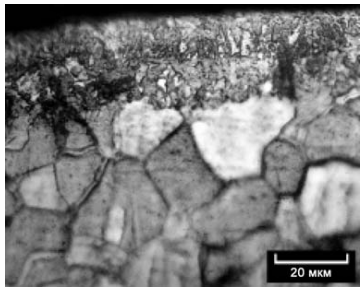

*б*

*Рис. 2.18.* Микроструктура поперечного шлифа образцов железа, обработанных одним импульсом КПП при $W = 0{,}7 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*а*); $W = 1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*б*); $W = 1{,}7 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*в*)

Конечная микроструктура модифицированного слоя, формирующегося в результате быстрого охлаждения, представлена на рис. 2.18 и 2.19. Модифицированный слой, толщина которого зависит от энергии набегающего потока, состоит из двух зон (см. рис. 2.18). При воздействии серией импульсов толщина этих зон остается постоянной, однако дисперсность составляющих их компонентов меняется (см. рис. 2.19).




*а*




*б*

*Рис. 2.19.* Микроструктура поперечного шлифа образцов железа, обработанных при $W = 1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 5$ (*а*); $n = 10$ (*б*) импульсами КПП

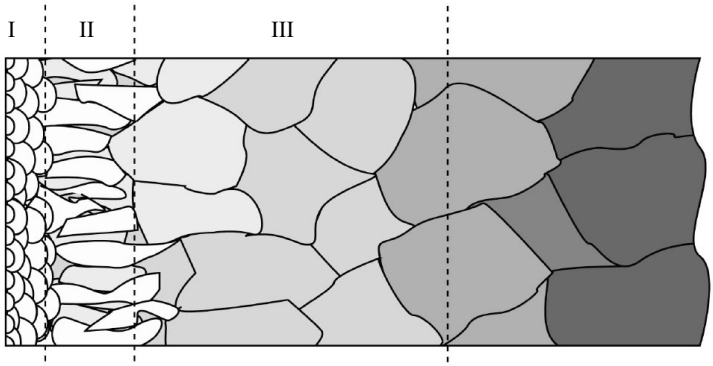



*Рис. 2.20.* Схематичное изображение микроструктуры модифицированного КПП слоя железа:
I – зона равноосных кристаллов; II – зона столбчатых кристаллов;
III – переходная зона

Общая схема модифицированного слоя представлена на рис. 2.20. Основной фазовой составляющей первой зоны толщиной 6–7 мкм является высокодисперсный мартенсит твердостью – 7 ГПа с включениями остаточного азотистого аустенита. С ростом энергии потока толщина данной зоны увеличивается более чем в 2 раза, а однородность мартенсита повышается (рис. 2.18, *в*). Вторая зона толщиной 12–15 мкм состоит из фаз, имеющих столбчатое строение и твердость ~ 4 ГПа, что хорошо согласуется с литературными данными о формировании под поверхностным слоем столбчатых нитридных фаз [81]. С увеличением количества импульсов воздействия повышается ориентированность зерен в направлении теплоотвода. Состав этих фаз может варьироваться от $\zeta$-$Fe_2N$ до $\gamma'$-$Fc_4N$ [75]. Толщина этой зоны явным образом не зависит от энергии плазменного потока. В более глубоких слоях образца наблюдается переходная зона толщиной несколько десятков микрон.

Согласно [75] возможен следующий механизм формирования микроструктуры армко-железа при воздействии компрессионного плазменного потока. В течение первых 100 мкс обработки происходит плавление поверхностного слоя за счет термализации кинетической энергии плазменного потока при его торможении на мишени, после чего начинается быстрое охлаждение расплава за счет теплоотвода в объем образца. По мере возрастания степени переохлаждения на границе жидкость – твердое тело начинают образовываться зародыши кристаллизации, причем на процесс зародышеобразования оказывает катализирующее действие внедряемая при-

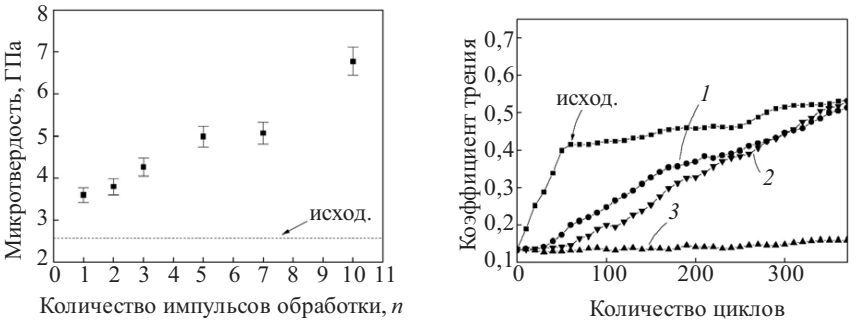


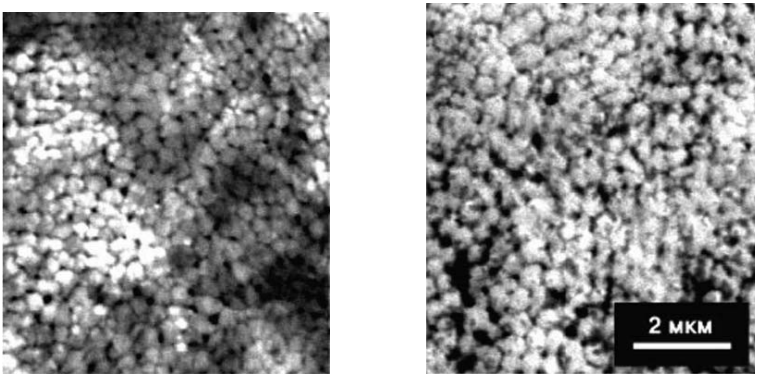

*Рис. 2.21.* Зависимость микротвердости (*а*) от *n* при $W = 1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и коэффициента трения (*б*) от параметров обработки КПП: *1* – *n* = 1 и $W = 1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *2* – *n* = 1 и $W = 1{,}7 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *3* – *n* = 5 и $W = 1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

месь. Образовавшиеся кристаллы приобретают столбчатую форму, так как частота зарождения новых зерен в расплаве перед движущимся фронтом кристаллизации, как правило, недостаточна для торможения роста первоначальных кристаллов. Чем больше число частиц, вызывающих зародышеобразование, тем меньше будет размер столбчатых кристаллов. По мере повышения скорости образования и роста новых центров кристаллизации происходит увеличение количества теплоты кристаллизации, выделяемой этими кристаллитами, что приводит к замедлению движения фронта роста столбчатых кристаллов и образованию у поверхности зоны равноосных кристаллов.

Диспергирование микроструктуры и формирование упрочняющих фаз обуславливает улучшение механических характеристик поверхностного слоя: увеличение микротвердости и уменьшение коэффициента трения (рис. 2.21) [75].

### 2.2.2. Углеродистые стали

В работах [82, 83] были исследованы фазовый и элементный составы высококачественной инструментальной углеродистой стали У8А (0,75–0,84 % C; 0,2–0,4 % Mn; 0,15–0,3 % Si, в масс. %) и качественной конструкционной углеродистой стали Ст40 (0,39 % C; 0,53 % Mn; 0,85 % Si; 0,024 % S; 0,014 % P, в масс. %), подвергнутых воздействию компрессионных плазменных потоков, генерируемых МПК в остаточной атмосфере азота или водорода (400 Па).




*а* *б*

*Рис. 2.22.* Морфология поверхности стали У8А (*а*) и Ст40 (*б*) после воздействия КПП

РЭМ исследования поверхности образцов показали наличие на модифицированной поверхности сталей У8А и Ст40 ячеистой структуры, подобной структуре, образующейся на модифицированной поверхности железа. Средний размер ячейки на поверхности образцов сталей, как и в случае модификации железа, составляет 400 нм (рис. 2.22).

В случае обработки КПП, генерируемых в атмосфере азота, наблюдается уменьшение концентрации азота в поверхностном слое стали У8А с ростом плотности мощности потока и увеличение концентрации азота в глубине зоны оплавления (рис. 2.23). Значение концентрации углерода, определенное методом ОЭС, в приповерхностных слоях остается неизменным и составляет 3–4 ат. %. В частности, на глубине 1 мкм при $W = 1{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ концентрация азота составляла менее 2 ат. % (в этом случае атомная доля азота в два раза меньше атомной доли углерода), а после увеличения плотности мощности – около 4 ат. % (атомная доля азота сравнима с атомной долей углерода).

Данная закономерность была объяснена частичным замещением углерода азотом в твердых растворах зоны оплавления образца. Поскольку размер атома азота меньше размера атома углерода, а средняя концентрация азота в приповерхностном слое толщиной 0,5 мкм (так же как и начальное содержание углерода в стали) соответствует эвтектоидному значению (8,8 ат. %), то при кристаллизации из расплава диффузия азота будет протекать интенсивнее по сравнению с углеродом.

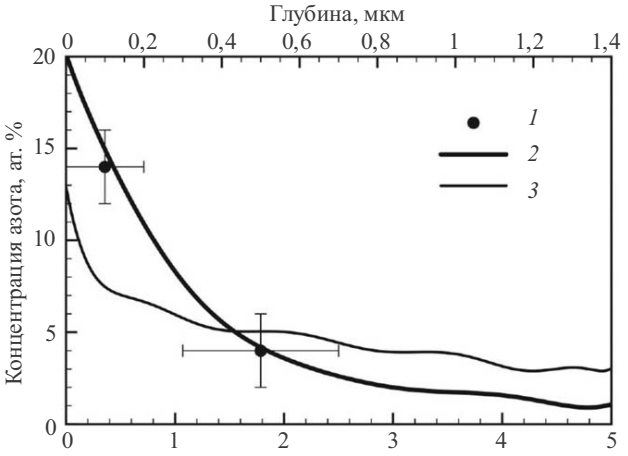



*Рис. 2.23.* Концентрационный профиль азота по данным РОР (*1*) и ОЭС (*2*, *3*) в стали У8А, обработанной КПП, генерируемых в остаточной атмосфере азота, при $W = 1{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*1*, *2*) и $W = 2{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*3*)

Анализ результатов ОЭС и резерфордовского обратного рассеяния (РОР) исследований элементного состава модифицированных слоев образцов конструкционной стали Ст40 показал, что в приповерхностных слоях содержится 30 ат. % азота у поверхности и примерно 10 ат. % на глубине 0,5 мкм.

Методами мессбауэровской конверсионной электронной спектроскопии (МКЭС) и РСА установлено, что в результате термокинетического воздействия плазменного потока, плазмообразующим веществом которого является водород, в поверхностном слое стали У8А происходит растворение цементита, сопровождающееся переходом высвободившегося углерода в аустенит, часть которого после охлаждения превращается в мартенсит. При воздействии компрессионным плазменным потоком, плазмообразующим веществом которого является азот, кроме вышеописанных процессов происходит дополнительное легирование аустенита азотом и образование нитридных фаз (рис. 2.24), причем мартенсит формируется преимущественно в объемной части зоны оплавления, где концентрация примесей недостаточна для «фиксации» аустенита при температуре конечного состояния. Измеренная по поперечному шлифу микротвердость зоны оплавления составляет 14,3 ± 0,7 ГПа, а микротвердость зоны столбчатых зерен – 8,8 ± 0,5 ГПа.

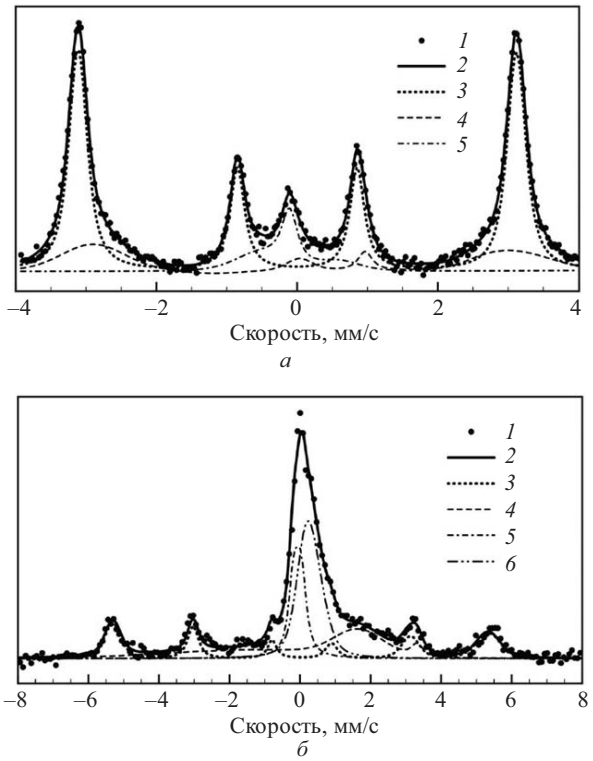



*Рис. 2.24.* МКЭС спектры образцов стали У8А, обработанных КПП, генерируемых в атмосфере водорода при $W = 1{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*а*) и азота при $W = 1{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*б*): *1* – эксперимент; *2* – свертка; *3* – α-Fe; *4* – Θ-$Fe_3C$; *5* – γ-Fe; *6* – ε-$Fe_{2,5}N$

Воздействие КПП (плазмообразующее вещество – азот) на предварительно закаленные образцы стали У8А приводит к образованию слоя толщиной 10 мкм (рис. 2.25) с поверхностной твердостью 18,0 ± 0,8 ГПа, превышающей исходную в 3 раза. Этот слой отделен от основного объема образца зоной термического влияния, в которой происходят процессы отпуска. Обнаружено, что при двадцатиминутном отжиге при температуре 430 К (при данной температуре сталь У8А без плазменной обработки начинает терять свои свойства) значение микротвердости остается высоким, на уровне 14,3 ± 0,7 ГПа. После отжига при температуре наименьшей устойчивости аустенита (900 К) обнаружено уменьшение микротвердости до 8,5 ± 0,5 ГПа. При дальнейшем увеличении температуры (до

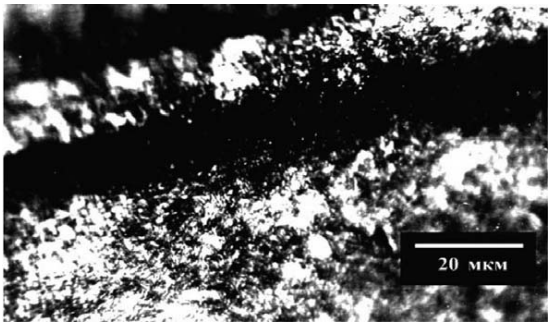



*Рис. 2.25.* Микроструктура поперечного шлифа предварительно закаленного образца стали У8А, обработанного КПП при $W = 1{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

*Рис. 2.26.* Микроструктура поперечного шлифа образца стали Ст40, обработанной КПП, генерируемых КСПУ:
*1* – мартенсит; *2* – бейнит

1020 К) микротвердость снизилась до значения, соответствующего образцам стали У8А в состоянии поставки (5,9 ± 0,6 ГПа).

В работах [84, 85] представлены результаты воздействия КПП, генерируемых ускорителем КСПУ П-50М. Образцы обрабатывались в остаточной атмосфере азота при давлении 133 Па. Установлено, что основной структурной составляющей первого слоя (зоны оплавления) обработанного образца является мартенсит, так как карбиды растворяются в процессе воздействия. Второй слой (зона закалки из твердой фазы) отличается большой неоднородностью по глубине: ближе к поверхности при-

сутствуют мартенсит и остаточный аустенит, полученные при охлаждении из области гомогенного аустенита, а ниже имеются структуры бейнита, полученные из области негомогенного аустенита в процессе охлаждения (рис. 2.26). В результате структурных изменений происходит увеличение твердости модифицированной поверхности в 5 раз по сравнению с исходным образцом.

Основное отличие результатов воздействия КПП, генерируемых КСПУ и МПК, проявляется в существенном увеличении общей толщины модифицированного слоя, а также разделении зоны оплавления на подзоны мартенсита и бейнита.

### 2.2.3. Легированные стали

Проведенные исследования показали перспективность применения компрессионных плазменных потоков для целенаправленной модификации свойств углеродистых сталей с малой концентрацией легирующих элементов. В работах [86–90] было изучено влияние таких параметров КПП, генерируемых в атмосфере азота, как $W$ и $n$, на структурно-фазовое состояние и свойства поверхностного слоя инструментальной быстрорежущей стали Р6М5 (C – 0,8, W – 6,0, Mo – 5,0, Cr – 4,1, V – 1,9, Co – 0,5, Mn – 0,5, Si – 0,5 масс. %) и инструментальной штамповой стали Х12М (Cr – 11,8, C – 1,5, Mo – 0,5, Si – 0,25, V – 0,23 масс. %).

Данные анализа фазового состава показали, что импульсная плазменная обработка обоих типов стали приводит к формированию аустенита и частичному или полному растворению упрочняющих карбидов (рис. 2.27) [86–90]. Для стали Р6М5 растворение вторых карбидных фаз типа $M_6C = (Fe,Cr)_3(W,Mo)_3C$ наблюдается при $W > 0{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$. В стали Х12М происходит распад карбидов типа $M_3C = (Fe,Cr)_3C$, $M_7C_3 = (Cr,Fe,Mo,V)_7C_3$ и $M_{23}C_6 = (Cr,Fe,Mo,V)_{23}C_6$. В отличие от стали Р6М5 в стали Х12М происходит практически полный переход мартенсита в аустенит (рис. 2.27, *в*). Повышенное содержание аустенита (до 85 %) при плазменной обработке уже наблюдалось в хромистых сталях [91] и связано, по-видимому, с распадом карбидов хрома при обработке и взаимодействием атомов хрома с атомами азота из остаточной атмосферы. Атомы хрома захватывают азот, тем самым затрудняя диффузию азота вглубь образца. Концентрация азота в поверхностном слое будет выше, что положительно сказывается на стабилизации аустенита [92].

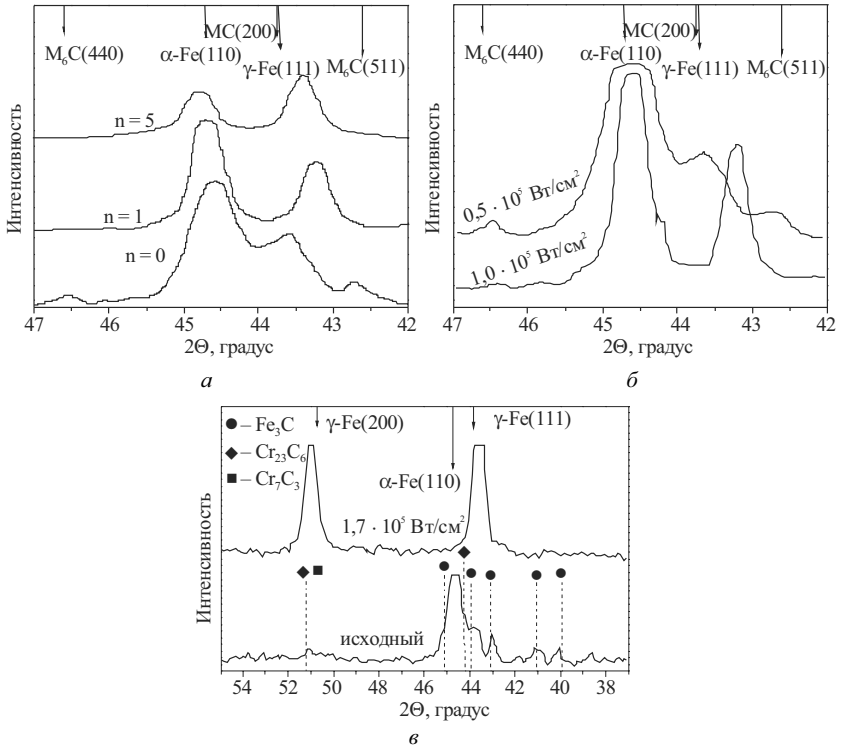


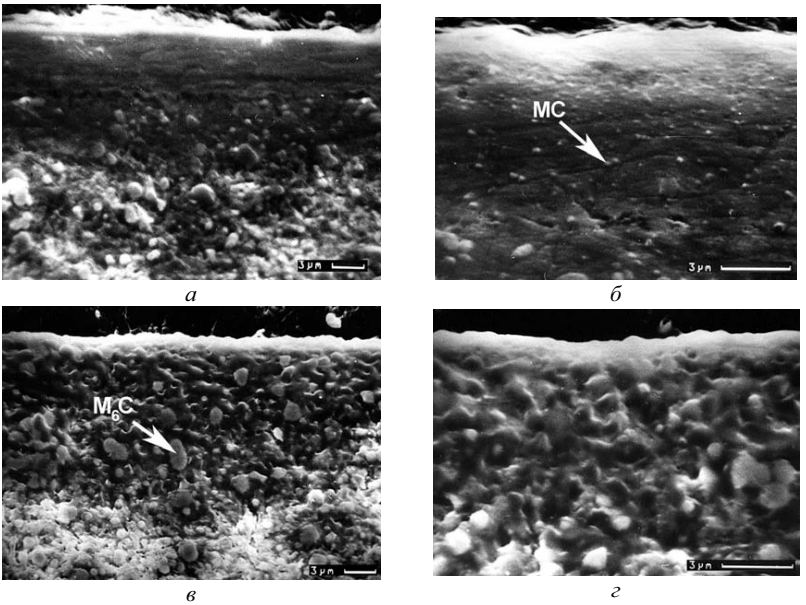

*Рис. 2.27.* Участки дифрактограмм стали Р6М5 (*а*, *б*) и Х12М (*в*) при воздействии: (*а*) различным количеством импульсов и $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; (*б*) различной $W$ и $n = 1$; (*в*) $W = 1{,}7 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 1$

В стали Р6М5, в отличие от Х12М, наблюдается значительное смещение рефлексов, соответствующих аустениту, от табличного значения в область меньших углов, что указывает на расширение решетки вследствие внедрения атомов азота и атомов легирующих элементов из растворенных карбидов. При растворении карбидов атомы металлов будут замещать атомы железа в большей степени в решетке аустенита, находящего в слое наибольшего распада вторых фаз [93]. Согласно данным [88] в стали Р6М5 при $n = 1$ и $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ концентрация азота достигает 30 ат. % у поверхности образца. Высокая концентрация азота обуславливает возможность формирования нитридов (карбонитридов) ε-$Fe_{2+x}N$ ($0 \le x \le 1$) и γ'-$Fe_4N$ в поверхностном слое. Образование нитридов не подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Причиной этого может быть высокая ди-

сперсность их частиц и перекрытие дифракционных рефлексов ε-нитрида переменного состава и аустенита.

С увеличением количества импульсов параметр решетки аустенита начинает уменьшаться (рис. 2.27, *а*). Увеличение количества импульсов также приводит к изменению соотношения интенсивностей линий γ-Fe(111) и α-Fe(110): происходит увеличение концентрации аустенита в зондируемом рентгеновскими лучами слое. Аналогичный эффект наблюдался и при плазменной обработке углеродистых сталей [91].

Плазменная обработка приводит к существенной модификации микроструктуры приповерхностной области [88–90]. Модифицированная область имеет слоистое строение по глубине вследствие характерного профиля температурного поля при плазменном воздействии [89]. В стали Р6М5 при $W = 1{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (рис. 2.28, *а*, *б*) в поверхностном слое толщиной 6 мкм происходит полное растворение карбидов $M_6C$ и частичное растворение карбидов МС = (V,Mo,W,Cr)C. Из рисунка видно, что размеры и объемная доля карбида МС в модифицированном слое увеличивается с ростом глубины залегания. При стандартной термообработке кар-




*а* *б* *в* *г*

*Рис. 2.28.* Морфология поперечного сечения стали Р6М5, обработанной одним импульсом КПП:
*а*, *б* – $1{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *в*, *г* – $0{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

биды МС практически не растворимы в сталях, содержащих сложные карбиды $M_6C$, которые имеют более низкую температуру плавления [92]. Поэтому при нагреве аустенит насыщается ванадием из карбидов $M_6C$, препятствуя тем самым растворению карбидов МС и выходу из них ванадия. Однако, в случае воздействия КПП в режиме оплавления, в тонком поверхностном слое создаются условия и для растворения карбидов МС. Растворение карбидов обуславливает легирование аустенита атомами вольфрама, молибдена, хрома и ванадия. Нижележащий слой (~ 6 мкм), который является переходным, содержит все составляющие, соответствующие исходному состоянию стали. При $W = 0{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (рис. 2.28, *в*, *г*) наблюдается меньший по толщине (~ 8 мкм) модифицированный слой, содержащий небольшое количество образовавшегося аустенита в верхней оплавленной зоне и крупные включения карбида $M_6C$. Данный карбид растворяется только в верхнем тонком слое модифицированной области. Карбид МС не испытывает распада даже вблизи поверхности, подвергнутой обработке. Толщина модифицированной области увеличивается с ростом энергии падающего потока и количества импульсов и достигает 27 мкм при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 5$ [88, 89].

Распределение микротвердости по глубине индентирования коррелирует с изменением микроструктуры в модифицированном слое [88–90]. В стали Р6М5 (рис. 2.29, *а*, *б*) поверхностный слой, обедненный карбидами, имеет более низкую твердость, чем слой, содержащий упрочняющие карбиды. Соответственно, твердость поверхностного слоя быстрорежущей стали при обработке с $W = 0{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ больше, чем при обработке с $W = 1{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, что обусловлено большей концентрацией карбидов в слое. Увеличение количества импульсов аналогичным образом сказывается на поведении микротвердости и согласуется с изменением фазового состава модифицированного слоя (см. рис. 2.27, *а*). Для стали Х12М микротвердость также уменьшается вследствие растворения упрочняющих карбидов (рис. 2.29, *в*).

Проведенные трибологические испытания показали заметное улучшение износостойкости обработанных образцов (рис. 2.30, *а–в*), которое может быть связано с увеличением однородности микроструктуры поверхностного слоя и формированием поверхностного аустенита [94].

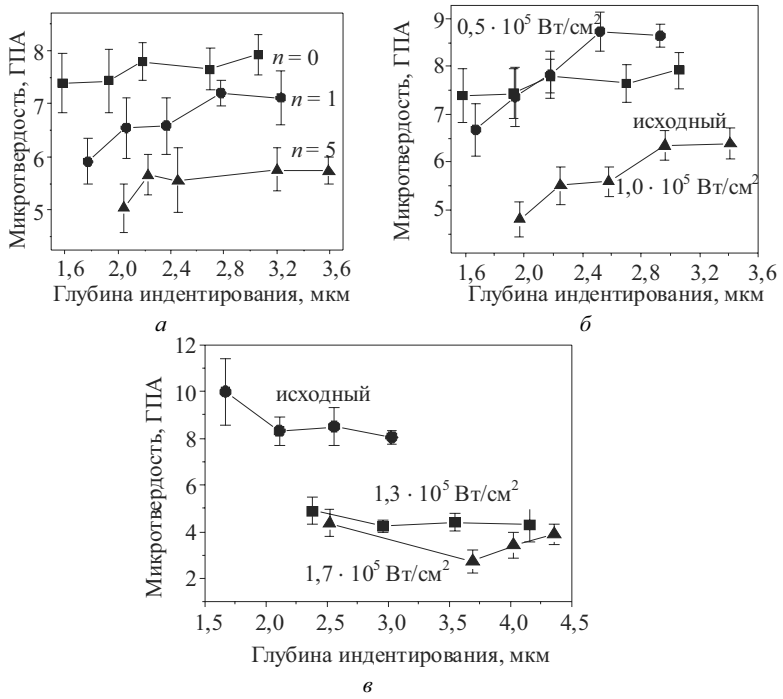
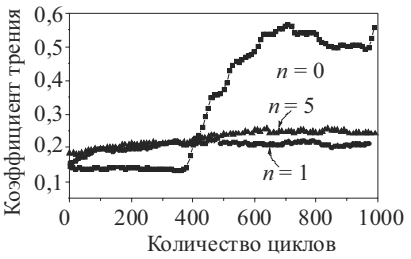
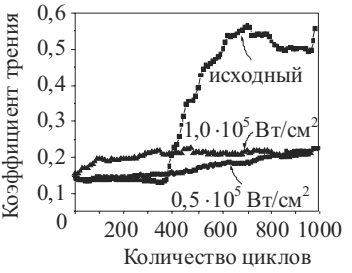



*Рис. 2.29.* Изменение микротвердости по глубине индентирования стали Р6М5 (*а*, *б*) и Х12М (*в*) при воздействии: *а* – различным количеством импульсов и $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *б*, *в* – различной $W$ и $n = 1$

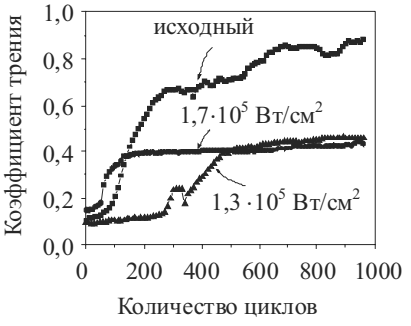
В работах [89, 95–97] было изучено влияние количества импульсов и давления плазмообразующего газа в вакуумной камере ($P$) на элементный состав, структуру и свойства инструментальной быстрорежущей стали Р18 следующего состава: 17,0–18,5 % W; 3,8–4,4 % Cr; 1,0–1,4 % V; 0,7–0,8 % C; < 1 % Mo (в масс. %). Проведенные исследования показали, что изменения параметров обработки КПП существенно влияют на распределение азота в обработанных образцах [89, 95–97]. На рис. 2.31 представлены концентрационные профили азота в стали, полученные с помощью ОЭС. Как видно из рис. 2.31, все концентрационные профили имеют вид, характерный для диффузионного механизма массопереноса, но различаются по глубине проникновения. Увеличение давления азота в вакуумной камере (в диапазоне 0,4–2,7 кПа) ведет к возрастанию содержания азота в модифицированном слое и увеличению глубины проникновения азота. Увеличение количества импульсов при давлении $P = 2{,}7$ кПа также ведет к возрастанию содержания азота в модифицированном слое




*а*




*б*




*в*

*Рис. 2.30.* Зависимость коэффициента трения от количества циклов стали Р6М5 (*а*, *б*) и Х12М (*в*) при воздействии: *а* – различным количеством импульсов и $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *б*, *в* – различной $W$ и $n = 1$

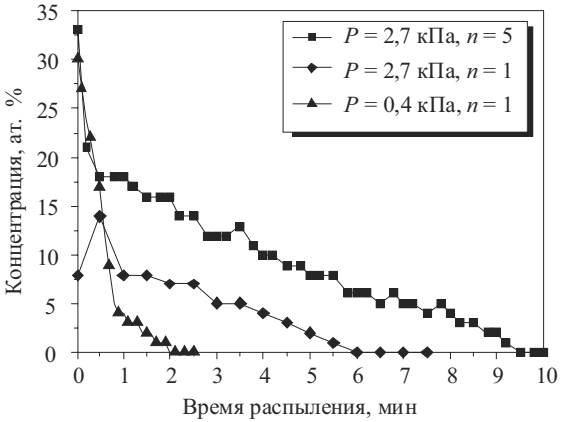



*Рис. 2.31.* Распределение азота по глубине, определенное с помощью ОЭС, в образцах стали Р18, обработанных КПП с различными режимами

и увеличению его глубины проникновения. Однако, согласно [95], дальнейшее увеличение давления азота может приводить к уменьшению концентрации азота в образце. Такого рода нелинейная зависимость концентрации азота от давления азота наблюдалась при лазерном азотировании аустенитной стали [98]. Дополнительное использование метода РОР позволяет оценить глубину проникновения атомов азота (рис. 2.32). Согласно данным РОР, глубина проникновения азота при $P = 2{,}7$ кПа и $n = 5$ не превышает 350-400 нм.

Оценка глубины проникновения азота за счет диффузии в железе при температуре плавления, сделанная в [95], дает величину ~ 800 нм, что превышает экспериментально определенную глубину проникновения за 5 импульсов. Однако необходимо учесть обычно существующую некоторую неопределенность в величине коэффициента диффузии, возможность протекания диффузии в твердой фазе, а также присутствие в исследуемых образцах атомов хрома, которые играют роль центров захвата атомов азота, тем самым затрудняя диффузию последних. В целом можно отметить, что проведенная оценка позволяет получить результат, по порядку величины совпадающий с экспериментальным.

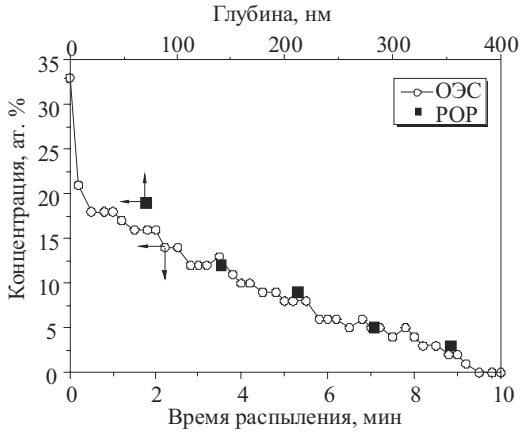



*Рис. 2.32.* Распределение азота по глубине, полученное с помощью различных методов, в образце стали Р18, обработанном КПП с $P = 2{,}7$ кПа и $n = 5$

Обработка КПП стали Р18, как и стали Р6М5, приводит к частичному растворению карбидов и перераспределению легирующей примеси [95, 96]. Растворение карбидов было зафиксировано с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 2.33). В исходном состоянии (рис. 2.33, *а*), благодаря элементному контрасту, хорошо видны светлые выделения крупных карбидов $M_6C$ и более мелких карбидов МС. При обработке происходит плавление поверхностного слоя, количество карбидов на поверхности уменьшается, исчезает поверхностный рельеф, связанный со шлифовкой образцов (рис. 2.33, *б*). Растворение карбидов, содержащих вольфрам, сопровождается устранением поверхностной сегрегации вольфрама, наблюдавшейся в исходном состоянии, и гомогенизацией элементного состава поверхностного слоя [95, 96].

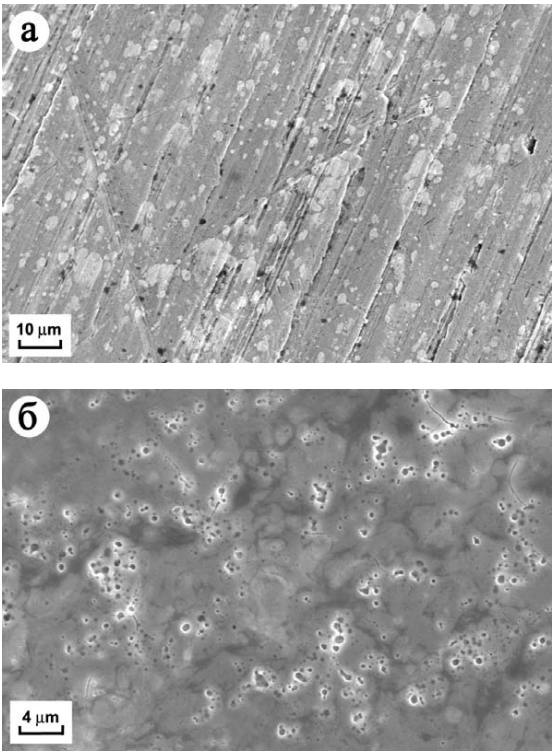



*Рис. 2.33.* Морфология поверхности исходного образца стали Р18 (а) и образца стали, обработанного КПП с $P$ = 2,7 кПа и $n$ = 5 (б)

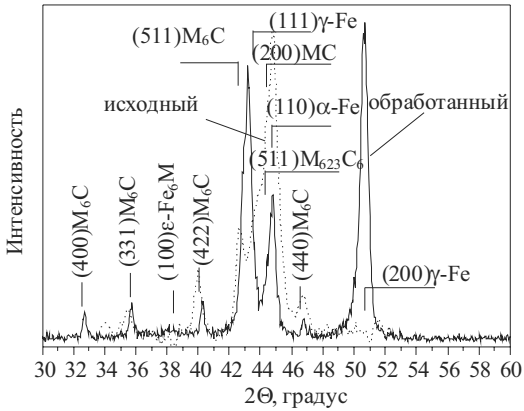



*Рис. 2.34.* Участки дифрактограмм исходного образца стали Р18 и образца, обработанного КПП с $P$ = 2,7 кПа и $n$ = 5

Фазовый анализ, проведенный в [95, 96] на образце стали Р18 с максимальным содержанием азота ($P$ = 2,7 кПа и $n$ = 5), показал, что после обработки происходит уменьшение интенсивности дифракционных линий карбидов и формирование аустенита (рис. 2.34). При фазовом анализе была обнаружена одна слабая линия нитрида ε-$Fe_3N$. Таким образом, несмотря на относительно большое содержание азота в поверхностном слое, только часть азота связана в нитрид железа. Максимальная концентрация азота в аустените может достигать величины 12 ат. % [98]. Следовательно, только у самой поверхности, где концентрация азота превышает эту величину, можно ожидать формирования тонкого слоя, содержащего нитрид железа. В более глубоких слоях весь азот преимущественно будет входить в аустенит.

Воздействие КПП на сталь Р18, как и в случае сталей Р6М5 и Х12М, приводит к уменьшению микротвердости поверхностного слоя из-за растворения упрочняющих карбидов [95–97]. Увеличение износостойкости и уменьшение коэффициента трения после обработки КПП может быть связано с формированием азотистого аустенита. В работах [95–97] установлена корреляция между концентрацией азота, объемным содержанием аустенита и величиной коэффициента трения.

Проведенные исследования показали, что воздействие КПП в режиме оплавления поверхности на гетерогенные системы, содержащие структуры, обеспечивающие определенные свойства таких систем, как правило, приводит к растворению функциональных структур и ухудшению свойств

системы. Так, воздействие высокоэнергетическими лазерными, ионными, электронными и плазменными потоками на быстрорежущие стали обуславливает гомогенизацию структуры – растворение карбидов типа $M_6C$ [98, 99–102] и разупрочнение поверхностного слоя.

Несмотря на ухудшение прочностных характеристик поверхностного слоя, высокоэнергетическое воздействие может быть использовано для устранения карбидной неоднородности – преимущественного расположения эвтектических карбидов по границам зерен [101], что приводит к сколам и выкрашиванию рабочей кромки инструмента. Как было показано в работе [103], последующая термообработка оплавленного слоя позволяет восстановить прочностные характеристики быстрорежущей стали и получить более равномерное распределение дисперсных карбидов в модифицированном объеме.

В работах [104, 105] было исследовано влияние комбинированной обработки, включающей воздействие компрессионными плазменными потоками и последующий отжиг, на структуру и свойства быстрорежущей стали Р18. Обработка КПП ведет к растворению карбидов и формированию легированного аустенита [104, 105]. Последующий изотермический отжиг образца, обработанного КПП при 23 Дж/см$^2$, в течение одного часа до температуры 600 °С не приводит к изменению фазового состава (рис. 2.35).

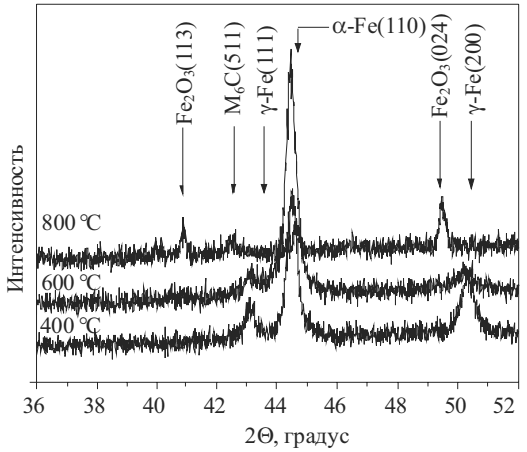



*Рис. 2.35.* Участок дифрактограмм образцов стали Р18, обработанных КПП при $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ после отжига в течение одного часа при различной температуре

При 600 °С происходит уменьшение интенсивности дифракционных линий γ-Fe, что свидетельствует о происходящем процессе распада аустенита. Дифракционные линии аустенита исчезают лишь при 800 °С. Кроме того, при этой температуре наблюдается появление дифракционных пиков, соответствующих карбиду $M_6C$ и гематиту $Fe_2O_3$.

Увеличение времени выдержки при 600 °С также приводит к уменьшению интенсивности дифракционных линий γ-Fe (рис. 2.36). При отжиге в течение 3 часов происходит окисление образца, на дифрактограмме наблюдается появление линий гематита.

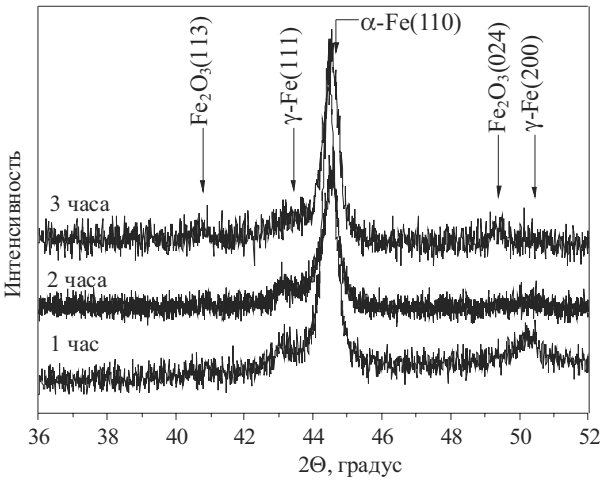
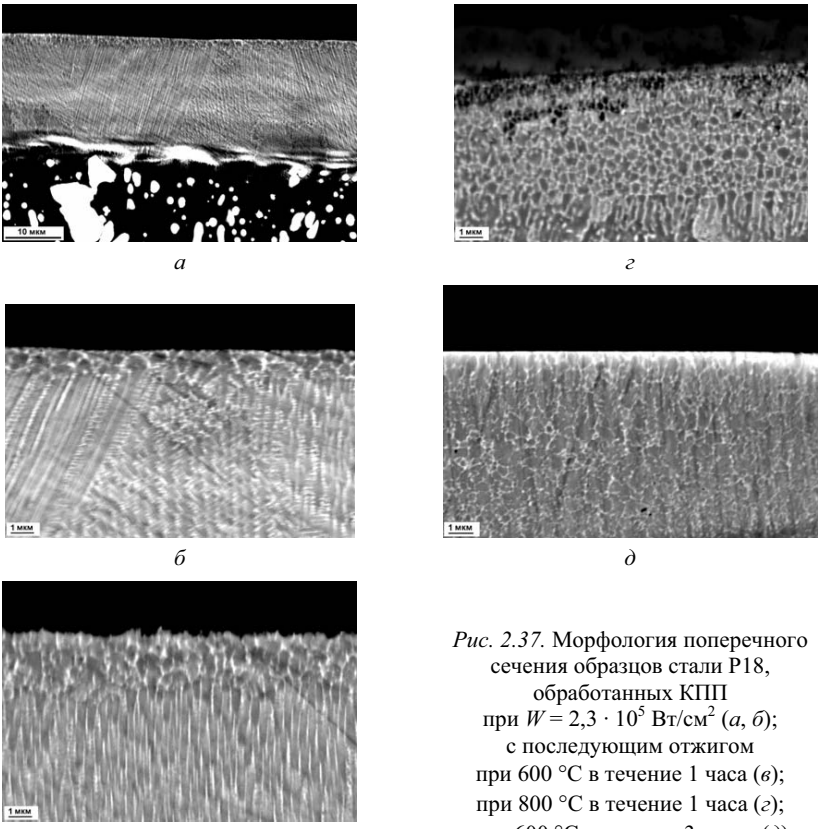



*Рис. 2.36.* Участок дифрактограмм образцов стали Р18, обработанных КПП при $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ после отжига при 600 °С в течение различного времени

Проведенные с помощью растровой электронной микроскопии исследования поперечного сечения образца (рис. 2.37, *а*), обработанного КПП при $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, показали, что в результате воздействия формируется модифицированный (расплавленный) слой толщиной ~ 25 мкм, не содержащий карбид вольфрама $M_6C$ [105]. В нижележащем нерасплавленном слое, благодаря элементному контрасту, хорошо выделяются светлые включения карбидов различных форм и размеров. Особенностью морфологии модифицированного слоя является формирование двух зон, имеющих различную структуру (рис. 2.37, *б*). Непосредственно у по-




*а* *г* *б* *д* *в*

*Рис. 2.37.* Морфология поперечного сечения образцов стали Р18, обработанных КПП при $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*а*, *б*); с последующим отжигом при 600 °С в течение 1 часа (*в*); при 800 °С в течение 1 часа (*г*); при 600 °С в течение 3 часов (*д*)

верхности образца формируется зона с ячеистой структурой толщиной ~ 1 мкм. Нижележащая зона содержит пластинчатые структуры, ориентированные под различными углами к поверхности (рис. 2.37, *а*). Характерной чертой модифицированного слоя является то, что границы как ячеистых, так и пластинчатых структур являются более светлыми, что указывает на более высокое содержание вольфрама. Полученные результаты согласуются с данными других авторов. Так, в поверхностном слое стали AISI M2 (аналог Р6М5) после лазерного воздействия также наблюдалось формирование пластинчатых структур, состоящих из ОЦК фазы железа (δ-феррит), окруженных по границам высоколегированным аустенитом [106]. Аналогичное распределение пересыщенных легирующими

элементами твердых растворов железа, по-видимому, реализуется и в данном случае: растворы на основе железа с ОЦК решеткой окружены областями, состоящими из растворов на основе ГЦК железа.

Формирование поверхностной ячеистой структуры, переходящей в столбчатую (пластинчатую), наблюдалось и на других типах высоколегированных сталей при плазменном и электронно-лучевом воздействии [101] и может быть связано с различными условиями охлаждения, реализующимися в поверхностном слое и в объеме образца.

РЭМ исследования образцов отожженных при различных температурах в течение одного часа показывают отсутствие изменений структуры вплоть до 600 °С (рис. 2.37, *в*). При отжиге при температуре 800 °С и последующем охлаждении наблюдается рекристаллизация модифицированного слоя у поверхности и формирование слоя с равноосной зеренной структурой толщиной до 5 мкм (рис. 2.37, *г*). Распад аустенита сопровождается выделением карбидов по границам зерен как в зоне рекристаллизации, так и в зоне с пластинчатой структурой. В объеме образца происходит коагуляция карбидов и появление более дисперсных карбидов из остаточного аустенита, присутствовавшего в исходной структуре. У поверхности также наблюдается формирование темных областей, в состав которых входит оксид (рис. 2.37, *г*).

Согласно [105] формирование слоя с равноосной зеренной структурой при отжиге может быть связано с ростом зерна аустенита в этой области. Известно, что присутствие в аустените таких элементов, как углерод и азот, способствует росту его зерна [107]. Поэтому такие процессы, как диффузия азота с поверхности вглубь образца при отжиге или сегрегация углерода из объема к поверхности при воздействии КПП [108], могут приводить к наблюдаемому эффекту.

При увеличении времени выдержки до 3 часов (600 °С) наблюдается переход от пластинчатой структуры к структуре с равноосными зернами во всем модифицированном слое и выпадение мелкодисперсных карбидов (рис. 2.37, *д*) по границам.

Исследования, проведенные в [104, 105], показали, что величина микротвердости существенно зависит от происходящих при воздействии КПП и отжиге структурных изменений. Растворение карбидов и формирование легированного аустенита при обработке КПП приводит к понижению величины микротвердости с 8,5–10,5 ГПа до ~ 7 ГПа, независимо от режимов обработки. Отжиг при температуре 400 °С не влияет на микротвердость (рис. 2.38), что объясняется стабильностью высоколегированного аустенита при этой температуре.

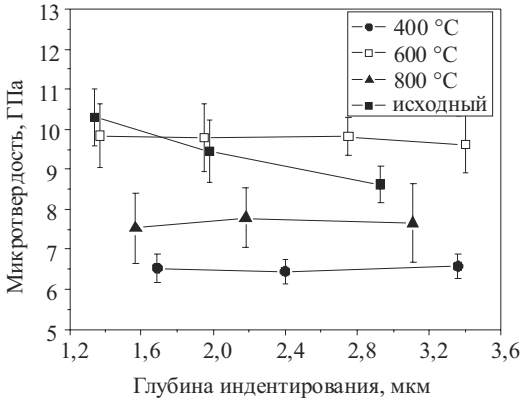



*Рис. 2.38.* Зависимость микротвердости
от глубины проникновения индентора в исходном образце
и образцах стали Р18, обработанных КПП при $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$
с последующим отжигом в течение 1 часа при различной температуре

Дальнейшее увеличение температуры отжига до 600 °С приводит к увеличению значения микротвердости до ~ 10 ГПа, которое сохраняется по всей глубине индентируемого слоя, в отличие от исходного образца. Рост микротвердости может быть связан с частичным распадом аустенита, выделением из него легирующих элементов и формированием мелкодисперсных карбидов, которые, однако, не удалось обнаружить с помощью РЭМ и РСА.

Последующее увеличение температуры отжига до 800 °С приводит к понижению микротвердости до 7,5 ГПа. Полученное значение характеризует лишь структуру рекристаллизованного слоя с равноосными зернами, содержащего в том числе и поверхностный оксид (см. рис. 2.37, *г*), так как глубина проникновения индентора не превышала толщину этого слоя.

Увеличение времени отжига при 600 °С до 3 часов приводит к росту микротвердости до 12 ГПа в поверхностном слое толщиной ~ 2 мкм (рис. 2.39). Структура модифицированного слоя при данном комбинированном воздействии характеризуется присутствием мелкодисперсных карбидов, выделившихся по границам зерен (рис. 2.37, *д*). Однако различий в структуре поверхности и объема модифицированного слоя в [105] выявлено не было. Возможно, такой рост твердости связан с размерным эффектом, который проявляется при индентировании на малых нагрузках [109]. Следует отметить, что в исходном образце, после отжига в аналогичных условиях, происходит уменьшение микротвердости до 8,5–9 ГПа (рис. 2.39), обусловленное протекающим при отжиге процессом коагуляции карбидных частиц.

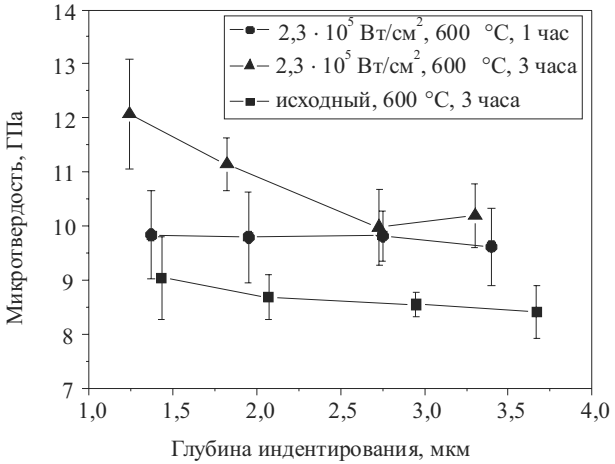



*Рис. 2.39.* Зависимость микротвердости от глубины проникновения индентора в образцах стали Р18, отожженных при 600 °С в течение различного времени

Таким образом, исследования, проведенные в [104, 105], показали, что комбинированное воздействие КПП и последующего отжига на быстрорежущую сталь Р18 позволяет сформировать поверхностный слой с более однородной и дисперсной структурой, недостижимой путем стандартной термообработки.

## 2.3. МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Высокая величина энергии, передаваемая компрессионным плазменным потоком поверхностному слою обрабатываемого материала, обуславливает его плавление и гомогенизацию структуры и элементного состава. Это позволяет эффективно использовать КПП для повышения эксплуатационных характеристик твердых сплавов, широко использующихся для изготовления режущих инструментов.

В работе [110] было изучено влияние обработки КПП на фазовый состав и свойства твердого сплава ТН20 (TiC – 79 %, Ni – 5 %, Mo – 6 %, масс. %). Согласно полученным в работе данным толщина модифицированного слоя составляет 10–15 мкм. В модифицированном слое наблюдается заращивание микропор, образование которых происходит на стадии производства сплава. Данные ОЭС показали, что в приповерхностном слое происходит перераспределение элементов сплава ТН20 (рис. 2.40): наблюдает-

ся поверхностная сегрегация элемента связки Ni. У поверхности его концентрация почти в 2 раза больше, чем в объеме. Кроме того, происходит насыщение поверхностного слоя атомами азота, концентрация которого на поверхности достигает 20 ат. %. Следствием внедрения азота, согласно [110], может быть формирование в твердом сплаве нитридных (TiN, MoN) или карбонитридных (Ti(C,N), Mo(C,N)) фаз.

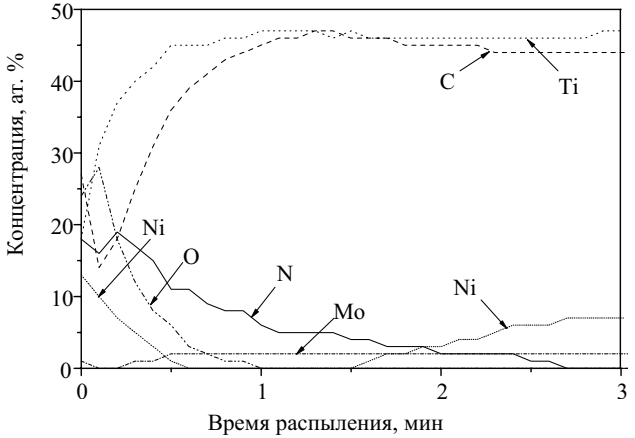
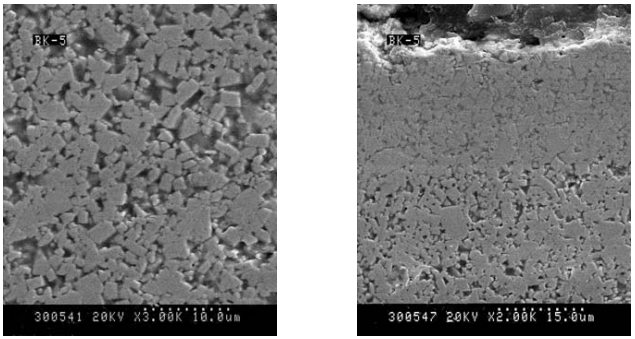



*Рис. 2.40.* Распределение элементов в образце твердого сплава ТН20 после обработки КПП:
$W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 8$



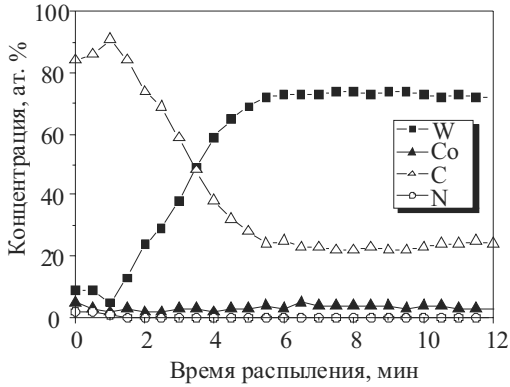

*а* *б*

*Рис. 2.41.* Морфология поперечного сечения сплава ВК6 в исходном состоянии (*а*) и после обработки КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 10$ (*б*)

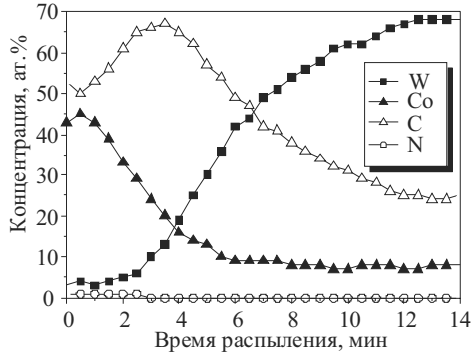
Обработка КПП обуславливает и изменение фазового состава поверхностного слоя [110]. Высокая температура в зоне воздействия высокоэнергетического квазистационарного плазменного потока на мишень способствует растворению зерен TiC. На поверхности раздела карбидная фаза – связка происходит формирование интерметаллида $TiNi_3$, который при быстром охлаждении может выпадать в виде мелкодисперсных частиц вдоль границ раздела фаз TiC – (Ni, Mo). Интенсивность этого процесса увеличивается с ростом количества импульсов плазменного воздействия [110]. Изменения микроструктуры и фазового состава твердого сплава приводят к увеличению его микротвердости на 15 % [110].

Изменения элементного и фазового составов поверхностного слоя также наблюдаются и при обработке КПП твердых сплавов на основе карбида вольфрама ВК6 (WC – 94 %, Co – 6 %, масс. %) и ВК8 (WC – 92 %, Co – 8 %, масс. %) [108, 111]. Проведенные исследования показали, что при обработке КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 10$) сплава ВК6 толщина модифицированного слоя составляет 20 мкм (рис. 2.41). Характерными особенностями данного слоя являются уменьшение среднего размера зерна карбида вольфрама и уменьшение пористости. В исходном образце пористость составляла 0,5–0,6 %, а в модифицированной области – 0,04–0,06 % [111].

Обработка КПП приводит к значительной сегрегации у поверхности элементов сплава ВК6 – углерода и кобальта [108, 111]. После одного импульса при $W = 2{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ происходит формирование углеродсодержащего слоя на поверхности сплава (рис. 2.42). В поверхностном слое также наблюдаются атомы азота, внедренные из плазмы. Их концентрация не превышает 2 ат. %. Как видно из рисунка, в глубине образца концентрация элементов сплава становится постоянной, однако отличающейся от первоначального состава. Можно предположить формирование в приповерхностном слое фазы со структурой $W_2C$, так как переход $WC \rightarrow W_2C$ достаточно часто наблюдается в сплавах, содержащих карбид вольфрама, подвергнутых воздействию высокоэнергетических потоков частиц [112, 113]. В данном случае по стехиометрии формирующегося соединения можно ожидать недостаток углерода в решетке $W_2C$. С увеличением количества импульсов и суммарной энергии, поглощенной поверхностью образца, за все время воздействия происходит сегрегация кобальта к поверхности, его концентрация достигает 45 ат. %. Максимум распределения углерода сдвигается вглубь. Соотношение концентраций вольфрама и углерода в глубине анализируемого слоя не меняется по сравнению с одним импульсом воздействия.




*а*




*б*

*Рис. 2.42.* Распределение элементов в поверхностном слое сплава ВК6 после обработки КПП при $W = 2{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 1$ (*а*) и $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 10$ (*б*)

Рентгеноструктурный анализ, проведенный в [108, 111], подтвердил формирование в зондируемом слое фазы $W_2C$ (рис. 2.43), рост интенсивности дифракционных линий которой сопровождается уменьшением интенсивности дифракционных линий WC. На дифрактограммах обработанных образцов также присутствуют дифракционные линии графита, появление которых связано с сегрегацией углерода к поверхности. В анализируемом слое, согласно [108], после обработки одним импульсом КПП возможно присутствие карбидов $\beta$-$WC_{(1-x)}$, $Co_2C$, $Co_3C$, $Co_3W_9C_4$,

$Co_6W_6C$. После 10 импульсов воздействия происходит уменьшение интенсивности дифракционной линии графита. Согласно [108] часть углерода принимает участие в формировании фазы $Co_6W_6C$, что подтверждается данными фазового и элементного анализа (рис. 2.42, *б* и 2.43, *в*). Вместе с тем преципитаты тройных карбидов на поверхности обработанного КПП сплава ВК6 методом растровой электронной микроскопии обнаружены не были. Их удалось найти после плазменного воздействия на твердый сплав ВК8 с большим содержанием кобальта (рис. 2.44) [108].

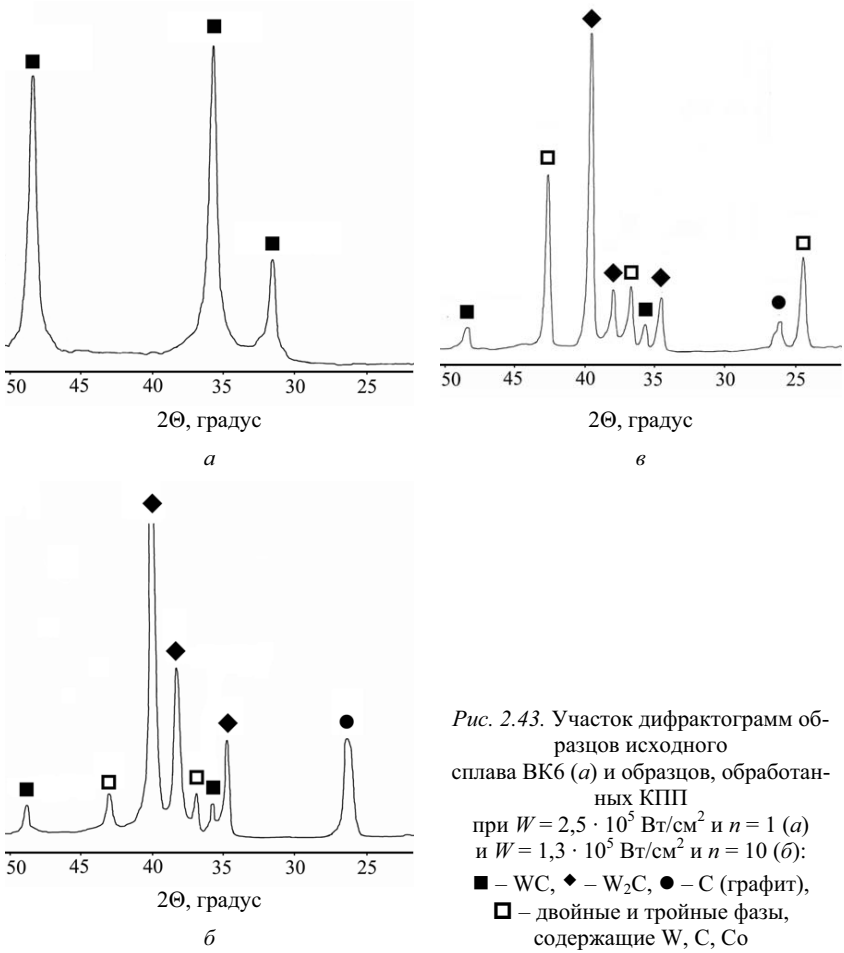
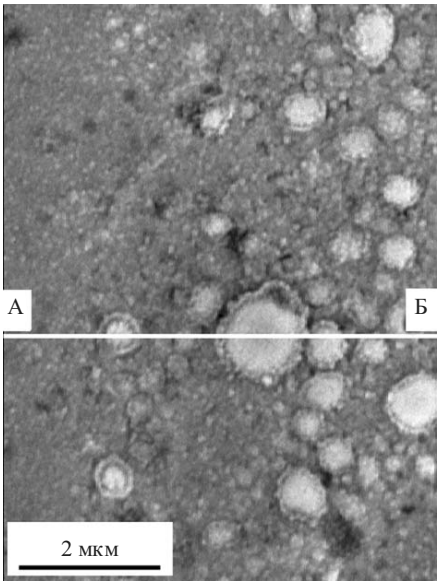
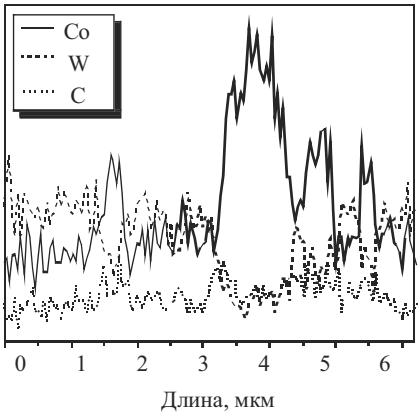



*Рис. 2.43.* Участок дифрактограмм образцов исходного сплава ВК6 (*а*) и образцов, обработанных КПП при $W = 2{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 1$ (*а*) и $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 10$ (*б*): ■ – WC, ◆ – $W_2C$, ● – C (графит), □ – двойные и тройные фазы, содержащие W, C, Co




*а*




*б*

*Рис. 2.44*. Морфология поверхности (*а*)
и распределение характеристического рентгеновского излучения
по линии А-Б (*б*) в образце сплава ВК8,
обработанного КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 10$

Увеличение количества импульсов приводит к увеличению значения микротвердости образцов сплава ВК6. Так, после обработки 3 импульсами азотной плазмы микротвердость увеличилась в 1,1 раза, а после обработки 10 импульсами – в 1,7 раза [108, 111]. Эти данные коррелируют с результатами фазового анализа – формированием $W_2C$ в поверхностном слое.

В работах [114–117] были проведены исследования структурно-фазовых изменений в поверхностном слое твердого сплава Т15К6 (W – 46 %, Ti – 12 %, Co – 5 %, C – 37 ат. %) под действием КПП. Фазовый состав сплава Т15К6 в исходном состоянии (после спекания) представлял собой трехфазную систему, состоящую из карбидов WC, (Ti,W)C и связующего их Co [114, 115]. Воздействие пятью импульсами КПП приводит к плавлению поверхностного слоя сплава (рис. 2.45). Как следует из полученных данных, с ростом $W$ от $1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ до $4{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ толщина расплавленного слоя возрастает в среднем от нескольких микрометрометров до 7–10 мкм. Также наблюдается рост шероховатости поверхности.

Анализ результатов распределения элементов твердого сплава по поперечному шлифа поверхностного слоя сплава после воздействия КПП показал, что в расплавленном слое с увеличением $W$ от $1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ до $4{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ отношение концентрации вольфрама к титану возрастает в среднем с 3,2 до 6,0, для зерен твердого раствора исходного состояния сплава это отношение равнялось 2. В расплавленном слое наблюдается формирование ячеистого элементного контраста по всей его толщине [116, 117]. Размер ячеек не превышает нескольких долей микрометра. За расплавленным слоем формируется область, в которой наблюдается насыщение вольфрамом границ зерен (Ti,W)C (рис. 2.45). В [114, 116] это связывается с локальным плавлением на границах зерен компонент сплава с более низкой температурой плавления и более высокой диффузионной подвижностью атомов вольфрама, по сравнению с атомами титана.

Результаты рентгеноструктурного анализа, проведенного в [114, 115, 117], свидетельствуют об образовании пересыщенного вольфрамом твердого раствора (Ti,W)C (рис. 2.46), что подтверждает данные элементного анализа. Формирование в расплавленном слое твердого раствора происходит уже при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (см. рис. 2.46). С дальнейшим ростом плотности мощности происходит сдвиг дифракционных линий (Ti,W)C в

область больших углов, что свидетельствует об увеличении в нем концентрации вольфрама.

Формирование поверхностного однородного слоя, состоящего из твердого раствора (Ti,W)C, при обработке КПП твердого сплава Т15К6 обеспечивает увеличение микротвердости поверхностного слоя с 13 ГПа до 34 ГПа (при $W = 4{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$). С ростом плотности поглощенной энергии наблюдается увеличение микротвердости [115, 116].

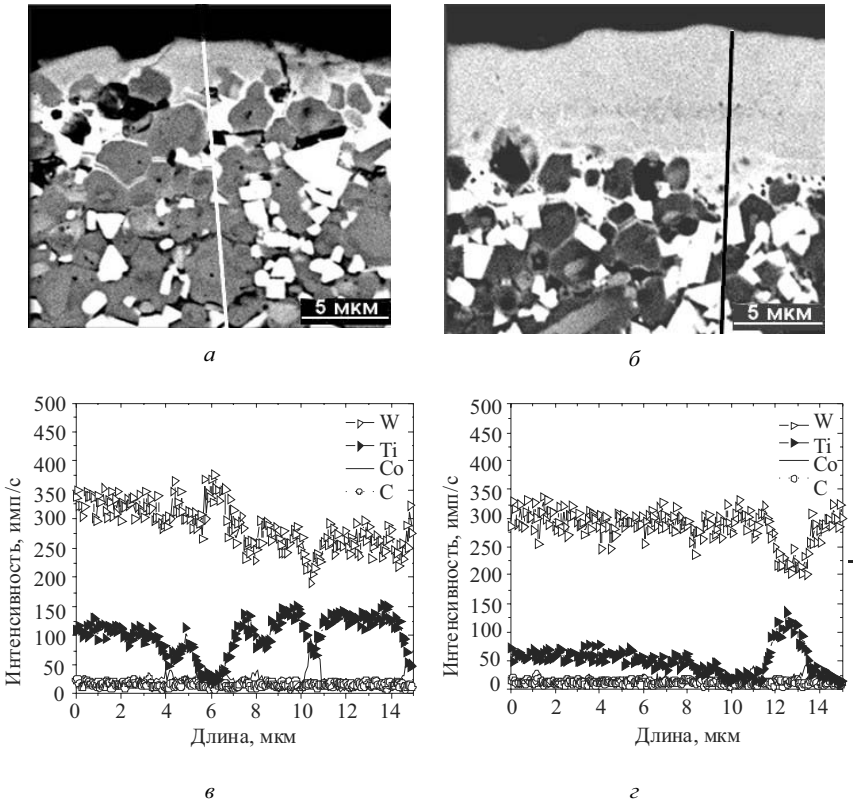



*Рис. 2.45.* Морфология поперечного сечения (*а*, *б*) и распределение характеристического рентгеновского излучения по линии (*в*, *г*) в образцах твердого сплава Т15К6 после воздействия КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*а*, *в*) и $W = 4{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*б*, *г*)

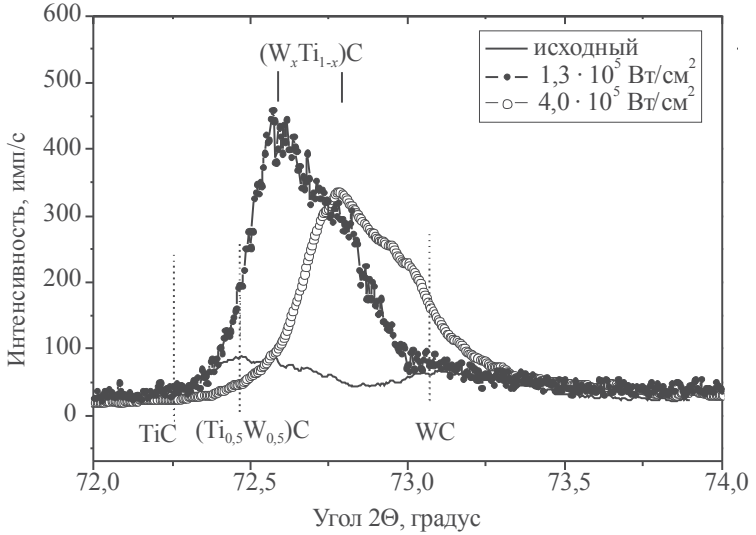



*Рис. 2.46.* Участок дифрактограмм образцов исходного сплава Т15К6, обработанных пятью импульсами КПП

Таким образом, проведенные исследования по модификации различных типов твердых сплавов показали, что воздействие компрессионными плазменными потоками в режиме оплавления поверхностного слоя ведет к фазовым переходам в карбидах металлов, взаимодействию карбидов с элементами связки и формированию интерметаллидов. В расплавленном и модифицированном слоях наблюдается перераспределение элементов сплавов. Обработка компрессионными плазменными потоками твердых сплавов обеспечивает формирование однородного поверхностного слоя, устранение пористости, возникающей на этапе производства твердых сплавов, улучшение механических характеристик.

# Глава 3
# ЛЕГИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Концентрированные потоки частиц могут быть эффективно использованы для легирования поверхностного слоя материалов элементами, обеспечивающими повышение его эксплуатационных свойств. Легирование осуществляется путем нанесения пленки или покрытия легирующего элемента на поверхность материала и последующего их перемешивания при воздействии ионными, электронными, лазерными или плазменными потоками. Такой подход представляет собой способ создания широкого круга различных соединений, в том числе метастабильных фаз или фаз, состоящих из несмешиваемых компонентов, а также представляет интерес для изучения неравновесных диаграмм состояния.

Данный способ легирования металлических и полупроводниковых материалов под действием ионных пучков (ионное перемешивание) получил широкое распространение в начале 80-х гг. XX в., что было связано с необходимостью введения значительной концентрации легирующего металла для модификации свойств поверхности [118]. Как правило, для модификации свойств металлов необходима концентрация примеси ~ 10 ат. %, что обуславливает дозы имплантации ~ $10^{17}$ ион/см$^2$ и более, для изменения электрических свойств полупроводников достаточна концентрация примеси менее 0,1 ат. % [119]. В то же время при необходимости формирования протяженных слоев соединений, например силицидов металлов, концентрация легирующего металла должна достигать десятков атомных процентов. Такую концентрацию примеси трудно было достичь обычной ионной имплантацией из-за отсутствия подходящих металлических ионных источников в этот период [118]. В типичных экспериментах по ионному перемешиванию используется или слой-метка (толщиной ~ 1 нм), созданный внутри гомогенного материала, или многослойная пленка, состоящая из различных элементов, осажденная на поверхность материала [118, 120]. В качестве бомбардирующих частиц обычно используют-

ся ионы инертных газов (Ar, Kr, Xe) с энергией 10–1000 кэВ [120]. Энергия ионного пучка выбирается таким образом, чтобы пик распределения энергии, выделенной в упругих столкновениях, по глубине мишени попадал на межфазную границу [120]. Ионное перемешивание позволяет синтезировать широкий круг металлических сплавов с различной концентрацией элементов, в том числе и в аморфном состоянии [118], а также различные силициды металлов [119, 121–124].

Основными механизмами ионного перемешивания являются перемешивание в упругих столкновениях между атомами (баллистическое перемешивание), диффузия в пиках смещения (термализационное перемешивание) и радиационно-стимулированная диффузия [118–120, 125]. Электронные пучки также используются для перемешивания системы пленка/подложка на межфазной границе [126, 127]. В этом случае основным механизмом массопереноса является диффузия атомов, стимулируемая электронно-лучевым нагревом поверхностного слоя [127, 128]. Эти механизмы определяют толщину перемешанного слоя. Как правило, в области межфазной границы она не превосходит нескольких десятков нанометров, как в случае воздействия ионов $Kr^{2+}$ с энергией 340 кэВ и дозой $3 \cdot 10^{16}$ атом/см$^2$ на систему пленка W (45 нм) / быстрорежущая сталь [129]. Максимальная глубина проникновения атомов вольфрама в сталь не превысила 50 нм. Толщина поверхностного слоя, содержащего более 10 ат. % W, составила 25 нм.

Несмотря на то что перемешивание ионными и электронными пучками используется и в настоящее время для решения различных задач научного и прикладного характера [130–132], более широкое применение этого метода сдерживается малой толщиной модифицированного слоя. Использование высокоэнергетических потоков частиц, генерируемых импульсными источниками, таких как мощные ионные пучки, сильноточные электронные пучки, высокоинтенсивные импульсные плазменные потоки, лазерные пучки, характеризующиеся большей мощностью ($> 10^6$ Вт/см$^2$), позволяет в$10^1$–$10^5$ раз увеличить толщину модифицированного слоя.

Воздействие МИП на материал сопровождается быстрым плавлением поверхностного слоя, его абляцией, генерацией упругих и ударных волн и последующим сверхбыстрым охлаждением со скоростью до $10^{11}$ К/с [37]. Авторы работы [133] отмечают, что перемешивание системы пленка/подложка с помощью МИП эффективно не для каждой комбинации материалов. В работе выделены три основных параметра: температура плавления, температурный коэффициент расширения и поверхностное натяжение (при температуре плавления), близость которых для материа-

лов пленки и подложки определяют наиболее оптимальные условия для перемешивания. Так, при изучении систем Ni/Ti, Ti/Al, Al/Ti, подвергнутых облучению МИП ($C^+$, 250 кэВ, 60 нс, 60–100 А/см$^2$, 1–5 импульсов) на ускорителе ТЕМП-2, установлено, что наиболее однородное перемешивание наблюдается лишь для системы Ni/Ti, в которой элементы обладают самыми близкими параметрами (из рассматриваемых) [133]. В работе [40], так же как и в [133], показано, что при обработке МИП (200–250 кэВ, 100 нс, 10–150 А/см$^2$, 4 импульса) системы Ti/Al наблюдается неравномерное распределение титана по глубине в легированном слое. Увеличение количества импульсов ведет к уменьшению концентрации легирующего компонента в перемешанном слое [133]. Также отмечается, что параметры пучка должны выбираться таким образом, чтобы обеспечивать плавление материалов пленки и подложки, и в то же время свести к минимуму испарение материала (абляцию) в процессе обработки.

МИП могут использоваться для получения сплавов, состоящих из нерастворимых друг в друге или несмешиваемых компонентов [134, 135]. Например, в работе [134] установлено формирование перемешанного слоя в системе Cu/Mo после воздействия МИП (200–400 кэВ, 100 нс, 250 А/см$^2$, 3 импульса) на ускорителе ТОНУС. В многослойной пленке Al/C/Al/C/Al, облученной МИП ($C^+$+$H^+$, 300 кэВ, 60 нс, 20 А/см$^2$, 1–3 импульса), наблюдается формирование поверхностного слоя с равномерным распределением компонентов по глубине [136]. Согласно данным фазового анализа, данный слой содержит включения $Al_4C_3$ размером ~ 20 нм. Авторы этой работы отмечают более высокую степень перемешивания в данной системе, чем в многослойной пленке Al/Si/Al/Si, что связывается с большей температурой поверхностного слоя при облучении из-за меньшей теплопроводности системы Al-C по сравнению с системой Al-Si. Сверхбыстрое охлаждение поверхностного слоя при воздействии МИП приводит к формированию метастабильных соединений в некоторых системах. Например, при концентрации легирующих атомов Pt 25–30 ат. % в поверхностном слое титанового сплава Ti-6Al-4V происходит формирование метастабильного соединения Pt-Ti, структура которого отличается от структуры интерметаллидов, известных по диаграмме состояния [137].

Легирование ряда материалов путем перемешивания с помощью МИП приводит к улучшению эксплуатационных характеристик поверхностного слоя, таких как коррозионная стойкость и трибологические свойства. Так, при выдержке в 1 % растворе HCl в течение 24 часов образцов алюминиевого сплава Al60601-T6 с пленкой титана и легированного титаном наблюдается полное растворение титановой пленки и следы питтинговой коррозии, в то время как на поверхности легированного образца измене-

ний не обнаружено [40]. Авторы работы [40] отмечают увеличение микротвердости поверхностного слоя в 1,4 раза по сравнению с нелегированным образцом. Уменьшение коэффициента трения и увеличение износостойкости также происходит при легировании атомами Pt с помощью МИП поверхностного слоя титанового сплава Ti-6Al-4V [137].

Толщина легированного слоя при воздействии МИП, как правило, составляет 1–2 мкм, что соответствует толщине расплавленного слоя [40, 133]. В качестве основных механизмов массопереноса при воздействии МИП на систему пленка/подложка рассматриваются конвекция в расплаве [37, 40, 137] и диффузия в условиях больших градиентов температуры, химического потенциала, давления, а также радиационно-стимулированная диффузия [37, 133, 136].

Действие СЭП на мишень отличается от действия МИП прежде всего большими пробегами частиц. СЭП, так же как и МИП, используется для легирования поверхностного слоя материала путем перемешивания в системе покрытие/подложка. В легированном слое возможен синтез как соединений, соответствующих равновесным диаграммам состояния, так и метастабильных фаз.

В работах [138, 139] были исследованы характеристики поверхностного слоя титанового сплава ВТ6, легированного цирконием для снижения концентрации алюминия и ванадия вблизи поверхности. Легирование проводилось путем воздействия низкоэнергетического СЭП (20 кэВ, 2,5 мкс, 3,5 Дж/см$^2$, 40 импульсов) на многослойную пленку [Zr (20 нм)/Ti(20 нм)]$_{12}$, осажденную на поверхность сплава. Установлено, что в результате плавления происходит однородное перемешивание всех слоев Zr и Ti, а также диффузия циркония в подложку на глубину ~ 0,5 мкм. Этот слой свободен от алюминия и ванадия и имеет однофазную структуру твердого раствора $\alpha$-$Ti_{70}Zr_{30}$. Общая толщина слоя, легированного Zr, составляет ~ 1 мкм, что, по оценкам авторов, согласуется с расчетной толщиной расплавленного слоя. Однородное перемешивание слоев Zr и Ti и формирование переходного диффузионного слоя на границе с подложкой согласуется также с оценкой глубины жидкофазной диффузии этих элементов [138, 139].

В работах [140, 141] изучено влияние легирования атомами Cu на структуру и трибологические свойства стали AISI 316. Для легирования использовался низкоэнергетический СЭП (20–30 кэВ, 2–3 мкс, 2–10 Дж/см$^2$, 1–5 импульсов). Толщина предварительно нанесенной пленки Cu составляла ~ 500 нм. После одного импульса воздействия на границе пленка/подложка происходило формирование диффузионного слоя толщиной 120–170 нм. Толщина слоя не зависела от плотности энергии пучка. Диф-

фузионный слой содержал нанокристаллические включения меди. Формирование однородного перемешанного слоя толщиной ~ 2 мкм, содержащего 20 ат. % Cu, наблюдалось после 5 импульсов. При этом нанокристаллические преципитаты меди располагались по границам зерен γ-Fe. Изменение структуры поверхностного слоя приводило к увеличению его твердости и износостойкости.

Воздействие низкоэнергетического СЭП (6–20 кэВ, 0,75–1,5 мкс, 100–1000 А/см$^2$, 1 импульс) на α-Fe с предварительно нанесенными пленками Ta (~75 нм) или Mo (~100 нм) увеличивало микротвердость и коррозионную стойкость α-Fe [37, 142, 143]. Наличие пленки Ta в 4 раза увеличивало толщину расплавленного слоя и время его жизни, что уменьшало скорость закалки из расплава и замедляло процесс кристаллизации [37]. В системе Ta/Fe после воздействия было обнаружено формирование аморфной фазы и $Fe_2Ti$, а в системе Mo/Fe – формирование метастабильной фазы $Fe_4Mo$. С увеличением плотности энергии пучка концентрация легирующего элемента уменьшалась. Анализ данных, представленных в [37, 142, 143], показал, что в перемешанном слое наблюдается неоднородное распределение легирующего элемента.

Воздействие низкоэнергетического СЭП (2,5 мкс, 1,8 Дж/см$^2$) на многослойную систему Al(700 нм)/C(200 нм)/Al(500 нм)/C(100 нм), состоящую из элементов, не смешиваемых в жидком состоянии, приводит к перемешиванию в этой системе, как и в случае воздействия МИП [139, 144, 145]. Однако толщина перемешанного слоя в области межфазных границ не превышает 200–300 нм, что, по мнению авторов, связано с малым временем жидкофазного перемешивания [145]. В этой системе после воздействия СЭП наблюдаются различные области, содержащие частицы алюминия размером до 20 мкм, субмикронные зерна алюминия с преципитатами углерода размером 2–3 нм по границам зерен, а также ячейки аморфного углерода размером 50–100 нм с преципитатами алюминия размером 3–5 нм [139, 144]. Таким образом, структура перемешанного слоя не является однородной. В отличие от воздействия МИП, в данном случае формирование $Al_4C_3$ не обнаружено, что связывается с недостаточно высокой температурой и временем существования расплава [139, 144]. Облучение СЭП многослойной системы Al/Si практически не изменило гетерогенности исходной структуры [139, 144].

СЭП также могут использоваться для синтеза силицидов при обработке системы металл/кремний, как, например, в случае обработки системы Pt (300 нм)/Si [146]. При воздействии низкоэнергетического СЭП (18–30 кэВ, 100 нс, 250–750 А/см$^2$) на эту систему наблюдалось формирование на границе раздела однородного слоя толщиной 180 нм, состоя-

щего из $Pt_2Si$ (500 А/см$^2$). При более высокой плотности тока (750 А/см$^2$) вся пленка металла вступила в реакцию с подложкой с образованием смеси силицидов PtSi, $Pt_2Si$, $Pt_3Si$.

Обзор данных по использованию для легирования СЭП с длительностью импульса, не превышающей нескольких микросекунд, показывает, что толщина легированного слоя не превышает 3 мкм [138–146]. Некоторое увеличение глубины легирования может быть достигнуто путем многократного повторения процессов нанесения пленки и ее обработки СЭП [145].

Значительное увеличение толщины легированного слоя происходит при использовании СЭП с большей длительностью импульса (при сохранении плотности мощности пучка электронов). Например, использование ускорителя ГЕЗА, генерирующего электронные пучки с энергией до 400 кэВ и длительностью импульса до 250 мкс, позволило легировать алюминием поверхностный слой стали толщиной 15 мкм [147]. Концентрация алюминия в перемешанном слое была постоянной, что обусловлено механизмом перемешивания – конвекцией в расплаве [147]. Низкоэнергетические СЭП, генерируемые источником с плазменным катодом на установке «СОЛО», также обладают характеристиками, позволяющими эффективно использовать электронные пучки для легирования: энергия электронов 5–25 кэВ, плотность энергии в импульсе до 100 Дж/см$^2$, длительность импульса 50–200 мкс [148, 149]. Обработка таким пучком (10 кэВ, 15 Дж/см$^2$ за импульс, 3 импульса, 100 мкс) системы Cr (1 мкм) / Ti приводит к формированию поверхностного слоя титана толщиной 7 мкм, содержащего до 20 ат. % Cr и состоящего преимущественно из β-Ti фазы, стабилизированной атомами Cr [150]. Такой же порядок толщины легированного слоя (12–16 мкм) наблюдается при легировании титана атомами молибдена (20 кэВ, 20–35 Дж/см$^2$ за импульс, 3 импульса, 50 мкс) [151]. Общая толщина модифицированного слоя, как правило, превосходит толщину легированного слоя вследствие структурных изменений при быстром нагреве и охлаждении. Для системы Cu / сталь 40Х, обработанной низкоэнергетическими СЭП, толщина модифицированного слоя достигала 45 мкм (18 кэВ, 15 Дж/см$^2$ за импульс, 10 импульсов, 50 мкс) при толщине легированного медью слоя ~ 7 мкм [152].

ВПП, так же как МИП и СЭП, широко используются для легирования поверхностного слоя материала. Одним из основных преимуществ применения ВПП для модификации материалов является возможность использования плазмообразующего газа не только для нагрева и плавления поверхностного слоя с последующим сверхбыстрым охлаждением, но и для изменения его элементного состава, что позволяет расширить круг синтезируемых соединений.

В работах [153–162] рассмотрены основные результаты по легированию сталей, титана и его сплавов, оксида алюминия плазменными потоками, генерируемыми стержневым плазменным инжектором, представляющим собой систему концентрически расположенных электродов. ВПП, создаваемые этим плазменным ускорителем, имеют следующие параметры: энергия ионов – до нескольких кэВ, плотность энергии в импульсе 1–10 Дж/см$^2$, длительность импульса – ~ 1 мкс, доза ионов, имплантируемых за импульс, – $10^{14}$–$10^{17}$ ион/см$^2$ [153, 154]. Такой плазменный ускоритель может работать в двух основных режимах [153–155]. В первом режиме (PID – pulse implantation doping) плазма состоит из ионов плазмообразующего газа. Легирование в этом режиме осуществляется при предварительном осаждении на материал пленки легирующего элемента. Во втором режиме (DPE – deposition by pulsed erosion) плазма состоит как из ионов плазмообразующего газа, так и из ионов, возникающих при эрозии катода. Для работы в этом режиме либо катоды изготавливаются из легирующего металла, либо легирующий элемент наносится на катоды. Выбор режима обработки осуществляется путем изменения интервала времени между напуском газа в камеру и разрядом. Для режима PID это время составляет 190–210 мкс, а для режима DPE – 160–180 мкс [154]. Структура модифицированного слоя будет зависеть от выбора режима легирования, что может быть проиллюстрировано на примере легирования кремнием титанового сплава Ti6Al4V [155]. Обработка 5 импульсами в обоих режимах (2,7–4,0 Дж/см$^2$, $N_2$ или Ar) приводит к схожему распределению кремния в легированном слое, имеющем диффузионный характер. Однако средний размер синтезированных кристаллитов $Ti_5Si_3$ для режима PID составляет 75 нм, а для режима DPE – ~ 10 нм. С увеличением количества импульсов в режиме PID наблюдается уменьшение концентрации кремния, что согласуется с закономерностью, полученной при использовании МИП [133], а в режиме DPE – рост концентрации [155]. Поскольку размер кристаллитов силицида, согласно [155], будет зависеть от концентрации кремния в легированном слое, то при первом импульсе воздействия в режиме PID образуется максимальная концентрация силицида, обеспечивая их максимальный размер. С увеличением количества импульсов размер уменьшается до 25 нм (при 10 импульсах). В режиме DPE, реализующем одновременно и осаждение, и обработку ВПП, концентрация кремния после первого импульса мала и концентрация силицидов увеличивается аддитивно с ростом количества импульсов, чем и объясняется авторами наблюдаемое различие режимов. Толщина легированного слоя в обоих режимах не превышала 0,6 мкм. Поверхность образца, обработанного в режиме PID, имеет большую шерохова-

тость поверхности и большую неоднородность распределения легирующего элемента по поверхности образца [155]. В данной работе также указывается, что выбор плазмообразующего газа (Ar или $N_2$) не влияет на обнаруженные закономерности изменения фазового и элементного состава поверхностного слоя. Формируемые силициды в модифицированном слое титана обеспечивают увеличение его износостойкости [156].

Совмещение стержневого плазменного инжектора с дополнительно введенным в систему источником металлической плазмы также позволяет проводить эффективное легирование поверхностного слоя материалов [157]. Таким способом было осуществлено поверхностное легирование нержавеющей стали AISI 321 атомами кобальта, титана и вольфрама (3,5–5,0 Дж/см$^2$, 5–10 импульсов, $N_2$). Оценка толщины легированного слоя составляла 0,35–6,0 мкм в зависимости от легирующего элемента. Изменение интервала времени между импульсами двух источников позволяло проводить как легирование, так и осаждение металлической пленки на поверхность стали.

Авторы работы [158] отмечают, что степень перемешивания определяется близостью физических характеристик легирующего элемента и обрабатываемого материала, как и в случае перемешивания с помощью МИП [133]. Воздействие ВПП, генерируемых стержневым плазменным инжектором с титановыми электродами (5,5 Дж/см$^2$, 5 импульсов, $N_2$), позволяет сформировать легированный титаном слой толщиной 0,5 мкм в оксиде алюминия. В то же время обработка в системе с молибденовыми электродами приводит лишь к сегрегации молибдена и формированию капель на поверхности оксида, что объясняется большим различием в температурах плавления и коэффициентах поверхностного натяжения для этих материалов [158]. Однако модифицированный слой оксида проявляет повышенную износостойкость как в одном, так и в другом случае.

Стержневый плазменный инжектор также может применяться для увеличения коррозионной стойкости. Исследования, проведенные в [159–163], показали, что легирование титана атомами палладия, никеля и молибдена, как в режиме PID, так и в режиме DPE, в широком диапазоне параметров увеличивает коррозионную стойкость титана в серной кислоте при 80 °C на два порядка.

Согласно оценкам, сделанным авторами работ [158–160], основным механизмом массопереноса в рассмотренных выше условиях может являться диффузия. Глубина проникновения легирующего элемента, в режиме PID, исключающем осаждение пленки, не превышает 1 мкм, что приблизительно соответствует расчетной толщине расплава.

Увеличение толщины легируемого слоя достигается при использовании коаксиальных плазменных ускорителей, обеспечивающих большую

длительность импульса и удельную мощность плазменного потока, необходимую для плавления поверхностного слоя и протекания жидкофазного перемешивания. Такими возможностями обладают, например, импульсные ускорители «Просвет» [164–166], МК200, «Десна» [167, 168].

Плазменный ускоритель «Просвет» позволяет получать плазменные потоки со следующими характеристиками: энергия ионов до 2 кэВ, плотность энергии в импульсе 5–40 Дж/см$^2$, длительность импульса 3–6 микросекунд, амплитуда тока разряда до 400 кА, плотность частиц плазмы (2–20) · $10^{14}$ см$^{-2}$ [164–166]. Обработка такими плазменными потоками различных типов сталей с предварительно нанесенным покрытием FeB (1 мкм) приводит к формированию легированного бором слоя толщиной до 10 мкм и концентрацией бора 5 ат. % [165]. Легирование стали ЭП823 (25 Дж/см$^2$, Не) позволяет создать молибденсодержащий слой толщиной 20 мкм и концентрацией легирующего элемента до 30 масс. % [166]. Легированный слой характеризуется ростом микротвердости на 20 % [166]. Кроме того, как указывается авторами работы [165], легирование поверхностного слоя может применяться для повышения адгезии осаждаемых покрытий.

Использование плазменных потоков (энергия ионов – до 6 кэВ, плотность мощности – (3–100) · $10^9$ Вт/м$^2$, длительность импульса – 2–50 микросекунд), генерируемых на ускорителях МК200 и «Десна», позволяет увеличить толщину легированного слоя до ~ 45 мкм [167, 168]. В работах [167, 168] были проведены исследования по легированию стали Ст3 и армко-железа атомами Ni, Cr, V, Ti путем перемешивания системы покрытие/подложка. Было установлено, что воздействие ВПП с удельной мощностью в интервале (1–6) · $10^6$ Вт/см$^2$ при длительности импульса до 20 мкс позволяет проводить легирование низкоуглеродистых сталей на глубины 20–45 мкм с концентрацией вводимого элемента до 20 масс. % в зависимости от типа и толщины предварительно нанесенного слоя легирующего элемента и удельной мощности падающего потока. Приповерхностный слой имеет субмикрокристаллическую ячеистую структуру со средним размером ячеек 0,1–1,0 мкм в зависимости от вида материала и условий обработки [168]. Авторы этих работ отмечают существенное упрочнение приповерхностных слоев – микротвердость легированной стали марки Ст3 может достигать 2500 МПа, что более чем в 3 раза превышает микротвердость исходной стали и в 2 раза – стали, модифицированной ВПП без легирования.

Такой способ легирования представляет несомненный интерес для повышения коррозионной стойкости материалов, в том числе и материалов для оболочек твэлов реактора на быстрых нейтронах. В работах [168, 169] изучена коррозионная стойкость в жидком свинце стали ЭП823, ле-

гированной атомами алюминия, кремния и хрома под воздействием ВПП (20 мкс, (1–6) · $10^6$ Вт/см$^2$, He). Толщина предварительно осажденных покрытий хрома, алюминия и силумина варьировалась в диапазоне 0,3–1,3 мкм. Глубина проникновения легирующих элементов достигала 15 мкм. Было установлено, что в результате жидкофазного легирования на порядок возрастает коррозионная стойкость стали в потоке свинца при температуре 650 °С за время 1680 ч. На исходном образце стали оксидная пленка имела толщины 9–18 мкм, в то время как на образцах, легированных атомами алюминия, оксидная пленка не превышала 1–3 мкм, а на образцах, легированных силумином или хромом 2–5 мкм [168, 169].

В качестве основных механизмов массопереноса авторы работ [167, 168] рассматривают конвекцию, вызванную силами поверхностного натяжения (термокапиллярная или концентрационно-капиллярная конвекции), и конвекцию под действием давления паров отдачи на поверхность ванны расплава, которая для использованных условий обработки, по-видимому, менее значительна. Кроме того, вследствие большого градиента температуры, возникающего при импульсном нагреве, наличия градиента концентрации легирующих частиц, а также действия облучения необходимо учитывать и радиационно-стимулированную диффузию в твердой фазе.

Возможны и другие способы легирования поверхностного слоя различных материалов с помощью плазменных потоков, генерируемых коаксиальными плазменными ускорителями. В ряде работ [170–177] показано, что эффективным инструментом для этой цели могут служить многофазные плазменные струи продуктов электрического взрыва проводников. Электровзрывное легирование с оплавлением поверхности осуществляется путем разрушения фольги легирующего материала, закрепляемой на коаксиально-торцевой системе электродов, при разряде на нее емкостного накопителя энергии. В результате формируется гетерогенный плазменный поток, состоящий из быстрого высокоэнтальпийного пароплазменного фронта и относительно медленного фронта, включающего конденсированные частицы продуктов взрыва. Материалом взрываемого проводника могут быть как металлы (сплавы), так и углеграфитовые волокна [176]. При введении в область взрыва навесок, содержащих порошки диэлектриков, появляется возможность легирования материала поверхности и этими веществами [176]. Толщина легированного слоя при таком способе воздействия составляет 20–40 мкм (длительность разряда – 100 мкс) [176]. Метод электровзрывного легирования позволяет повысить эксплуатационные характеристики широкого круга промышленно значимых материалов [170–177]. В ряде случаев может применяться комбинированное воздействие, включающее электровзрывное ле-

гирование и последующую электронно-лучевую обработку для сглаживания развитого рельефа поверхности, формирующегося после легирования [177].

В работах [178, 179] показано, что использование импульсной плазменно-детонационной технологии на плазмотроне с эродирующим электродом позволяет легировать поверхностный слой α-Fe атомами молибдена на глубину до 10 мкм. Исследования, проведенные авторами, показали, что зависимость концентрации молибдена от количества импульсов проходит через максимум при десяти импульсах (8 ат. %). В легированном слое обнаружено формирование интерметаллидов.

Краткий обзор литературных данных показывает, что воздействие плазменных потоков, формируемых коаксиальными плазменными ускорителями, на систему покрытие/подложка является одним их перспективных и эффективных методов легирования поверхностного слоя материалов. В настоящей главе представлены данные по легированию конструкционных, инструментальных и полупроводниковых материалов с помощью компрессионных плазменных потоков, генерируемых магнитоплазменным компрессором компактной геометрии.

## 3.1. ЛЕГИРОВАНИЕ СТАЛИ Ст3

Объектом исследования являлись массивные образцы углеродистой стали Ст3 (состав в масс. % – 0,3 C, 0,2 Si, 0,5 Mn). Сталь Ст3 можно считать модельным материалом, не содержащим других легирующих элементов, кроме углерода и технических примесей, что позволяет выявить основные закономерности влияния легирования и воздействия КПП на структурно-фазовые изменения и механические свойства всех железоуглеродистых сплавов. Сталь Ст3 – углеродистая нелегированная конструкционная сталь обыкновенного качества – относится к классу доэвтектоидных и имеет ферритно-перлитную структуру.

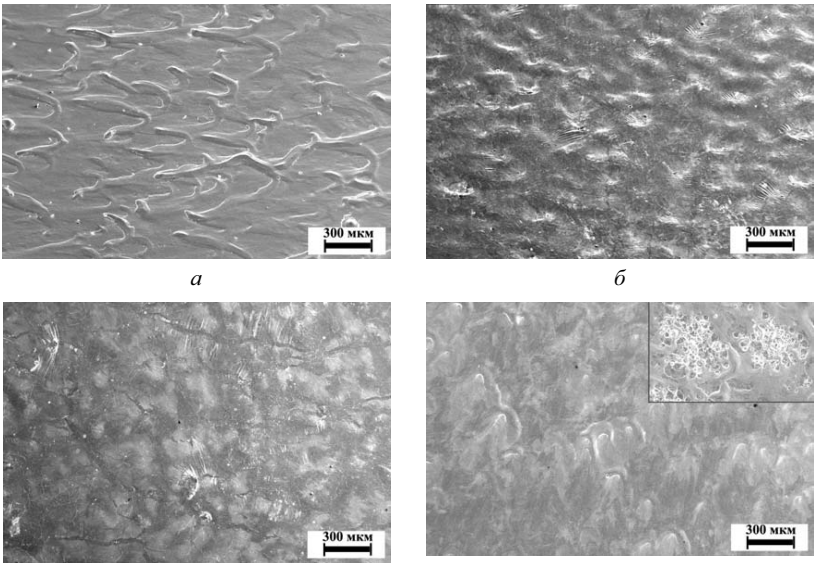
В качестве легирующих элементов использовались металлы IV, VI и VIII групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева: Zr, Ti, Mo, Cr и Ni. Легирование проводилось путем воздействия компрессионными плазменными потоками, генерируемыми в атмосфере азота, на образцы стали с предварительно нанесенным покрытием. Покрытия Zr, Ti, Mo и Cr осаждались методом вакуумно-дугового осаждения по технологии КИБ – конденсация с ионной бомбардировкой. Осаждение проводилось на установке ВУ-2МБС. Толщина покрытия Zr составляла 2,3 мкм, Ti – 0,5–5,0 мкм, Mo – 0,5 мкм, Cr – 1,0 мкм. Слой Ni толщиной 10 мкм наносился методом бесподслойного гальванического осаждения из кислого сернокислого электролита.

Выбор данных легирующих металлов связан с необходимостью установить влияние элементов различных групп периодической системы на структурно-фазовое состояние и свойства легированных слоев стали. Все выбранные легирующие металлы широко применяются для модификации свойств сталей. Согласно схеме по Веферу [107] данные элементы различным образом влияют на полиморфные превращения в железе, что может оказывать влияние на фазовый состав легированного слоя. Никель образует с железом сплавы со структурой неограниченного гомогенного твердого раствора и является стабилизатором аустенита. Хром, молибден, титан образуют сплавы с полностью замкнутой γ-областью и гомогенной α-областью. Цирконий формирует сплав со суженной γ-областью, ограниченной гетерогенной областью. Хром, молибден, титан и цирконий относятся к феррито-стабилизирующим элементам.

Воздействие КПП на гладкую поверхность полированного образца стали Ст3, а также на поверхность стали с нанесенным покрытием металла приводит к изменению морфологии поверхности. Как показано на рис. 3.1, на поверхности наблюдается формирование рельефа, имеющего характерную морфологию в виде впадин и валов («волнообразные» структуры) [180–183]. Формирование таких структур происходит в результате быстрого охлаждения расплава и может быть обусловлено:

- возникновением гидродинамической неустойчивости межфазной поверхности в результате конвективного движения расплава под действием внешних возмущений, изменения температуры и поверхностного натяжения [184, 185];
- наличием градиента температур, что вызывает генерацию гиперзвуковых колебаний расплава, которые, распространяясь по поверхности, могут быть «заморожены» в процессе быстрой кристаллизации [65];
- минимизацией поверхностной энергии в условиях сильной анизотропии свойств на стадии быстрой кристаллизации на фоне развития различного рода неустойчивостей в присутствии наведенного магнитного поля [65].

Конфигурация «волнообразных» структур зависит от легирующего элемента, т. е. от состава расплава (см. рис. 3.1). Присутствие любого элемента в расплаве железа сопровождается изменением таких характеристик жидкого металла, как вязкость и поверхностное натяжение, влияющих на протекание гидродинамических неустойчивостей [74, 186]. Так, например, хром и никель снижают кинематическую вязкость расплава железа, а титан и молибден повышают. Значение поверхностного натяжения расплавленного железа снижают азот, хром, никель и титан, в то время как молибден его повышает.




*а* *б*

*в* *г*

*Рис. 3.1.* РЭМ изображения поверхности стали Ст3
после воздействия КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$):
*а* – сталь Ст3 без легирующего металла; *б* – легирование титаном;
*в* – цирконием; *г* – хромом (на вставке при $n = 5$)

«Волнообразные» структуры ориентированы по движению растекающейся по поверхности плазмы (см. рис. 3.1). Растекание расплавленного приповерхностного слоя к краям образца осуществляется под давлением огибающего образец плазменного потока.

Более детальные РЭМ исследования поверхности показывают наличие ячеистой структуры с размером ячеек 200–600 нм (рис. 3.2) [180, 181, 183, 187–189]. К настоящему моменту известны три основные модели формирования ячеистой структуры. Одной из первых Маллинзом и Секеркой была создана модель формирования ячеистой структуры на основе представлений о диффузионном перераспределении компонентов сплава в расплаве вблизи межфазной границы [190].

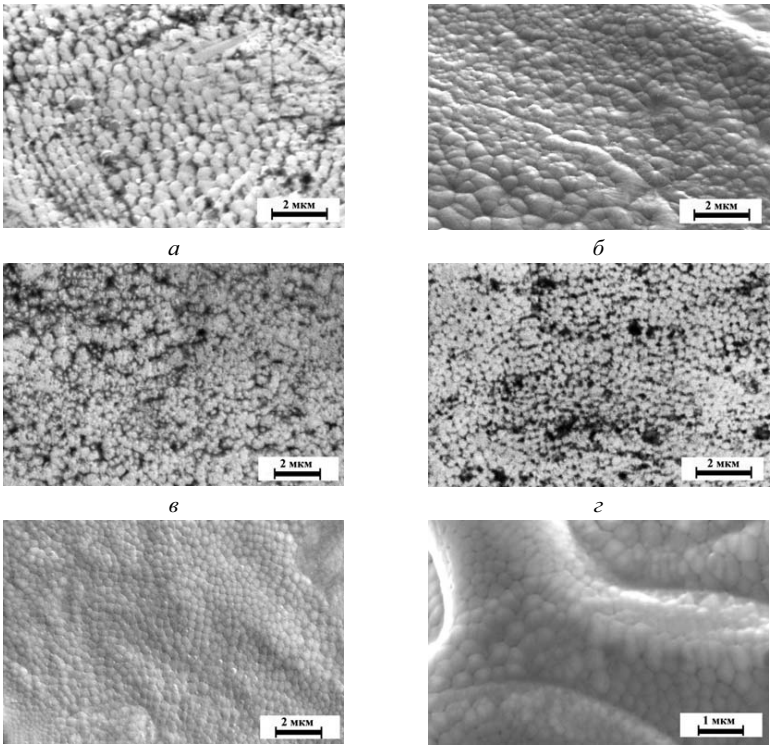
Размер ячеистой структуры $d$ согласно этой модели определяется соотношением [190–192]:

$$d = 2\pi \left( \frac{3T_{\text{пл}}\Gamma}{m_l G_C - \frac{1}{2}G} \right)^{1/2}, \qquad (3.1)$$

где $T_{пл}$ – температура плавления; $\Gamma = \sigma / \tilde{L}$ – капиллярная константа; $\sigma$ – поверхностное натяжение; $\tilde{L}$ – скрытая теплота кристаллизации; $m_l$ – наклон линии ликвидуса на фазовой диаграмме; $G$ – градиент температуры; $G_C$ – градиент концентрации, определяющийся по скорости затвердевания ($V$) как:

$$G_C = -\frac{(1-k_0)VC_0}{k_0 D}, \qquad (3.2)$$

где $C_0$ – концентрация примеси в жидкой фазе вдали от фронта кристалллизации; $D$ – коэффициент диффузии атомов легирующих элементов в расплаве; $k_0$ – равновесный коэффициент распределения (захвата) примеси.




*а* *б* *в* *г* *д* *е*

*Рис. 3.2.* РЭМ изображения ячеистой структуры, сформированной на поверхности стали в результате воздействия КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$): *а* – сталь Ст3 без легирующего металла ($n = 1$); *б* – легирование титаном ($n = 1$); *в* – цирконием ($n = 5$); *г* – хромом ($n = 5$); *д* – молибденом ($n = 5$); *е* – никелем ($n = 5$)

Расчет размера ячеек по формулам (3.1) и (3.2), проведенный в предположении квазибинарного сплава [192], для случая легирования КПП дает значение $d$ в диапазоне 100–360 нм, в зависимости от типа легирующего элемента и примесей (углерод, азот). Использование для расчетов значений неравновесного коэффициента распределения дает размер ячеистой структуры в диапазоне 330–450 нм, что в большей степени соответствует экспериментально измеренной величине.

Несмотря на то что эта модель была разработана для случая малых скоростей затвердевания, она удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные по размеру ячеек на поверхности, что может быть связано с влиянием ударно-сжатого слоя, формирующегося у поверхности образца в процессе воздействия КПП. Ударно-сжатый слой, передавая энергию поверхности, может уменьшать скорость кристаллизации (по сравнению с объемом).

Вторая модель – модель конвективного тепло- и массопереноса – основывается на эффекте Марангони, который обусловлен зависимостью поверхностного натяжения от температуры и концентрации [74, 186] и заключается в возникновении устойчивых конвективных вихрей. Эта модель, как правило, удовлетворительно описывает формирование ячеистой структуры при высоких скоростях кристаллизации 0,01–1,0 м/с [193, 194]. Данная модель, как будет показано ниже, может быть использована для описания механизма жидкофазного перемешивания при легировании с помощью КПП. Таким образом, вследствие различных термодинамических условий, реализуемых на поверхности и в объеме образца в процессе воздействия КПП, можно ожидать одновременное действие как теплодиффузионного, так и конвективного механизмов.

Следует отметить и третью модель формирования ячеистой структуры, образующейся при высокоскоростном остывании из расплава, основанную на механизме возникновения и распределения дислокаций [195–197]. Образование упорядоченной дислокационной структуры является следствием прошедшей на стадиях нагрева и охлаждения приповерхностных слоев материалов высокоскоростной пластической деформации из-за действия термоупругих напряжений [195].

Исследования морфологии поверхности показали, что воздействие КПП приводит к плавлению покрытия, поверхностного слоя стали и их жидкофазному перемешиванию. Для выявления толщины расплавленного слоя и глубины проникновения элементов предварительно нанесенных металлических покрытий использовалось сочетание растровой электронной микроскопии и РСМА при сканировании электронным лучом вдоль линии по поперечному сечению образца и регистрации интенсивности ХРИ.

На рис. 3.3 представлены РЭМ изображения поперечного сечения при легировании различными металлами с помощью КПП. Расплавленный слой легко выявляется после травления спиртовым раствором азотной кислоты. Толщина слоя составляет ~ 10–15 мкм в результате воздействия КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$. Согласно данным распределения интенсивности ХРИ элементов металлического покрытия и железа (элемента основы) по линии АБ, в результате плавления поверхностного слоя систем покрытие/подложка и жидкофазного перемешивания происходит проникновение элементов покрытия в сталь на глубину 10–15 мкм, что в несколько раз превышает толщину предварительно нанесенного слоя металла (0,4–2,3 мкм) (рис. 3.3, *б, г, е*) [181, 182, 198, 199].

Легирующий металл присутствует по всей толщине расплавленного слоя. Интенсивность ХРИ элементов металлического покрытия уменьшается до величины фона на границе раздела расплавленный слой – основа, что свидетельствует о том, что легирование осуществляется в жидкой фазе на глубину, соответствующую расплавленному слою.

В работах [199, 200] было изучено влияние варьируемых параметров при воздействии КПП, которыми являются количество импульсов и плотность поглощенной энергии, на толщину легированного слоя и характер распределения легирующего элемента. На рис. 3.4 представлены РЭМ изображения поперечного сечения и распределения интенсивности ХРИ в поверхностных слоях стали, легированных цирконием под действием КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$.

В результате плавления и перемешивания после воздействия одним импульсом плазмы формируется слой с неравномерным проплавлением по глубине. Толщина расплавленных областей не превышает ~ 5 мкм. Согласно распределениям интенсивности ХРИ перемешивание и легирование достигается только в местах плавления. Таким образом, формируется неравномерный по толщине слой с неоднородным распределением легирующего металла. После воздействия 5 импульсов толщина расплавленного слоя увеличивается до ~ 10 мкм. Распределения ХРИ циркония и железа вдоль слоя носят однородный характер. Таким образом, воздействие одного импульса КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ на сталь Ст3 с покрытием толщиной 2,3 мкм тугоплавкого металла (циркония) приводит к неравномерному по толщине нагреву. Воздействие серией из 5 импульсов, следующих друг за другом с интервалом в несколько десятков секунд, достаточных для затвердевания расплавленного после каждого импульса слоя, обеспечивает равномерность нагрева, увеличение толщины расплавленного слоя и, соответственно, формирование однородно легированного слоя [199, 200].

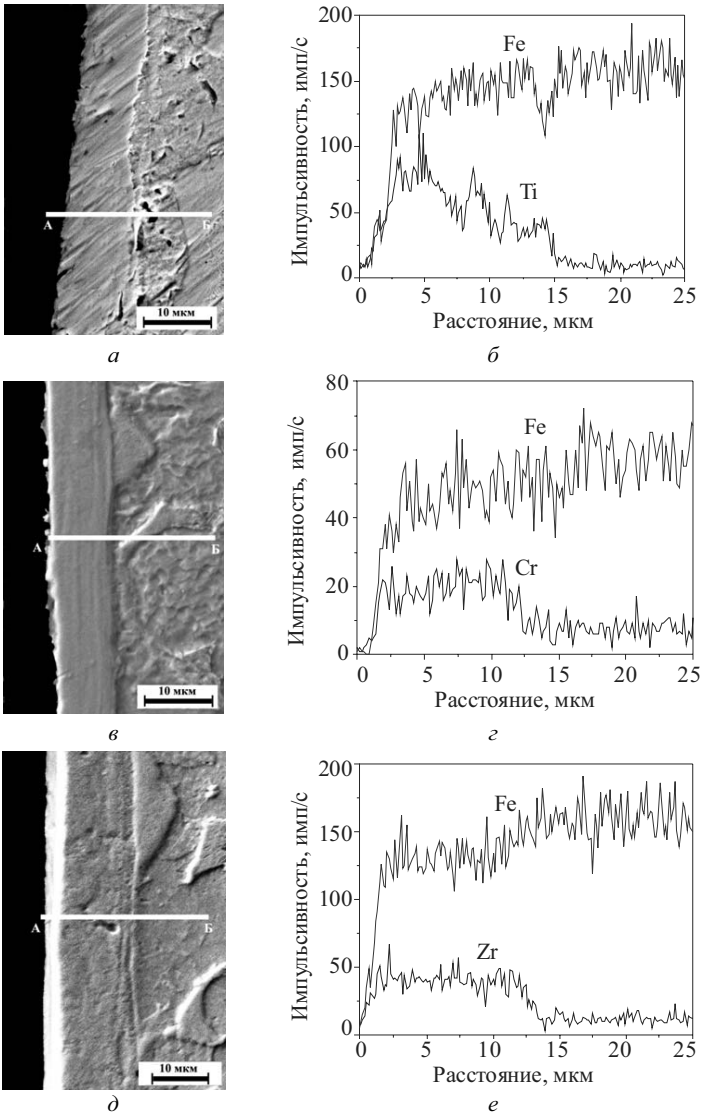



*Рис. 3.3.* РЭМ изображения поперечного сечения (*а*, *в*, *д*) и распределения интенсивностей линий ХРИ $K_{\alpha 1}$ Fe, Ti, Cr и $L_{\alpha 1}$ Zr (*б*, *г*, *е*), измеренные вдоль линии А-Б (на *а*, *в*, *д*), в стали, легированной под действием КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$): *а*, *б* – легирование титаном ($n = 1$); *в*, *г* – хромом ($n = 5$); *д*, *е* – цирконием ($n = 5$)

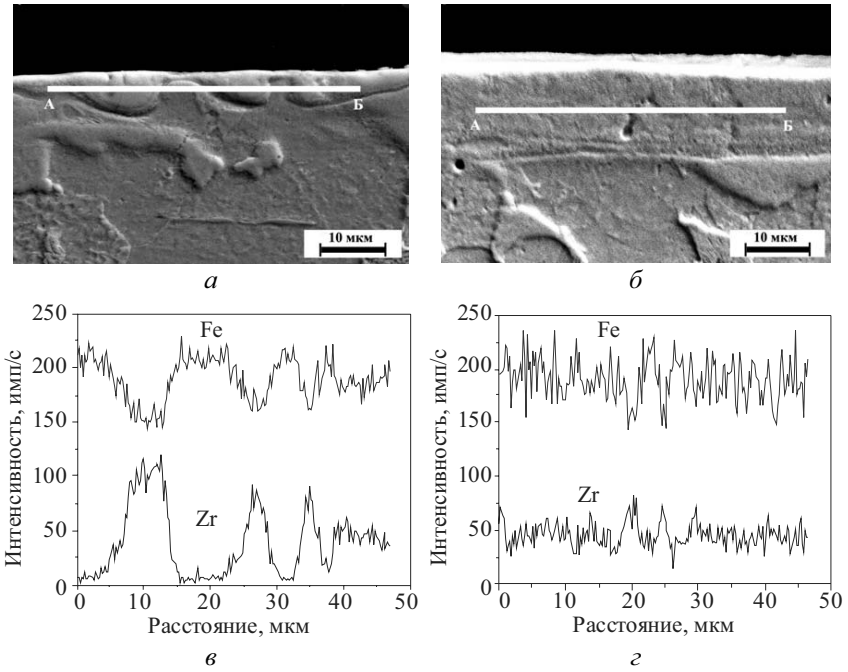
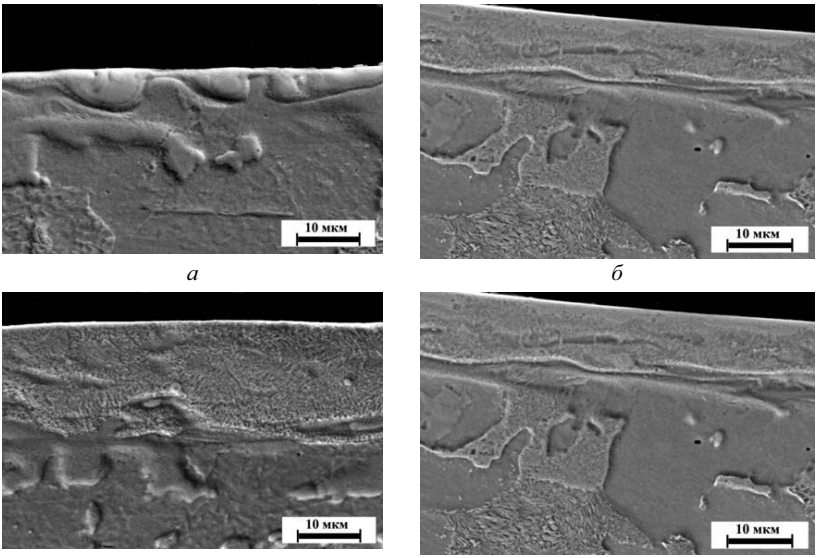



*Рис. 3.4.* РЭМ изображения поперечного сечения (*а*, *б*) и распределения интенсивностей линий ХРИ $K_{\alpha 1}$ Fe и $L_{\alpha 1}$ Zr (*в*, *г*), измеренные вдоль линии А-Б (на *а*, *б*), в стали, легированной цирконием под действием КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$): *а*, *в* – $n = 1$; *б*, *г* – $n = 5$

На рис. 3.5 представлены РЭМ изображения поперечного сечения поверхностных слоев стали, легированных цирконием под действием одного импульса КПП при $W = (1{,}3–4{,}0) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$. Увеличение плотности поглощенной энергии приводит к росту толщины расплавленного слоя и соответственно глубины легирования цирконием с ~ 5 до ~ 20 мкм [200]. Воздействие КПП с высокой плотностью поглощенной энергии обеспечивает достаточно однородное легирование за один импульс КПП.

Легированный слой обладает плохой травимостью (т. н. «белый» слой). На рис. 3.5, *в* показана структура легированного слоя, выявленная подбором времени выдержки под реактивом. Размер структурных составляющих более чем на порядок меньше по сравнению с исходной ферритно-перлитной структурой стали Ст3. Образование мелкодисперсной структуры легированных слоев обусловлено увеличением числа центров кристаллизации в условиях сильного переохлаждения расплава и высокой скорости затвердевания.




*а* *б*

*в* *г*

*Рис. 3.5.* РЭМ изображения поперечного сечения поверхностных слоев стали, легированных цирконием под действием КПП ($n = 1$): *а* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *б* – $W = 2{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *в* – $W = 3{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *г* – $W = 4{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

Таким образом, воздействие КПП длительностью 100 мкс при $W = (1{,}3–4{,}0) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ на сталь с нанесенным слоем металла обеспечивает формирование глубоких (5–20 мкм) легированных слоев, обладающих мелкодисперсной структурой. Варьирование плотности поглощенной энергии и количества импульсов воздействия позволяет формировать слои различной толщины и достигать однородного распределения легирующего элемента.

Несмотря на общие закономерности, наблюдаемые для всех легирующих элементов, характер распределения легирующего элемента у поверхности и фазовый состав перемешанного слоя зависит от типа легирующего элемента.

### 3.1.1. Легирование атомами циркония

Распределение элементов в поверхностных слоях, легированных цирконием, было исследовано методами ОЭС и РОР. На рис. 3.6, *а* представлено распределение элементов, полученное с помощью ОЭС, в поверхностном слое стали, легированном цирконием под действием КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$. Шкала глубин определялась по скорости распыления и находилась в соответствии с данными РОР. Согласно ОЭС в поверхностном слое стали содержится до 27 ат. % азота в максимуме его распределения (см. рис. 3.6, *а*) [199, 200]. Распределение циркония имеет

максимум у поверхности, концентрация в максимуме достигает 19 ат. %, при этом максимумы распределения циркония и азота совпадают. Концентрация циркония в объеме составляет ~ 12 ат. %. Толщина азотсодержащего слоя не превышает 0,6 мкм.

Как видно из приведенных данных, концентрация в приповерхностном максимуме распределения приблизительно одинакова при всех используемых параметрах воздействия. Концентрация циркония в глубине легированного слоя при увеличении количества импульсов КПП с 1 до 5 уменьшается с 12 до 6 ат. % (рис. 3.6, *б*), а при увеличении $W$ при воздействии одного импульса КПП с 1,3 до $4{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ уменьшается с 12 до 2 ат. % (рис. 3.6, *а*, *в*, *г*, *д*) [200]. Повышение плотности поглощенной энергии обеспечивает нагрев более глубоких слоев материала до температуры плавления, что приводит к увеличению толщины расплавленного слоя и перераспределению легирующего металла по всему слою (см. рис. 3.4 и 3.5).

При высоких значениях $W$ вклад в уменьшение концентрации легирующего металла может также вносить абляция поверхностного слоя. Так, для случая воздействия КПП с $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 5$, когда наблюдается однородное перемешивание в системе, можно оценить среднюю концентрацию атомов циркония в перемешанном слое, в предположении, что все атомы покрытия попадут в перемешанный слой. Тогда средняя концентрация атомов циркония:

$$\overline{C}_{Zr} \approx \frac{t_{Zr}}{t_{\text{mix}}},$$

где $t_{Zr}$ – толщина покрытия циркония; $t_{\text{mix}}$ – толщина перемешанного слоя [199]. Для рассматриваемого случая $\overline{C}_{Zr}$ = 17 ат. %. Эта величина больше, чем экспериментально определенная концентрация циркония, что может быть связано с абляцией при обработке. С увеличением $W$ следует ожидать увеличения интенсивности этого эффекта.

На рис. 3.7 представлено распределение циркония по глубине, полученное методом РОР, в стали Ст3, легированной цирконием под действием КПП с различной плотностью поглощенной энергии и количеством импульсов воздействия [199, 200]. Данные РОР подтверждают обнаруженную закономерность уменьшения концентрации циркония в объеме перемешанного слоя с ростом количества импульсов обработки и энергии, поглощаемой образцом. Как видно из рис. 3.7, толщина области, характеризующейся наличием приповерхностного пика концентрации циркония, составляет ~ 200 нм. Еще одной характерной особенностью распределения циркония в перемешанном слое, согласно данным РОР, является наличие области, обедненной по сравнению с объемом цирконием. Данная область находится за поверхностным пиком циркония. Эта особенность ярко выражена в случае обработки системы Zr/Ст3 при $W = 3{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$.

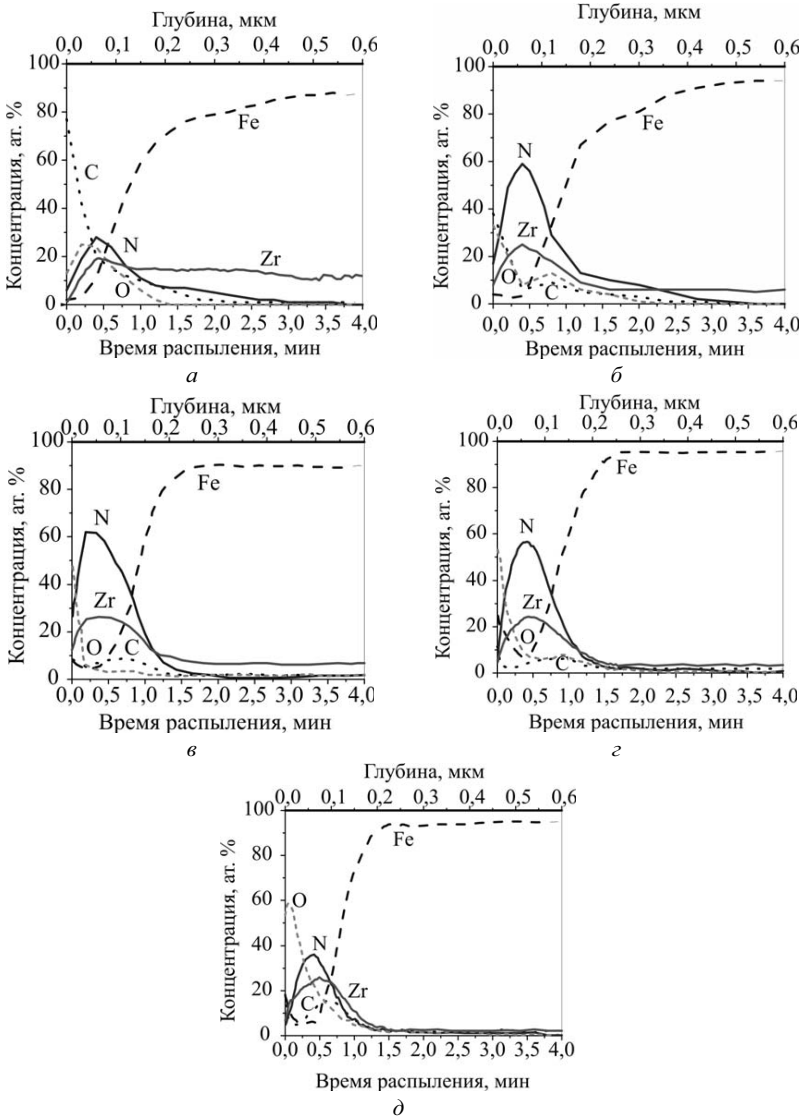



*Рис. 3.6.* Распределение элементов (метод ОЭС) по глубине в поверхностных слоях стали, легированных цирконием под действием КПП, формируемых в среде азота: *а* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$; *б* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 5$; *в* – $W = 2{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$; *г* – $W = 3{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$; *д* – $W = 4{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$

Причиной формирования приповерхностного слоя с повышенным содержанием циркония может являться перераспределение легирующих элементов на движущейся границе раздела «расплав – кристалл», что связано с различной растворимостью легирующего элемента в жидкой и твердой фазах. В системах с $k_0 < 1$ легирующий элемент будет накапливаться в слое расплава некоторой толщины, прилегающем к межфазной границе раздела «расплав – кристалл», что приведет к его сегрегации у поверхности затвердевшего сплава [201]. Согласно [202] равновесный коэффициент распределения циркония в железе составляет 0,2. При высокой скорости затвердевания $V \sim 0{,}1$–$1$ м/с могут проявляться эффекты захвата примеси движущимся с большой скоростью фронтом кристаллизации, что приведет к увеличению растворимости в твердом состоянии. Таким образом, вместо равновесного следует учитывать неравновесный коэффициент распределения $k$ [194], величина которого для циркония составляет $k = 0{,}7$ при толщине слоя сегрегации 0,2 мкм. Однако такой подход не объясняет формирование области, обедненной цирконием (рис. 3.7), наличие которой свидетельствует о том, что формирование приповерхностного слоя с повышенным содержанием циркония может быть связано с другим механизмом (или его учетом как дополнительного фактора).

Известно, что цирконий характеризуется высокой степенью сродства к электрону и наименьшими значениями теплоты и свободной энергии образования нитрида, что может обеспечить формирование нитридных фаз в приповерхностном слое в результате взаимодействия циркония и азота

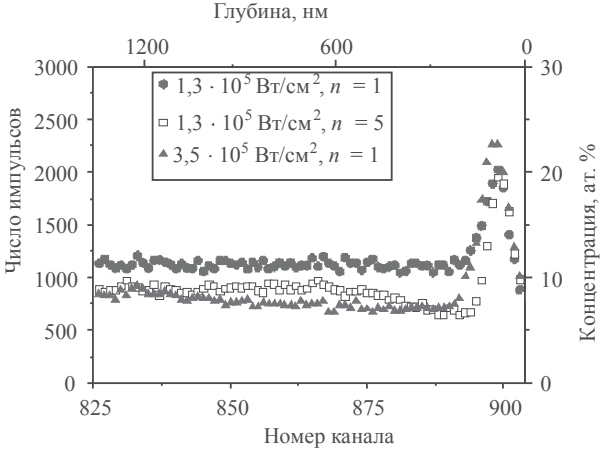



*Рис. 3.7.* Распределение циркония по глубине, полученное с помощью РОР, в образцах системы Zr/Ст3, обработанных КПП

в остаточной атмосфере вакуумной камеры. В процессе формирования нитрида на поверхности может происходить диффузия циркония из объема в приповерхностный слой под действием градиента химического потенциала, приводя к сегрегации циркония к поверхности и формированию приповерхностной обедненной области.

Анализ фазового состава поверхностного слоя методом РСА при угле падения первичного пучка 3º подтверждает формирование нитрида циркония (рис. 3.8) [199, 200]. Увеличение $W$ приводит к уменьшению интенсивности его дифракционных линий, что связано с уменьшением концентрации циркония в легированном слое. На дифрактограмме присутствуют также отражения, соответствующие цирконию, и твердым растворам α-Fe(Zr,N,C) и γ-Fe(Zr, N, C). После воздействия одного импульса КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ на дифрактограмме выявляется дифракционная линия, которая может быть отнесена к оксиду циркония $ZrO_2$ β или γ модификации.

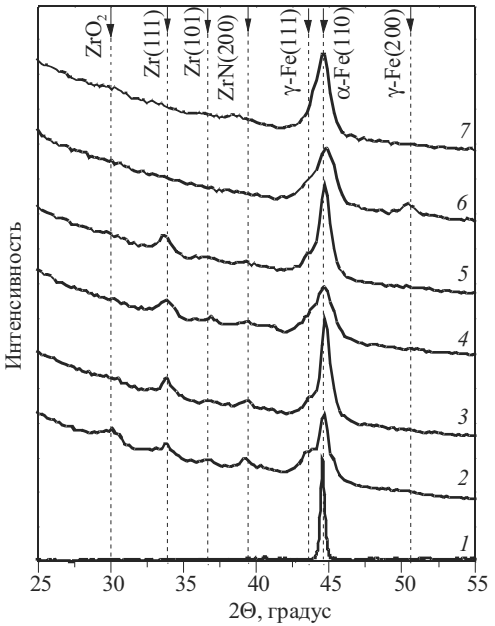



*Рис. 3.8.* Участки дифрактограмм исходной стали Ст3
и поверхностных слоев стали, легированных цирконием под действием КПП:
*1* – исходная сталь Ст3; *2* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$, $N_2$;
*3* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 5$, $N_2$; *4* – $W = 2{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$, $N_2$;
*5* – $W = 3{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$, $N_2$;
*6* – $W = 4{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$, $N_2$; *7* – $W = 1{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$, $H_2$

На дифрактограммах легированного цирконием слоя стали ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $W = 2{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$) наблюдается дифракционный рефлекс циркония слабой интенсивности. Согласно данным ОЭС в легированном слое при этих режимах воздействия достигаются наибольшие концентрации циркония 12 и 7 ат. %, соответственно [199].

На рис. 3.9 представлена зависимость параметра решетки твердого раствора α-Fe(Zr,N,C) от концентрации циркония в легированном слое, при воздействии одного импульса КПП с $W = (1{,}3–4{,}0) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ [200]. С ростом концентрации циркония параметр решетки α-твердого раствора увеличивается. Таким образом, основным легирующим элементом твердого раствора на основе α-Fe является цирконий. Твердый раствор является пересыщенным, так как согласно [202] при температуре перитектоидного превращения 925 °С растворимость Zr в α-Fe составляет 0,1 ат. %, что существенно меньше экспериментально определенной концентрации циркония в поверхностных слоях стали, сформированных воздействием КПП.

Определение точной концентрации циркония в твердом растворе затруднено влиянием на параметр решетки остаточных напряжений и внедренных атомов N и C. Возможно также образование мелкодисперсных выделений циркония или интерметаллида $Fe_2Zr$, выявление которых затруднено методом РСА. Однако изменение параметра решетки твердого раствора с ростом концентрации Zr свидетельствует об увеличении предела растворимости циркония в α-Fe в результате высокоскоростного затвердевания из расплава, сформированного под действием КПП.

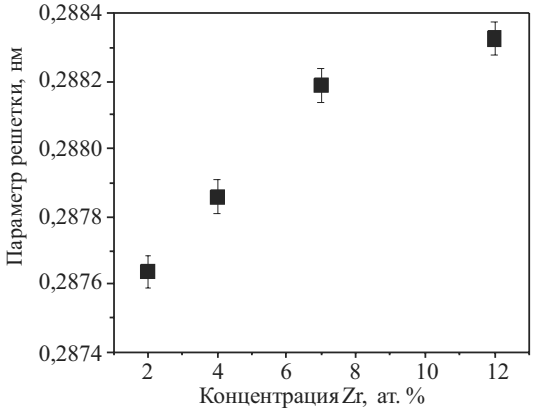



*Рис. 3.9.* Зависимость параметра решетки твердого раствора α-Fe(Zr, N, C) от концентрации циркония в легированном слое

Сравнивая фазовый состав поверхностных слоев, сформированных в результате воздействия КПП, генерируемых в среде азота и водорода (см. рис. 3.8), можно увидеть, что на дифрактограмме образца стали, обработанного КПП, формируемого в среде водорода, не наблюдается дифракционного отражения, соответствующего γ-Fe(C) [203]. Следовательно, можно предположить, что основным элементом, стабилизирующим аустенит при комнатной температуре, является азот. Согласно схеме по Веферу азот относится к элементам, расширяющим γ-область [107]. Следует отметить, что в результате воздействия КПП, формируемого в среде водорода, образуется приповерхностный слой с повышенным содержанием циркония и следующей за ним обедненной цирконием области вследствие насыщения кислородом и образования оксида [203].

Таким образом, в результате воздействия КПП, формируемых в среде азота, на сталь Ст3 с предварительно нанесенным покрытием циркония в поверхностном слое формируются твердые растворы α-Fe(Zr, N, C) и γ-Fe(N, C, Zr), нитрид ZrN и оксид $ZrO_2$. Исходя из распределения элементов можно сделать вывод о локализации этих фаз. Основными фазами приповерхностного слоя толщиной ~ 0,2 мкм являются ZrN, $ZrO_2$ и γ-Fe(N, C, Zr). Далее на глубине до 0,6 мкм, где присутствует азот, могут содержаться все перечисленные фазы, но основной, по-видимому, является твердый раствор α-Fe(Zr, N, C). В слоях, превышающих глубину проникновения азота, основной фазовой составляющей является пересыщенный твердый раствор α-Fe(Zr, C) с возможными мелкодисперсными выделениями циркония или интерметаллида $Fe_2Zr$.

### 3.1.2. Легирование атомами титана

Концентрация легирующего элемента в перемешанном слое зависит от параметров обработки и толщины предварительно осаждаемого покрытия. Для системы Zr/Ст3 с толщиной покрытия 2,3 мкм и режимами обработки КПП с минимальной плотностью поглощенной энергии, обеспечивающей плавление и жидкофазное перемешивание, концентрация Zr в легированном слое не превышала 12 ат. % [199, 200]. Увеличение содержания легирующего металла может быть достигнуто реализацией следующих подходов: многократным повторением процессов нанесения покрытия титана и компрессионной плазменной обработки или увеличением толщины покрытия легирующего металла. В последнем случае толщина покрытия не должна быть больше толщины расплавленного слоя при воздействии плазменного потока. В работах [204–207] эти два подхода были реализованы при легировании поверхностного слоя стали Ст3 атомами титана.

Были исследованы две системы образцов. В первой системе первоначально на образец наносилось покрытие толщиной ~ 2,5 мкм, затем образец подвергался воздействию пятью импульсами КПП с $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$. Такая комплексная обработка образцов стали проводилась последовательно 1, 2 и 3 раза. Во второй системе на образцы наносилось покрытие различной толщины 0,5–5,0 мкм. Затем проводилась обработка тремя импульсами КПП с $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$.

Проведенные исследования с помощью РСМА и РОР показали, что увеличение как количества комплексных обработок в первой системе, так и толщины покрытия во второй системе приводит к увеличению концентрации титана в перемешанном слое [204, 205]. Так, в первой системе после одной комплексной обработки концентрация титана составила – 14 ± 2 ат. %, после двух – 23 ± 3 ат. % и после трех – 33 ± 3 ат. %. Во второй системе для толщины покрытия 0,5, 1,2, 2,5 и 5,0 мкм концентрация составила 3 ± 1 ат. %, 11 ± 2 ат. %, 14 ± 2 ат. % и 31 ± 3 ат. % соответственно. Анализ методом РОР выявил формирование поверхностной области, обогащенной титаном, и следующей за ним области, обедненной титаном [205]. Наличие такого распределения в приповерхностном слое может быть связано, как и при легировании цирконием, с формированием нитрида легирующего элемента.

Анализ морфологии поперечного сечения первой системы образцов показал увеличение толщины легированного слоя от 4 до 10 мкм с ростом количества комплексных обработок (рис. 3.10). При этом увеличение толщины легированного слоя приблизительно соответствует толщине вновь наносимого покрытия. То есть можно предположить неограниченный рост легированного слоя с увеличением количества комплексных обработок [204, 206].

Во второй системе нет однозначного соответствия между первоначальной толщиной покрытия и толщиной перемешанного слоя, так как увеличение толщины покрытия титана, обладающего меньшей теплопроводностью, чем сталь, приводит к уменьшению толщины расплавленного, а значит, и легированного слоя [204, 205].

Помимо расплавленного слоя на фотографиях можно выделить и слой, соответствующий зоне термического влияния (рис. 3.10, *в*), следующий за перемешанным слоем. Этот слой выделяется на фотографиях по изменению структуры в зернах перлита, из-за превращения части перлита внутри зерна в аустенит, которое протекает при температуре выше 1000 К. Эта величина дает нижнюю границу температуры в данном слое при плазменном воздействии. Толщина этого слоя составляет около 20 мкм.

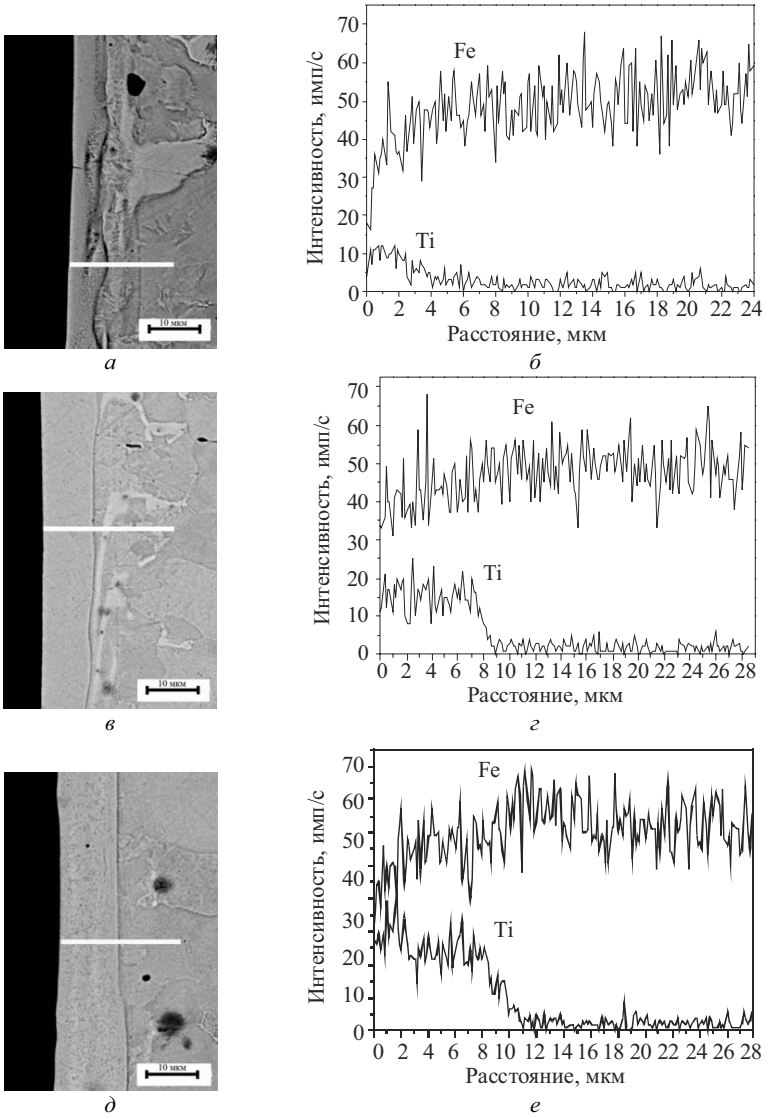



*Рис. 3.10.* Морфология поперечного сечения (*а, в, д*) и распределение интенсивностей линий $K\alpha_1$ характеристического рентгеновского излучения Fe и Ti при сканировании вдоль отмеченных линий (*б, г, е*) образцов стали с одной (*а, б*), двумя (*в, г*) и тремя (*д, е*) комплексными обработками

Легирование титаном поверхностного слоя стали под действием КПП приводит к изменению структурно-фазового состояния (рис. 3.11 и 3.12) [204–206]. В первой системе образцов при концентрации титана до 14 ат. %, наблюдается формирование твердого раствора на основе α-Fe (см. рис. 3.11). Об этом свидетельствует смещение дифракционных линий α-Fe в сторону меньших углов. Согласно равновесной диаграмме состояний Fe-Ti растворимость Ti в α-Fe составляет 2,9 ат. % при 500 °C [202]. Эта величина уменьшается с падением температуры. Поэтому в данном случае в результате сверхбыстрого охлаждения формируется пересыщенный твердый раствор Ti в α-Fe. В результате дальнейшего повышения концентрации титана, свыше 23 ат. %, наблюдается формирование интерметаллида $Fe_2Ti$, имеющего согласно [202] широкую область гомогенности (8–10 ат. %). Взаимодействие с рабочим веществом плазмы – азотом – приводит к образованию в поверхностном слое толщиной ~ 0,5 мкм нитрида TiN с преимущественной ориентацией (200) [180, 181, 187, 198, 208]. С ростом количества комплексных обработок и соответственно концентрации титана содержание нитридной фазы увеличивается.

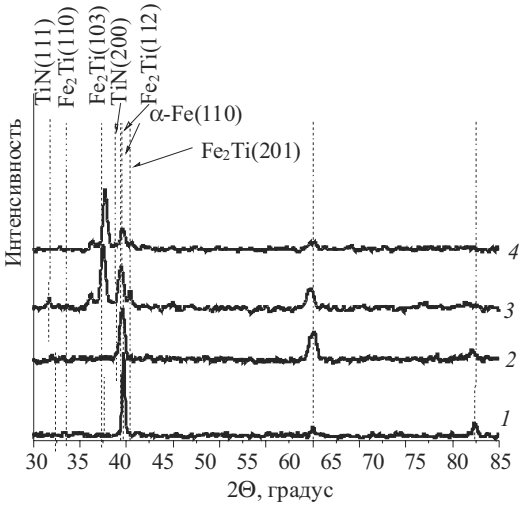



*Рис. 3.11.* Участки дифрактограмм исходной стали (*1*) и образцов стали с одной (*2*), двумя (*3*) и тремя (*4*) комплексными обработками

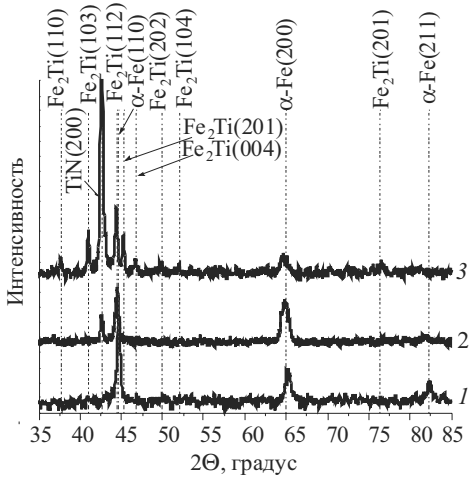



*Рис. 3.12.* Участки дифрактограмм обработанных КПП образцов стали с различной толщиной покрытия титана: 0,5 мкм (*1*), 2,5 мкм (*2*) и 5,0 мкм (*3*)

Во второй системе наблюдаются те же закономерности (см. рис. 3.12). Поверхностный слой с концентрацией титана менее 14 ат. % содержит пересыщенный твердый раствор Ti в α-Fe. При концентрации титана 31 ат. % наблюдается формирование интерметаллида $Fe_2Ti$. Так же как и в первой системе, увеличение концентрации титана ведет к увеличению содержания TiN в поверхностном слое.

Анализ поведения параметра решетки α-Fe с ростом концентрации титана в перемешанном слое позволяет оценить диапазон концентраций, в котором наблюдается изменение фазового состава (рис. 3.13). В первой системе образцов выход на насыщение зависимости параметра решетки от концентрации наблюдается при 23 ат. % (рис. 3.13, *а*), что может соответствовать предельной концентрации титана в пересыщенном твердом растворе на основе α-Fe, формирующемся при данных условиях обработки. При дальнейшем увеличении концентрации происходит формирование других титансодержащих фаз: TiN и $Fe_2Ti$. Во второй системе выход на насыщение наблюдается при 14 ат. % для параметра решетки, определенного по линии (110) α-Fe (рис. 3.13, *б*). Для линии (200) α-Fe наблюдается монотонное увеличение с ростом концентрации титана. Такое несоответствие предельных концентраций, а также поведения параметра решетки может быть связано с тем, что не учитывается влияние на параметр решетки подразмерных примесей, таких как углерод и азот.

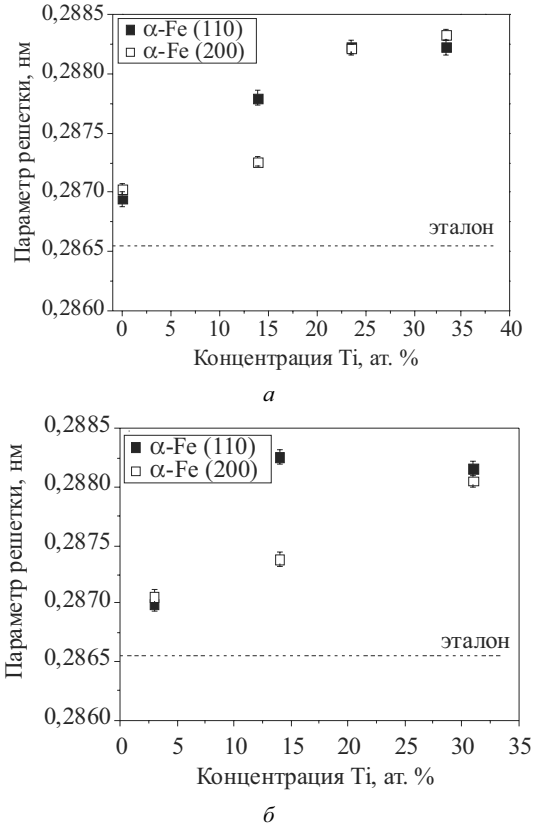



*Рис. 3.13*. Зависимость параметра решетки твердого раствора на основе α-Fe от концентрации титана в системе с различным количеством комплексных обработок (*а*) и в системе с различной толщиной покрытия (*б*)

Также нельзя исключить формирование дисперсных выделений титансодержащих фаз, не выявляемых методом РСА. Тем не менее на основании полученных в [204–206] данных можно предположить, что в диапазоне концентраций титана 14–23 ат. % достигается его предельная концентрация в пересыщенном твердом растворе на основе α-Fe (при данных условиях обработки). Дальнейший рост концентрации титана приводит к выделению интерметаллидов.

Таким образом, в работах [204–206] установлено, что в системе Ti/Ст3, обработанной КПП, наблюдается формирование пересыщенного твердого раствора Ti в α-Fe, нитрида TiN и интерметаллида $Fe_2Ti$, образование и объ-

емная доля которых зависит от концентрации титана в перемешанном слое. Максимальная концентрация титана достигает 33 ± 3 ат. % в используемом диапазоне условий обработки. Реализация подходов, состоящих либо в многократном повторении процессов нанесения покрытия и плазменной обработки, либо в увеличении толщины покрытия, позволяет повысить концентрацию легирующего элемента в перемешанном слое при воздействии компрессионных плазменных потоков на систему покрытие/подложка. В перемешанном слое возможен синтез как соединений из фазовой диаграммы состояний «элемент покрытия – элемент подложки», так и соединений с участием плазмообразующего газа. Использование многократного повторения процессов нанесения покрытия и плазменной обработки приводит к увеличению толщины легированного слоя.

### 3.1.3. Легирование атомами молибдена

Молибден относится к тугоплавким элементам с высокой температурой плавления 2623 °С, близкой к температуре кипения железа, что затрудняет легирование сталей молибденом традиционными методами. В работах [188, 208] была исследована возможность легирования стали Ст3 атомами молибдена с помощью КПП. Анализ элементного состава, проведенный методом РОР, подтвердил формирование легированного молибденом слоя (рис. 3.14). При этом сегрегации молибдена у поверхности, как в случае легирования атомами циркония и титана, не наблюдалось [208]. Согласно распределению элементов по глубине, полученному методом ОЭС (рис. 3.15), в легированном слое можно выделить азотсодержащую область толщиной ~ 0,7 мкм с максимальной концентрацией азота ~ 25 ат. %. Концентрация молибдена в приповерхностной области толщиной ~ 0,2 мкм с высоким содержанием азота составляет ~ 4 ат. % и повышается до ~ 7 ат. % в объеме легированного слоя на глубине, превышающей глубину проникновения азота [188]. В отличие от случая легирования цирконием азот имеет другой характер распределения. Известно, что молибден характеризуется низким сродством к электрону [107], нитриды молибдена неустойчивы [209]. Это обеспечивает отсутствие сегрегации молибдена у поверхности и диффузионный характер распределения азота.

Анализ фазового состава методом РСА подтверждает отсутствие нитрида молибдена в поверхностном слое (рис. 3.16) [188, 208]. На дифрактограмме присутствуют дифракционные отражения, соответствующие твердым растворам железа с ОЦК и ГЦК решетками. Смещение линий в

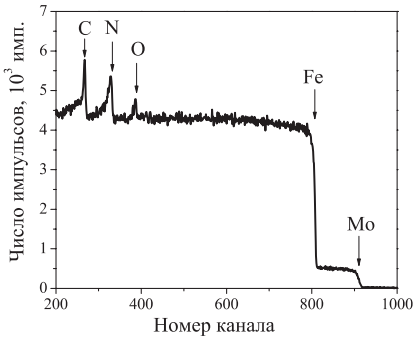



*Рис. 3.14.* Спектр РОР ионов He (6 МэВ) от поверхностного слоя стали, легированного молибденом под действием КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$)

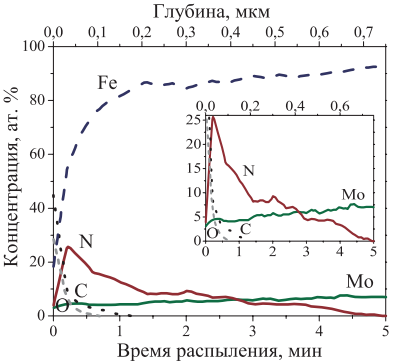



*Рис. 3.15.* Распределение элементов (метод ОЭС) по глубине в поверхностном слое стали, легированном молибденом под действием КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$)

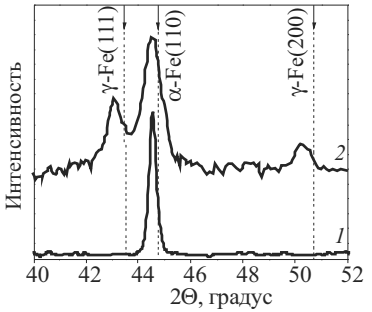



*Рис. 3.16.* Участки дифрактограмм исходной стали Ст3 и стали, легированной молибденом под действием КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$):
*1* – исходная сталь Ст3;
*2* – легирование молибденом

область меньших углов дифракции свидетельствует об увеличении параметра решетки, а следовательно, о формировании твердых растворов молибдена в железе. Большее содержание твердого раствора на основе ГЦК решетки железа в поверхностных слоях стали, легированных молибденом, по сравнению с легированием титаном и цирконием, обусловлено отсутствием (или незначительным содержанием) нитридов. Потому атомы азота преимущественно входят в решетку аустенита, стабилизируя его при комнатной температуре.

Таким образом, поверхностный слой, легированный молибденом, содержит твердые растворы на основе α-Fe и γ-Fe. Сопоставление данных

РСА и распределения элементов позволяет предположить, что азотсодержащий слой состоит из пересыщенных твердых растворов α-Fe(Mo, N, C) и γ-Fe(N, C, Mo), в то время как основной фазовой составляющей нижележащего слоя является твердый раствор α-Fe(Mo, C) [188, 208].

### 3.1.4. Легирование атомами хрома

В работах [180, 182, 183, 208, 210] были исследованы элементный и фазовый составы поверхностного слоя стали Ст3, легированной атомами хрома. На рисунке 3.17 представлены распределения элементов, полученные методом ОЭС, в поверхностных слоях стали Ст3, легированных хромом в результате воздействия одного и пяти импульсов КПП, формируемых в среде азота, при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $1{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$. Концентрация хрома в легированных слоях составляет 8–12 ат. % при используемых параметрах воздействия КПП [182, 208]. Хром однородно распределен по глубине легированного слоя, наличия приповерхностного слоя с повышенным содержанием легирующего металла не наблюдается.

По данным ОЭС в поверхностном слое содержится до 18 ат. % азота в максимуме его распределения в результате воздействия одного и пяти импульсов КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и до 36 ат. % в результате воздействия одного импульса КПП при $W = 1{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$. При этом после 20 минут распыления, соответствующих глубине ~ 3,0 мкм, концентрация азота составляет 6 ат. % после воздействия пяти импульсов КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (рис. 3.17, *в*) [182]. Таким образом, увеличение количества импульсов воздействия КПП приводит к увеличению в легированном хромом слое содержания азота и его глубины проникновения.

Следует отметить, что, по сравнению с вышерассмотренными случаями легирования цирконием, титаном и молибденом, при легировании поверхностных слоев стали Ст3 хромом обнаружено глубокое проникновение азота. Известно, что присутствие хрома в расплаве железа уменьшает его вязкость и повышает коэффициент диффузии в нем азота. Согласно [211] при содержании хрома в жидком железе до 10 % коэффициент диффузии азота возрастает в 4 раза – с $7{,}9 \cdot 10^{-9}$ до $3{,}3 \cdot 10^{-8}$ м$^2$/с. Тогда диффузионная длина $L \sim \sqrt{D_{ж} \cdot t}$ увеличивается в 2 раза при увеличении коэффициента диффузии в 4 раза и составляет ~ 2 мкм.

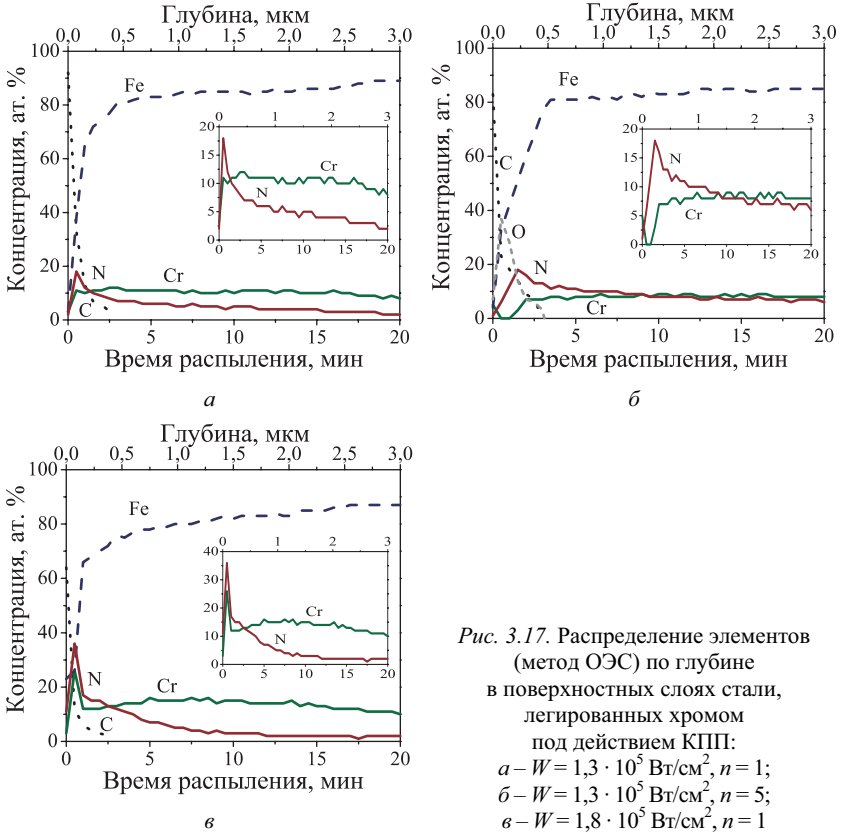



*Рис. 3.17.* Распределение элементов (метод ОЭС) по глубине в поверхностных слоях стали, легированных хромом под действием КПП: *а* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$; *б* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 5$; *в* – $W = 1{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$

Присутствие атомов хрома в поверхностном слое обуславливает большую диффузионную длину атомов азота и в твердой фазе. Например, эффект увеличенной диффузионной подвижности азота обнаружен при высокоинтенсивной ионной имплантации азота в аустенитные нержавеющие стали, содержащие хром [212–214]. Увеличение глубины проникновения азота связывается с сильным взаимодействием атомов хрома и азота [212, 214]. В [214] предложена модель, описывающая диффузию азота в аустените по межузельному механизму, в присутствии атомов хрома при температуре 350–450 °С и высокой плотности тока ионов азота. Несмотря на присутствие радиационных дефектов в поверхностном слое, основным механизмом массопереноса в рассматриваемых условиях согласно [214] является термодиффузия, а не радиационно-стимулированная диффузия.

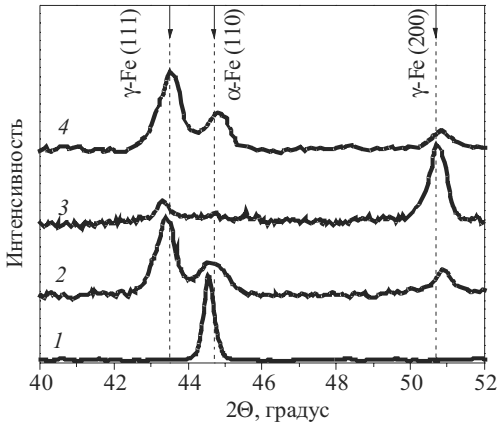



*Рис. 3.18*. Участки дифрактограмм поверхностных слоев исходной стали Ст3 и стали, легированной хромом под действием КПП, формируемого в среде азота: *1* – исходная сталь Ст3; *2* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$; *3* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 5$; *4* – $W = 1{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$

На рис. 3.18 представлены результаты фазового анализа поверхностного слоя стали Ст3, легированного хромом под действием КПП [182]. На дифрактограммах присутствуют дифракционные отражения, соответствующие твердым растворам α-Fe(Cr, N, C) и γ-Fe(Cr, N, C). В результате воздействия пяти импульсов КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ в поверхностном слое содержится только твердый раствор γ-Fe(Cr, N, C) с преимущественной ориентацией (100) (дифрактограмма *3* на рис. 3.18), что, вероятно, определяется ростом кристаллитов в энергетически более выгодном направлении [100] в условиях теплопереноса [192]. В аустенитных нержавеющих сталях согласно [214] в направлении [100] наблюдается и более высокая диффузионная подвижность атомов азота, по сравнению с направлением [111]. Сравнение данных элементного и фазового анализов показывает, что присутствие в поверхностном слое азота с концентрацией, близкой к пределу растворимости азота в аустените, обуславливает существование при комнатной температуре во всем азотсодержащем слое только одной фазы γ-Fe.

Таким образом, воздействие одного импульса КПП, формируемого в среде азота, при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $W = 1{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ на сталь Ст3 с предварительно нанесенным покрытием хрома обеспечивает формирование в поверхностном слое твердых растворов γ-Fe(Cr, N, C) и α-Fe(Cr, N, C) [180, 182, 183, 208, 210]. После воздействия пяти импульсов КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ основной фазой поверхностного слоя является твердый раствор γ-Fe(Cr, N, C). Следует отметить, что азот в случае легирования хромом проникает на глубину, превышающую толщину анализируемого методом РСА слоя. Легирование атомами хрома обеспечивает значительно большую глубину проникновения атомов азота в поверхностном слое стали по сравнению с другими рассматриваемыми типами атомов.

### 3.1.5. Легирование атомами никеля

Как обсуждалось ранее, одним из способов повышения концентрации легирующего металла является увеличение толщины предварительно нанесенного покрытия. Однако толщина покрытий, формируемых методом КИБ, не превышала 5 мкм. Использование гальванического метода осаждения позволяет в несколько раз повысить толщину предварительно нанесенного слоя металла. В работе [215] было исследовано влияние воздействия КПП на сталь Ст3 с предварительно нанесенным покрытием никеля толщиной 10 мкм. Сталь с нанесенным слоем никеля подвергалась воздействию пяти импульсов КПП для осуществления равномерного перемешивания. На рис. 3.19 представлено распределение элементов, полученное методом ОЭС.

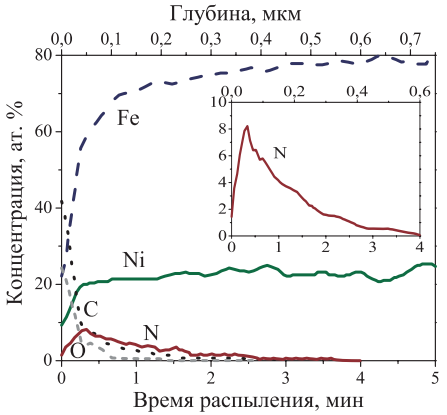



*Рис. 3.19.* Распределение элементов (метод ОЭС) по глубине в поверхностном слое стали, легированном никелем под действием КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 5$)

Как видно из рисунка, в поверхностном слое содержится до 8 ат. % азота в максимуме его распределения. Глубина проникновения азота не превышает ~ 0,6 мкм. Концентрация никеля в легированном слое достигает 25 ат. % [215]. Сегрегации никеля у поверхности не наблюдается.

Согласно фазовой диаграмме [202] система Fe/Ni при высоких температурах характеризуется существованием непрерывного ряда твердых растворов между γ-Fe и Ni. Никель относится к легирующим элементам в сталях, которые стабилизируют аустенит. На дифрактограмме поверхностного слоя стали, легированного никелем под действием пяти импульсов КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, наблюдается наличие дифракционных отражений, соответствующих только твердому раствору γ-Fe(Ni, N, C) (рис. 3.20). При этом твердый раствор характеризуется преимущественной ориентацией (100) аналогично случаю легирования хромом при воздействии пяти импульсов КПП. На дифрактограмме наблюдается также

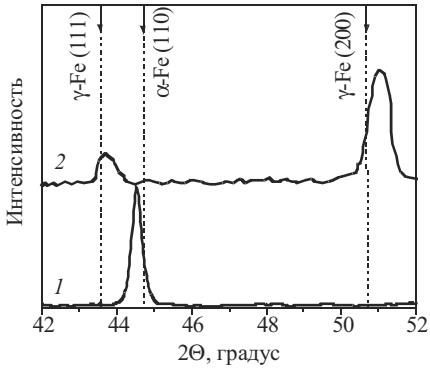



*Рис. 3.20.* Участки дифрактограмм (метод РСА) образцов исходной стали Ст3 и стали, легированной никелем под действием КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 5$): *1* – исходная сталь Ст3; *2* – легирование никелем

смещение дифракционных отражений твердого раствора γ-Fe(Ni, N, C) в область бóльших углов дифракции, что подтверждает формирование твердого раствора никеля в γ-Fe.

Таким образом, в результате воздействия пяти импульсов КПП, генерируемых в среде азота, на сталь Ст3 с предварительно нанесенным покрытием никеля в азотсодержащем слое толщиной ~ 0,6 мкм формируется твердый раствор γ-Fe(Ni, N, C), а в слоях, превышающих глубину проникновения азота, основной фазовой составляющей является твердый раствор γ-Fe(Ni, C) [215].

### 3.1.6. Многоэлементное легирование

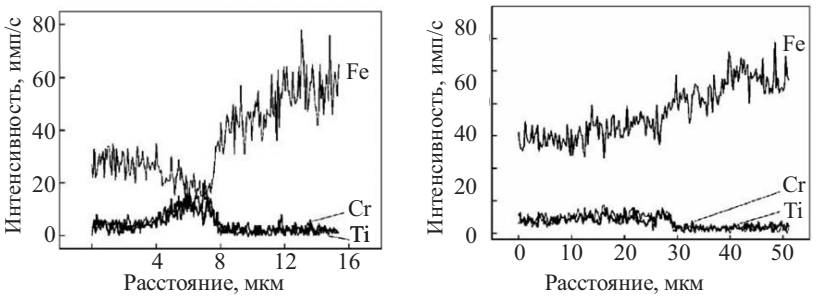
Обработка КПП материалов с предварительно осажденным многокомпонентным покрытием позволяет легировать поверхностный слой одновременно несколькими элементами. В работах [206, 216–220] были исследованы элементный и фазовый составы поверхностного слоя стали Ст3, легированного атомами двух металлов.

Проведенные исследования по воздействию КПП на сталь с предварительно осажденными методом КИБ покрытиями Ti-Cr [216], Ti-Zr [206, 217–219] и Ti-Mo [220] выявили те же закономерности изменения элементного состава, которые наблюдались и при одноэлементном легировании (толщина двухэлементного покрытия составляла 1–3 мкм). Так, при легировании атомами Ti и Cr изменение $W$ в диапазоне $1{,}3–3{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ приводило к изменению толщины расплавленного слоя от 8 до 30 мкм. Исследования распределений характеристического рентгеновского излучения Fe, Ti и Cr по глубине показали, что концентрация легирующих элементов уменьшается до величины фона на границе расплавленного слоя (рис. 3.21) [216]. Таким образом, происходит легирование на глуби-

ну, приблизительно равную толщине расплавленного слоя. Согласно данным ОЭС увеличение плотности поглощенной энергии приводит к уменьшению концентрации легирующих элементов из-за увеличения толщины расплавленного слоя [216].

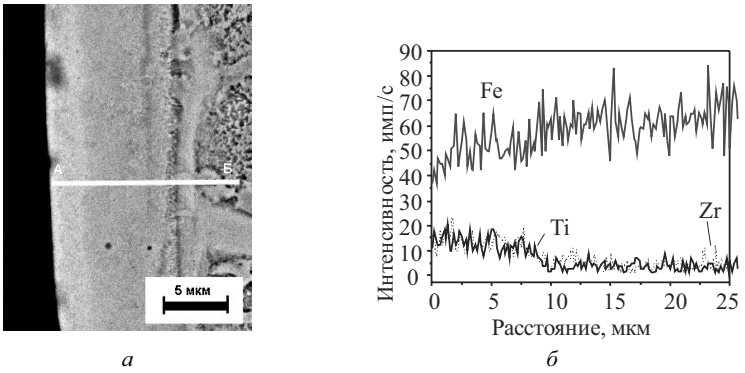
Из рис. 3.21 видно, что независимо от диффузионных характеристик легирующих элементов их распределение по расплавленному слою практически идентично, что подразумевает действие недиффузионного механизма массопереноса. Аналогичный характер распределения был получен и при легировании атомами титана и циркония (рис. 3.22). При увеличении количества импульсов обработки КПП также наблюдается уменьшение концентрации легирующих элементов [217]. При обработке одним импульсом концентрация титана, определенная методом РСМА, составляет ~ 35 ат. %, циркония – ~ 17 ат. %. При пяти импульсах воздействия КПП эти значения уменьшаются до ~ 12 ат. % и ~ 6 ат. % соответственно.

Легирование элементами, характеризующимися малым значением теплоты образования нитрида, обуславливает особенность в их распределении, которая наблюдалась и в случае одноэлементного легирования и связывалась с формированием нитрида: формирование поверхностного пика и следующей за ним области, обедненной легирующим элементом (рис. 3.23) [218]. Как видно из рис. 3.23, максимум распределения азота также локализован в области поверхностного пика легирующего элемента.




*а* *б*

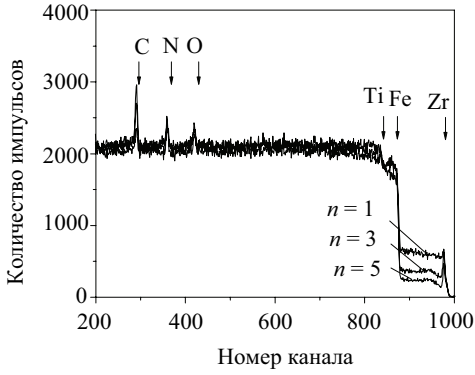
*Рис. 3.21.* Распределение интенсивностей линий $K\alpha_1$ характеристического рентгеновского излучения Fe, Ti и Cr при сканировании по толщине поперечного сечения в образцах стали Ст3, обработанной одним импульсом КПП с $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*а*) и $3{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*б*)



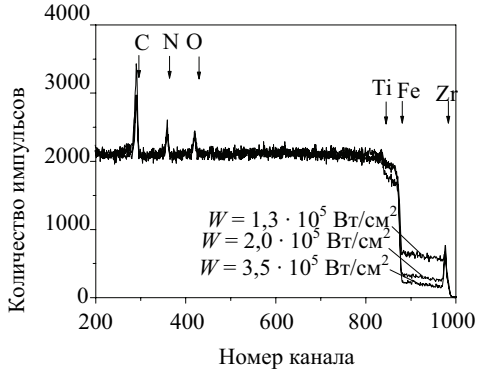

*а* *б*

*Рис. 3.22.* Морфология поперечного сечения (*а*) и распределение интенсивностей линий $K\alpha_1$ характеристического рентгеновского излучения Fe, Ti и Zr (*б*) при сканировании вдоль отмеченной линии образца стали обработанного КПП ($n = 5$, $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$)

Фазовый состав поверхностного слоя при многокомпонентном легировании определяется не только концентрацией легирующих элементов, но и их типом. Результаты исследований фазового состава поверхностного слоя легированного атомами хрома и титана с помощью одного импульса КПП показали формирование твердых растворов Ti, Cr и N на основе α- и γ-Fe, а также нитрида TiN (рис. 3.24) [216]. Согласно данным ОЭС концентрация титана в анализируемом слое достигает 20 ат. % Ti, а хрома – 40 ат. % при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ [216]. Как рассматривалось ранее, основной причиной стабилизации аустенита при комнатной температуре является присутствие атомов азота. С увеличением плотности поглощенной энергии происходит уменьшение концентрации нитрида титана и аустенита в анализируемом слое (см. рис. 3.24), что может быть связано с уменьшением концентрации азота и легирующих элементов [216]. Несмотря на это, согласно данным ОЭС концентрация легирующих элементов в приповерхностной области является достаточной для формирования других фаз: 5–20 ат. % [216]. Следовательно, легирующие элементы могут участвовать в образовании как твердых растворов на основе α- и γ-Fe, так и мелкодисперсных выделений титана, хрома и других соединений, выявление которых затруднено методом рентгеноструктурного анализа.




*а*




*б*

*Рис. 3.23.* РОР-спектры ионов He (6 МэВ) от образцов стали Ст3, легированных атомами Ti и Zr после воздействия КПП (*а* – различным количеством импульсов и $W = 3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *б* – различной $W$ и $n = 1$)

При легировании поверхностного слоя стали Ст3 атомами титана и циркония фазовый анализ выявил формирование твердого раствора на базе α-Fe, интерметаллида $Fe_2Ti$ и твердого раствора (Ti, Zr)N (рис. 3.25) [206, 217–219]. На образование в исследуемой системе твердого раствора (Ti,Zr)N указывает угловое положение дифракционных линий, расположенных между соответствующими дифракциоными линиями TiN и ZrN. Особенностью твердого раствора (Ti,Zr)N с ГЦК структурой, формируемого при воздействии одним импульсом КПП, является его преимущест-

венная ориентация в направлении (100), в то время как при вакуумно-дуговом осаждении покрытие (Ti,Zr)N не обладает ярко выраженной текстурой – максимальной интенсивностью обладает дифракционная линия (111) [221]. С увеличением количества импульса происходит изменение текстуры роста (см. рис. 3.25). Интенсивность дифракционных линий $Fe_2Ti$ и (Ti, Zr)N также зависит от количества импульсов воздействия КПП, что свидетельствует об изменении относительного содержания этих фаз в анализируемом слое. Сопоставление данных элементного и фазового анализов позволяет установить локализацию формирующихся при воздействии КПП фаз [218, 219]. В поверхностном слое, содержащем азот, происходит образование твердого раствора (Ti, Zr)N. В нижележащем слое основными фазами являются твердый раствор легирующих элементов в α-Fe, а также интерметаллид $Fe_2Ti$.

Таким образом, комбинированная обработка, включающая нанесение двухэлементного покрытия металлов и последующее воздействие КПП, обеспечивает формирование более сложного фазового состава поверхностного слоя по сравнению со случаем нанесения одноэлементного покрытия. Тем самым расширяется круг функциональных структур, которые могут быть синтезированы в поверхностном слое для повышения эксплуатационных характеристик материалов.

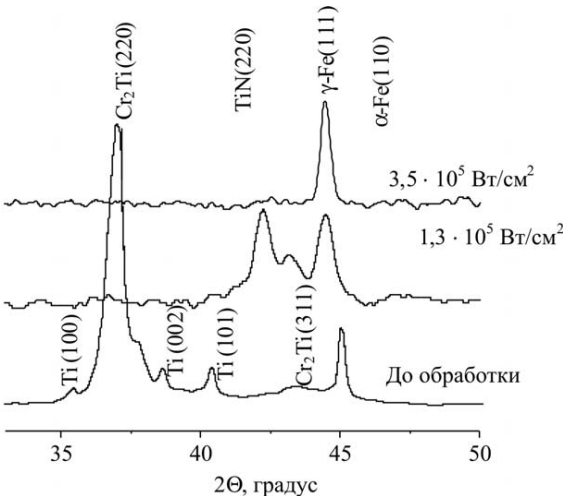



*Рис. 3.24.* Участки дифрактограмм стали Ст3, подвергнутой воздействию КПП и легированной титаном и хромом при различном значении *W*

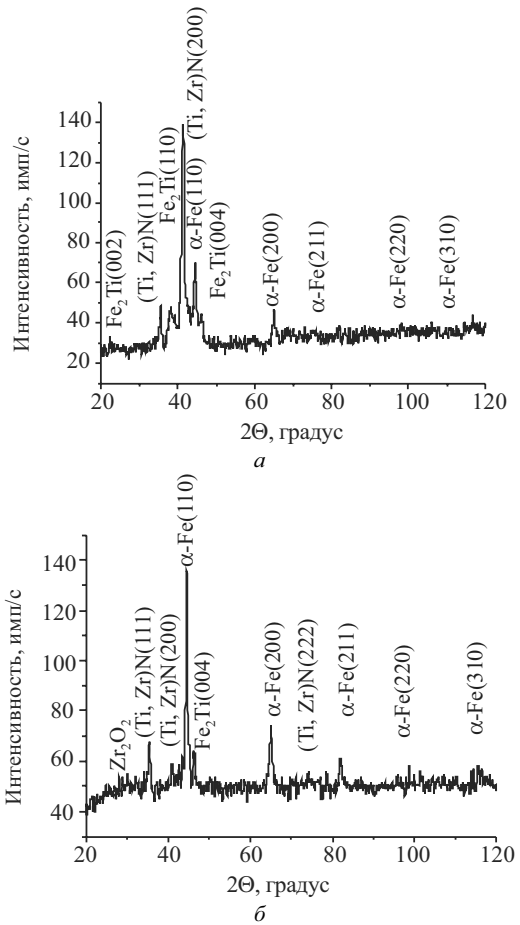
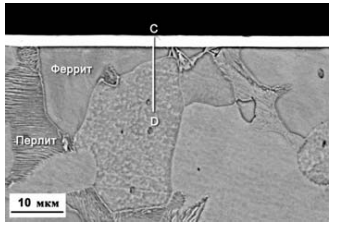



*Рис. 3.25.* Участки дифрактограмм образцов стали Ст3 с покрытием титан – цирконий, обработанных КПП с $n = 1$ (*а*) и $n = 5$ (*б*)

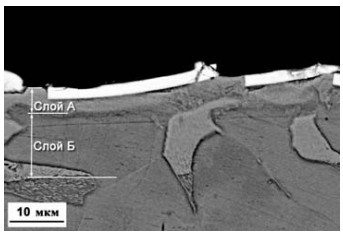
Обработка материалов КПП, генерируемых в атмосфере азота, обеспечивает насыщение поверхностного атомами азота. Однако толщина этого слоя не превышает нескольких микрометров. В работе [222] была исследована возможность азотирования всего легированного слоя путем предварительного нанесения покрытия нитрида металла на поверхность легируемого материала и последующей обработки КПП. Покрытие нитрида циркония наносилось на поверхность образца стали Ст3 методом

КИБ. Толщина покрытия составляла 1,5 мкм. Обработку одним и пятью импульсами КПП осуществляли с $W = 2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ за импульс. Анализ результатов исследований показал, что после одного импульса воздействия происходит растрескивание покрытия нитрида и проникновение при обработке расплава железа на поверхность (рис. 3.26) [222]. В модифицированной зоне можно выделить два слоя. Первый слой (слой А) содержит нерастворенное покрытие и быстро закристаллизовавшийся расплав подложки. Толщина этого слоя составляет около 5 мкм. Второй слой (слой Б) – зона термического влияния. Толщина этого слоя составляет около 12 мкм.

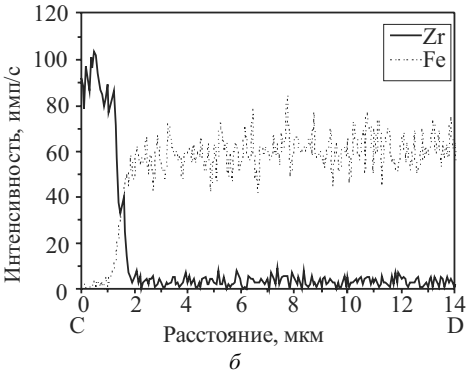
С ростом количества импульсов происходит растворение части покрытия в перемешанном слое (рис. 3.27). В данном случае также можно выделить два основных слоя: слой А толщиной около 8 мкм и слой Б толщиной около 18 мкм. Как видно, толщина и слоя А и слоя Б увеличилась, что связано с уменьшением объемной доли покрытия нитрида, эффективно экранирующего действие плазменного потока. Анализ распределения циркония по глубине показывает, что участки, свободные от покрытия, содержат атомы циркония, равномерно распределенные по глубине. Анализ концентрации элементов в точке Р (рис. 3.27, *а*), расположенной на границе слоев А и Б на глубине ~ 7 мкм, показывает, что концентрация азота в ней составляет $18 \pm 4$ ат. % согласно данным РСМА. Такая же концентрация азота наблюдается и на поверхности образца (средняя концентрация в слое толщиной ~ 1 мкм), т. е. можно предполо-




*а*




*в*




*б*

*Рис. 3.26.* Морфология поверхности поперечного сечения (*а*, *в*) и распределение ХРИ Zr вдоль линии (*б*) в образцах системы ZrN/сталь Ст3 до (*а*, *б*) и после обработки КПП одним импульсом (*в*)

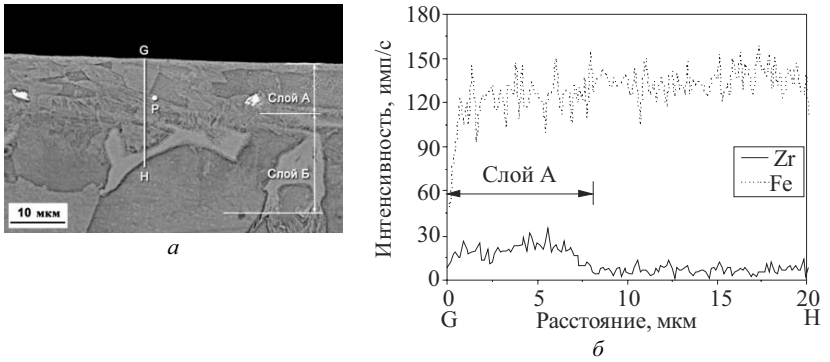



*Рис. 3.27*. Морфология поверхности поперечного сечения (*а*) и распределение ХРИ Zr вдоль линии (*б*) в образцах системы Zr/Ст3 после обработки КПП пятью импульсами

жить равномерное распределение азота по толщине перемешанного слоя. Перемешанный слой легируется как атомами циркония, так и атомами азота при растворении покрытия внутри слоя А.

Таким образом, воздействие компрессионных плазменных потоков на систему ZrN/Ст3 в исследуемом диапазоне режимов приводит к формированию поверхностного композита – слоя стали, армированного нерастворенными участками покрытия, а также легированного атомами циркония и азота по всей толщине перемешанного слоя [222].

### 3.1.7. Модификация механических свойств

Использование рассматриваемого способа легирования поверхностных слоев сталей приводит к формированию слоя, характеризующегося наличием твердых растворов и нитридов, мелкодисперсной структурой и высокой плотностью дефектов в результате высокоскоростной закалки из расплава, что обеспечивает улучшение механических свойств.

На рис. 3.28 приведены результаты измерения твердости (методом Виккерса) поверхностного слоя стали Ст3, легированного металлами при воздействии КПП. Приведено отношение твердости ($H$) после воздействия к твердости исходной стали Ст3 ($H_0 = 1{,}7 \pm 0{,}1$ ГПа), измеренные при нагрузке на индентор 2,0 Н, что соответствует глубине индентирования 3,0–4,0 мкм. Как видно из рис. 3.28, воздействие КПП вызывает увеличение твердости поверхностных слоев, при этом твердость стали Ст3 после воздействия КПП увеличивается в 2,1 раза, в то время как дополнительное легирование металлами позволяет достигать увеличения твердости в 3,5 раза [180, 182, 183, 188].

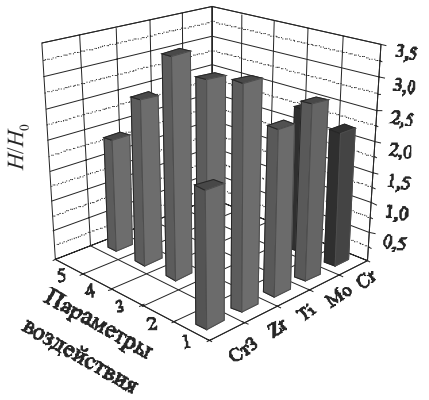



*Рис. 3.28.* Изменение твердости ($H/H_0$) поверхностных слоев стали Ст3, подвергнутых воздействию КПП и легированных различными металлами:
*1* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$;
*2* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 5$;
*3* – $W = 2{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$;
*4* – $W = 3{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$;
*5* – $W = 4{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$

Упрочнение поверхностных слоев стали в результате воздействия КПП, формируемых в среде азота, может определяться действием следующих факторов: формирование твердых растворов, диспергирование структуры и формирование высокой плотности дефектов в результате высокоскоростной закалки из расплава, генерация термоупругих напряжений. Кроме того, формирование мелкодисперсных выделений интерметаллидов, нитридов и карбонитридов может обеспечивать дополнительное дисперсионное упрочнение.

В результате легирования поверхностного слоя стали Ст3 цирконием было обнаружено формирование приповерхностного слоя толщиной 0,2 мкм, содержащего нитрид ZrN [199, 200], который характеризуется величиной твердости 15,1 ГПа [107]. На рис. 3.29 представлены результаты измерения твердости (в диапазоне нагрузок 0,2–2,0 Н) поверхностного слоя стали Ст3, легированного цирконием. Как видно, наличие поверхностного нитрида циркония или его дисперсных преципитатов обуславливает резкий рост величины твердости в области малых нагрузок (см. рис. 3.29). Твердость индентируемых слоев, легированных цирконием, глубиной 1,0 мкм составляет 9,8 ± 0,5 ГПа и уменьшается до 5,8 ± 0,5 ГПа при увеличении глубины индентирования до 3,6 мкм.

При легировании цирконием достигается наибольшая твердость по сравнению с использованием других легирующих металлов (рис. 3.30) [199, 223]. Поскольку формирование нитридов хрома и молибдена не было обнаружено в результате фазового анализа (см. рис. 3.16 и 3.18), можно предположить, что именно формирование нитрида обеспечивает значительное увеличение микротвердости поверхностного слоя стали Ст3.

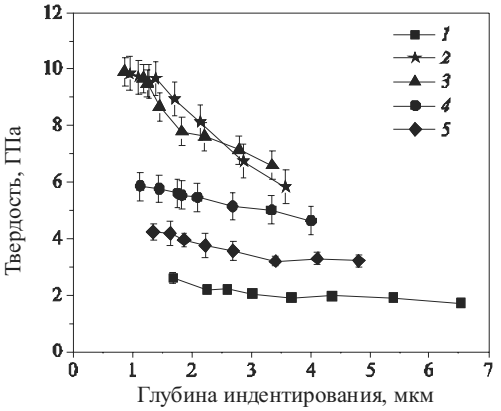



*Рис. 3.29.* Зависимость твердости исходной стали Ст3 и поверхностных слоев стали, легированных цирконием под действием КПП ($n = 1$), от глубины индентирования:
*1* – исходная сталь Ст3;
*2* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$;
*3* – $W = 2{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$;
*4* – $W = 3{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$;
*5* – $W = 4{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

Существенным при легировании является и вклад твердорастворного механизма упрочнения, обусловленного упругим взаимодействием поля напряжений дислокаций с полем напряжений, возникающим в результате искажения решетки за счет разницы в размерах атомов растворенного элемента и растворителя. Согласно данным прецизионного измерения параметра решетки твердых растворов методом РСА наибольшее искажение решетки твердого раствора достигается в результате легирования цирконием и молибденом (табл. 3.1), что приводит к наибольшему упрочнению в этих случаях (см. рис. 3.30). Данный механизм является, по-видимому, превалирующим для случаев легирования хромом и молибденом – твердость не зависит от глубины индентирования. Значительный вклад твердорастворного механизма упрочнения можно ожидать и при легировании цирконием на глубине индентирования более 3–4 мкм, где вклад поверхностного нитрида циркония будет менее значительным (см. рис. 3.29).

Действие других механизмов упрочнения также возможно. Например, при одинаковых режимах воздействия твердость поверхностных слоев стали Ст3 и стали, легированной хромом, имеет близкие значения. Можно предположить, что в данном случае легирования, как и в случае непосредственного воздействия КПП на сталь, основными механизмами будут являться диспергирование структуры и формирование высокой плотности дефектов. Нельзя исключить и влияние на величину твердости мелкодисперсных выделений нитридов железа, которые методом РСА не были выявлены.

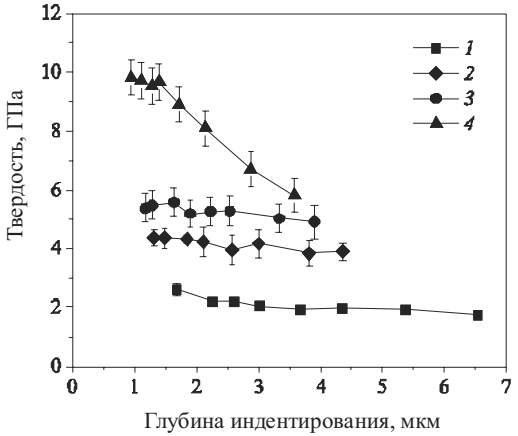



*Рис. 3.30.* Зависимость твердости исходной стали Ст3 и поверхностных слоев стали, легированных металлами под действием КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$), от глубины индентирования: *1* – исходная сталь Ст3; *2* – легирование хромом; *3* – молибденом; *4* – цирконием

*Таблица 3.1*

**Параметры решеток твердых растворов на основе α-Fe ($a_\alpha$)и γ-Fe ($a_\gamma$), сформированных в результате легирования стали Ст3 металлами с концентрацией $C_{Me}$ под действием КПП, и отношение атомного радиуса легирующего металла и железа ($r_{Me}/r_{Fe}$)**

| Металл | $W$, $10^5$ Вт/см$^2$ | $n$ | $C_{Me}$, ат. % | $a_\alpha$, нм | $a_\gamma$, нм | $\Delta a$, нм | $r_{Me}/r_{Fe}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zr | 1,3 | 1 | 12 | 0,28833 | – | 0,00005 | 1,27 |
| Mo | 1,3 | 1 | 7 | 0,28745 | 0,36315 | 0,00005 | 1,11 |
| Cr | 1,3 | 1 | 9 | 0,28688 | 0,36005 | 0,00005 | 1,02 |

В случае многоэлементного легирования прослеживаются те же закономерности, что и для одноэлементного легирования. Легирование стали атомами титана и хрома под действием КПП обеспечивает повышение твердости до 8 ГПа (рис. 3.31) [216]. Высокое значение твердости, измеряемой при малых нагрузках, обусловлено формированием нитрида TiN вблизи поверхности (в индентируемом слое толщиной ~ 1мкм). В более глубоком слое увеличение твердости может быть связано с механизмом твердорастворного упрочнения и эффектами быстрой закалки. Уменьшение концентрации легирующих элементов с ростом плотности поглощенной энергии приводит и к уменьшению величины достигаемого упрочнения.

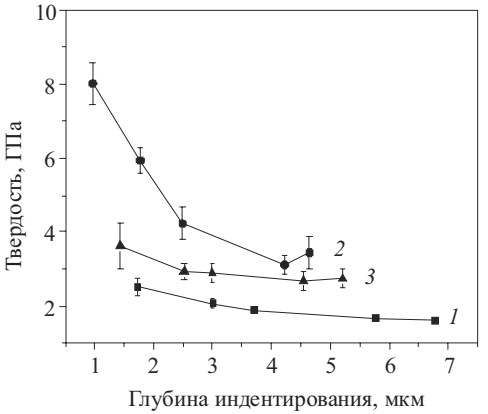



*Рис. 3.31.* Зависимость твердости исходной стали Ст3 (*1*) и поверхностных слоев стали, легированных атомами титана и хрома одним импульсом КПП с $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*2*) и $3{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*3*)

Таким образом, в результате легирования поверхностных слоев стали Ст3 металлами под действием КПП, генерируемых в атмосфере азота, достигается увеличение твердости в 3,5 раза. Максимальная величина твердости (по методу Виккерса) достигает 10 ГПа, что соответствует твердости быстрорежущих сталей. Легирование обеспечивает более значительное увеличение твердости, чем непосредственное воздействие КПП. Основными механизмами (в зависимости от типа легирующего элемента), определяющими увеличение твердости при легировании, являются формирование упрочняющих нитридов и твердорастворный механизм упрочнения [180, 182, 183, 188].

Модификация структурно-фазового состава легированного слоя определяет изменение коэффициента трения и износостойкости поверхности. В работах [180, 182, 183, 199, 224, 225] были исследованы трибологические характеристики поверхностного слоя стали Ст3, легированного атомами металлов под действием КПП. Испытания проводились по схеме «палец-плоскость» в условиях сухого трения в течение 30 мин. Скорость движения столика с образцом составляла 4 мм/с. Индентор с радиусом закругления 1 мм был изготовлен из твердого сплава ВК8. Величина нагрузки на индентор составляла 1,0 Н. На рис. 3.32 представлена зависимость коэффициента трения поверхностного слоя стали Ст3, легированной различными металлами, от режимов воздействия КПП. Уменьшение коэффициента трения достигается при легировании поверхностных слоев стали Ст3 цирконием (в 3,7 раза) и молибденом (в 1,5 раза) [188, 199, 222, 224]. Согласно [226] коэффициент трения ($\mu$) обратно пропорционален пределу текучести $\sigma$ и прямо пропорционален пределу сдвиговой прочности $\tau$: $\mu = \tau/(S \cdot \sigma)$, где $S$ – фактическая площадь контакта

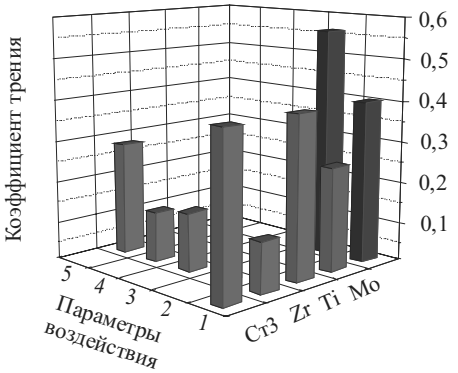



*Рис. 3.32.* Коэффициент трения, измеренный после 8 м движения индентора, поверхностного слоя стали Ст3 после воздействия КПП и легированной различными металлами:
*1* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$;
*2* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 5$;
*3* – $W = 2{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$;
*4* – $W = 3{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$;
*5* – $W = 4{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$

взаимодействующих тел. Характеристики σ и τ связаны с измеренной величиной твердости, как $H \cong 3\sigma \cong 6\tau$ [227]. Сравнивая данные измерения твердости (см. рис. 3.28 и 3.30) и коэффициента трения (см. рис. 3.32), можно сделать вывод, что наименьшее значение коэффициента трения в случае легирования стали молибденом и цирконием соответствует наибольшей величине упрочнения в этих случаях. Однако коэффициент трения не определяется только твердостью, так как в процессе трения оказывают влияние одновременно несколько характеристик поверхности.

На рис. 3.33, *а* представлены зависимости коэффициента трения от длины пути, пройденного индентором, исходной стали Ст3 и стали, легированной металлами. Зависимость коэффициента трения от длины пути трения характеризуется наличием двух участков: *I* – участок линейного возрастания коэффициента трения (этап «приработки»), *II* – участок, где коэффициент трения постоянен (этап «установившегося трения») [226]. Увеличение длины *I* участка косвенным образом свидетельствует об увеличении износостойкости поверхности.

Из рис. 3.33, *а* видно, что легирование стали молибденом и титаном незначительно улучшает износостойкость. Зависимость коэффициента трения поверхностных слоев, легированных цирконием, содержит только первый линейный участок в пределах 8 м движения индентора, которые получаются в результате измерения в течение 30 мин. Для выявления начала этапа «установившегося трения» измерение коэффициента трения легированных цирконием слоев производилось в течение 120 мин движения индентора (рис. 3.33, *б*), что соответствует длине пути трения 32 м. Стадия «установившегося трения» начинается после 12 м движения индентора. Таким образом, согласно косвенным исследованиям поверхностный слой стали Ст3, легированный цирконием под действием КПП, характери-

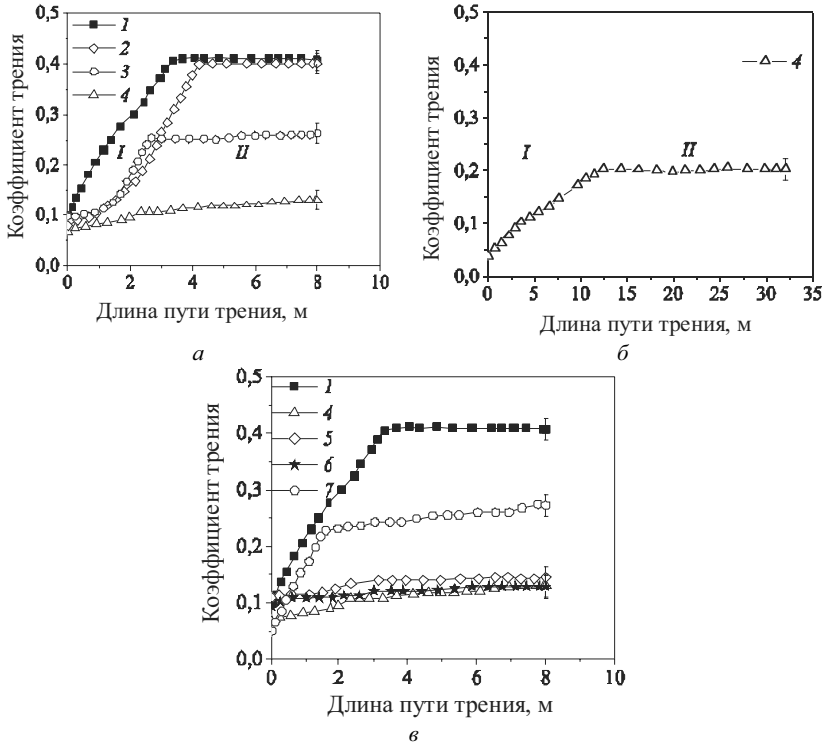



*Рис. 3.33.* Зависимости коэффициента трения от длины пути трения исходной стали Ст3 и стали, легированной металлами под действием КПП ($n = 1$): *1* – исходная сталь Ст3; *2* – легирование титаном при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *3* – молибденом при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *4* – цирконием при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *5* – цирконием при $W = 2{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *6* – цирконием при $W = 3{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$; *7* – цирконием при $W = 4{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

зуется наибольшей износостойкостью, по сравнению с легированием другими металлами. Высокая износостойкость сохраняется в интервале $W = (1{,}3–3{,}5) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (рис. 3.33, *в*).

Трек износа в исходном образце стали Ст3 имеет вид (рис. 3.34, *а*), характерный для абразивного типа износа, причиной которого могут являться частицы цементита, присутствующие в исходном составе стали. Согласно распределениям интенсивности ХРИ железа и кислорода в треке наблюдается увеличение содержания кислорода (рис. 3.34, *б*), что подразумевает дополнительное действие окислительного механизма износа.

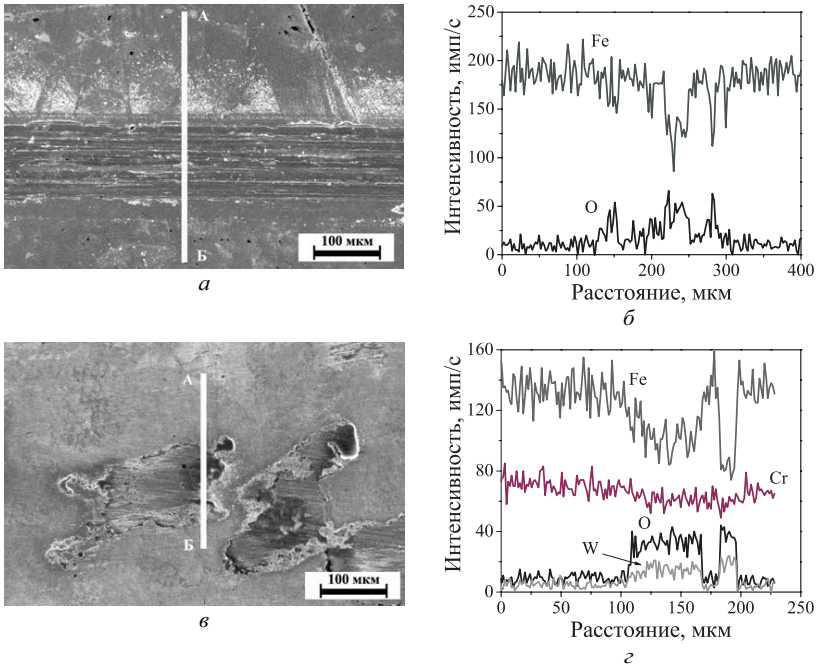



*Рис. 3.34.* РЭМ изображения треков износа (*а*, *в*) и распределения интенсивностей линий ХРИ $K_{\alpha 1}$ Fe, Cr, W и O (*б*, *г*), измеренные вдоль линии АБ (на *а*), в образцах исходной стали Ст3 и стали, легированной хромом под действием КПП ($n = 1$, $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$)

Треки износа образцов после воздействия КПП, по сравнению с исходной сталью, представляют собой отдельные пятна касания между индентором и исследуемым материалом, что обеспечивается наличием развитой поверхности, характерной для быстрозатвердевшей жидкой фазы (рис. 3.34, *в*). Области контакта характеризуются «заполированностью» и отсутствием глубоких бороздок разрушения. Основным видом износа является износ в результате пластического деформирования, когда наблюдается деформация поверхностных шероховатостей с минимальным удалением материала из области трения [228]. Подробный анализ треков износа поверхностных слоев, легированных различными металлами, позволяет выделить дополнительные механизмы, определяющие характер их износа.

Так, в треках износа поверхностных слоев, легированных хромом, наблюдается формирование трещин, значительное окисление, а также нали-

чие вольфрама, который содержится в материале индентора (рис. 3.34, *г*) и присутствует во всем треке. Это может свидетельствовать о схватывании (микросваривании) при трении [228]. Таким образом, при трении поверхностных слоев стали, легированных хромом под действием КПП, наблюдается износ в результате пластического деформирования, окислительный износ и адгезионный износ.

Треки износа поверхностных слоев стали, легированных титаном и молибденом под действием КПП, имеют сходную структуру. Характеризуются «заполированностью», наличием окисления и небольшим количеством частиц износа по краям трека (рис. 3.35). Наличия вольфрама не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии схватывания.

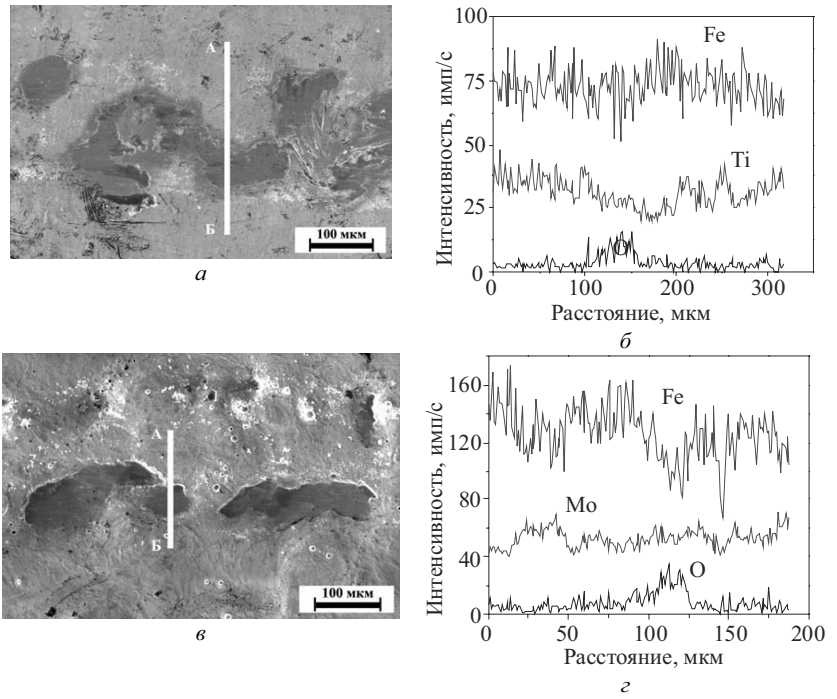
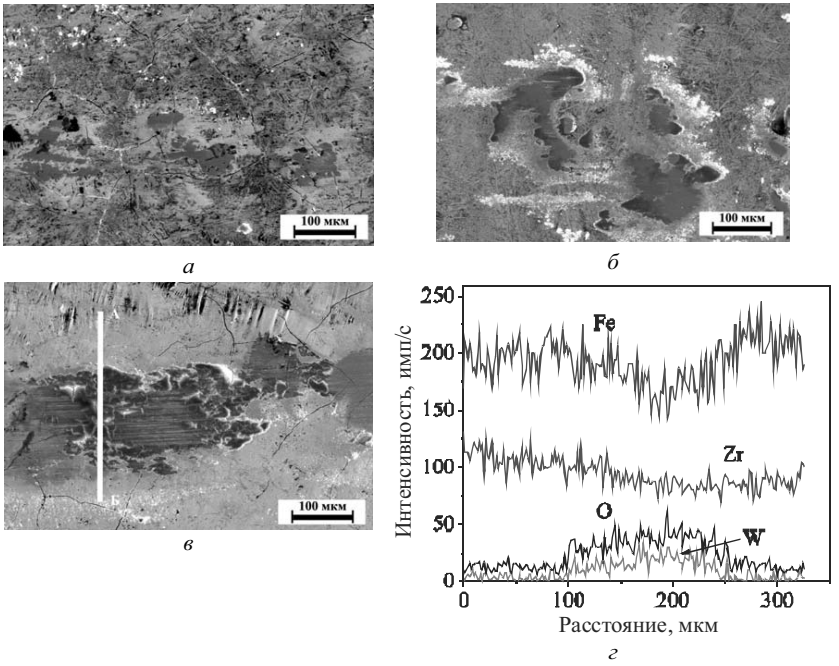



*Рис. 3.35.* РЭМ изображения треков износа (*а*, *в*) и распределения интенсивностей линий ХРИ $K_{\alpha 1}$ Fe, Ti, O и $L_{\alpha 1}$ Mo (*б*, *г*), измеренные вдоль линий А-Б (на *а* и *в*), образцов стали, легированных титаном (*а*, *б*) и молибденом (*в*, *г*) под действием КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$)

Треки износа поверхностных слоев стали, легированных цирконием, представлены на рис. 3.36 [199]. В результате легирования под действием КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ в треке износа пятна пластического деформирования поверхности после 8 м движения индентора имеют меньший размер (рис. 3.36, *а*). В диапазоне $W = (1{,}3–3{,}5) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ окисления в треке не наблюдается [199]. С ростом плотности поглощенной энергии воздействия наблюдается увеличение размера пятен пластического деформирования и количества частиц износа [199]. Согласно зависимости коэффициента трения от длины пути трения поверхностные слои стали, легированные цирконием под действием КПП, характеризуются увеличенной длиной этапа «приработки» (см. рис. 3.33). Контакт между индентором и поверхностью материала является точечным с растекающимися полосами пластически более мягкого материала. Далее кон-




*а* *б* *в* *г*

*Рис. 3.36.* РЭМ изображения треков износа (*а*, *б*, *в*) и распределение интенсивностей линий ХРИ $K_{\alpha 1}$ Fe, W, O и $L_{\alpha 1}$ Zr (*г*), измеренное вдоль линии А-Б образцов стали, легированных цирконием под действием КПП, полученные после 8 (*а*, *б*) и 32 м (*в*, *г*) движения индентора: *а* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$; *б* – $W = 4{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$; *в*, *г* – $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$

такт постепенно переходит из точечного в плоскостной с очень малым пластическим течением, но с достаточно большим фрикционным нагревом и окислением. На рис. 3.36, *в* представлен трек износа, полученный после 32 м скольжения индентора. В треке, аналогично стали Ст3, легированной хромом, наблюдается наличие кислорода и вольфрама (рис. 3.36, *г*). Таким образом, на начальной стадии износа основным механизмом разрушения поверхностного слоя стали, легированного цирконием, является износ в результате пластического деформирования. В дальнейшем происходит увеличение интенсивности окислительного износа, дополнительный вклад в разрушение поверхности вносит износ при схватывании. Сформированный в результате воздействия нитрид циркония обеспечивает низкий коэффициент трения, высокую износостойкость поверхностного слоя и удлинение этапа «приработки». После разрушения тонкого приповерхностного слоя, являющегося барьером к окислению, формируются толстые оксидные пленки и появляются эффекты схватывания (микросваривания) в области контакта.

Таким образом, анализ полученных данных позволяет выявить влияние структуры и состава поверхностных слоев на трибологические свойства. В исходной стали Ст3 присутствуют карбидные включения, которые при трении служат абразивными частицами, увеличивая разрушение материала. После воздействия КПП происходит растворение карбидов и наблюдается образование достаточно однородной мелкодисперсной структуры. Формирование твердых растворов, в случае легирования цирконием и молибденом, обеспечивает увеличение износостойкости вследствие увеличения прочности на сдвиг, что способствует меньшему разрушению материала [180, 182, 183, 199, 224, 225]. Наилучшие трибологические характеристики достигаются в случае легирования цирконием и формирования поверхностного нитрида циркония. Следует отметить, что модификация дислокационной структуры в результате воздействия КПП также должна влиять на закономерности пластического течения поверхностных слоев материала.

### 3.1.8. Термическая стабильность структуры и механических свойств

В результате легирования под действием КПП поверхностный слой находится в метастабильном состоянии, которое во многом определяет высокие функциональные характеристики поверхностного слоя. При этом в реальных условиях эксплуатации рабочие поверхности материала подвергаются нагреву, следовательно, важную роль играет термическая стабильность сформированной в результате воздействия структуры. В связи с этим в работах [229, 230] было изучено влияние изохронного вакуумного отжига в интервале температур 200–1000 ºС на стабильность элементного и фазового составов образцов исходной стали Ст3 и стали, ле-

гированной цирконием под действием пяти импульсов КПП, формируемых в среде азота, при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$.

На рис. 3.37 представлено изменение твердости поверхностного слоя исходной стали Ст3 и стали, легированной цирконием, с ростом температуры отжига. Значения твердости получены при одинаковой (для всех температур и образцов) глубине индентирования 4,0 мкм. Для легированного цирконием под действием КПП слоя стали повышенные значения твердости сохраняются вплоть до 800 ºС. Нагрев при 1000 ºС приводит к снижению твердости, однако ее величина по-прежнему остается больше как твердости отожженной (в 2,4 раза), так и неотожженной стали (в 1,5 раза) (см. рис. 3.37) [229]. В то же время исходная сталь Ст3 теряет свои прочностные свойства при нагреве свыше 200 ºС (см. рис. 3.37), что соответствует справочным данным [231]. Таким образом, разработанный способ легирования углеродистой стали Ст3 позволяет увеличить верхний предел диапазона термической стабильности твердости до 800 ºС, что превышает температуру красностойкости быстрорежущих сталей (~600 ºС [92]).

Наблюдаемые изменения твердости коррелируют с данными фазового и элементного составов [229, 230]. На рис. 3.38 представлены участки дифрактограмм образцов стали Ст3, легированной цирконием, до и после отжига. Нитридная фаза сохраняет свою устойчивость во всем исследуемом интервале температур, однако с ростом температуры отжига наблюдается уменьшение интенсивности линии ZrN (111). Дифракционная линия твердого раствора γ-Fe(N, C, Zr) сохраняется до температуры отжига 400 ºС, а при нагреве выше этой температуры отсутствует. С ростом температуры отжига увеличивается интенсивность дифракционных линий высокотемпературной модификации оксида циркония. В результате нагрева до температуры 1000 ºС наблюдается появление дополнительных дифракционных отражений, принадлежащих низкотемпературной модификации α-$ZrO_{2-x}$ ($x \le 0{,}44$) (баделит).

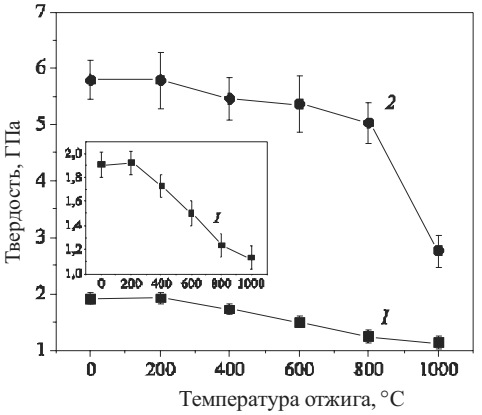



*Рис. 3.37.* Зависимость твердости исходной стали Ст3 и стали, легированной цирконием под действием КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 5$), от температуры отжига:
*1* – исходная сталь Ст3;
*2* – легирование цирконием

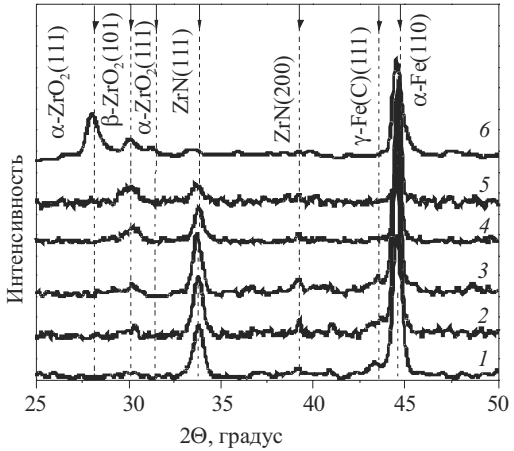



*Рис. 3.38*. Участки дифрактограмм (метод РСА) образцов стали, легированной цирконием под действием КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 5$), до и после отжига: *1* – до отжига; *2* – 200 ºС; *3* – 400 ºС; *4* – 600 ºС; *5* – 800 ºС; *6* – 1000 ºС

Основной фазовой составляющей поверхностного слоя стали на всем интервале температур отжига остается твердый раствор на основе ОЦК решетки железа: α-Fe(Zr, N, C). Как обсуждалось ранее, сформированный в результате воздействия КПП твердый раствор является пересыщенным вследствие высокой скорости затвердевания и увеличения растворимости циркония в α-Fe. С ростом температуры отжига параметр решетки твердого раствора α-Fe(Zr, N, C) монотонно уменьшается при нагреве вплоть до 800 ºС (рис. 3.39), однако его величина при этой температуре превышает величину параметра решетки феррита исходной стали Ст3 (0,28694 ± 0,00005 нм).

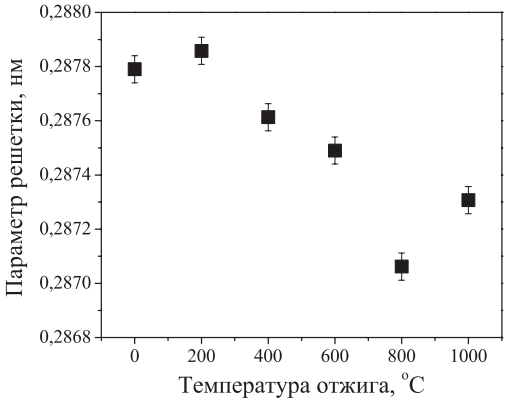



*Рис. 3.39*. Зависимость параметра решетки твердого раствора α-Fe(Zr, N, C) от температуры отжига

Отжиг при температуре 1000 ºС приводит к повышению параметра решетки, что может быть обусловлено влиянием насыщения кислородом слоя, анализируемого с помощью РСА. Полученные данные показывают, что сформированная дисперсная структура характеризуется устойчивостью к распаду твердого раствора (до 600 ºС) и коагуляции дисперсных фаз. Подобное поведение аналогично затруднению процесса коагуляции и роста дисперсных фаз в высоколегированных инструментальных сталях, что определяет их высокую теплостойкость [92].

Изменения фазового состава поверхностных слоев, зондируемых рентгеновским излучением, определяются перераспределением элементов в результате отжига. На рис. 3.40 представлено распределение элементов в легированном цирконием слое стали, сформированное в результате отжига до температуры 1000 ºС. Согласно полученным методом ОЭС данным поверхностный слой насыщается кислородом из остаточной атмосферы. Кислород присутствует в слое толщиной ~ 4,5 мкм. Его распределение характеризуется наличием двух участков: приповерхностный слой толщиной ~ 0,1 мкм и слой толщиной до ~ 4,5 мкм, характеризующийся максимальной концентрацией кислорода 18 ат. % (см. рис. 3.40). Диффузия кислорода с поверхности вглубь легированного слоя препятствует диффузии азота в направлении к поверхности, в результате чего азот диффундирует в объем, на глубины, в несколько раз превышающие

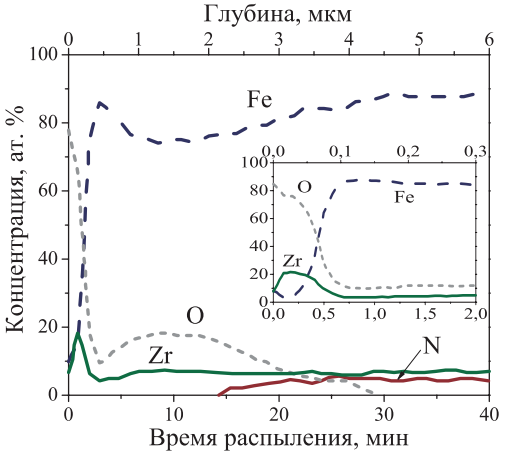


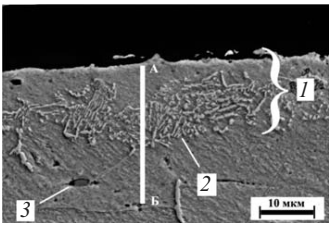

*Рис. 3.40.* Распределение элементов (метод ОЭС) по глубине в поверхностном слое стали, легированном цирконием под действием КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 5$), после изохронного отжига до 1000 °С

глубину его проникновения после воздействия КПП (см. рис. 3.40). Уменьшение интенсивности дифракционных линий ZrN и γ-Fe(N, C, Zr) может быть обусловлено диффузией азота в объем и, следовательно, локализацией этих фаз в более глубоких слоях.

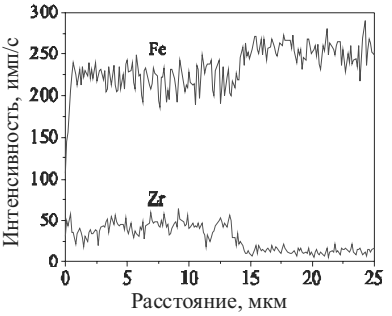
В результате накопления кислорода в приповерхностном слое и его диффузии в объем увеличивается содержание оксида, имеющего кристаллическую решетку сформированной под действием КПП высокотемпературной модификации. Наличие двух максимумов в распределении кислорода может свидетельствовать о том, что низкотемпературная модификация оксида циркония формируется в результате отжига при температуре 1000 ºС преимущественно на поверхности. При этом образование этого оксида вызывает диффузию циркония из объема к поверхности под действием градиента химического потенциала (см. рис. 3.40). Как видно из рисунка, распределение циркония сохраняет максимум ~ 21 ат. % в приповерхностном слое толщиной ~ 0,1 мкм. Далее следует слой, обедненный цирконием, минимальная концентрация циркония в котором составляет 4 ат. %. В объеме легированного слоя концентрация циркония постоянна и составляет 7 ат. %, что согласуется с данными, полученными методом ОЭС до отжига (см. рис. 3.6).

На рис. 3.41 представлены РЭМ изображения поперечного сечения стали, легированной цирконием, после проведенного изохронного отжига до 1000 °С. В легированном цирконием слое травление выявляет структуру пластинчатого перлита (рис. 3.41, *а*). Отжиг не приводит к заметному перераспределению атомов циркония (рис. 3.41, *б*). До отжига легированный слой характеризовался плохой травимостью в используемом реактиве (см. рис. 3.3). Отсутствие перлита после воздействия КПП связано с плавлением карбида θ-$Fe_3C$ и перераспределением углерода из карбида в формируемые твердые растворы. При отжиге происходит распад пересыщенного твердого раствора α-Fe(Zr, N, C), выделение углерода и циркония из твердого раствора, о чем свидетельствует уменьшение параметра решетки (см. рис. 3.39), и формирование пластинчатой структуры перлита.

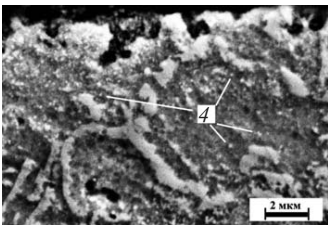
Следует также отметить, что в объеме стали в результате отжига наблюдается формирование нитей неметаллических включений, обусловленное наличием в стали технологических примесей – марганца и кремния, которые вводятся в процессе выплавки стали для раскисления [107]. Образование таких включений ухудшает свойства стали, так как повышает хрупкость. В легированном под действием КПП слое образования неметаллических включений не обнаружено (рис. 3.41). Это может быть обусловлено затруднением диффузии марганца и кремния в слое с высоким содержанием легирующих элементов.




*а*




*б*




*в*

*Рис. 3.41.* РЭМ изображения поперечного сечения (*а*, *в*) и распределения интенсивностей линий ХРИ $K_{\alpha 1}$ Fe и $L_{\alpha 1}$ Zr (*б*), измеренные вдоль линий АБ образца стали, легированного цирконием под действием КПП ($W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 5$), после изохронного отжига до 1000 °С: *1* – легированный цирконием слой; *2* – пластинчатый перлит; *3* – нити неметаллических включений; *4* – мелкие включения

Легированный слой после отжига характеризуется также наличием очень мелких включений (рис. 3.41, *в*), размер которых не превышает 100 нм, что затрудняет определение их состава методом локального РСМА, однако можно предположить, что это включения циркония или фаз на его основе (нитрида, карбида, интерметаллида), формирующиеся в результате распада пересыщенного твердого раствора α-Fe(Zr, N, C). Согласно данным, представленным на рис. 3.39, распад твердого раствора происходит в диапазоне температур 600–800 °С. В этом диапазоне следует ожидать формирование дисперсных включений на основе циркония, компенсирующих уменьшение твердости, вызванное распадом твердого раствора.

Таким образом, в результате изучения зависимости структуры и свойств поверхностного слоя стали Ст3, легированного цирконием под действием КПП, генерируемых в среде азота, от температуры отжига обнаружено увеличение верхнего предела диапазона термической стабильности твердости до 800 ºС [229, 230]. Основными фазами, обеспечивающими термическую стабильность, являются нитрид ZrN (до ~ 800 ºС) и сформированные твердые растворы (до ~ 600 ºС). При нагреве выше 800 ºС наблюдается дополнительный вклад дисперсионного механизма упрочнения в результате образования мелкодисперсных включений при выделении циркония и углерода из пересыщенного твердого раствора α-Fe(Zr, N, C), обеспечивающий более высокую твердость по сравнению с нелегированной сталью.

## 3.2. ЛЕГИРОВАНИЕ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ Р6М5

Исследование структуры поверхностного слоя быстрорежущих сталей, подвергнутых обработке КПП, показало, что высокоэнергетическое воздействие обуславливает гомогенизацию структуры – растворение карбидов типа $Fe_3W_3C$ и VC и разупрочнение поверхностного слоя [86, 88, 89, 95, 96]. Чтобы уменьшить данный эффект, в работах [199, 232, 233] было предложено перед воздействием плазменного потока наносить на образец покрытие из тугоплавкого элемента – циркония. Такой подход позволяет уменьшить степень растворения карбидов, а также сформировать в поверхностном слое нитрид циркония, упрочняющий поверхностный слой. В данных экспериментах на поверхность образцов стали Р6М5 наносилось покрытие Zr толщиной 1,9 мкм методом КИБ. Обработка образцов проводилась одним и пятью импульсами КПП в атмосфере азота при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$.

Анализ элементного состава поверхностного слоя выявил те же закономерности, которые были обнаружены при легировании цирконием стали Ст3 [199, 232]. На рис. 3.42 представлены спектры РОР системы Zr/P6M5 до и после воздействия одним импульсом КПП. Видно, что после обработки происходит перемешивание материала покрытия и стали в поверхностном слое. После обработки в поверхностном слое толщиной не более 200 нм присутствует азот. Для распределения циркония характерно наличие приповерхностного пика с концентрацией в максимуме 19–25 ат. % (рис. 3.43). Толщина этой области также составляет ~ 200 нм. Увеличение количества импульсов аддитивно ведет к увеличению энергии, поглощаемой образцом, и, как следует из рис. 3.43, происходит уменьшение концентрации циркония в объеме образца. Это может быть связано с увеличением толщины зоны термического влияния и, следовательно, с увеличением глубины проникновения атомов циркония в сталь, что будет приводить к уменьшению средней концентрации циркония в модифицированном слое.

Еще одной характерной особенностью распределения циркония в перемешанном слое является наличие области, обедненной цирконием по сравнению с объемом, что связано с формированием нитрида циркония в приповерхностной области.

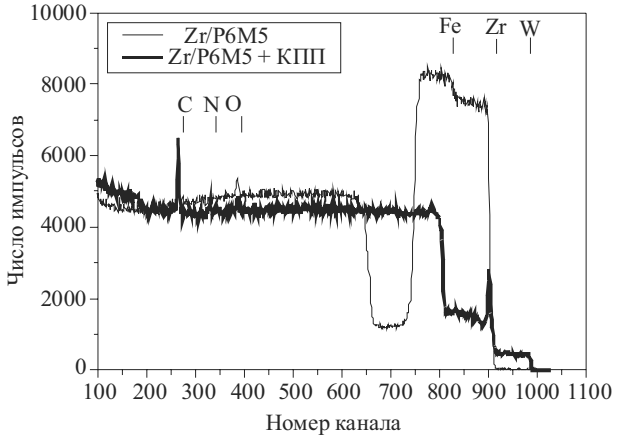



*Рис. 3.42.* Спектры РОР образцов системы Zr/P6M5 до и после воздействия одним импульсом КПП

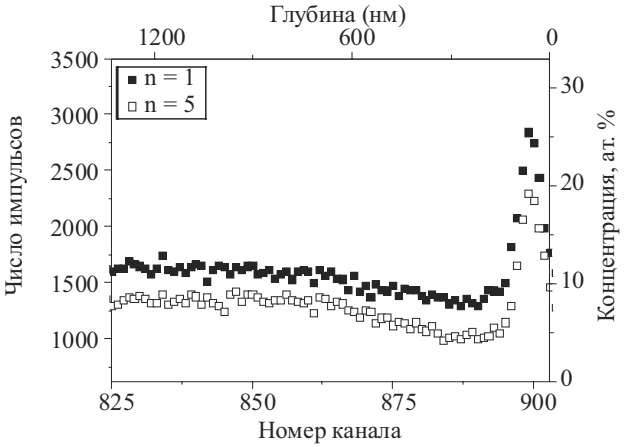



*Рис. 3.43.* Распределение Zr по глубине в образцах системы Zr/P6M5, обработанной различным количеством импульсов КПП

Результаты анализа фазового состава системы Zr/P6M5, подвергнутой обработке КПП, представлены на рис. 3.44. Из рисунка видно, что воздействие КПП на эту систему приводит к формированию в поверхностном слое нитрида ZrN и уменьшению объемного содержания циркония в поверхностном слое [199, 232, 233]. Наблюдаемые закономерности изме-

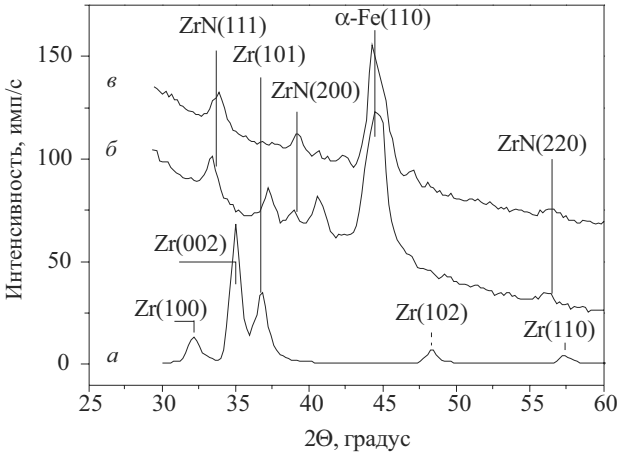



*Рис. 3.44.* Участок дифрактограммы исходного образца системы Zr/P6M5 (*а*) и образцов, обработанных КПП при $n = 1$ (*б*), $n = 5$ (*в*)

нения фазового состава аналогичны случаю системы Zr/Ст3. Вместе с тем проведенные исследования показали, что результирующее структурно-фазовое состояние легированного слоя зависит от материала подложки [199]. Так, на дифрактограмме образца системы Zr/P6M5, обработанного одним импульсом КПП, присутствует дифракционная линия ($2\Theta = 40{,}6°$), которая может быть отнесена к интерметаллиду из системы Fe-Zr (см. рис. 3.44). Кроме того, в системе Zr/P6M5, в отличие от системы Zr/Ст3, после обработки КПП не происходит формирование аустенита. Это может быть связано с высокой концентрацией легирующих элементов в стали P6M5. Вместе с атомами циркония в модифицированном слое эти легирующие элементы, такие как хром или молибден, могут преимущественно (по сравнению с атомами железа) взаимодействовать с атомами азота и формировать соответствующие нитриды, тем самым лишая охлаждающийся аустенит необходимой примеси для его стабилизации при комнатной температуре. Существование избытка атомов циркония, не успевших провзаимодействовать с азотом и не входящих в пересыщенный твердый раствор на основе железа из-за наличия других легирующих элементов, может приводить к формированию интерметаллида Fe-Zr.

Модификация структурно-фазового состояния поверхностного слоя системы Zr/P6M5 приводит к увеличению его микротвердости [232, 233], в отличие от случая непосредственного воздействия КПП на сталь P6M5. На

рис. 3.45 представлены диаграммы значений микротвердости образцов стали Р6М5 без и с покрытием Zn, подвергнутых воздействию КПП. Обработка одним импульсом КПП приводит к незначительному, по сравнению с системой Zr/Ст3, увеличению микротвердости в 1,2 раза, что связано с конкурирующим воздействием двух основных процессов: формированием упрочняющих частиц нитрида циркония и частичным растворением карбидов легирующих элементов [232, 233]. С увеличением количества поглощенной энергии, как и в случае системы Zr/Ст3, происходит уменьшение микротвердости поверхностного слоя. В ходе трибологических испытаний было выявлено уменьшение коэффициента трения в 5 раз (рис. 3.46).

В работах [232, 233] была изучена термическая стабильность трибологических свойств стали Р6М5, легированной цирконием с помощью КПП. Образец с покрытием циркония, обработанный одним импульсом КПП, был подвергнут изотермическому отжигу на воздухе при 600 °С в течение часа. Как видно из рис. 3.45 отжиг легированного цирконием образца не приводит к падению микротвердости, в отличие исходного образца Р6М5. Величина коэффицента трения после отжига увеличивается, однако остается меньшей, чем величина коэффициента трения исходного образца Р6М5 (см. рис. 3.46). Повышение теплостойкости стали может быть связано с формированием нитрида циркония в поверхностном слое при легировании. Проведенный в работе [232] фазовый анализ показал присутствие нитрида и после отжига.

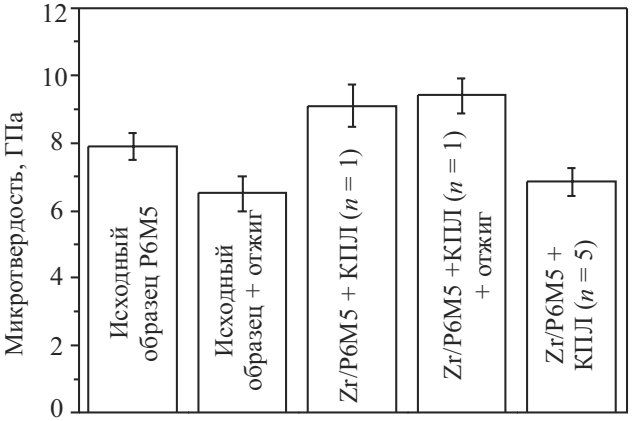



*Рис. 3.45.* Микротвердость исходного образца Р6М5 и образцов системы Zr/P6M5, подвергнутых воздействию КПП и отжигу

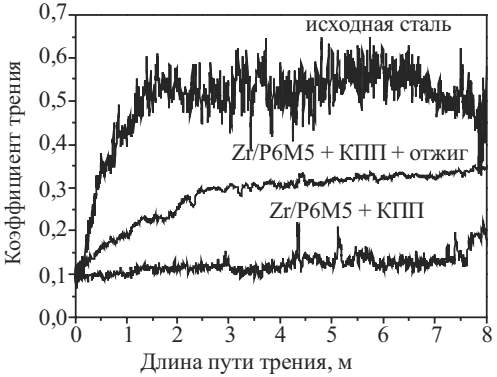



*Рис. 3.46.* Зависимость коэффициента трения от длины пройденного пути исходного образца Р6М5 и образцов системы Zr/P6M5, подвергнутых воздействию КПП ($n$ = 1) и отжигу

Таким образом, обработка компрессионными плазменными потоками в атмосфере азота быстрорежущей стали Р6М5 с предварительно нанесенным покрытием циркония позволяет улучшить трибологические свойства и теплостойкость поверхностного слоя стали.

## 3.3. ЛЕГИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Одним из способов повышения эксплуатационных характеристик алюминиевых сплавов является внедрение атомов азота в поверхностный слой с целью формирования нитрида алюминия. Компрессионные плазменные потоки, генерируемые в атмосфере азота, также позволяют сформировать нитрид при обработке алюминия [234], однако сформированный поверхностный нитрид алюминия затрудняет диффузию азота вглубь материала. Кроме того, воздействие КПП на алюминиевые сплавы, такие, например, как АМц, содержащие упрочняющие интерметаллидные фазы, приводит к их растворению и снижению прочностных характеристик поверхностного слоя [234]. Ввод дополнительного легирующего элемента, образующего при воздействии КПП упрочняющие фазы, такие как дисперсные интерметаллиды и пересыщенные твердые растворы, позволяет компенсировать потерю прочности, обусловленную растворением исходных составляющих сплава. Однако следует учитывать, что алюминий и его сплавы обладают очень низкой температурой плавления. Большая разница температур плавления матрицы и легирующего

элемента, наносимого в виде покрытия перед обработкой КПП, приводит к неоднородному перемешиванию, которое может быть минимизировано увеличением количества импульсов КПП или последующей термической обработкой.

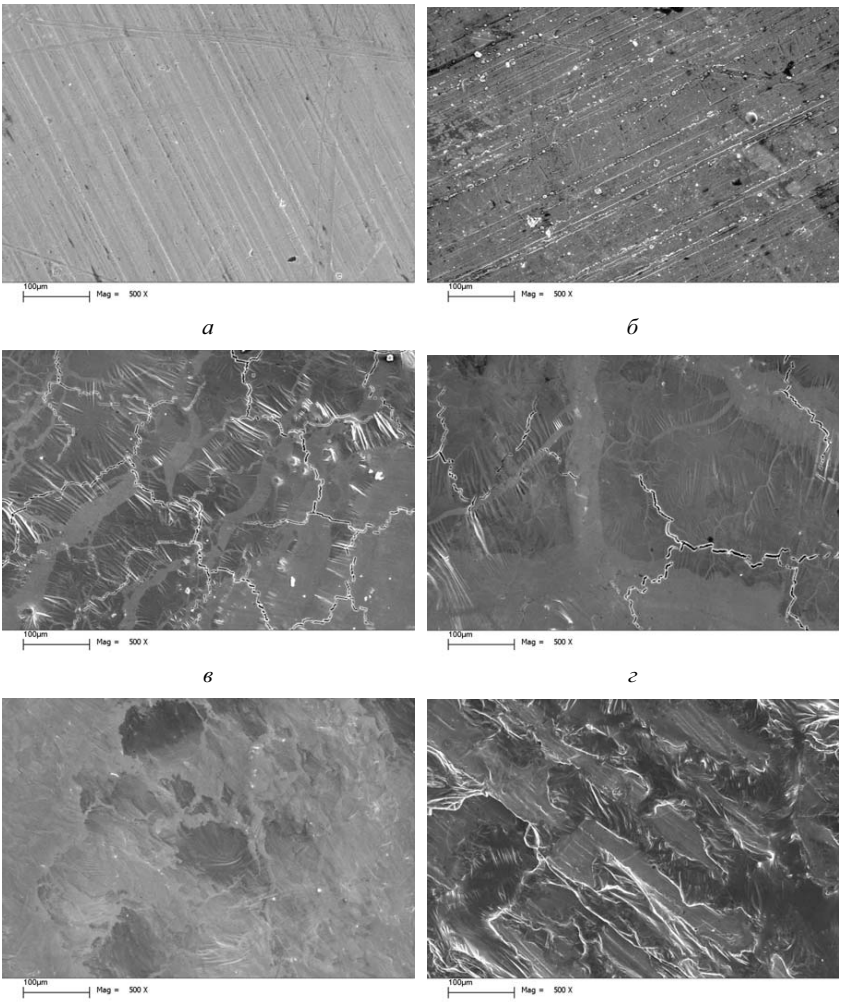
### 3.3.1. Легирование атомами хрома

В работах [235, 236] было исследовано влияние легирования атомами хрома на структурно-фазовое состояние и прочностные характеристики алюминиевого сплава АК4. Перед обработкой КПП на поверхность образцов наносилось покрытие хрома методом КИБ толщиной ~ 1 мкм. Обработка проводилась одним импульсом КПП при давлении азота 400 Па при $W = (0{,}3–2{,}3) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$.

Воздействие плазменных потоков на поверхность материала приводит к существенным изменениям в морфологии поверхности (рис. 3.47). В диапазоне $(1{,}8–2{,}3) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ на поверхности наблюдаются трещины. При уменьшении $W$ до $1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ на фотографии присутствует элементный контраст, связанный с существованием областей различного элементного состава (рис. 3.47, *д*). При $W = 0{,}9 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ на фотографии уже видны неперемешанные области алюминия и хрома (рис. 3.47, *е*), что подтверждается данными распределения по поверхности характеристического излучения этих элементов (рис. 3.48). Таким образом, при обработке КПП системы Cr/АК4 с $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и менее происходит неоднородное перемешивание элементов покрытия и подложки.

Анализ морфологии поперечного сечения образцов показал, что увеличение энергии, поглощаемой образцом, приводит к увеличению толщины перемешанного слоя (рис. 3.49). Перемешанный слой характеризуется отсутствием в нем выделений упрочняющих фаз, растворяющихся при высокотемпературном воздействии. При $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ толщина перемешанного слоя достигает 60–70 мкм. Распределение характеристического рентгеновского излучения хрома (рис. 3.49, *в*) вдоль горизонтальной линии а-б по поперечному сечению образца (рис. 3.49, *б*), показывает, что хром присутствует по всей толщине модифицированной области и его концентрация спадает только на границе раздела «модифицированный слой – основной материал». Толщина перемешанного слоя для данной системы значительно превышает толщину перемешанного слоя в системах с подложкой из стали [198, 199], что связано с большой теплопроводностью алюминия и меньшей температурой плавления.

Данные исследования элементного состава обработанных образцов, полученные с помощью ОЭС, показали, что концентрация хрома в приповерхностной области не превышает 12 ат. % (рис. 3.50). С увеличением




*а* *б*

*в* *г*

*д* *е*

*Рис. 3.47.* Морфология поверхности исходного образца сплава АК4 (*а*), образца с покрытием Cr (*б*) и образцов системы Cr/АК4, обработанных КПП при $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*в*), $W = 1{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*г*), $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*д*) и $W = 0{,}9 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*е*)

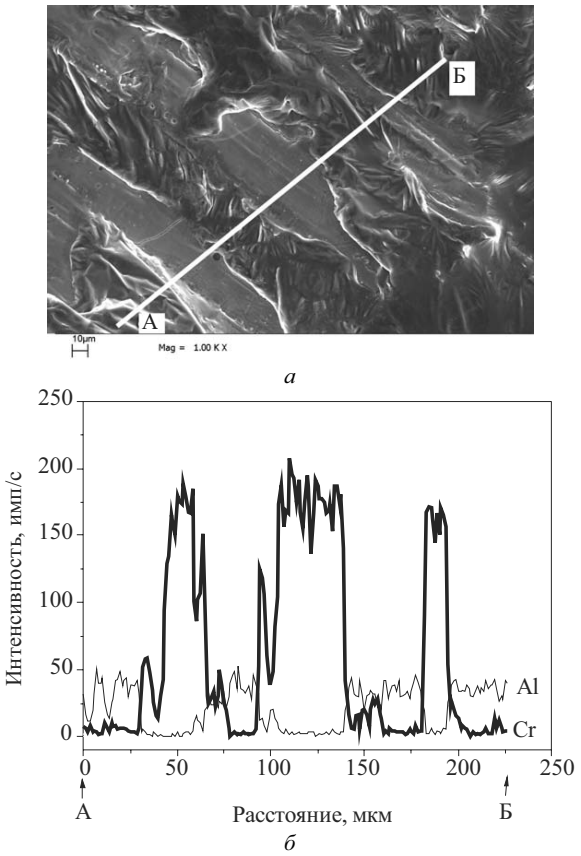
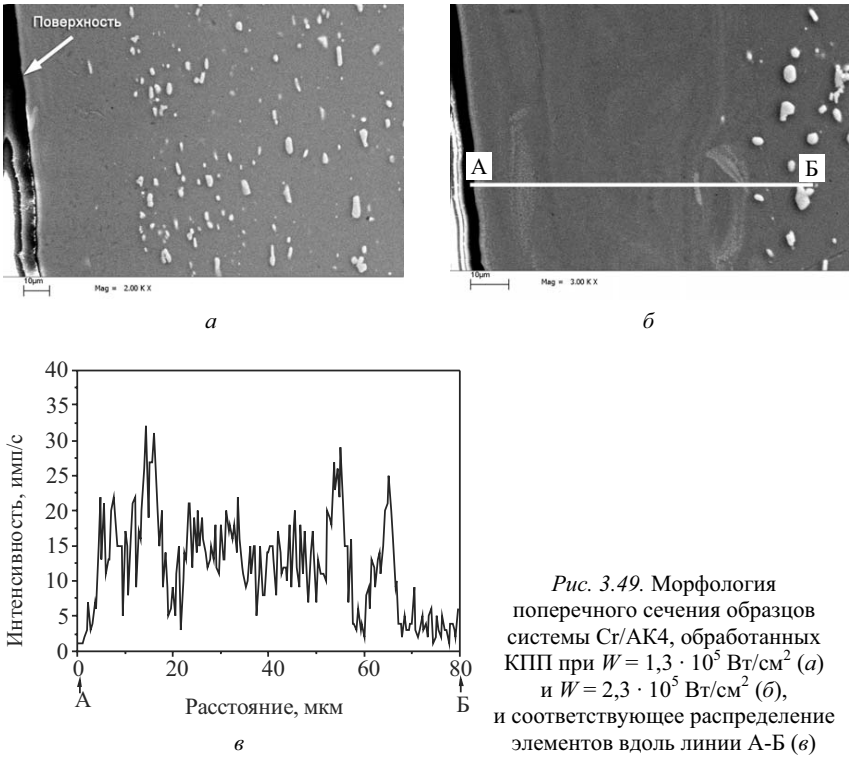



*Рис. 3.48.* Морфология поверхности образца системы Cr/АК4, обработанного КПП при $W = 0{,}9 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*а*), и соответствующее распределение элементов вдоль линии А-Б (*б*)

*W* концентрация хрома уменьшается, что подтверждает закономерности распределения легирующего элемента, полученные при легировании сталей [199, 200]. По данным ОЭС в приповерхностных слоях обработанных образцов содержится до 40 ат. % азота, что может приводить к образованию нитридов Al и Cr. Проведенный анализ дифференциальных ОЖС, снятых в максимуме распределения азота, подтвердил формирование нитрида алюминия. В частности, энергия LVV перехода Al в максимуме распределения азота равна $58 \pm 1$ эВ (в объеме – $69 \pm 1$ эВ), что

свидетельствует о формировании сильных связей алюминия с другим элементом (либо азотом, либо кислородом). Согласно данным элементного анализа наиболее вероятно формирование связей с азотом.

Проведенные в [235, 236] исследования показали, что фазовый состав перемешанного слоя зависит от энергии, поглощенной образцом. Так, интерметаллид $CrAl_7$ наблюдается в диапазоне $W = (1{,}8–2{,}3) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, интерметаллид $Cr_2Al_{11}$ – $W = (0{,}3–1{,}8) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и интерметаллид $Cr_5Al_8$ – $W = (0{,}3–1{,}3) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (рис. 3.51). Таким образом, увеличение энергии, поглощенной образцом (за счет варьирования расстояния между электродами и образцом), приводит к формированию в перемешанном слое интерметаллидов, обогащенных алюминием. Аналогичная ситуация наблюдается и при изменении давления азота в вакуумной камере [235]. Уменьшение давления в исследуемом диапазоне обуславливает увеличение энергии, подводимой плазменным потоком к образцу [96], и, как следствие, увеличение содержания в перемешанном слое интерметаллидов, обогащенных алюминием.




*а* *б* *в*

*Рис. 3.49.* Морфология поперечного сечения образцов системы Cr/АК4, обработанных КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*а*) и $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*б*), и соответствующее распределение элементов вдоль линии А-Б (*в*)

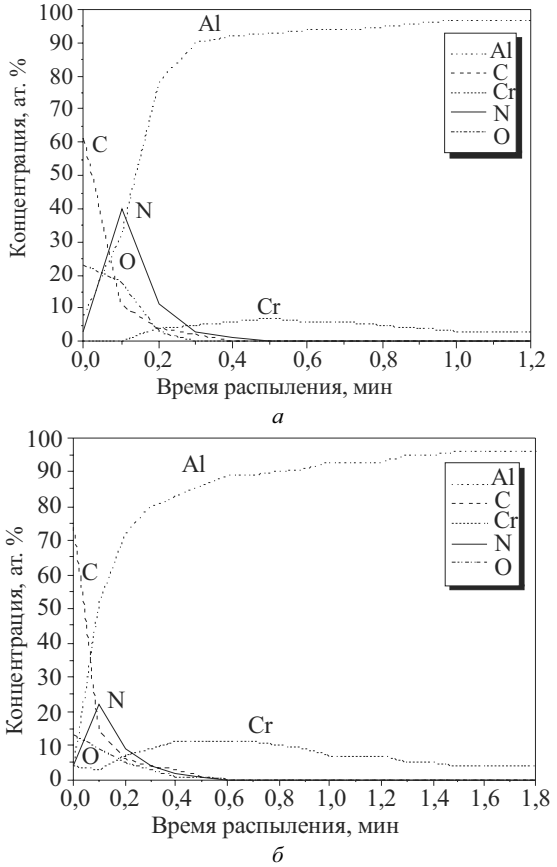



*Рис.3.50.* Распределение элементов по глубине
в образцах Cr/АК4, обработанных КПП
при $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*а*) и $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*б*)

Совокупность полученных данных по фазовому и элементному составу перемешанного слоя дает возможность определить основную причину зависимости фазового состава от величины энергии, поглощенной образцом. Формирование наблюдаемых интерметаллидов термодинамически выгодно. Энтальпия образования (при 298,15 K) для $CrAl_7$ составляет – 107,110 кДж/моль, для $Cr_2Al_{11}$ и для $Cr_5Al_8$ составляет – 195,811 кДж/моль [237]. Известно, что имплантация ионов хрома в алюминий приводит к формированию фазы $Cr_2Al_{11}$, а $CrAl_7$ формируется лишь при высокотемпературной имплантации [238], что коррелирует с приведенными выше

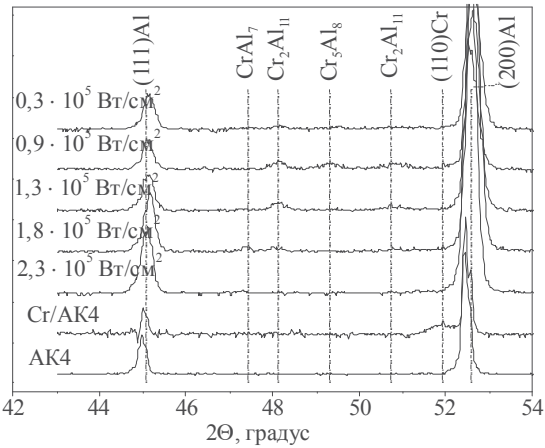



*Рис. 3.51.* Участок дифрактограмм исходных образцов сплава АК4, Cr/АК4 и образцов Cr/АК4, обработанных КПП при различном значении *W*

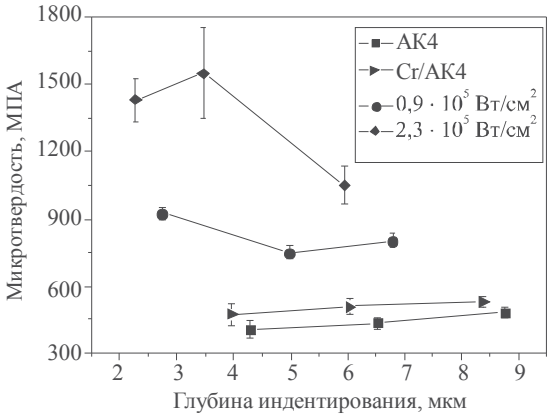



*Рис. 3.52.* Зависимость микротвердости от глубины индентирования исходных образцов сплава АК4, Cr/АК4 и образцов Cr/АК4, обработанных КПП при различном значении *W*

величинами энтальпии образования. Согласно равновесной диаграмме состояния Al-Cr в области диаграммы состояния до 12 ат. % хрома следует ожидать существование твердого раствора хрома в алюминии (с

концентрацией менее 0,06 ат. %) и интерметаллида $CrAl_7$. В данном случае наблюдается сосуществование всех этих интерметаллидов при концентрации хрома, не превышающей 12 ат. %. Можно предположить, что причиной этого эффекта является неоднородное перемешивание системы и существование областей с различной концентрацией компонент, а следовательно, и различного фазового состава.

Формирование в перемешанном слое интерметаллидов и нитрида алюминия, а также дефекты структуры, возникающие из-за высоких скоростей охлаждения, обуславливают увеличение микротвердости обработанных образцов в 2–3 раза (рис. 3.52), несмотря на растворение упрочняющих фаз в перемешанном слое. Максимальное значение микротвердости наблюдается у образца, обработанного при $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$.

### 3.3.2. Легирование атомами титана

Исследования, проведенные в работах [239–241], показали, что при легировании атомами титана алюминия и его сплавов наблюдаются те же основные закономерности, которые обнаружены при легировании атомами хрома. Так, в работе [239] было изучено влияние атомов титана на структуру легированного слоя алюминия марки А95. Толщина покрытия титана перед обработкой составляла 1,4 мкм. Полученные образцы подвергались нескольким импульсам воздействия КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ за импульс. Было установлено, что увеличение количества импульсов обработки, а значит, и суммарной поглощенной энергии ведет к уменьшению концентрации титана в легированном слое (рис. 3.53).

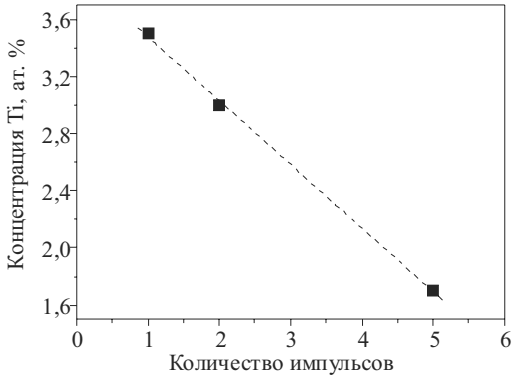



*Рис. 3.53.* Зависимость концентрации титана, определенной методом РОР, в легированном слое алюминия от количества импульсов обработки

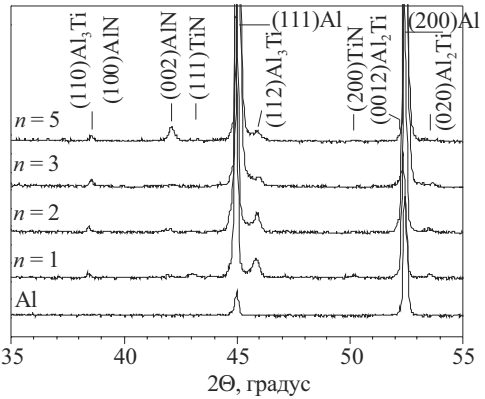
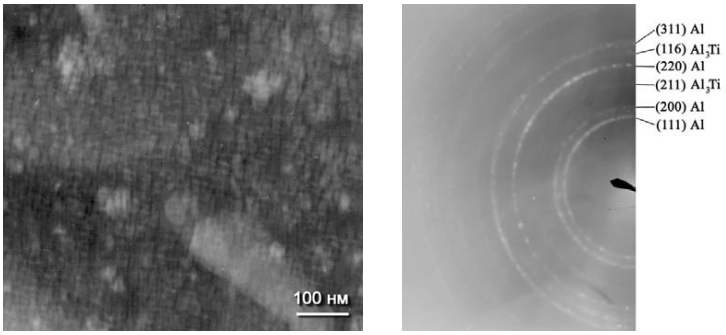



*Рис. 3.54.* Участок дифрактограмм исходного образца алюминия и образцов Ti/Al, обработанных различным количеством импульсов КПП

Фазовый анализ показал присутствие интерметаллидов $Al_3Ti$, $Al_2Ti$ и нитридов AlN и TiN (рис. 3.54). Увеличение числа импульсов при обработке приводит к появлению фазы AlN и уменьшению содержания фазы $Al_3Ti$, а также к исчезновению $Al_2Ti$. Воздействие плазменных потоков на поверхность материала приводит к существенным изменениям в морфологии поверхности. При обработке системы Ti/Al одним импульсом наблюдается неполное расплавление и частичное перемешивание компонентов системы. Обработка пятью импульсами характеризуется более однородным перемешиванием и, как следствие, более однородным фазовым составом.

Легированный слой имеет дисперсную структуру. Размер кристаллитов алюминия, сформированных в результате быстрой закалки, составляет ~ 20 нм (рис. 3.55, *а*). Анализ картины микродифракции с этого же участка (рис. 3.55, *б*) позволяет сделать вывод, что размер частиц интерметаллида $Al_3Ti$ сравним с указанной выше величиной.

В работах [240, 241] было изучено влияние легирования атомами титана на структуру, фазовый состав и прочностные характеристики порошкового алюминиевого сплава, содержащего 1,5 мас. % графита. Толщина покрытия титана перед обработкой КПП составляла 2,5 мкм. Как и при легировании алюминия, в данном случае наблюдалось формирование интерметаллидов $Al_2Ti$ и $Al_3Ti$ (рис. 3.56). Нитриды алюминия и титана методом РСА обнаружены не были. Кроме того, в поверхностном слое выявлено формирование метастабильной фазы $Al_5Ti_2$, существование




*а* *б*

*Рис. 3.55.* Светлопольное изображение структуры (*а*) и картина микродифракции (*б*) от участка образца алюминия, легированного титаном при обработке одним импульсом КПП

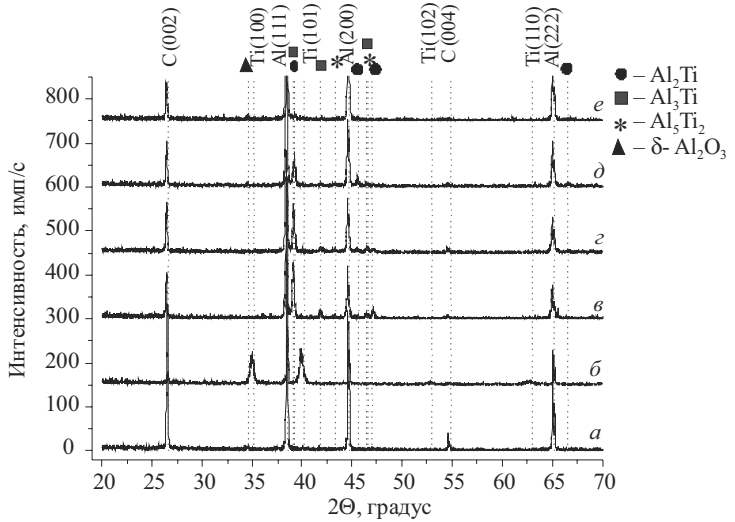



*Рис. 3.56.* Участки дифрактограмм от образца порошкового алюминиевого сплава (*а*), порошкового алюминиевого сплава с титановым покрытием (*б*) и образцов, обработанных КПП: 1 импульс, $1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*в*); 1 импульс, $1{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*г*); 1 импульс, $2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*д*); 3 импульса, $2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*е*)

которой при комнатной температуре связано с высокой скоростью охлаждения. В модифицированном слое содержался также оксид δ-$Al_2O_3$, что связано с повышенной концентрацией кислорода в порошковых алюминиевых сплавах. Отсутствие после плазменной обработки в атмосфере азота дифракционных линий, соответствующих нитриду алюминия, в [241] связывалось с формированием оксинитрида алюминия, который образуется на базе оксида путем замены атомов кислорода атомами азота с образованием нитридной связи с алюминием [242]. Отжиг системы на воздухе при 500 °С в течение 5 ч приводит к исчезновению метастабильной фазы $Al_5Ti_2$ и фазы $Al_2Ti$ (рис. 3.57). Согласно равновесной диаграмме состояний Al-Ti остаются дифракционные линии, соответствующие фазе $Al_3Ti$.

Рентгеноструктурный анализ показал, что увеличение плотности поглощенной энергии и увеличение количества импульсов обработки приводит к уменьшению концентрации интерметаллидов. Это может быть связано как с увеличением интенсивности абляции, так и с увеличением толщины перемешанного слоя (более глубоким проникновением титана в образец).

Данные энергодисперсионного микроанализа подтверждают наблюдаемую тенденцию. Установлено, что концентрация титана в поверхностном слое образцов толщиной ~ 1 мкм уменьшается с 5,9 ± 0,8 ат. % до 1,9 ± 0,3 ат. % для образцов, обработанных на расстоянии 12 см и 8 см соответственно. Для образцов, обработанных 3 импульсами плазмы, концентрация титана составляет 0,8 ± 0,5 ат. %.

Согласно равновесной диаграмме состояний бинарного сплава Al-Ti в области до 10 ат. % Ti можно ожидать существование твердого раствора на основе алюминия и интерметаллида $Al_3Ti$. Наличие других интерметаллидов после обработки связано с неоднородным перемешиванием и различной концентрацией титана в локальных участках модифицированного слоя, что подтверждается данными исследований элементного состава и морфологии поверхности [240, 241].

РЭМ исследования показали, что поверхность образцов, подвергнутых обработке, может содержать области с дендритной структурой (рис. 3.58, *а*). Некоторые участки состоят из сцепленных между собой сферических частиц размером 200–300 нм, которые образованы составляющими еще меньшего размера (рис. 3.58, *б*). Такие структуры формируются в основном на включениях графита, которые, обладая высокой температурой плавления (сублимации), при воздействии КПП становятся местами конденсации кластеров из пересыщенного металлсодержащего пара.

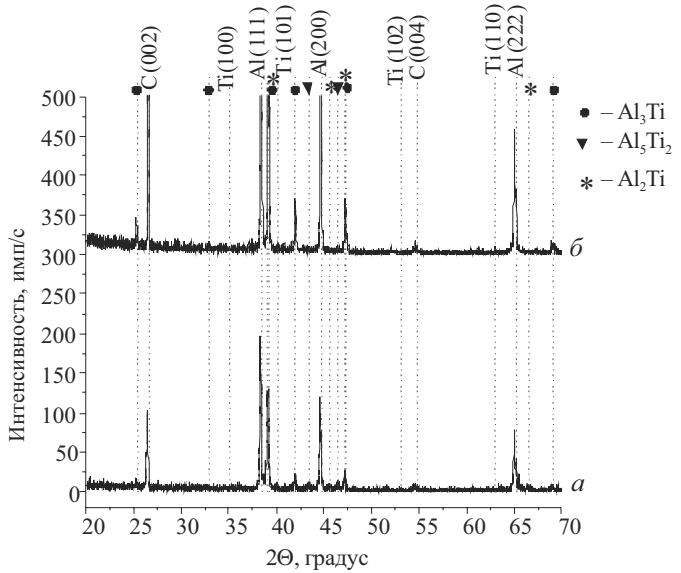
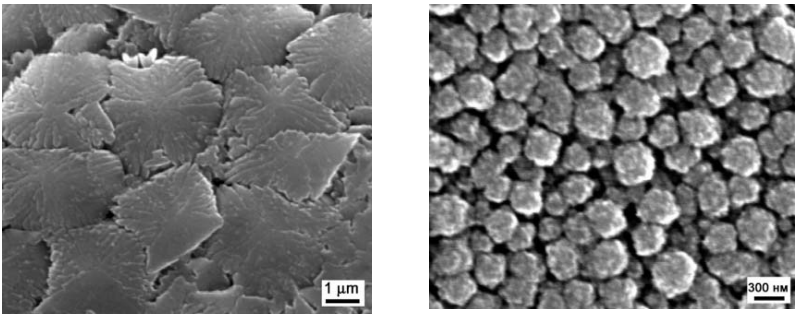



*Рис. 3.57.* Дифрактограмма образца, обработанного при $1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ одним импульсом КПП, до (*а*) и после отжига на воздухе в течение 5 ч при 500 °С (*б*)




*а* *б*

*Рис. 3.58.* Морфология поверхности образцов из алюминиевого сплава с титановым покрытием после обработки одним импульсом КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

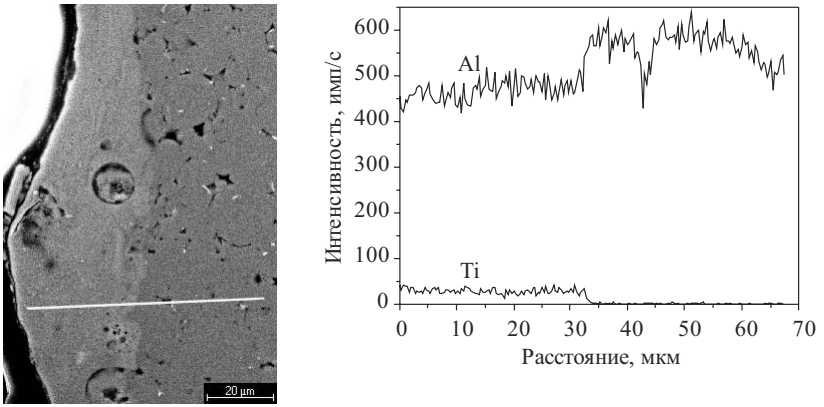



*Рис. 3.59.* Морфология поперечного сечения и распределение характеристического рентгеновского излучения титана и алюминия вдоль горизонтальной линии по поперечному сечению образца, обработанного тремя импульсами плазмы при $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

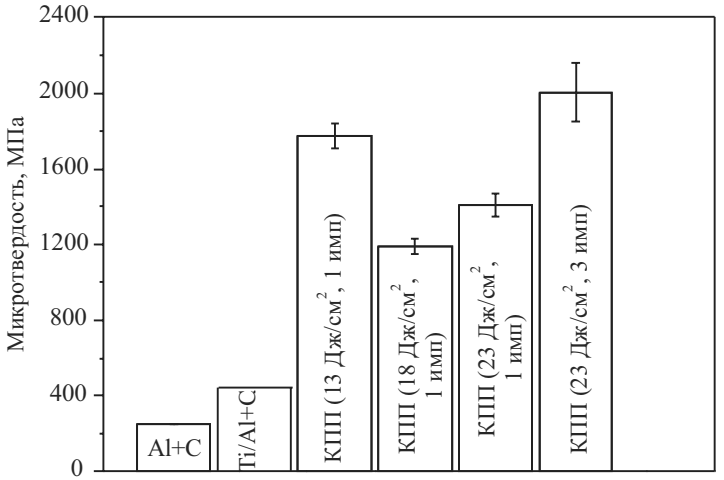



*Рис. 3.60.* Микротвердость поверхностного слоя исследуемых образцов (нагрузка 200 г)

Анализ поперечного сечения образцов показал, что в результате обработки образцов компрессионным потоком формируется перемешанный слой, толщина которого достигает 35 мкм (рис. 3.59), причем наиболее равномерное распределение титана в модифицированном слое наблюдается для образца, обработанного тремя импульсами плазмы при $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$.

Исследования показали, что легирование титаном образцов порошкового алюминиевого сплава компрессионными плазменными потоками приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя [240, 241]. Для образца, обработанного 1 импульсом КПП с $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, значение микротвердости составило 1,77 ГПа, что в 7 раз больше микротвердости исходного образца (рис. 3.60). С ростом поглощаемой образцом энергии наблюдается уменьшение микротвердости, что, вероятно, связано с уменьшением концентрации интерметаллидов. Для образца, обработанного тремя импульсами с $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, значение микротвердости составило более 2 ГПа. Причиной увеличения микротвердости в этом случае может быть формирование более развитой дефектной структуры в результате сверхбыстрой закалки.

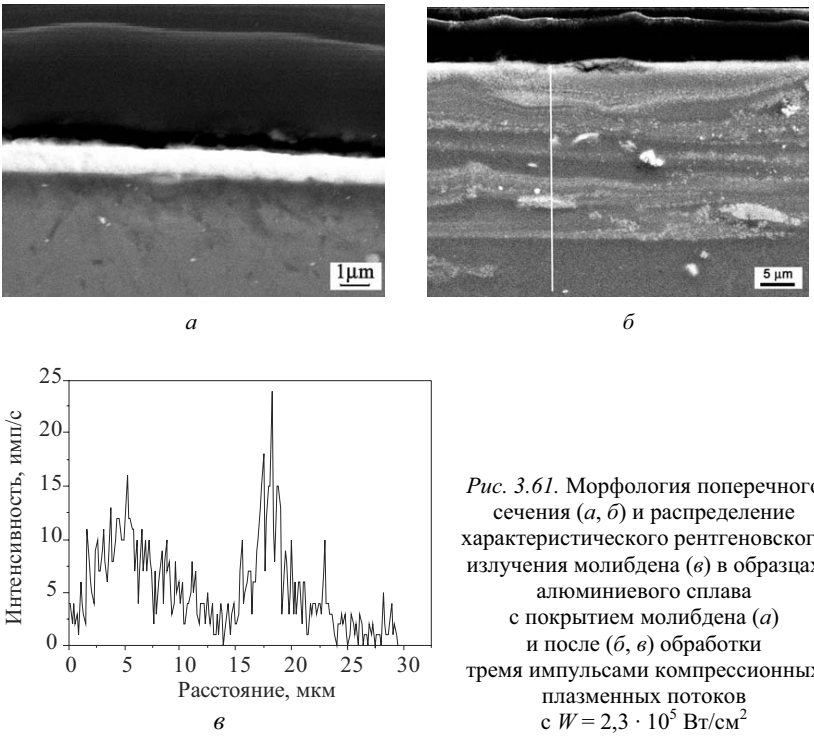
### 3.3.3. Легирование атомами молибдена

Молибден, по сравнению с хромом и титаном, обладает самой большой температурой плавления по сравнению с алюминием. Потому для случая легирования алюминия атомами молибдена следует ожидать большей неравномерности перемешивания. Это предположение подтверждается данными работы [243], в которой исследовался процесс легирования сплава АМГ6 атомами молибдена. Анализ фазового состава обработанных образцов показал, что воздействие КПП на систему Mo/АМГ6 приводит к формированию в поверхностном слое интерметаллидов $Al_3Mo$, $Al_5Mo$ и $Al_{17}Mo_4$, объемная доля которых уменьшается с ростом количества импульсов обработки. Размер выделений интерметаллидов составляет 300–400 нм.

Согласно данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа для всех режимов обработки средняя концентрация молибдена в анализируемом слое толщиной ~ 1 мкм не превышала величины 4 ат. %. Поэтому согласно равновесным диаграммам состояния следовало ожидать формирование в поверхностном слое интерметаллида, преимущественно обогащенного элементом подложки, такого как $Al_{12}Mo$. В данном случае наблюдается сосуществование нескольких типов интерметаллидов. Причиной этого эффекта является неоднородное перемешивание системы. Наличие неоднородного перемешивания проиллюстрировано на рис. 3.61. Однородность перемешивания растет с увеличением энергии, передаваемой плазменным потоком образцу, например, при увеличении количества импульсов [243].

Анализ поперечного сечения образцов системы Mo/АМГ6 показал, что воздействие КПП приводит к формированию перемешанного слоя толщиной 25–30 мкм, который выделяется на рисунке благодаря элементному контрасту (рис. 3.61).

Сравнение полученных данных по легированию показывает зависимость однородности перемешивания от разности температуры плавления легирующего и легируемого металлов – одного из параметров согласно [133], определяющих наиболее оптимальные условия для перемешивания. Так, визуально сопоставляя распределение молибдена в легированном слое сплава АМГ6 (рис. 3.61, *б*) и титана в легированном слое порошкового алюминиевого сплава (рис. 3.59) после трех импульсов воздействия КПП с одинаковыми энергетическими параметрами, можно отметить более неравномерный характер распределения молибдена, который сравним с характером распределения хрома в легированном слое сплава АК4 всего после одного импульса воздействия (см. рис. 3.49).




*а* *б* *в*

*Рис. 3.61.* Морфология поперечного сечения (*а*, *б*) и распределение характеристического рентгеновского излучения молибдена (*в*) в образцах алюминиевого сплава с покрытием молибдена (*а*) и после (*б*, *в*) обработки тремя импульсами компрессионных плазменных потоков с $W = 2{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

### 3.3.4. Многоэлементное легирование

В работе [244] была изучена возможность легирования алюминия марки А95 двумя элементами одновременно. Для этого на поверхность образца методом КИБ наносилось покрытие титана, а затем молибдена с последующей обработкой одним импульсом КПП.

На рис. 3.62 представлены результаты исследований морфологии поперечного сечения и распределения элементов. Как видно из рисунка, в

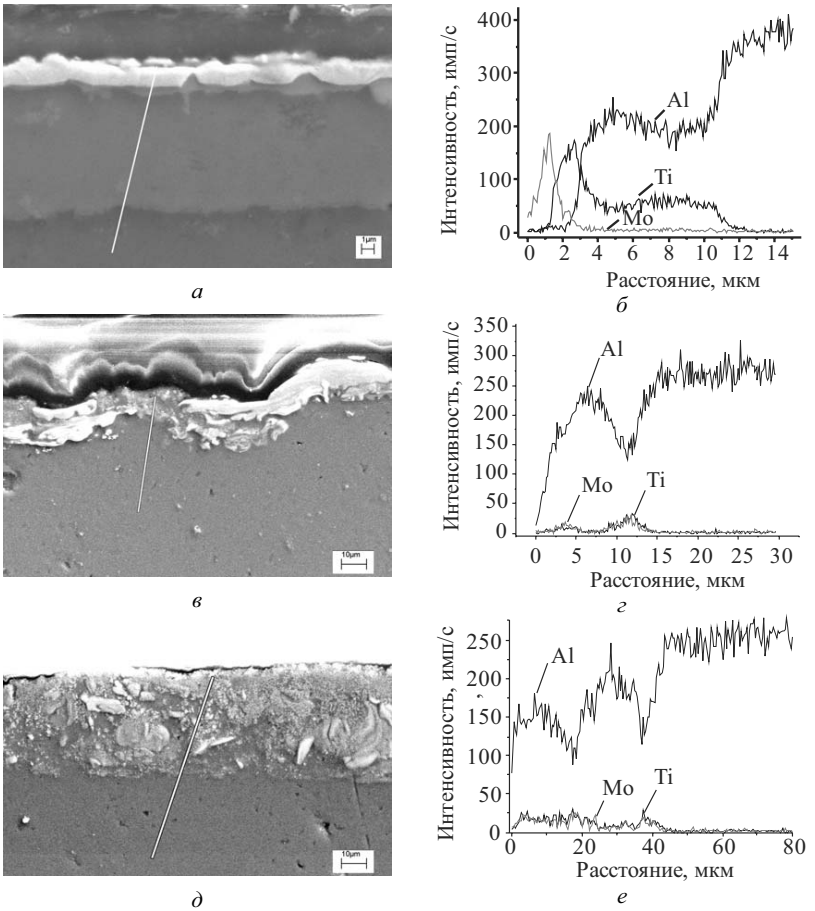



*Рис. 3.62.* Морфология поперечного сечения образцов системы Mo/Ti/Al (*а*, *в*, *д*) и распределение характеристического рентгеновского излучения вдоль линии (*б*, *г*, *е*): исходного образца (*а*, *б*), образца, обработанного КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*в*, *г*), образца, обработанного КПП при $W = 2{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*д*, *е*)

необработанном образце системы Mo/Ti/Al можно выделить три слоя: на поверхности покрытие Mo толщиной ~ 1,7 мкм, затем слой Ti толщиной ~ 1 мкм и слой толщиной ~ 6,5 мкм, содержащий Ti и Al (рис. 3.62, *а*, *б*). Соотношение концентраций Al и Ti в этом слое составляет 3 : 1, что соответствует соединению $Al_3Ti$. Формирование этого слоя обусловлено диффузией титана из покрытия в алюминий при нагреве, возникающем в процессе нанесения покрытия молибдена.

Обработка КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ приводит к неравномерному перемешиванию в поверхностном слое (рис. 3.62, *в*). Глубина проникновения атомов титана и молибдена достигает ~ 15 мкм (рис. 3.62, *г*). Увеличение $W$ до $2{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ обеспечивает формирование более однородного перемешанного слоя (рис. 3.62, *д*) толщиной ~ 45 мкм (рис. 3.62, *е*).

Согласно данным РСМА (табл. 3.2) с увеличением энергии обработки уменьшается средняя концентрация Ti и Mo в анализируемом слое исследуемых образцов, что связано как с увеличением интенсивности абляции покрытия, так и увеличением толщины перемешанного слоя.

*Таблица 3.2*

**Средняя концентрация элементов в анализируемом слое образцов, обработанных КПП при различной плотности поглощенной энергии**

| $W$, $10^5$ Вт/см$^2$ / Элемент, ат. % | 0,9 | 1,3 | 1,9 | 2,2 |
|---|---|---|---|---|
| Ti | 13,2 ± 1,6 | 11,7 ± 1,5 | 10 ± 3 | 5,6 ± 1,4 |
| Mo | 9,3 ± 1,4 | 5,4 ± 1,0 | 5,7 ± 1,3 | 3,4 ± 1,0 |

Следует отметить, что при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ концентрация титана составляет 13 ат. %, в то время как при отсутствии покрытия Mo она составляла 3,6 ат. % [239]. Таким образом, покрытие молибдена играет роль «жертвенного» слоя, препятствующего абляции титана и обеспечивающего повышение его концентрации в легированном слое.

Проведенный в [244] фазовый анализ подтвердил формирование $Al_3Ti$ в необработанном образце системы Mo/Ti/Al (рис. 3.63). Обработка КПП приводит к изменению фазового состава модифицированного слоя. На дифрактограммах появляются дифракционные линии интерметаллидов $Al_3Ti$, $Al_{22}Mo_5$ и предположительно $Al_2Ti$. Как и в рассматриваемых ранее случаях, фазовый состав не соответствует равновесному для полу-

ченного диапазона концентраций, что связано как с неоднородным перемешиванием и наличием локальных областей различного элементного состава, так и высокими скоростями охлаждения ($\sim 10^7$ К/с) в системе. Неоднородное перемешивание подтверждается присутствием дифракционных линий Mo и Ti на дифрактограммах обработанных образцов и наблюдается на фотографиях поперечного сечения образцов (см. рис. 3.62, *в*). При увеличении $W$ до $2{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ интенсивность дифракционных линий интерметаллидов уменьшается, что свидетельствует об уменьшении их концентрации в анализируемом слое. Это согласуется с данными рентгеновского микроанализа уменьшения концентрации легирующих элементов с увеличением плотности поглощенной образцом энергии.

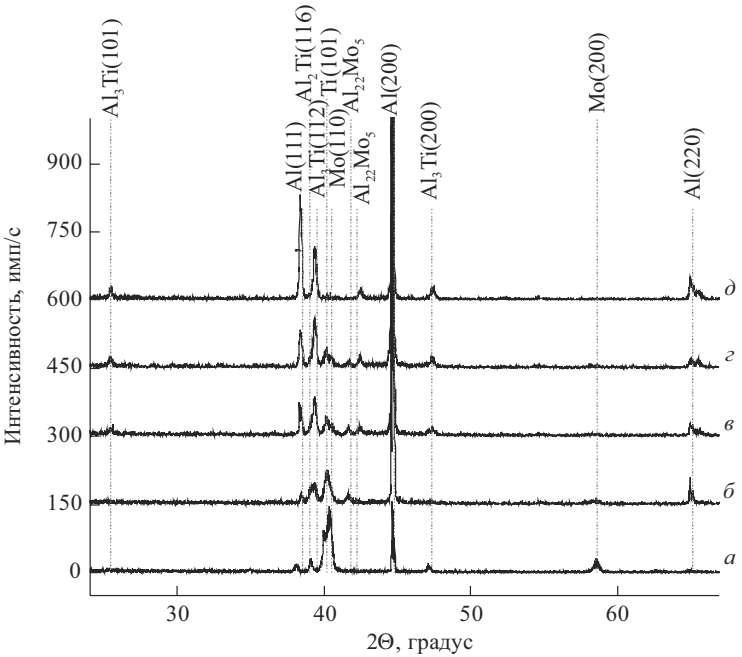



*Рис. 3.63.* Участок дифрактограммы образцов системы Mo/Ti/Al: исходного (*а*) и обработанных КПП при $W = 0{,}9 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*б*), $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*в*), $W = 1{,}9 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*г*), $W = 2{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*д*)

Для исследования термической стабильности фазового состава легированного слоя был проведен отжиг системы Mo/Ti/Al, обработанной КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$. Отжиг проводился при температуре 500 °С, время отжига – пять часов. Проведенный анализ показал, что фазовый состав системы после отжига не изменился (рис. 3.64), в отличие от фазового состава порошкового алюминиевого сплава, легированного титаном (см. рис. 3.57). Увеличение концентрации титана и наличие второго легирующего элемента, вероятно, затрудняет гомогенизацию элементного и фазового составов за счет диффузии в перемешанном слое.

Обработка КПП приводит к существенной модификации микротвердости системы Mo/Ti/Al (рис. 3.65). Максимальное значение микротвердости 2 ГПа достигается при обработке с $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$. Дальнейшее увеличение плотности поглощенной энергии до $W = 2{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ приводит к уменьшению микротвердости поверхностного слоя, что связано с уменьшением концентрации интерметаллидов при этом режиме обработки.

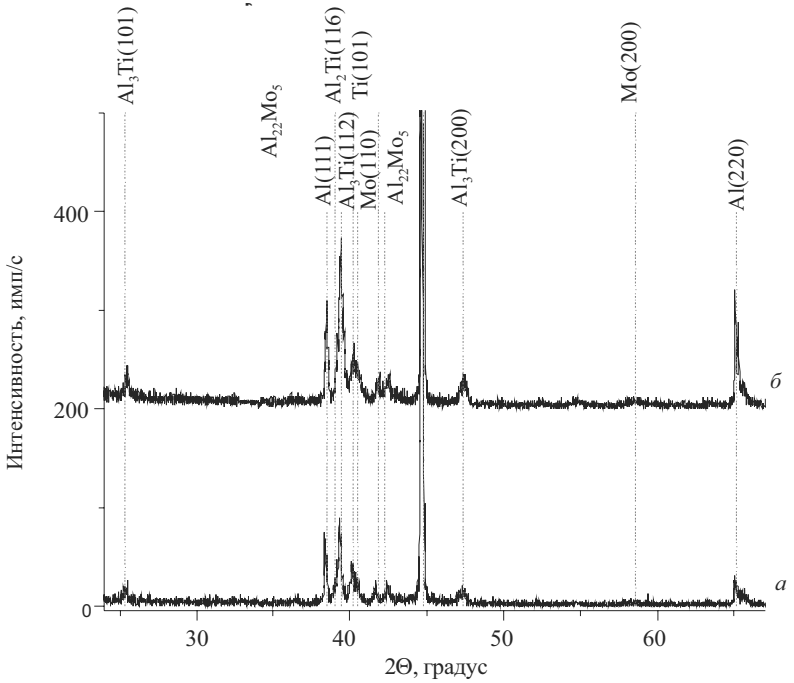



*Рис. 3.64.* Дифрактограмма исследуемых образцов: Mo/Ti/Al: обработанная КПП с $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ до (*а*) и после отжига (*б*)

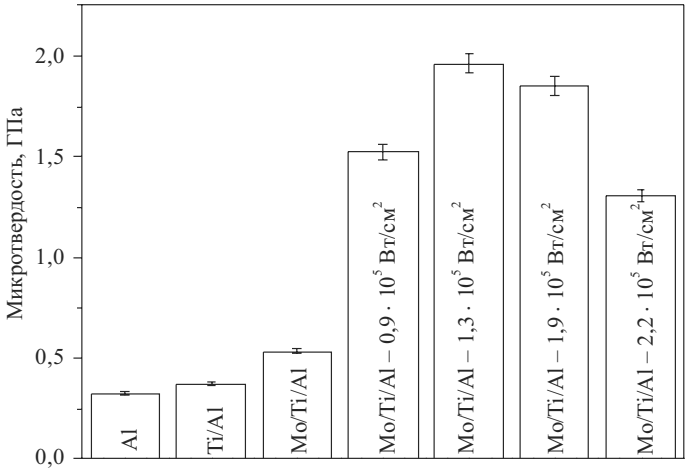



*Рис. 3.65.* Микротвердость исходных образцов системы Mo/Ti/Al и образцов, обработанных КПП при различной плотности энергии

Проведенные исследования по легированию алюминия с помощью КПП обнаруживают те же основные закономерности изменения структуры, элементного и фазового составов, которые были выявлены при легировании сталей. Вместе с тем легирование алюминия сопровождается некоторыми особенностями. Известно, что алюминий, по сравнению со многими металлами, имеет пониженное значение электроотрицательности. Это обстоятельство приводит к тому, что алюминий с большинством металлов образует диаграммы состояний с ограниченной растворимостью и большим числом интерметаллидных фаз. Низкая температура плавления алюминия при легировании путем жидкофазного перемешивания системы покрытие/подложка обуславливает неравномерное распределение легирующего элемента и в результате формирование локальных областей различного фазового состава – интерметаллидов различного типа.

## 3.4. ЛЕГИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ

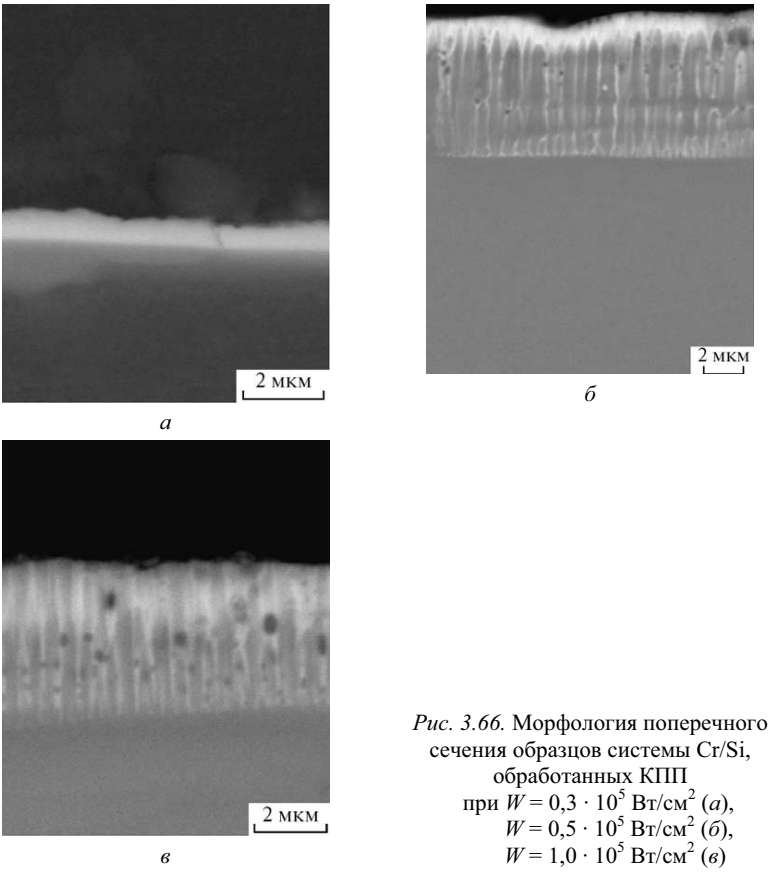
Одним из эффектов, возникающих в результате воздействия КПП на систему покрытие/подложка, является формирование высоколегированных приповерхностных слоев. В перемешанных слоях возможно образование пересыщенных твердых растворов, метастабильных и аморфных фаз, а также интерметаллидов. В этой связи возникает вопрос о приме-

нении КПП для легирования приповерхностных слоев полупроводниковых материалов с целью формирования силицидов – широко востребованных материалов электроники.

### 3.4.1. Легирование атомами хрома

Силициды переходных металлов представляют интерес с точки зрения создания совмещаемых с кремнием активных компонент полупроводниковых, термоэлектрических и оптоэлектронных приборов. Среди них особое место занимает гексагональный дисилицид хрома $CrSi_2$ – узкозонный полупроводник ($Eg$ = 0,35 эВ), используемый как термоэлектрический материал [245]. В работе [246] для его формирования на поверхность монокристаллического кремния с ориентацией (100) наносилось покрытие хрома толщиной 1,3 мкм методом КИБ. Затем образцы подвергались воздействию одного импульса КПП в атмосфере азота с $W = (0{,}3–1{,}2) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$.

Согласно результатам РЭМ исследований поперечного сечения в приповерхностном слое происходит проникновение хрома вглубь кремниевой подложки (рис. 3.66). При $W = 0{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ глубина проникновения хрома не превышает 1,2 мкм, при увеличении $W$ от $0{,}5 \cdot 10^5$ до $1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ глубина слоя, содержащего хром, составляет 8–15 мкм [246]. Малая глубина проникновения хрома при $W = 0{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ обусловлена тем, что при воздействии КПП температура в области границы раздела покрытие/подложка меньше температуры плавления хрома и кремния и перенос атомов хрома осуществляется преимущественно за счет диффузии в твердой фазе, стимулируемой термическим воздействием КПП, а также возникающими термоупругими напряжениями. Для оценки величины температуры в приповерхностном слое проведен расчет температурных полей в системе покрытие/подложка на основе уравнения теплопроводности. Согласно проведенным в [246] расчетам на границе раздела покрытие/подложка температура плавления эвтектики и кремния достигается до того, как на свободной поверхности покрытия начинается плавление. Плавление в этой области начинается, когда достигаются условия образования наиболее низкотемпературной эвтектики ($N_{Cr}$ = 18 ат. %, $T$ = 1577 К). При росте температуры (с увеличением плотности энергии) происходит плавление подложки и жидкофазное перемешивание хрома и кремния. Скорость охлаждения по окончании термического воздействия КПП, согласно проведенным оценкам, составляет ~ $10^7$ К/с, максимальный градиент температуры ~ $10^7$ К/м.




*а* *б* *в*

*Рис. 3.66.* Морфология поперечного сечения образцов системы Cr/Si, обработанных КПП при $W = 0{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*а*), $W = 0{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*б*), $W = 1{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*в*)

РЭМ исследования показали, что в приповерхностном слое формируются дендриты кремния [246]. Хром локализуется в междендритном пространстве. Над дендритами образуется слой с повышенным содержанием хрома (по данным РСМА – 26,6 ат. %) толщиной 1,0–1,7 мкм.

Согласно результатам РСА в результате воздействия КПП в приповерхностном слое формируется кристаллическая фаза дисилицида хрома $CrSi_2$ гексагональной модификации (рис. 3.67) [246]. В области $2\theta = 25–50°$ наблюдается гало, которое соответствует аморфной фазе и мелкокристаллическим фазам силицидов (центр тяжести соответствует отражениям $Cr_3Si$ (200), $Cr_5Si_3$ (400)). Однако в диапазонах $2\theta$, отвечающих кратным отражениям от атомных плоскостей $Cr_3Si$ (200), $Cr_5Si_3$ (400), дифракци-

онных линий и гало не наблюдается и, следовательно, имеет место формирование аморфной фазы. Среднее межатомное расстояние $r$ в аморфной фазе было рассчитано по формуле Эренфеста:

$$2r\sin\theta = 1{,}23\lambda,$$

где $\theta$ – угол дифракции; $\lambda$ – длина волны рентгеновского излучения (0,1542 нм). Согласно результатам расчетов при увеличении $W$ от $0{,}3 \cdot 10^5$ до $1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ среднее межатомное расстояние увеличивается с 0,95 до 1,47 нм. Это связано с тем, что с ростом $W$ расплав разогревается до более высокой температуры, т. е. увеличивается расстояние между атомами в расплаве, которое фиксируется в результате аморфизации [246].

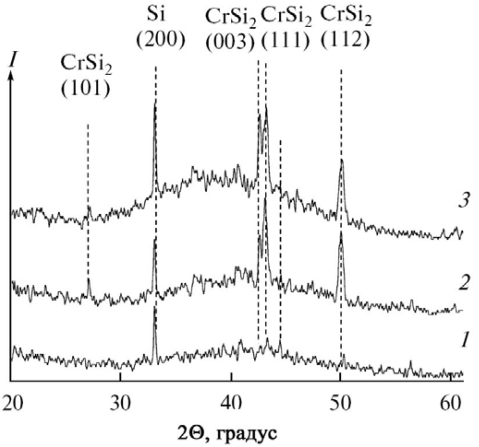



*Рис. 3.67.* Участки дифрактограмм образцов системы Cr/Si, обработанных КПП при $W = 0{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*1*), $W = 0{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*2*), $W = 1{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*3*)

Формирование дендритной структуры и слоя с повышенным содержанием хрома может быть объяснено на основе теории концентрационного переохлаждения [79]. Ввиду малой твердофазной растворимости хрома в кремнии при затвердевании последнего происходит оттеснение хрома за границу кристаллизации. Согласно диаграмме состояния температура кристаллизации обогащенной хромом жидкости у фронта кристаллизации меньше, чем у кремния, и любой случайный выступ на межфазной границе становится устойчивым. Вследствие того что затвердевший выступ кремния будет также вытеснять хром за границу кристаллизации, выступы принимают правильную форму гексагональных ячеек, которые при дальнейшем увеличении концентрационного переохлажде-

ния переходят в дендриты. Поскольку хром отводится за границу кристаллизации, в междендритных областях наиболее вероятно формирование дисилицида. Когда концентрация хрома у фронта кристаллизации установится такой, что температура затвердевания расплава согласно диаграмме состояния станет равной температуре кристаллизации кремния ($N_{Cr}$ = 26 ат. %), дальнейшее вытеснение хрома перестает создавать концентрационное переохлаждение и дендритный рост прекращается. Оставшаяся часть расплава вследствие интенсивного теплоотвода быстро охлаждается и аморфизуется.

Поскольку охлаждение и кристаллизация протекают с высокими скоростями, процесс образования дендритов кремния адекватно описывается моделью Курца – Фишера [247]. В этой модели формы вершины дендрита и боковых ветвей аппроксимируются эллипсоидами, а граничный критерий устойчивости соответствует росту отдельной ячейки или дендрита. В рамках данной модели устанавливаются следующие соотношения между геометрическими размерами дендрита и характеристиками процесса кристаллизации:

$$G = \frac{k_p(m_l - 1)C_0\tilde{R}}{2\pi m_l}\left(\frac{4,3}{\lambda_1}\right)^2, \qquad (3.3)$$

где $G$ – градиент температуры в жидкости у фронта кристаллизации; $k_p$ – коэффициент распределения; $m_l$ – наклон линии ликвидус; $C_0$ – средняя концентрация примеси; $V$ – скорость роста дендрита; $\tilde{R}$ – радиус вершины дендрита; $\lambda_1$ – период ветвей первого порядка. Расчеты, выполненные на основе данной модели, показали, что при увеличении $W$ от $0,4 \cdot 10^5$ до $1,2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ градиент температуры расплава у фронта кристаллизации увеличивается от $1,2 \cdot 10^7$ до $4,7 \cdot 10^7$ К/м, что обусловлено увеличением температуры расплава.

Таким образом, в [246] установлено, что в результате воздействия КПП на систему Cr/Si формируются гексагональная модификация дисилицида хрома $CrSi_2$ и аморфная фаза (состав – 26,64 ат. % Cr, 73,36 ат. % Si), что связано главным образом с высокой скоростью охлаждения перемешанного расплава (~ $10^7$ К/с).

### 3.4.2. Легирование атомами титана

В работах [248, 249] была изучена возможность синтеза низкоомного дисилицида титана в кремнии с помощью КПП. Как и ранее, первоначально на поверхность монокристаллического кремния с ориентацией (100) наносилось покрытие титана толщиной 2,3 мкм методом КИБ. Обработ-

ку образцов системы Ti/Si КПП проводили в атмосфере азота в диапазоне $W = (0{,}8–1{,}2) \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ за импульс.

РЭМ исследования структуры поперечного сечения (рис. 3.68) показали, что толщина легированного слоя составляет ~ 7 мкм [248]. В этом слое формируются дендриты двух видов. Дендриты первого вида проявляются при всех режимах воздействия и представляют собой затвердевший кремний. С увеличением плотности поглощенной энергии радиус стволов дендритов остается постоянным (~ 0,3 мкм), а период ветвей первого порядка увеличивается от 0,3 до 1,8 мкм. Дендриты второго вида (рис. 3.68, *б*, *в*), в которых отмечено повышенное содержание титана, образуются в результате воздействия тремя импульсами при $W = 0{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и одним импульсом при $W = 1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$.

Расчеты, выполненные по формуле (3.3), показали, что при увеличении плотности $W$ от $0{,}8 \cdot 10^5$ до $1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ градиент температуры расплава у фронта кристаллизации уменьшается от $9{,}8 \cdot 10^7$ до $0{,}8 \cdot 10^7$ К/м, что обусловлено увеличением интенсивности конвективного теплопереноса [248].

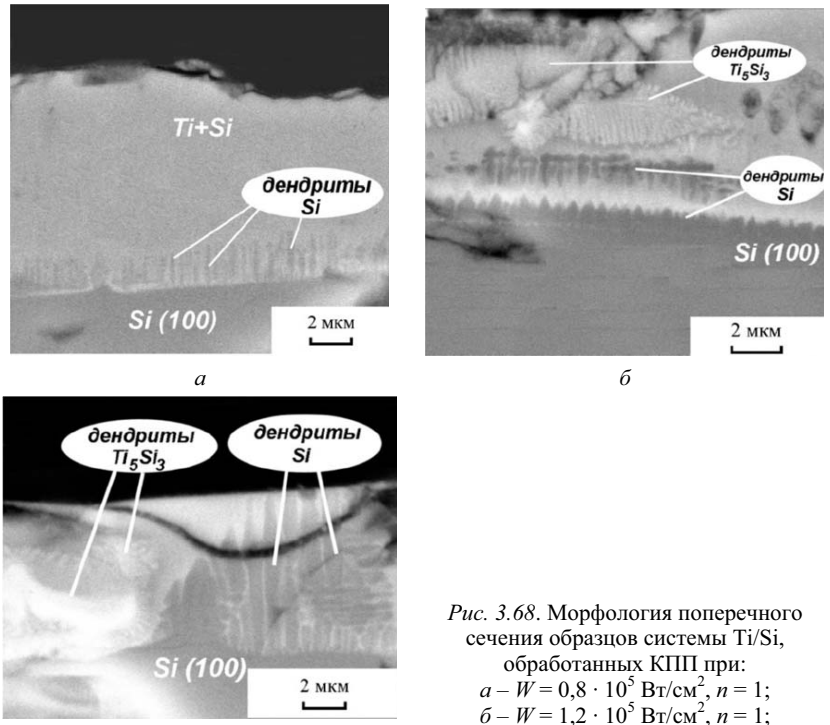



*Рис. 3.68*. Морфология поперечного сечения образцов системы Ti/Si, обработанных КПП при:
*а* – $W = 0{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$;
*б* – $W = 1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 1$;
*в* – $W = 0{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, $n = 3$

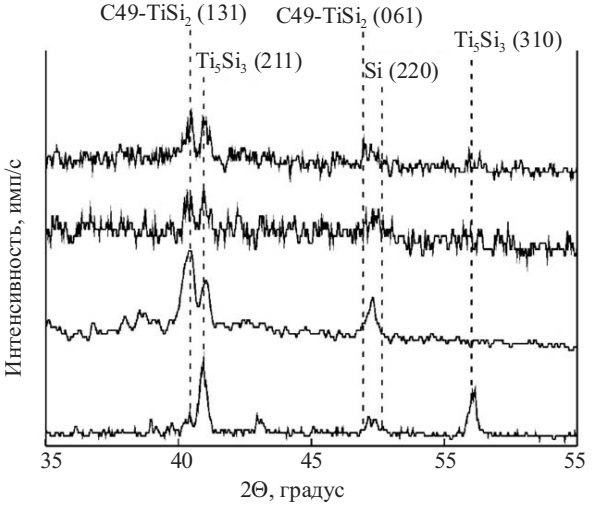



*Рис. 3.69.* Участки дифрактограмм образцов системы Ti/Si, обработанных КПП при $W = 0{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 1$ (*1*), $W = 1{,}0 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 1$ (*2*), $W = 1{,}2 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 1$ (*3*) и $W = 0{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ и $n = 3$ (*4*)

Согласно результатам фазового анализа (рис. 3.69) в приповерхностном слое происходит образование силицидов титана $Ti_5Si_3$ и $TiSi_2$ (метастабильная модификация C49) [248, 249]. Дендриты с повышенным содержанием титана (рис. 3.68, *б*, *в*), образующиеся при увеличении плотности поглощенной энергии и количества импульсов, состоят из силицида $Ti_5Si_3$. При $W = 0{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ преимущественно формируется $Ti_5Si_3$, при увеличении $W$ или $n$ – $TiSi_2$. Подобная последовательность фазообразования имеет место для термического (диффузионного) способа формирования силицидов при увеличении температуры обработки [250].

Такая зависимость фазового состава от параметров плазменного потока, как и ранее, может быть связана с тем, что увеличение энергии, поглощенной образцом, ведет к уменьшению концентрации легирующего элемента и, как следствие, к уменьшению концентрации силицидов и появлению силицидов с большей концентрацией кремния. Наименьшая энтальпия образования является еще одним фактором, способствующим формированию $Ti_5Si_3$.

### 3.4.3. Легирование атомами других элементов

При легировании кремния с помощью КПП такими элементами, как Ni, Mo, Fe и Zr [251–257], наблюдаются те же закономерности, что и в системах Cr/Si и Ti/Si, рассмотренных выше.

Легирование атомами Ni ведет к формированию силицидов NiSi и $NiSi_2$ [251, 252]. Совместное образование этих фаз может быть обусловлено близкими значениями удельной энтальпии образования, одинаковым типом кристаллической решетки моно- и дисилицида, а также существованием локальных областей различного элементного состава в результате неоднородного перемешивания. Изменение энергетических параметров плазменного потока обуславливает изменение концентрации силицидов в легированном слое (рис. 3.70).

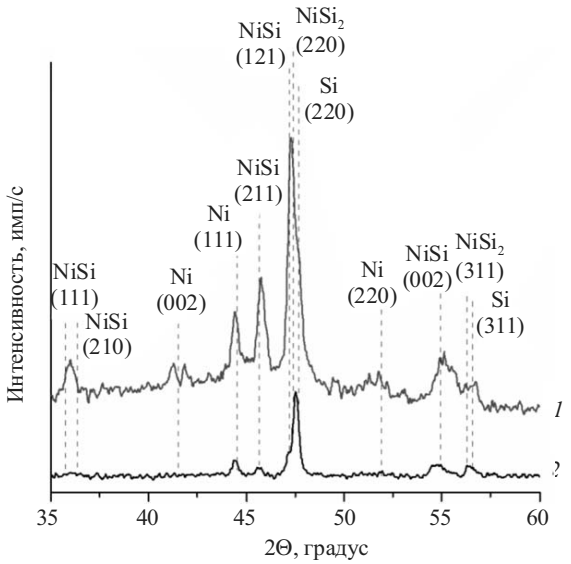



*Рис. 3.70.* Участок дифрактограммы образца системы Ni/Si, обработанного импульсом КПП в атмосфере азота при $W = 0{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*1*) и водорода $W = 1{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*2*)

В системе Mo/Si в результате воздействия одного импульса плазмы при $W = 0{,}6 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ по эвтектическому механизму образуется высокотемпературная модификация дисилицида молибдена β-$MoSi_2$ [253]. Особенностью этой системы является то, что в использованном диапазоне параметров плазменного потока плавление первоначально происходит на границе раздела покрытие/подложка при температуре 1400 °С, соответствующей наиболее легкоплавкой эвтектике $MoSi_2$–Si. Насыщение жидкой фазы на границе раздела до состава $MoSi_2$ с последующим сверхбыстрым охлаждением создает условия для синтеза высокотемпературной модификации дисилицида. С увеличением $W$ и $n$, приводящих к увеличению концентрации молибдена в зоне реакции, образуются две модификации дисилицида молибдена (α- $MoSi_2$, β-$MoSi_2$) и силицид $Mo_5Si_3$.

Воздействие КПП на систему (Mo-Ti)/Si обуславливает формирование в легированном слое тройного твердого раствора $(Ti_xMo_{1-x})Si_2$ на основе гексагональной высокотемпературной модификации дисилицида β-$MoSi_2$ (рис. 3.71) [254] .

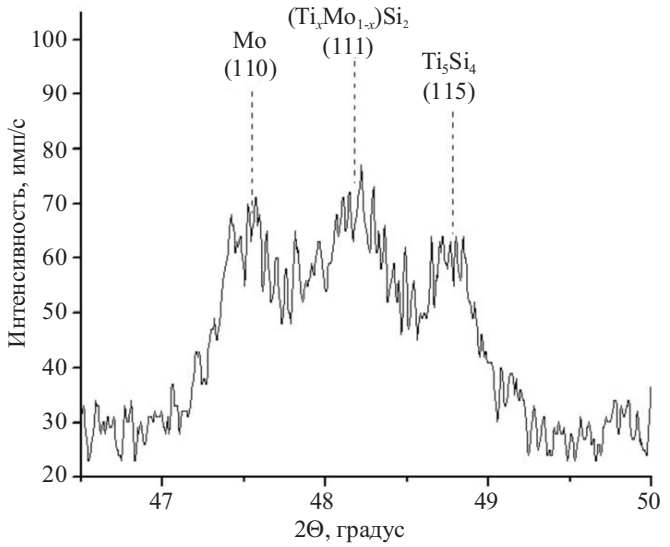



*Рис. 3.71.* Участок дифрактограммы образца системы (Mo-Ti)/Si, обработанного тремя импульсами КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

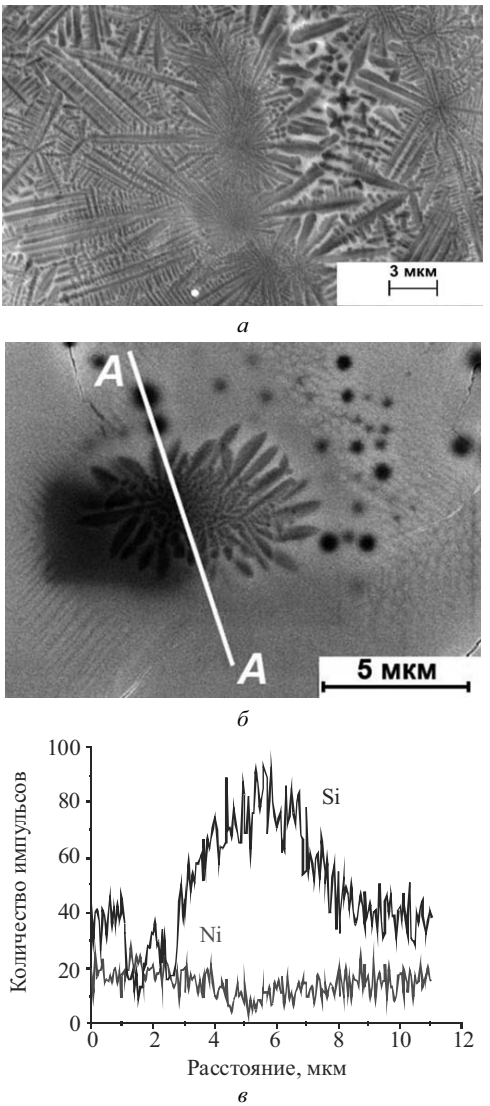



*Рис. 3.72.* Морфология поверхности (*а*, *б*) и распределение интенсивности характеристического рентгеновского излучения кремния и никеля вдоль линии *А-А* (*в*) образцов системы Ni/Si, обработанных одним импульсом КПП в атмосфере водорода при $W = 1{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*а*) и азота при $W = 0{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*б*, *в*)

Формирование метастабильных фаз наблюдается и в других системах. Так, при легировании кремния атомами железа установлено формирование дисилицида железа, α-$FeSi_2$, имеющего тетрагональную кристаллическую решетку [255, 256]. В соответствии с равновесной диаграммой состояния [202] тетрагональная модификация α-$FeSi_2$ образуется при дефиците атомов железа и является стабильной в интервале температур 937–1220 °С. В системе Zr/Si после воздействия КПП обнаружены дисилицид циркония $ZrSi_2$ и высокотемпературная модификация циркония β-Zr [257].

Микроструктура всех рассматриваемых систем характеризуется присутствием дендритов. Например, в легированном атомами никеля слое наблюдается формирование дендритов с длиной ветвей 2–20 мкм и толщиной до 1 мкм [251]. Увеличение плотности энергии потока приводит к более однородному распределению дендритов по обработанной поверхности (рис. 3.72). Преимущественная ориентация дендритов соответствует направлению [100]. Особенностью пространственного распределения элементов в дендритных областях является повышенное содержание кремния внутри дендритов (рис. 3.72, *в*).

Образование данного вида структур также может быть описано в рамках теории концентрационного переохлаждения. Рост дендрита сопровождается диффузией никеля за границу кристаллизации, вследствие чего в междендритных областях, закристаллизовавшихся позднее, концентрация никеля выше, чем внутри дендритов. В данных областях наиболее

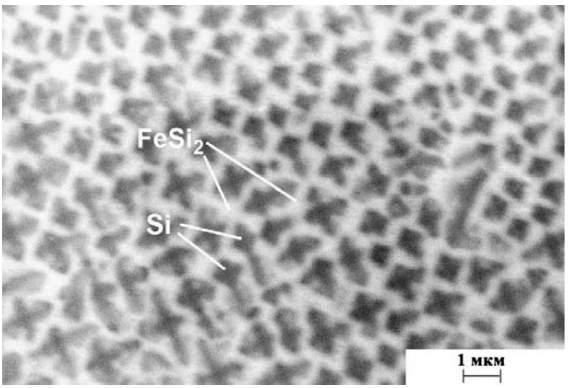



*Рис. 3.73.* Морфология поверхности образца системы Fe/Si, обработанного одним импульсом КПП в атмосфере азота при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

вероятно образование моносилицида NiSi, в то время как формирование дисилицида $NiSi_2$ происходит преимущественно внутри дендритов. Увеличение плотности энергии плазменного потока приводит к более интенсивному образованию дендритов по всей обрабатываемой поверхности ввиду увеличения градиента температуры и скорости кристаллизации.

В легированном атомами железа слое кремния было выявлено формирование дендритной структуры с характерным размером ветвей до 7 мкм и толщиной ~ 2 мкм [255, 256]. Стволы дендритов преимущественно ориентированы перпендикулярно поверхности обработанных образцов. Совместное применение рентгеноспектрального микроанализа, растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа позволило установить, что дисилицид железа локализован в промежутках между дендритами (рис. 3.73).

## 3.5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ

Получение сложных многокомпонентных материалов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, не реализующимися в естественных условиях, являются одной из актуальных проблем современного материаловедения. Однако прогнозирование их физических свойств представляет собой весьма сложную и не решенную на сегодняшний день задачу.

В связи с возросшей вычислительной способностью компьютеров считающая физика получила возможность моделировать поведение микросистем из первых принципов. Данный метод получил название молекулярной динамики (МД) и широко используется в ходе моделирования сложных многочастичных систем.

Соответствующие численные эксперименты, как правило, базируются на следующих предположениях:

1. Для описания движения молекул может быть применена класссическая механика.

2. Возможно представление межмолекулярного взаимодействия в форме классических потенциальных сил.

3. Точное знание траекторий движения частиц системы на больших промежутках времени не является необходимым для получения результатов макроскопического (термодинамического) характера. Это предположение имеет специфический характер. Связано оно с тем, что из-за ошибок округления, ограничения в количестве значащих цифр в числе при использова-

нии компьютера, из-за ограниченной точности любого численного метода интегрирования и, что главное, из-за сильной неустойчивости уравнений движения получение точных траекторий в численном эксперименте в принципе невозможно.

4. Симметричные функции координат (например, полная кинетическая энергия системы $E$) «почти постоянны» на многообразии $H = E$ ($H$ – гамильтониан системы) и что, следовательно, осреднение какой-либо величины по куску этого многообразия практически эквивалентно микроканоническому осреднению.

5. Среднее по куску поверхности $H = E$ и среднее по времени от упомянутых выше величин совпадают (эргодическая гипотеза).

Мы приводим детальное изложение использованных нами в работе способов моделирования физических свойств твердых тел.

Уравнения движения классической механики системы взаимодействующих частиц имеют вид:

$$\frac{d^2}{dt^2} x_i^{(\alpha)} = -\frac{\partial}{\partial x_i^{(\alpha)}} U\left(x_1^{(1)}, \quad ..., \quad x_N^{(3)}\right), \tag{3.4}$$

где $\alpha = 1 \ \ldots \ 3$; $i = 1, 2, ..., N$; $x_i^{(\alpha)}$ – $\alpha$-компонента вектора $x_i$ положения $i$-й частицы из множества $N$; $U\left(x_1^{(1)}, \quad ..., \quad x_N^{(3)}\right)$ – потенциальная энергия системы.

Потенциальная энергия системы обычно предполагается зависящей от расстояния между парами взаимодействующих частиц, т. е.:

$$U\left(x_1^{(1)}, \quad ..., \quad x_N^{(3)}\right) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U\left(\left|\vec{x}_i - \vec{x}_j\right|\right), \tag{3.5}$$

где $U\left(\left|\vec{x}_i - \vec{x}_j\right|\right)$ – потенциал взаимодействия частиц $i$ и $j$.

В тех случаях, когда исследуемая система $N$ частиц может считаться «типичной» составной частью большой системы, уравнения (3.4) решаются при периодических граничных условиях, когда основная ячейка повторяет саму себя бесконечное количество раз:

$$x_i = x_i + nL,$$

где $n = 0, \ \pm 1, \ ...,$ а вектор $L$ имеет компонентами $L_x, L_y, L_z$ – стороны прямоугольной части пространства (т. н. ящика), куда заключены рассматриваемые частицы.

Введение периодических граничных условий искусственно упорядочивает систему, а именно: частица взаимодействует «сама с собой» и со всеми

другими частицами в основном ящике бесконечное количество раз. Поэтому вместо потенциала (3.5) используют такой, который учитывает лишь взаимодействие между частицами по кратчайшему расстоянию, и взаимодействие частицы «сама с собой» исключается. При этом принимается правило *минимума расстояния между отображениями частиц*: расстояние $r_{ij}$ между частицами $i$ и $j$ в позициях $\underline{r}_i$ и $\underline{r}_j$ соответственно определяется как $r_{ij} = \min\left(\left|\underline{r}_i - \underline{r}_j + \underline{n}L\right|\right)$ по всем $\underline{n}$. Правило применяется при расчете потенциальной энергии и сил взаимодействия частиц.

Для исключения выделенных направлений из-за наличия граней в диапазоне $r_c < L/2$ вводится обрезание потенциала; $r_c \le \min L/2$, $\min L = \min\left\{L_x, L_y, L_z\right\}$.

Как правило, моделирование заключается в решении задачи Коши для системы уравнений (3.4) с начальными условиями:

$$x_i(t)\big|_{t=t_0} = x_i(t_0), \quad \frac{d}{dt}x_i(t)\big|_{t=t_0} = \upsilon_i(t_0).$$

В результате интегрирования системы $3N$ уравнений движения получается траектории движения частиц. Естественно, представляет интерес получение макроскопических параметров по рассчитанной эволюции микроскопических и сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными.

Так как экспериментальное определение упругих свойств железного кристаллита, совокупностью которых представлена модифицированная компрессионной плазмой область металла, в принципе невозможно, была предпринята попытка решить эту задачу методом молекулярной динамики.

Фрагмент ОЦК решетки атомов железа располагался внутри куба с ребром $L = N \cdot a$, где $a$ – параметр решетки. В качестве парного потенциала использовался потенциал Ленарда – Джонса:

$$U(r_i, r_j) = A \cdot \left( \frac{B}{\left|r_i - r_j\right|^{12}} - \frac{1}{\left|r_i - r_j\right|^{6}} \right),$$

где $A$, $B$ – параметры; $i, j$ – номера частиц; $A = 8{,}0 \cdot 10^{-76}$ Дж$\cdot$м$^6$; $B = 3{,}2 \cdot 10^{-58}$ м$^6$.

Выбор величины ребра был компромиссом, при котором результат расчетов уже слабо зависит от $L$, тогда как время моделирования еще не достигает аномально больших значений; при написании и отладке программного кода использовались ребра $L = (3 \ldots 12) \cdot a$.

Начальные скорости атомов предполагались нулевыми.

Моделирование проводилось с использованием скоростной формы алгоритма Верлета для NVE-ансамбля:

1. Задать положения $\vec{r}_i^{\,1}$ на шаге 1.

2. Задать скорости $\vec{\upsilon}_i^{\,1}$ на шаге 1.

3. Вычислить положения на временном шаге $n+1$:

$$\vec{r}_i^{\,n+1} = \vec{r}_i^{\,n} + \tau\vec{\upsilon}_i^{\,n} + \frac{\tau^2}{2m}\vec{F}_i^{\,n}.$$

4. Вычислить скорости на временном шаге $n+1$:

$$\vec{\upsilon}_i^{\,n+1} = \vec{\upsilon}_i^{\,n} + \frac{\tau}{2m}\cdot\left(\vec{F}_i^{\,n+1} + \vec{F}_i^{\,n}\right).$$

Вместо $\vec{F}_i^{\,n+1}$ или $\vec{F}_i^{\,n}$ берется среднее арифметическое сил, рассчитанных по положениям частиц на предыдущем и текущем шагах: $\frac{1}{2}\cdot\left(\vec{F}_i^{\,n+1} + \vec{F}_i^{\,n}\right)$.

5. Перейти к шагу 3.

Здесь $\tau$ – шаг по времени, $m$ – масса частицы, $\vec{F}_i$ – суперпозиция сил, действующих на $i$-ую частицу со стороны всех остальных: $\vec{F}_i = \sum_{i\neq j}\vec{f}_{ij}$, где $\vec{f}_{ij}$ – сила, действующая на $i$-ую частицу со стороны $j$-й, равная антиградиенту парного потенциала $V$: $\vec{f}_{ij} = -\vec{\nabla}V_{ij}$.

После шага 3 проверялось условие: $\left(\vec{r}_i^{\,n+1} - \vec{r}_i^{\,n}\right) \le \frac{1}{2}$. В случае его невыполнения выдавалось сообщение о необходимости уменьшения временного шага и программа терминировалась.

Для сохранения количества частиц постоянным вылетевшие из куба частицы впускались в него через противоположную грань с той же скоростью, и только после этого осуществлялся переход к шагу 4.

Моделирование прекращалось, когда флуктуации энергий

$$E_K^n = \sum_i \frac{m_i\left(\vec{\upsilon}_i^{\,n}\right)^2}{2}, \quad U^n = \sum_{i<j} V\left(r_{ij}^n\right)$$

становились много меньше начальных.

Исследование поведения системы атомов железа привело к необходимости использования временного шага $10^{-15}$ с, что согласуется с ис-

пользуемыми в литературе при моделировании систем частиц массами порядка атомных. Слишком большое значение шага вело к сближению пары атомов на очередной $k$-й итерации настолько, что на $k$-м шаге они разлетались на значительное расстояние, намного превышающее $L$.

В качестве исследуемого макроскопического параметра был выбран модуль всестороннего сжатия $K$, который вводится обычно следующим образом:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{P}{K}, \tag{3.6}$$

где $P$ – давление на стенки куба при изменении его начального объема $V_0$ на $\Delta V$.

Исследовалась релаксация системы атомов внутри области в форме куба к равновесному состоянию; причем релаксация была проведена для двух величин ребра $L$, мало (на 1 %) отличающихся друг от друга. Для обоих случаев было рассчитано давление атомного «газа» на стенку, после чего по известным разностям давления $\Delta P = P_2 - P_1$ и объема $\Delta V = V_2 - V_1$ был рассчитан модуль $K$:

$$K = -\frac{\Delta P}{\Delta V} \cdot V_0 .$$

Правомерность такого подхода очевидна из самого построения МД и (3.6), т. к. расчеты для двух разных длин ребер характеризуют тот же куб, подвергнутый в одном из случаев всестороннему сжатию (растяжению).

Используется $\Delta P$, а не $P$, т. к. нескомпенсированное, казалось бы, давление $P_1$ со стороны «газа» атомов для определенного $L_1$ на самом деле скомпенсировано соответствующим давлением со стороны соседней ячейки-отображения, наличествующей для устранения эффектов от граней куба. В то время как именно *изменение* $P$, соответствующее некому $\Delta V$, отображает упругие свойства системы.

Давление $P$, в свою очередь, определялось, как среднестатистическая сила, действующая со стороны частиц на площадку площадью $S$; рассчитывалось после релаксации системы к равновесному состоянию:

$$PS = \left\langle F(t) \right\rangle = \frac{1}{T} \int_{T_p}^{T_{\text{РЕЛ}}+T} \sum_i F_i(t)\, dt ,$$

где $T_{\text{РЕЛ}}$ – время релаксации системы; $T$ – время, в течение которого рассчитывалось давление.

Расчет давления на грани куба вследствие эквивалентности последних велся с усреднением по ним всем:

$$P = \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{6} P_i,$$

где $P_i$ – давление на $i$-ую грань.

Увеличение $T$ приводит не только к дрейфу фазового вектора $R_N = \{\vec{r}_1 ... \vec{r}_N;\quad \vec{p}_1 ... \vec{p}_N\}$ системы по различным (хотя и близким) фазовым траекториям на поверхности $H = E$, но и к схождению с этой поверхности. Поэтому указывается на актуальность применения алгоритма, позволяющего увеличивать величину $T$, оставаясь на поверхности $H = E$.

В расчетах использовался следующий алгоритм, позволяющий сохранять полную энергию системы. Пусть $6N$-мерный вектор $\vec{R}_N(t;\quad E)$ соответствует состоянию исследуемой системы в момент времени $t$ при условии $H = E$. С помощью описанной выше разностной схемы этот вектор определяется в момент времени $t + \tau$: $\vec{R}_N(t+\tau; E) = \vec{R}_N(t; E) - \Delta\vec{R}_N$ при условии, что вектор $\Delta\vec{R}_N$ направлен по нормали к поверхности $H = E$. Таким образом, идея метода сводится к «возвращению» фазовой точки с поверхности $H = E + \Delta E$ по нормали на поверхность $H = E$.

Поскольку $\Delta E \ll E$ для разумных $\tau$, то полагаем, что векторы нормалей к поверхности $H = E$ и $H = E + \Delta E$ в точках $\vec{R}_N(t; E)$, $\vec{R}_N(t+\tau; E)$, $\vec{R}_N(t+\tau; E+\Delta E)$ параллельны. Поэтому

$$\Delta E = \Delta\vec{R}_N \operatorname{grad} H = \left|\Delta\vec{R}_N\right| \cdot \left|\operatorname{grad} H\right|,$$

где $H = E$ или $H = E + \Delta E$ в зависимости от характера вычислительной задачи. Далее имеем

$$\Delta\vec{R}_N = \left|\Delta\vec{R}_N\right| \cdot \frac{\operatorname{grad} H}{\left|\operatorname{grad} H\right|} = \Delta E \cdot \frac{\operatorname{grad} H}{\left|\operatorname{grad} H\right|^2}, \tag{3.7}$$

откуда

$$\vec{R}_N(t+\tau; E) = \vec{R}_N(t+\tau; E+\Delta E) - \Delta E \cdot \frac{\operatorname{grad} H}{\left|\operatorname{grad} H\right|^2}.$$

Фазовая точка $\vec{R}_N(t+\tau; E)$ есть проекция фазовой точки $\vec{R}_N(t+\tau; E+\Delta E)$ на поверхность $H = E$, найденная с точностью $(\Delta E)^2$.

Следует отметить, что за использование метода, сохраняющего энергию, приходится «расплачиваться» временем выполнения.

После серии численных экспериментов определен нужный шаг, при котором система релаксировала достаточное время, достигая приемлемых значений флуктуации энергии. С использованием этого шага моделирование проводилось до достижения равновесного состояния и еще некоторое дополнительное время, в течение которого велся расчет давления на грани ограничивающего куба. Использованный алгоритм, таким образом, имел следующий вид:

1. Задать положения $\vec{r}_i^{\,1}$ на шаге 1.

2. Задать скорости $\vec{\upsilon}_i^{\,1}$ на шаге 1.

3. Вычислить положения на временном шаге $n+1$:

$$\vec{r}_i^{\,n+1} = \vec{r}_i^{\,n} + \tau\vec{\upsilon}_i^{\,n} + \frac{\tau^2}{2m}\vec{F}_i^{\,n}.$$

Если $\left(\vec{r}_i^{\,n+1} - \vec{r}_i^{\,n}\right) > \frac{L}{2}$, прервать расчеты – временной шаг слишком велик.

4. Частицы, вылетевшие из куба, впустить через противоположную грань с той же скоростью.

5. Вычислить скорости на временном шаге $n+1$:

$$\vec{\upsilon}_i^{\,n+1} = \vec{\upsilon}_i^{\,n} + \frac{\tau}{2m}\cdot\left(\vec{F}_i^{\,n+1} + \vec{F}_i^{\,n}\right).$$

6. Изменить $6N$-мерный вектор координат и скоростей $\vec{R}_N$ в соответствии с (3.7).

7. Если флуктуации энергии еще велики, перейти к шагу 3.

8. Выполнить последовательность п. 3–6 заданное количество раз, набирая при этом нужные данные для расчета макроскопических параметров (давления в нашем случае).

Практическая реализация метода молекулярной динамики оказалась несколько затруднена тем, что наиболее продолжительные по времени расчеты (сил, потенциальной энергии, гамильтониана) приходилось выполнять часто: некоторые по нескольку раз на каждой итерации. С целью ускорения расчетов была проведена значительная работа по улучшению и оптимизации программного кода по скорости выполнения.

Был проведен расчет модуля всестороннего сжатия $K$ для различных значений ребра ограничивающего куба $L$. Результаты представлены в табл. 3.3.

*Таблица 3.3*

**Модуль всестороннего сжатия $K$ для различных $\frac{L}{a}$**

| $L/a$ | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K$, $10^9$ Па | 3,57 | 4,23 | 4,74 | 5,15 | 5,47 | 5,72 | 5,93 | 6,09 | 6,22 | 6,33 |

Расчетное значение модуля $K_{\text{ТЕОР}} = 3,63 \cdot 10^{10}$ Па для $\frac{L}{a} = 12$ занижено по сравнению с экспериментальным значением $K_{\text{ЭКСП}} = (8,3 \ldots 17,1) \cdot 10^{10}$ Па. Различие обусловлено, по-видимому, недостаточным количеством атомов, взятых для моделирования, что подтверждается стремлением расчетной величины модуля $K$ к некоторому постоянному $K_0$ с увеличением отношения $\frac{L}{a}$. Аппроксимация зависимости $K = K(L)$ экспонентой дает $E_0 = 3,63 \cdot 10^{10}$ Па.

Однако, как показывают более детальные исследования, для определения физических характеристик сложных (многокомпонентных) материалов применение метода молекулярной динамики не дает удовлетворительного соответствия результатам эксперимента.

В дальнейших исследованиях была предложена также идея перколяционного способа оценки упругих характеристик бинарных сплавов. В основу этого метода расчета положено компьютерное моделирование физических свойств, базирующееся на идеях теории перколяции – геометрическом аналоге ренормализационного преобразования [258–261].

Моделирование структуры сложных материалов проводилось на базе решеток со случайным распределением параметров. Узлы моделируют компоненты системы в пространстве, связи между узлами – их контакты с соседями. Размерность решеток составляла $n_p \times n_p$ и $n_p \times n_p \times n_p$ для двух и трехмерного случаев соответственно.

В исходной (квадратной или кубической) решетке размером $l_0$ каждая связь существует с вероятностью $P_0$. Организовывался итерационный процесс, когда на следующем шаге каждая связь заменялась решеткой, полученной на предыдущем. Процесс заканчивается, когда свойства решетки перестают зависеть от номера итерации. В итоге получается решетка размеров много больше базовой, на которой можно определить макроскопические свойства материала.

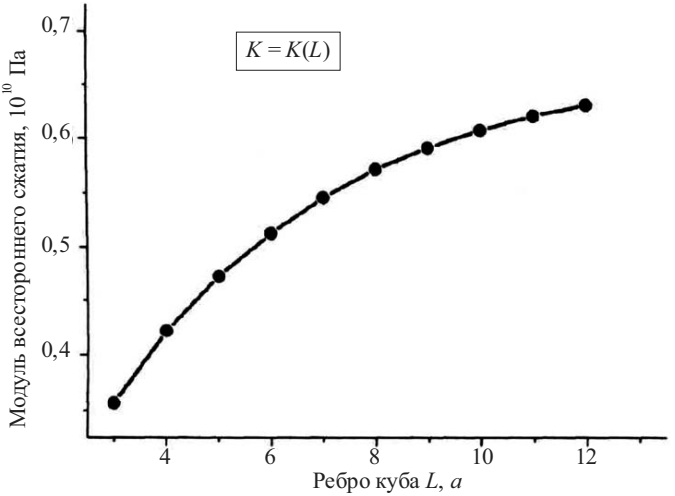



*Рис. 3.74.* Зависимость модуля всестороннего сжатия $K$ от ребра ограничивающего куба

Множество связей, образованное на каждом шаге, называлось *связывающим*, если существовала непрерывная цепочка из связей между противоположными сторонами (гранями) для $d = 2$ $(d = 3)$ соответственно.

Вероятность $P_n = R\left(l_{n-1}, \quad P_{n-1}\right)$ того, что на $n$-м шаге данное множество, связывающее полином степени $N$ (числа связей на решетке), может быть определено с какой угодно точностью при любом $P_0$.

Траектория итерационного процесса заканчивается на $n$-м этапе в неподвижной точке 0 или 1.

$$P_n = \begin{cases} 1, \text{ если } R\left(P_0, l_0\right) > P_* \\ 0, \text{ если } R\left(P_0, l_0\right) < P_*. \end{cases}$$

Неподвижная точка $P_*$ может быть определена из уравнения

$$P_* = R\left(P_*, l_0\right)$$

и называется порогом протекания модели размера $L_n$, т. е. переход множества из несвязного в связное происходит при $P_n = P_*$.

Задача решалась в два этапа:

1. Определение полинома $R_n$ аналитически для некоторых частных случаев.

2. Расчет некоторых физических (например, упругих) свойств *реального* сложного вещества и критических индексов этих свойств.

Количество связей $K$ в решетке размерностью $n_p$ в $d$-мерном пространстве:

$$K = n_p^2 + \left(n_p - 1\right)^2 \text{ и } K = n_p^3 + 2n_p\left(n_p - 1\right)$$

для $d = 2$ и 3 соответственно. В табл. 3.4 приведены $K$ для нескольких решеток.

*Таблица 3.4*

**Количество связей $K_c$ в перколяционной решетке $n_p \times n_p$ в пространстве размерности $d$**

| $K_c$ | | Размерность решетки $n$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| $d =$ | 2 | 5 | 13 | 25 | 41 | 61 |
| | 3 | 12 | 39 | 88 | 165 | |

Обозначим вероятность наличия каждой из связей перколяционной решетки $p$. Тогда вероятность наступления протекания в данной решетке есть следующий многочлен:

$$R(p) = \sum_{k=0}^{n} A_k p^k (1-p)^{n-k}, \tag{3.8}$$

где $A_k$ – количество протекающих решеток, в которых $k$ целых связей (соответственно, $n-k$ разорванных).

Последнее выражение может быть переписано:

$$R(p) = \sum_{k=0}^{n} A_k p^k (1-p)^{n-k} = \sum_{k=0}^{n} A_k p^k \sum_{s=0}^{n-k} C_{n-k}^s (-p)^s =$$

$$= \sum_{k=0}^{n} \sum_{s=0}^{n-k} A_k C_{n-k}^s p^{k+s} (-1)^s,$$

т. е. $R(p)$ – многочлен от $p$: $R(p) = \sum_{q=0}^{n} B_q p^q$.

Таким образом, если, перебрав все возможные протекающие решетки для выбранных $d$ и $n$, можно *точно* определить коэффициенты $A_k$, а приведя подобные слагаемые, то и $B_q$ ($k = \overline{1, n_p}$, $q = \overline{1, n_p}$).

Решив аналитически уравнение $R(p) = p$, можно найти точное значение порога протекания $p = p^*$.

Еще раз отметим, что, поскольку все действия (сложение, умножение) производятся с целыми числами, результаты будут *точными*. Представляет интерес аналитическое нахождение коэффициентов многочлена $R(p)$ для решеток и пространств разных размерностей, т. к. они обычно рассчитываются приближенно методом Монте-Карло.

Для расчета упругих свойств сложных микронеоднородных материалов использовалась формула Кернера.

Модуль объемной упругости связывающего множества (СМ) на $k+1$ итерации:

$$K_c^{(k+1)} = \frac{\left[K_c^{(k)} p_k A^{(k)} + K_H^{(k)}\left(1-p_k\right)B^{(k)}\right]}{\left[p_k A^{(k)} + \left(1-p_k\right)B^{(k)}\right]},$$

где $A^{(k)} = \dfrac{1}{3K_c^{(k)} + 4M_c^{(k)}}$; $B^{(k)} = \dfrac{1}{3K_H^{(k)} + 4M_c^{(k)}}$; $K$ – модуль упругости; $M$ – модуль сдвига; индексы *с* и *н* относятся к связанному (СМ) и несвязанному (НСМ) множеству соответственно.

Модуль сдвига СМ на $k+1$ итерации:

$$M_c^{(k+1)} = M_c^{(k)} \frac{\left[\dfrac{p_k}{N_c^{(k)}} + \left(1-p_k\right)\dfrac{M_H^{(k)}}{D^{(k)}}\right]}{\left[\dfrac{p_k}{N_c^{(k)}} + \left(1-p_k\right)\dfrac{M_c^{(k)}}{D^{(k)}}\right]}$$

$$N_c^{(k)} = 15\left(1-\nu_c\right);\quad D^{(k)} = \left(7-5\nu_c\right)M_c + \left(8-10\nu_c\right)M_H.$$

Коэффициент Пуассона СМ:

$$\nu^{(k)} = \frac{3K_c^{(k)} - 2M_c^{(k)}}{6K_c^{(k)} + 2M_c^{(k)}}.$$

Таким образом, выбрав некую $p_0 \neq p^*$, итеративно получаем $p_{i+1} = R\left(p_i\right)$, $\Phi_{i+1} = \Phi_i\left(p_i\right)$, приходя, таким образом, к $\Phi_n$. Здесь $\Phi$ – некоторая физическая величина.

Установлено, что в окрестности критической точки (порога протекания) $p^*$ физические величины имеют скейлинговую зависимость:

$$\Phi \approx \left|p - p_c\right|^{\tau},$$

где $\tau$ – критический индекс, зависящий только от размерности пространства $d$. Получив набор пар $\left(p_i, \Phi_i\right)$, можем определить $\tau$ и *s*:

$$\tau = \lim_{p \to p_c} \frac{\Delta(\lg \Phi)}{\Delta(\lg|p - p_c|)}.$$

Можно показать, как из первоначальной решетки из восьми связей путем ренормализационного преобразования получается другая решетка из двух связей. Также приведены части оригинальной ячейки, которые замещают ренормализованную связь с соответствующими вероятностями. Каждая из частей дает очередное слагаемое суммы:

$$R(p) = \sum_{k=0}^{n} A_k p^k (1-p)^{n-k},$$

где $A_k$ – количество протекающих решеток, в которых $k$ целых связей и, соответственно, $n-k$ разорванных.

Данная схема обобщалась также на трехмерный случай; при этом в качестве базового элемента использовался уголок с дополнительным отрезком, перпендикулярным плоскости рисунка.

В соответствии со всем вышесказанным использовался следующий *алгоритм:*

1. Выбор размерностей пространства $d = 2,3$ и решетки $n_p$. Построение перколяционной решетки.

2. Расчет аналитически коэффициентов перколяционного полинома, если это возможно; в противном случае используется готовое выражение или метод Монте-Карло. Факт протекания довольно быстро устанавливается при помощи волнового алгоритма (алгоритма поиска кратчайшего пути).

3. Определение порога (порогов) протекания $p^*$ из уравнения $R(p) = p$.

4. Выбор $p_0 \neq p^*$. Осуществление итеративного процесса:

$$p_{i+1} = R(p_i),\ \Phi_{i+1} = \Phi_i(p_i)$$

до наступления «насыщения» – момента, когда $p$ уже практически не меняется. Полученное в итоге $\Phi_n$ – значение исследуемой физической величины для материала, концентрация более жесткого компонента которого $p_0$.

5. Переход к шагу 4, если не набрано достаточное количество пар $(p_0, \Phi(p_0))$.

6. Расчет критических индексов.

В соответствии с (3.8) был проведен аналитический расчет коэффициентов перколяционного полинома для двумерных решеток с $n_p = 2, 3, 4..$ Полученные значения приводятся в табл. 3.5, 3.6. На рис. 3.75 изображены графики зависимостей $R(p)$ для соответствующих $n_p$. Порог перколяции в этих случаях $p_c = 0,5$.

*Таблица 3.5*

**Коэффициенты $A_k$**

| $A_k$ | | $n_p$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 2 | 3 | 4 |
| $k=$ | 0 | | | |
| | 1 | | | |
| | 2 | 2 | | |
| | 3 | 8 | 3 | |
| | 4 | 5 | 38 | 4 |
| | 5 | 1 | 209 | 102 |
| | 6 | | 627 | 1230 |
| | 7 | | 1089 | 9272 |
| | 8 | | 1078 | 48718 |
| | 9 | | 677 | 188512 |
| | 10 | | 283 | 553496 |
| | 11 | | 78 | 1252416 |
| | 12 | | 13 | 2198498 |
| | 13 | | 1 | 3001802 |
| | 14 | | | 3204984 |
| | 15 | | | 2715264 |
| | 16 | | | 1854463 |
| | 17 | | | 1032857 |
| | 18 | | | 471428 |
| | 19 | | | 175870 |
| | 20 | | | 53028 |
| | 21 | | | 12646 |
| | 22 | | | 2300 |
| | 23 | | | 300 |
| | 24 | | | 25 |
| | 25 | | | 1 |

*Таблица 3.6*

**Коэффициенты $B_q$**

| $B_q$ | | $n_p$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 2 | 3 | 4 |
| $q=$ | 0 | | | |
| | 1 | | | |
| | 2 | 2 | | |
| | 3 | 2 | 3 | |
| | 4 | –5 | 8 | 4 |
| | 5 | 2 | 2 | 18 |
| | 6 | | –37 | 30 |
| | 7 | | –10 | –38 |
| | 8 | | 39 | –188 |
| | 9 | | 149 | –154 |
| | 10 | | –352 | 128 |
| | 11 | | 298 | 1456 |
| | 12 | | –117 | 658 |
| | 13 | | 18 | –3252 |
| | 14 | | | –4952 |
| | 15 | | | –1212 |
| | 16 | | | 37621 |
| | 17 | | | –1082 |
| | 18 | | | –213712 |
| | 19 | | | 483698 |
| | 20 | | | –565880 |
| | 21 | | | 414334 |
| | 22 | | | –198122 |
| | 23 | | | 60628 |
| | 24 | | | –10850 |
| | 25 | | | 868 |

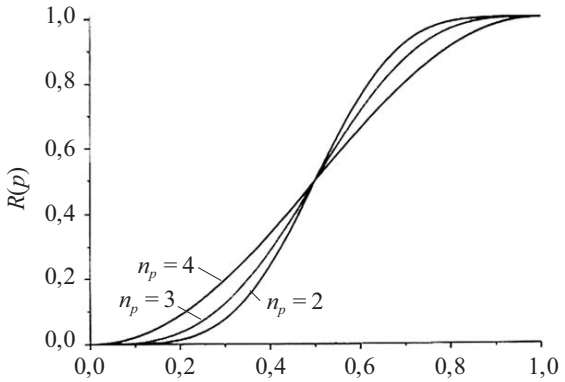



*Рис. 3.75.* Графики функции $f = R(p)$ для $n_p = 2,3,4$, $d = 2$

Очевидно, что при количестве связей $K$ имеем $2^K - 1$ различных решеток (отбрасываем решетку со всеми отсутствующими связями, как заведомо непригодную). Максимального значения беззнакового целого в среде MS VC++ можно добиться, используя тип *unsigned long.* Его значение при этом $2^{32}$–1. Таким образом, возможно исследование лишь решеток с $K < 32$; соответствующие клетки отмечены в табл. 3.4.

Способов преодоления ограничения $K \le 32$ видится два:

1. *Использование встроенного типа _int64.*

Это, однако, является полумерой. Ограничение все равно остается ($K \le 64$), и для _int64 не определены операции ввода-вывода, т. е. их придется реализовывать самому.

2. *Использование собственного типа, максимальное значение которого можно задавать для каждой конкретной задачи.*

Такой подход представляется наиболее эффективным, т. к. возможна расширяемость задачи.

В соответствии со сказанным от использования типа _int64 сразу решено было отказаться. Вместо него использовался класс CLonglnt, созданный Томасом Холте. Класс инкапсулирует целое, длина которого задается; обеспечивает весь набор арифметических и битовых операций, в том числе в нотации C++: +=, – =, ++ и т. д. Реализована возможность представления объекта класса, как UINT, Int, Long, ULONG или как строки.

В качестве длины целого было выбрано 128, т. е. получили 16-байтовое знаковое целое.

Правильность работы класса была проверена на уже рассчитанных с типом *unsigned int* задачах; проверка приведения подобных слагаемых велась в Mathematica.

Использование класса CLonglnt показало, что при $d = 2,\ \ n = 4$ применение *unsigned int* вело к неправильному приведению слагаемых. Как оказалось, типа *unsigned int* еще хватало для $A_k$, но, в ходе приведения слагаемых, $B_q$ уже выходит за его границы. Это еще более убедило в необходимости использования CLonglnt. В табл. 3.7 приводятся исправленные результаты, полученные при помощи CLonglnt. После переделки программы под использование целого типа с задаваемой длиной возникла новая трудность: время выполнения (см. табл. 3.7).

*Таблица 3.7*

**Зависимость времени выполнения от размерности решетки $n_p$**

| $n_p$ | Решетки, $2^{K_c}-1$ | Время выполнения |
|---|---|---|
| 2 | 32 | < 1 сек |
| 3 | $0{,}8\cdot10^3$ | < 1 сек |
| 4 | $3{,}4\cdot10^7$ | ≈ 50 сек |
| 5 | $2{,}2\cdot10^{12}$ | ?, >12ч* |

* Расчеты велись 12 ч, после чего были остановлены.

Если проследить тенденцию, то приходим к выводу, что для $n=5$ на данном PC данный алгоритм будет выполняться больше месяца (38 суток), и это всего лишь при $d=2$.

Рассматривались три решения данной проблемы:

1. *Расчет по Dice алгоритму на более производительном PC.*

Для данной задачи единственным критичным параметром PC является частота процессора; которая для лучших теперешних процессоров в 2–3 раза больше использовавшейся. Очевидно, что этого мало, т. к. необходимо ускорение вычислений на 1–2 и больше порядков.

2. *Написание более эффективного алгоритма проверки факта протекания решетки.*

В программе для проверки факта протекания использовался волновой алгоритм, применяющийся обычно в задачах поиска кратчайшего пути на пересеченной местности между двумя точками (картография, игры и т. д.).

Идеи по поводу более эффективного решения этой задачи на данный момент отсутствуют.

3. *Возвращение от аналитики к методу Монте-Карло* (*переход к вещественным коэффициентам* $A_k$ *и* $B_q$) *или использование готовых* (*приближенных*) *аналитических выражений для перколяционного многочлена.* По-видимому, единственный приемлемый вариант.

С учетом вышесказанного для расчета физических свойств реальной системы было решено воспользоваться готовым аналитическим выражением для перколяционного многочлена, полученного для случая $n=3$, $d=3$ и имеющего вид:

$$R(p)=p^2\left(4+8p-14p^2-40p^3+16p^4+\right.$$

$$\left.+288p^5-655p^6+672p^7-376p^8+112p^9 14p^{10}\right). \qquad (3.9)$$

Согласно (3.9) такой подход обеспечивает достаточную точность, хотя получен не аналитически.

Порог протекания в этом случае (решение уравнения $p = R(p)$) равен $p_c = 0,2085$.

Было также проведено компьютерное моделирование упругих свойств и электрической проводимости других композитов на основе железа.

Прогнозирование физических свойств сложных композиционных материалов известными теоретическими методами оказалось сложным из-за отсутствия знаний о микроструктуре вещества. Для композитов и пористых веществ, которые в силу их структуры можно считать самоподобными, возможно применение методов теории перколяции и ренормгруппы.

В качестве материалов, на которых исследовался описанный подход, были выбраны Si–Fe, Si–Ni, Si–Cr, Fe–W.

Для расчета проводимости микронеоднородных материалов использовалась следующая итеративная схема.

Проводимость несвязанного множества (НСМ) на $k + 1$ итерации:

$$\lambda_H^{(k+1)} = \lambda_C^{(k)} p_k + \lambda_H^{(k)} \left(1 - p_k\right) + \frac{p_k \left(1 - p_k\right) \left(\lambda_C^{(k)} - \lambda_H^{(k)}\right)^2}{p_k \lambda_H^{(k)} + \left(1 - p_k\right) \lambda_C^{(k)} + \lambda_H^{(k)}}, \qquad (3.10)$$

где $\lambda_H^{(k)}$ – проводимость несвязанного множества на $k$ итерации; $\lambda_C^{(k)}$ – проводимость связанного множества на $k$ итерации, индексы $C$ и $H$ относятся к связанному (СМ) и несвязанному (НСМ) множеству соответственно.

Аналогично для связанного множества (СМ) на $k + 1$ итерации:

$$\lambda_C^{(k+1)} = \lambda_H^{(k)} p_k + \lambda_C^{(k)} \left(1 - p_k\right) + \frac{p_k \left(1 - p_k\right) \left(\lambda_H^{(k)} - \lambda_C^{(k)}\right)^2}{p_k \lambda_C^{(k)} + \left(1 - p_k\right) \lambda_H^{(k)} + \lambda_C^{(k)}}. \qquad (3.11)$$

Расчет проводимости материала в зависимости от концентрации «жесткого» компонента (второго в формуле) велся по формулам (3.10), (3.11) с использованием описанной выше итеративной схемы с перколяционным полиномом (3.10). На рис. 3.76 приведена зависимость проводимости от объемной концентрации «жесткого» компонента. Горизонтальными пунктирными линиями обозначены соответствующие модули для каждого из компонентов в отдельности.

Из рис. 3.76 следует, что при изменении объемной концентрации «жесткого» компонента в интервале 0,15 … 0,65 проводимость материала

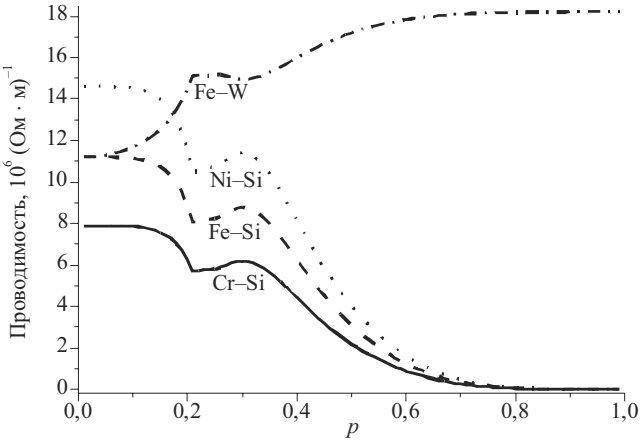



*Рис. 3.76.* Зависимость проводимости композиционных соединений Si–Fe, Si–Ni, Si–Cr, Fe–W от объемной концентрации «жесткого» компонента (Fe, Ni, Cr, W соответственно)

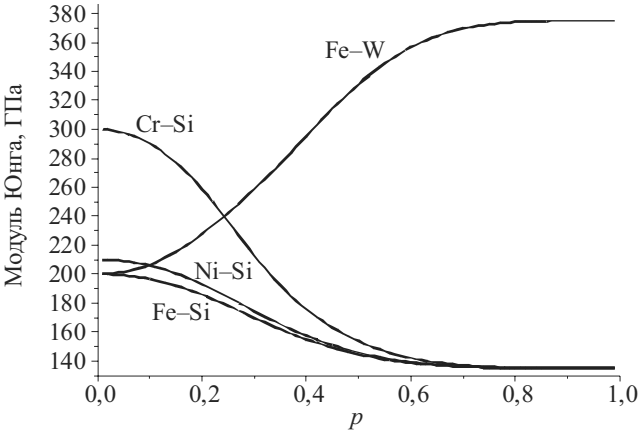



*Рис. 3.77.* Зависимость модуля Юнга композиционных соединений Fe–Si, Ni–Si, Cr–Si, Fe–W от объемной концентрации «жесткого» компонента (Si, Si, Si, W соответственно)

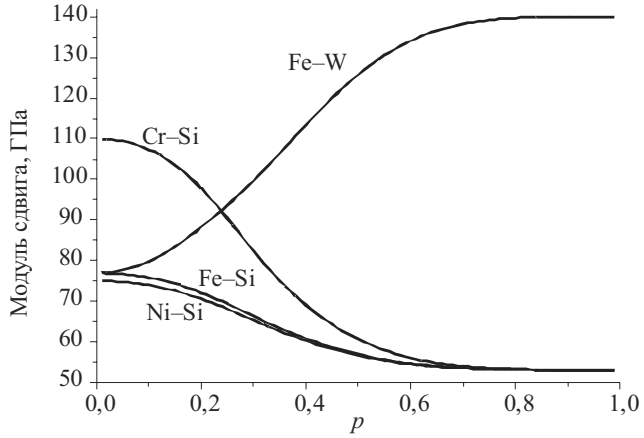



*Рис. 3.78.* Зависимость модуля сдвига композиционных соединений Fe–Si, Ni–Si, Cr–Si, Fe–W от объемной концентрации «жесткого» компонента (Si, Si, Si, W соответственно)

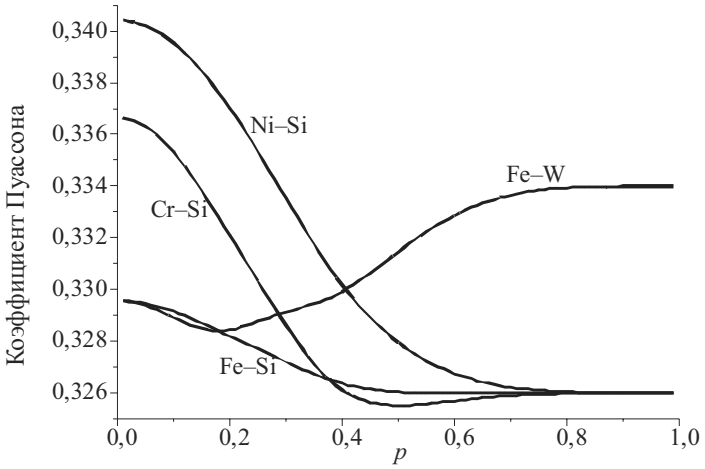



*Рис. 3.79.* Зависимость коэффициента Пуассона композиционных соединений Fe–Si, Ni–Si, Cr–Si, Fe–W от объемной концентрации «жесткого» компонента (Si, Si, Si, W соответственно)

меняется. В случае превышения порога ~ 0,65 наступает «насыщение» и проводимость становится близка к соответствующей «жесткой».

Зависимость проводимости от концентрации «жесткого» компонента имеет предсказуемый характер, за исключением некоторой особенности: наличие локального минимума при $p \approx 0{,}21$. Это обусловлено видом перколяционного полинома (3.10).

Расчет упругих свойств материала в зависимости от концентрации «жесткого» компонента (второго в формуле) велся с использованием описанной выше итеративной схемы с перколяционным полиномом (3.9). На рис. 3.77–3.79 приведены зависимости соответственно модуля Юнга, сдвига и коэффициента Пуассона от объемной концентрации «жесткого» компонента.

Отметим, что зависимость коэффициента Пуассона от концентрации «жесткого» компонента имеет локальный минимум для Fe–W, Cr–Si и Fe–Si, тогда как для Ni–Si не имеет.

## 3.6. ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Обзор полученных результатов показывает, что воздействие КПП на систему покрытие/подложка приводит к формированию поверхностного слоя материала подложки, легированного элементами покрытия. Глубина проникновения легирующего элемента составляет десятки микрометров. С целью определения основных механизмов массопереноса в работе [198] была сделана оценка глубины проникновения легирующего элемента в стали по диффузионному механизму.

Массоперенос при воздействии КПП в [198] рассматривался как результат действия термодинамических сил, обусловленных наличием больших градиентов концентрации, температуры и давления [37, 262, 263]. Суммарный поток атомов ($j$) определяется как [263]:

$$j = \vec{j}_C + \vec{j}_T + \vec{j}_P,$$

где $j_C = -D\vec{\nabla}C$; $j_T = -D\dfrac{K_T}{T}\vec{\nabla}T$; $j_P = -D\dfrac{K_P}{P}\vec{\nabla}P_n$; $D$ – коэффициент диффузии атомов легирующего металла в железе; $T$ – температура; $P_n$ – давление плазменного потока; $K_T$ и $K_P$ – соответственно термо- и бародиффузионные отношения, определяемые как: $K_T = \dfrac{QC}{k_B T}$; $K_P = \dfrac{\Delta V}{k_B T}PC$; $Q$ –

теплота переноса диффузанта (количество теплоты, которое необходимо потратить на перенос единицы массы вещества за единицу времени через единичную площадку в изотермическом режиме); $C$ – концентрация металла; $\Delta V$ – разность атомных объемов легирующего металла и железа; $k_B$ – постоянная Больцмана.

Оценка соотношения величин потоков $j_C, j_T, j_P$ в случае диффузии используемых металлов в стали составляет $10^5 : 10^5 : 10^{-1}$. Вследствие малости бародиффузионного слагаемого им можно пренебречь. Тогда уравнение диффузии можно записать в виде [263]:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[ D \cdot \left[ \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{K_T}{T} \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right] \right]$$

с начальным и граничными условиями

$$C(x,0) = \begin{cases} 100, & x \le h_m \\ 0, & x > h_m \end{cases}, \quad \left.\frac{\partial C}{\partial x}\right|_{x=0} = 0, \quad \left.\frac{\partial C}{\partial x}\right|_{x=d_0} = 0,$$

где $h_m$ – толщина металлического покрытия; $d_0$ – толщина образца.

Необходимо учитывать, что диффузия протекает как в жидкой, так и в твердой фазе, поэтому коэффициент диффузии будет иметь вид:

$$D(x,t) = \gamma\ (x,t) \cdot D_{\text{тв}} + \left[\ 1 - \gamma\ (x,t)\ \right] \cdot D_{\text{ж}},$$

где $D_{\text{тв}}$ и $D_{\text{ж}}$ – коэффициенты диффузии металлов в твердом и жидком железе; $\gamma(x,t)$ – доля твердой фазы, которая определялась по распределению температуры следующим образом:

$$\gamma(x,t) = \begin{cases} 1, & T \le T_{\text{пл}} \\ 1 - \dfrac{T\ (x,t) - T_{\text{пл}}}{\Delta T}, & T_{\text{пл}} \le T \le T_{\text{пл}} + \Delta T, \\ 0, & T > T_{\text{пл}} + \Delta T \end{cases}$$

где $\Delta T = \Delta H_{\text{пл}} / \mu \cdot c$ – изменение температуры при фазовом переходе «жидкая фаза-твердая фаза» [95].

Используя данный подход в [198], получено диффузионное распределение титана в поверхностном слое стали, подвергнутой воздействию КПП (рис. 3.80).

В результате диффузии в жидкой и твердой фазах с учетом градиентов концентрации и температуры глубина проникновения титана не превышает ~ 3,5 мкм [198]. Расхождение рассчитанной и экспериментальной глубины проникновения легирующего металла, форма профиля распределения, а также ряд других факторов (например, одинаковое распреде-

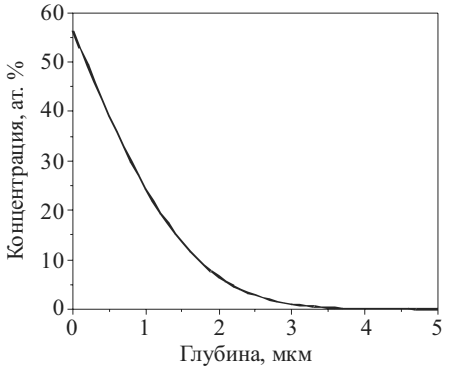



*Рис. 3.80.* Рассчитанное распределение титана в стали, сформированное в результате воздействия КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ на сталь с покрытием титана толщиной 1,0 мкм

ление легирующих элементов, независимо от их диффузионных характеристик, при многоэлементном легировании (см. рис. 3.21, 3.22, 3.62)) свидетельствует о необходимости рассмотрения других механизмов массопереноса, в частности, конвекции в расплавленном под действием КПП слое.

Одним из механизмов конвекции является конвекция Марангони, включающая термо-капиллярную и концентрационно-капиллярную конвекцию. Данный механизм широко используется при интерпритации результатов лазерного легирования [194]. Конвекция Марангони представляет собой возникновение объемного потока вследствие локальных изменений поверхностного натяжения на границе жидкость-жидкость и жидкость-газ [194]. Физически эффект Марангони обусловлен зависимостью коэффициента поверхностного натяжения от температуры и концентрации примеси на фазовой поверхности. В [194] дан широкий и подробный обзор физических и математических моделей конвективного механизма формирования объемных структур в металлических сплавах и полупроводниках под действием лазерного излучения. Некоторые из них могут быть использованы и для описания процессов тепло- и массопереноса при воздействии КПП на систему покрытие/подложка.

Качественно процесс жидкофазного перемешивания в этом случае может быть представлен следующим образом. При нагреве под действием КПП поверхностных слоев материала с нанесенным слоем легирующего элемента в расплаве устанавливается неоднородный по глубине профиль

температуры и концентрации. На поверхности раздела жидкой и твердой фаз всегда будут существовать флуктуации температуры и концентрации [264]. Движение растекающейся вдоль поверхности плазмы также вызывает возмущение на границе раздела жидкость – плазма [170]. В результате поверхностное натяжение границ раздела фаз не будет постоянным по поверхности раздела. Это вызывает макропотоки в жидкости, которые, развиваясь, переходят в систему самоподдерживающихся конвективных вихрей [264]. Таким образом, внутри гребней и впадин образующихся поверхностных «волнообразных» структур устанавливается регулярное движение расплава.

Размер циклических вихрей (Λ), вызванных конвективным движением расплава, согласно [170], может быть определен по выражению:

$$\Lambda = 4\pi\lambda_p \left( \frac{2\nu}{Wc\left|\frac{\partial\sigma}{\partial T} + \frac{C_1}{T_1}\frac{\partial\sigma}{\partial C}\right|} \right)^{1/2}, \qquad (3.12)$$

где $\lambda_p$ – коэффициент теплопроводности расплава; $v$ – кинематическая вязкость; $c$ – теплоемкость; σ – поверхностное натяжение; $T_1$ – температура поверхности; $C_1$ – концентрация легирующего элемента при температуре $T_1$.

В результате расчета по выражению (3.12) размер вихрей конвективного движения расплава, сформированного под действием КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$, при легировании стали Ст3 цирконием составляет Λ = 14 мкм, титаном – Λ = 15 мкм, хромом – Λ = 18 мкм, что сравнимо с толщиной расплавленного слоя.

Время $t$ одного оборота вихря гидродинамического движения расплава, согласно [170], может быть определено как

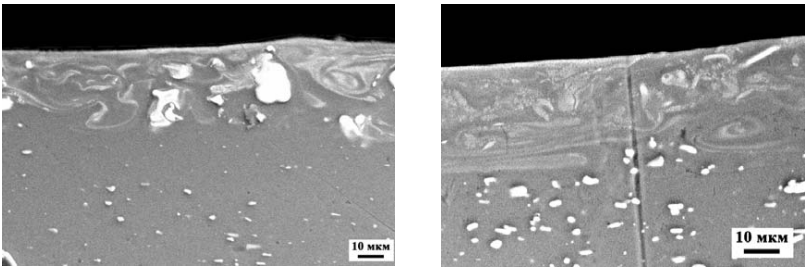
$$t = \frac{\Lambda^2}{4\pi\nu}.$$

При легировании цирконием это время составит 25 мкс, титаном – 30 мкс, хромом – 40 мкс. Так как рассчитанное в [95] время существования расплава составляется 80–170 мкс, то в результате конвективного движения вихри расплава успевают совершить 2–7 оборотов, что обеспечивает массоперенос легирующего металла на всю глубину расплавленного слоя.

К другим механизмам возникновения конвекции в расплаве, формируемом воздействием плазменного потока, можно отнести возникнове-

ние вихревых структур за счет разрыва скорости на границе «жидкость-плазма» при течении плазменного потока вдоль поверхности расплава – гидродинамическая неустойчивость Кельвина-Гельмгольца [70, 265], а также возможное вскипание расплава при достижении соответствующих термодинамических условий. Эти же механизмы перемешивания, так же как термо- и концентрационно-капиллярный механизмы, обсуждаются и в [176] при описании электровзрывного легирования материалов.

Формирование конвективных вихрей было зафиксировано экспериментально при легировании сплавов алюминия с помощью КПП, генерируемых в атмосфере азота (рис. 3.81). Они могут наблюдаться при РЭМ исследованиях по распределению в поверхностном слое легированного элемента за счет элементного контраста. В случаях, представленных на данном рисунке, такие вихри могут носить локальный характер и их размер может быть меньше толщины расплавленного слоя (рис. 3.81, *б*). Это указывает на то, что в каждом локальном объеме расплавленного слоя могут реализоваться свои условия формирования конвективных потоков.




*а* *б*

*Рис. 3.81.* Морфология поверхности поперечного сечения сплавов АМг6, легированного молибденом одним импульсом КПП при $W = 1{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*а*) и АК4, легированного хромом одним импульсом КПП при $W = 1{,}3 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$ (*б*)

Таким образом, конвекция в жидкой фазе является основным механизмом, определяющим процесс легирования при воздействии КПП на систему покрытие/подложка. Вместе с тем следует отметить, что на поверхности легированного слоя и в его объеме могут существовать различные термодинамические условия, определяющие характер протекающего процесса. Например, формирование поверхностной ячеистой структуры хорошо описывается теплодиффузионным механизмом, в то время как само легирование – конвекционным механизмом.

# Глава 4
# ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

Взаимодействие импульсных концентрированных потоков энергии с твердыми телами приводит к появлению такого эффекта, как абляция – переход материала в пароплазменное состояние, возникающего из-за резкого нагрева вещества в области поглощения излучения. Конденсация полученного таким образом пара на приготовленных подложках позволяет синтезировать пленки (покрытия), состоящие из материала распыляемой мишени.

Такой подход широко используется для формирования покрытий при импульсном лазерном воздействии, а также воздействии МИП и СЭП. Причем использование МИП и СЭП для получения абляционной плазмы имеет преимущества перед лазерными пучками, такие как: существенно больший КПД; большая площадь облучения; высокая скорость осаждения (до 1 см/с); сохранение стехиометрии распыляемого материала; низкая концентрация примесей [37, 266]. Созданные на основе данного подхода технологии позволяют получать тонкие пленки и покрытия со специальными свойствами, включая многослойные пленки из высокотемпературных сверхпроводящих материалов для микросистем электронной и оптической промышленности [37].

Данная схема осаждения также используется для синтеза наноразмерных порошков. В работе [267] проведены исследования ультрадисперсных порошков при распылении технически чистого алюминия и стали Гадфильда мощными ионными пучками на ускорителе ТЕМП-2. Было установлено, что размер формирующихся частиц лежит в диапазоне 2,5–700 нм. В работе выявлены зависимости средних размеров, плотности и объемной доли частиц порошковой фракции от угла разлета, что позволяет решить вопрос их сепарации. В работе [268] при осаждении плазмы, полученной с помощью ускорителя ETIGO-II, на стальном коллекторе с мелкими ячейками синтезирован порошок алюминия с размером сферических частиц в диапазоне 5–25 нм. При увеличении давления кислорода

в камере 10 тор получаемый порошок содержит преимущественно γ-$Al_2O_3$. Последующий отжиг позволяет получить другие модификации оксида алюминия. С помощью того же ускорителя на кварцевых подложках были синтезированы наночастицы кремния со средним размером 20 нм [269]. Под действием He-Cd лазера сформированные наноструктуры были способны излучать в видимом диапазоне 455–510 нм. Использование графита в качестве распыляемой мишени позволяет осаждать углеродные пленки с высокой (до 95 %) фракцией фуллеренов [270]. Параметры осаждения (в первую очередь – мощность ионного пучка) определяют структуру и фазовый состав пленки, позволяя при определенных условиях сформировать монокристаллические пленки $C_{70}$.

Одним из способов формирования пленок/покрытий с помощью ВПП, генерируемых коаксиальными плазменными ускорителями, является использование электродов из напыляемого материала или нанесение необходимого материала на поверхность электродов [271–275]. При разряде происходит эрозия электродов, обеспечивающая ввод напыляемого компонента в плазменный поток, транспортирующий его к подложке. Так, в работе [271] с помощью плазмофокусирующего ускорителя Мавера на поверхности кремниевой подложки сформирована тонкая пленка железа в виде кластеров с формой, близкой к сферической. Размер кластеров составлял 44–95 нм. Размер кластеров увеличивался с увеличением количества импульсов и, кроме того, зависел от углового положения подложки по отношению к направлению распространения плазменного потока. Количество импульсов определяло и количественное соотношение кристаллической и аморфной фаз в пленке, а также ее магнитные свойства. По аналогичной схеме в работе [272] с использованием ускорителя PHEDP проведено осаждение покрытия титана, содержащего субмикронные столбчатые зерна. Различные типы генераторов плазмы с различными временными и энергетическими характеристиками, как видно, обуславливают различную морфологию осаждаемого материала.

Если металлические пленки формируются в среде инертных газов [271, 272], то использование для генерации плазмы таких газов, как азот или кислород, а также их дополнительный напуск в определенном отношении с инертным позволяет формировать пленки (покрытия) соответственно нитридов [273, 274] или оксидов [275]. Например, в работе [273] сообщается о формировании покрытия TiN со средним размером зерна ~ 100 нм на поверхности твердого сплава. Было установлено, что толщина покрытия, структура и механические свойства зависят от количества импульсов и напряжения разряда. Толщина покрытия с ростом количества импульсов увеличивалась и достигала 16 мкм, скорость напыления составляла 1,2–1,5 мкм за импульс. Сформированное покрытие обладало

высокими механическими свойствами: нанотвердость – 27 ГПа, модуль Юнга – 450 ГПа, адгезионная прочность > 90 мН. В [274] с помощью ускорителя PHEDP проведено осаждение тонкой пленки AlN с размером кристаллитов ~ 10 нм, обеспечивающей увеличение коррозионной стойкости стали 1Cr18Ni9Ti на порядок в 2 % растворе NaCl.

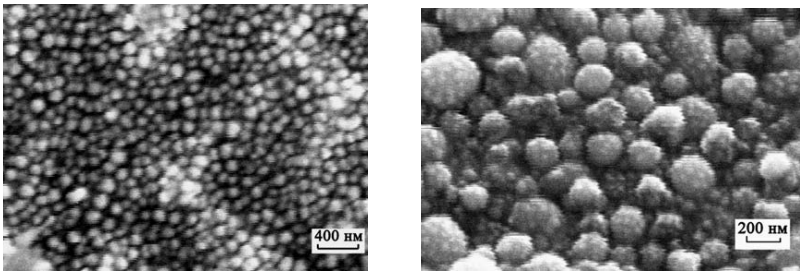
Еще одним распространенным способом формирования покрытий с помощью ВПП является ввод порошка осаждаемого материала в плазменный поток. Обзор результатов по нанесению керамических и металлокерамических покрытий по импульсной плазменно-детонационной технологии дан в [179].

В настоящей главе представлены данные по осаждению наноструктурированных пленок с помощью компрессионных плазменных потоков, генерируемых магнитоплазменным компрессором компактной геометрии.

## 4.1. ОСАЖДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК

В работах [276–279] для ввода металлического компонента в компрессионный плазменный поток был применен метод электрического взрыва проводников, который широко используется для синтеза нанопорошков [280–282]. Тонкие проволоки меди или константана были закреплены на электродах магнитоплазменного компрессора. Взрыв проволоки и формирование компрессионного потока происходили в течение одного разряда, что обеспечивало массоперенос вещества проволок плазменным потоком к образцу и последующему формированию пленки на его поверхности. Плотность поглощенной поверхностью образца энергии за время одного импульса составляла $1{,}5 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$. Осаждение проводилось на пластины кремния (100) и образцы-спутники NaCl.

Проведенные эксперименты показали, что воздействие КПП на пластины кремния при комбинированном режиме разряда приводит не только к модификации поверхностного слоя, но и к формированию наноструктурированной пленки (рис. 4.1) [276–279]. Полученная пленка состоит из сцепленных между собой сферических частиц, размер которых составляет 100–200 нм. Исследования поверхности пленки с помощью РЭМ при больших увеличениях позволили выявить субструктуру частиц, образующих пленку (рис. 4.1, *б*), которые состоят из еще более мелких частиц размером 20–40 нм. На микрофотографиях скола поверхности образца обработанного кремния видно, что толщина пленки сравнима с размером частиц и составляет 100–150 нм (рис. 4.2), т. е. полученная пленка представляет собой монослой сферических частиц.




*а* *б*

*Рис. 4.1.* Наноструктурированная пленка на поверхности кремния, полученная при взрыве проволок меди:
*а* – общий вид; *б* – субструктура сферических частиц

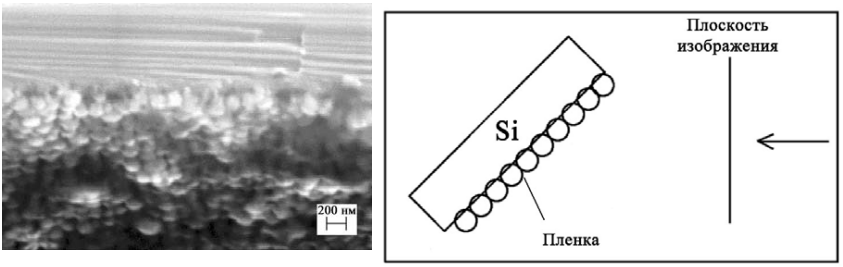



*Рис. 4.2.* РЭМ изображение скола образца кремния с наноструктурированной пленкой, полученной при взрыве проволок меди

Ранее было установлено, что воздействие КПП приводит к формированию на поверхности пластин кремния объемных периодических структур [54,55]. Полученный при комбинированном режиме разряда МПК наноразмерный слой сферических частиц покрывает различный рельеф, в том числе и цилиндрический, сформированный в течение воздействия компрессионного плазменного потока на поверхность кремния (рис. 4.3). Сплошность осаждаемой пленки зависит от концентрации металлического компонента, вводимого в плазменный поток (см. рис. 4.3) [279].

Анализ спектров РОР от приповерхностного слоя обработанного кремния (рис. 4.4 и 4.5) позволяет сделать вывод, что сферические частицы пленки имеют сложный элементный состав [279]. Наряду с металлом (Cu, Ni), введенным в плазменный поток, они содержат материал подложки (Si) и кислород. В [279] была сделана оценка толщины пленки по данным РОР. Эта величина составила ~ 100 нм (используя среднюю атомную концентрацию пленки $5{,}7 \cdot 10^{22}$ат/см$^3$), что сопоставимо с данными фрактографических исследований.

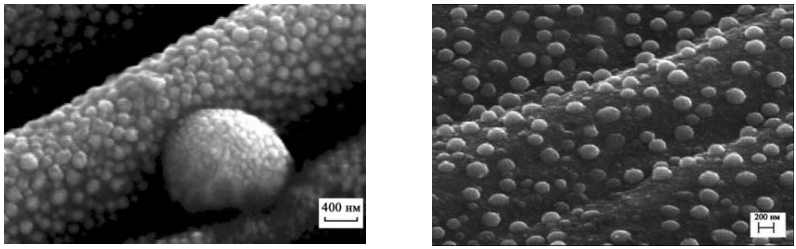



*Рис. 4.3.* Наноструктурированная пленка на поверхности цилиндрических структур кремния, полученная при взрыве проволок меди с различной концентрацией металлического компонента, вводимого в плазменный поток

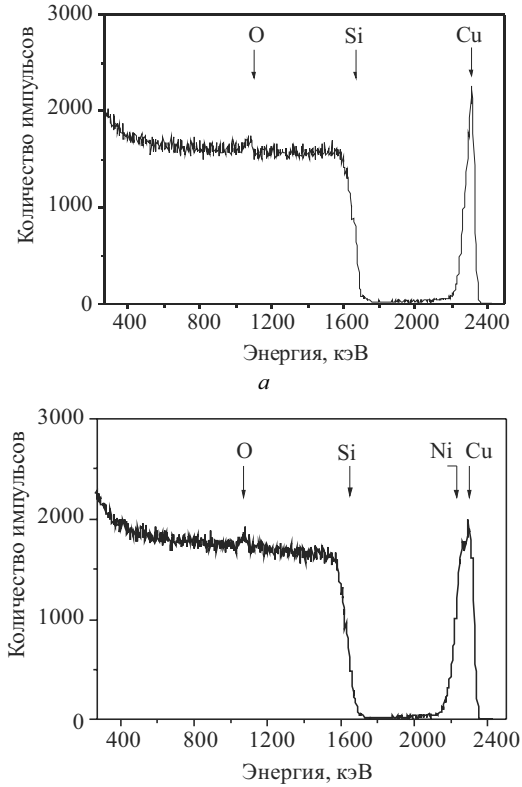



*Рис. 4.4.* Спектры РОР образцов кремния с пленкой, полученной при взрыве проволок меди (*а*) и константана (*б*)

При комбинированном режиме разряда воздействие КПП на монокристаллы NaCl также приводит к формированию тонкой металлосодержащей пленки, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4.6). По структуре она подобна пленке на пластинах кремния. Полученные тонкие пленки имеют сложный фазовый состав – на картине микродифракции присутствуют отражения не только меди, но и ее оксидов CuO и $Cu_2O$ (см. рис. 4.6) [278].

Использованная в работах [276–279] схема эксперимента близка к схеме, уже применявшейся при электровзрывном легировании (см. напр., [170, 173]). И в том и в другом случаях происходит перенос плазменным потоком продуктов взрыва к поверхности образца. Время разряда также одинаково ~ 100 мкс. Однако различие разрядных систем и некоторые особенности экспериментов, влияющие на пространственное распределение продуктов взрыва в плазменном потоке определяют различные процессы взаимодействия продуктов взрыва с поверхностью. В одном случае происходит формирование наноструктурированных пленок при воздействии КПП, содержащего металлический компонент, что согласно [276–279, 283] связано с кластеризацией введенных частиц металла, коллективным взаимодействием между кластерами внутри ударно-сжатого плазменного слоя около поверхности мишени и последующей конденсацией сферических частиц на этапе кристаллизации расплавленного слоя подложки. В другом случае продукты взрыва попадают на поверхность расплава и за счет конвективного перемешивания участвуют в формировании поверхностного легированного слоя обрабатываемого материала.

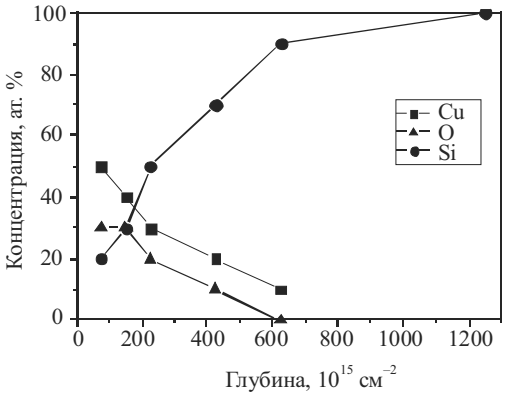



*Рис. 4.5.* Распределение элементов
по глубине в кремнии с пленкой,
полученной при взрыве проволок меди

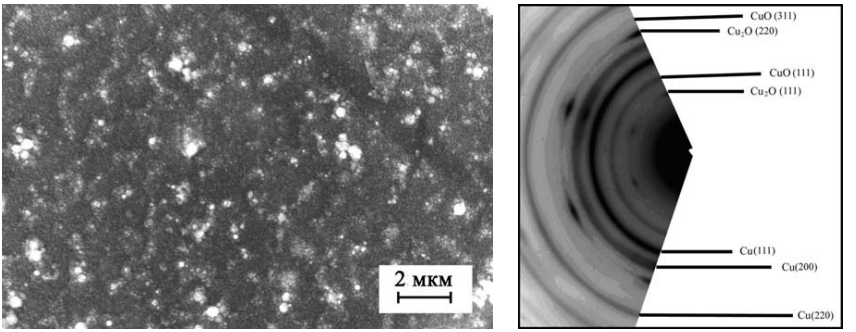



*Рис. 4.6.* Светлопольное изображение структуры и картина микродифракции от пленки на NaCl, полученной при взрыве проволок меди

Электровзрывное легирование также приводит к формированию приповерхностного нанокристаллического слоя зоны легирования [284], однако механизм его формирования отличается от механизма формирования наноструктурированной пленки при воздействии КПП.

В работе [283] был исследован другой способ ввода металлического компонента: дисперсный железно-никелевый порошок вводился в уже сформированный плазменный поток с помощью дозатора во время разряда. Так же как и в других экспериментах, на поверхности кремния таким способом была сформирована металлсодержащая пленка, состоящая из слоя сцепленных между собой сферических частиц размером от 20 до 300 нм.

В работах [285, 286] была изучена возможность совмещения процессов осаждения покрытия легирующего элемента и его ввода в материал подложки при последующем импульсе воздействия. Металлический компонент – дисперсный порошок вольфрама – вводился в уже сформированный плазменный поток с помощью дозатора во время разряда. Осаждение проводилось на подложки стали Ст3.

Было установлено, что в результате комбинированного воздействия наблюдается формирование волнообразного рельефа (рис. 4.7, *а*). Присутствие вольфрамовой компоненты в плазменном потоке приводит к осаждению на поверхности стали пленки в виде слоя сферических частиц размером 50–300 нм (рис. 4.7, *б*, *в*) [285, 286]. Осаждение пленки происходило независимо от количества импульсов плазмы.

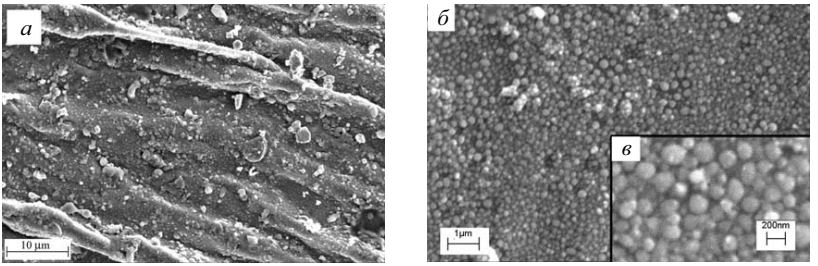
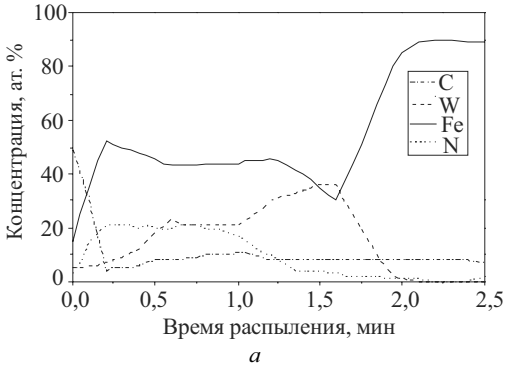
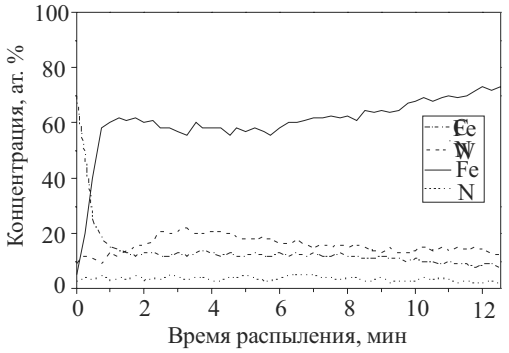



*Рис. 4.7.* РЭМ изображения обработанной поверхности стали:
*а* – цилиндрические субмикронные структуры;
*б*, *в* – морфология пленки




*а*




*б*

*Рис. 4.8.* Распределение элементов в поверхностном слое стали с осаждаемой пленкой после одного (*а*) и трех (*б*) импульсов КПП при $W = 1{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

Анализ элементного состава, проведенный при помощи ОЭС, показывает, что пленка, сформированная одним импульсом плазменной обработки, обладает сложным элементным составом (рис. 4.8, *а*): азот, углерод и вольфрам – из атмосферы вакуумной камеры, железо и углерод – из ударно-сжатого слоя. Неравномерное распределение в пленке элементов по глубине может быть связано либо с неравномерным распределением элементов внутри сферических частиц, либо с их различным элементным составом [286].

Дальнейшее увеличение количества импульсов ведет к более гомогенному распределению элементов и к более глубокому проникновению вольфрама внутрь образца (рис. 4.8, *б*). Этот эффект связан с высокой температурой поверхности во время плазменной обработки, что ведет к плавлению поверхностного слоя и последующему жидкофазному перемешиванию ранее осажденной пленки с материалом подложки [285, 286].

Фазовый анализ (рис. 4.9) показал, что в результате обработки углеродистой стали азотной плазмой, содержащей порошок вольфрама, в анализируемом слое формируется легированный аустенит γ-Fe-(N,C), интерметаллид $Fe_2W$, карбид вольфрама WC и карбид $Fe_3W_3C$, присутствующий в быстрорежущих сталях [286]. Объем аустенитной, карбидной и интерметаллидной фаз увеличивается с ростом количества импульсов. Увеличение числа импульсов также ведет к изменению преимущественной ориентации зерен γ-фазы с (111) на (200).

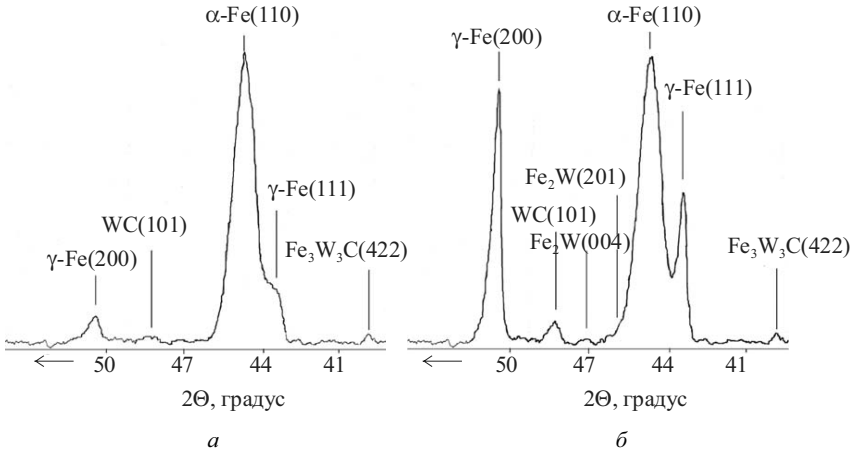



*Рис. 4.9.* Участок дифрактограмм стали с осаждаемой пленкой после одного (*а*) и трех (*б*) импульсов КПП при $W = 1{,}8 \cdot 10^5$ Вт/см$^2$

Воздействие КПП с введенным вольфрамом приводит к увеличению микротвердости образцов стали Ст3 (рис. 4.10). С возрастанием $W$ и $n$ значение микротвердости увеличивается и достигает значения микротвердости высоколегированных сталей. В [285, 286] рост микротвердости связывается с эффектами быстрой закалки и формированием упрочняющих карбидов и интерметаллидов.

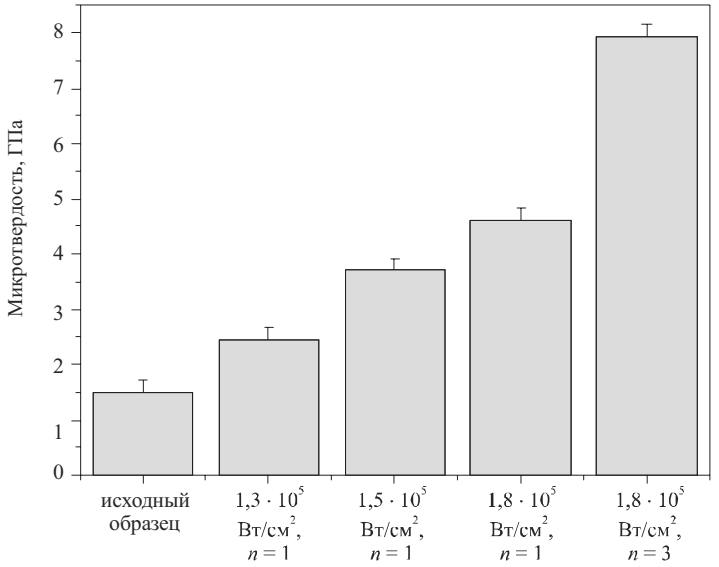



*Рис. 4.10.* Микротвердость образцов стали Ст3 до и после воздействия КПП, содержащих вольфрам

Таким образом, исследования, проведенные в [276–279, 283–286], показали, что взаимодействие компрессионного плазменного потока, содержащего металлический компонент, с поверхностью материала ведет к формированию наноструктурированной металлсодержащей тонкой пленки. Последующий импульс плазмы позволяет легировать материал подложки атомами металла, вводимого в плазменный поток.

## 4.2. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

Воздействие сверхзвукового компрессионного потока на кремний приводит к образованию ударно-сжатого слоя приповерхностной плазмы, су-

ществующего в течение всей длительности разряда и экранирующего поверхность от набегающего потока. Положение границы этого слоя определяется динамическим балансом между давлением компрессионного потока и газокинетическим (тепловым) разлетом плазмы. В результате термализации кинетической энергии набегающего потока в ударно-сжатом слое поддерживаются высокие параметры плазмы в течение всей стадии разряда [16, 85, 283, 285, 286].

При инжекции в плазму металлической компоненты (например, Fe, Ni, Co) образуется пар атомов металла, который при определенных термодинамических условиях конденсируется в кластеры первого уровня. Исходя из общих термодинамических соображений этот процесс можно качественно описать следующим кинетическим уравнением для эволюции числа $N$ атомов кластера [287]:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha\, N^{1/3}\, S(t) - \beta\,, \tag{4.1}$$

$$\alpha = 3D_{(0)}\left(\frac{4\pi\gamma}{3m}\right)^{2/3}, \quad \beta = \frac{8\pi\sigma D_{(0)}\,\gamma}{k_B\, T\, m\, n_{\text{к}}},$$

где $D_{(0)}$ – коэффициент диффузии атомов металла с учетом атмосферы буферного газа; $\gamma$ – плотность вещества кластера; $m$ – масса атома металла; $k_B$ – постоянная Больцмана; $T$ –температура; $\sigma$ – коэффициент поверхностного натяжения; $S(t)$ – степень пересыщения металлического пара, определяемая как

$$S(t) = \frac{n(t) - n_{\text{н}}}{n_{\text{к}}},$$

где $n(t)$ – концентрация атомов металла в произвольный момент времени; $n_{\text{н}}$ – концентрация насыщенного пара; $n_{\text{к}}$ – концентрация атомов в кластере.

С учетом функции распределения кластеров по размерам [288] величину $n(t)$ можно получить из следующего уравнения:

$$a\, n^4(t) \cdot t^4 + n(t) = n_0,$$

где $a = \dfrac{\nu N_{\text{к}} k_0^4}{81 \nu_m^{4/3}}$; $\nu$ – среднее значение числа атомов в кластерах первого уровня; $\nu_m$ – максимальное число атомов в кластере; $N_{\text{к}}$ – концентрация кластеров; $k_0$ – константа, характеризующая взаимодействие атомов; $n_0$ – концентрация металлического пара в момент времени $t_0$.

При значениях $\nu$, $\nu_m$, $n_0$, $T$, $n_{\text{к}}$, $N_{\text{к}}$, взятых из эксперимента, получено, что пересыщение $S(t)$ имеет следующую зависимость:

$$S(t) = 6{,}9 \cdot 10^{-8}\, t^{-0{,}95} - 1{,}33 \cdot 10^{-5}.$$

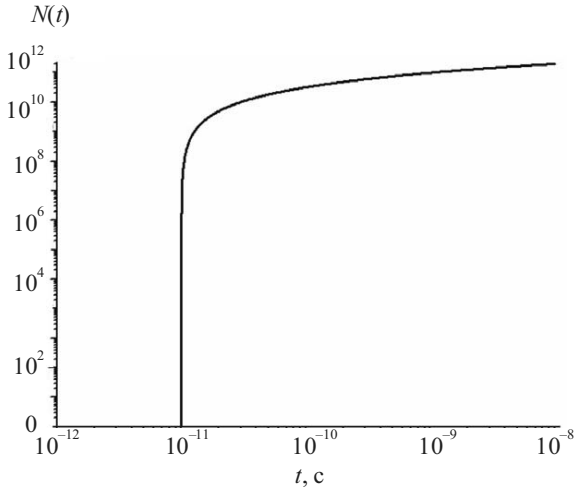



*Рис. 4.11*. Зависимость числа атомов в кластере первого уровня

На рис. 4.11 приведено решение уравнения (4.1). Оно удовлетворительно описывает формирование кластеров только первого уровня.

Более общий подход к анализу фазовых переходов предполагает язык параметра порядка $\eta$ [80], характеризующего эволюцию новой фазы и который в данном случае может быть представлен следующим образом [283]:

$$\eta(\omega, \vec{\rho}) = 2\sum_{\vec{q}} \frac{A(\vec{q})\,\Gamma_{\vec{q}}}{(\omega - \omega_{\vec{q}})^2 + \Gamma_{\vec{q}}^2} \cos\left(\vec{q}\cdot\vec{\rho}\right), \tag{4.2}$$

где $A(\vec{q})$ – амплитуда волны новой фазы с волновым вектором; $\rho$ – текущий радиус кластера; $\Gamma_{\vec{q}}$ – затухание, связанное с неустойчивостью кластера при $\rho < \rho_{кр}$ (при $\rho = \rho_{кр}$, $\vec{q} = \vec{q}_{кр}$, $\Gamma_{\vec{q}_{кр}} \to 0$); $\omega_{\vec{q}}$ – характеристическая (резонансная) частота волны новой фазы; $\omega$ – текущая частота волны новой фазы.

$$\Gamma_{\vec{q}}^{(\alpha+1)} = D_{(\alpha)} q_{(\alpha+1)}^2 + \frac{D_{(\alpha)}}{kT} \int \Delta U_{(\alpha)}(\vec{r}, \vec{r}')\, n_{(\alpha)}(\vec{r}, t)\, d^3 r',$$

$$\omega_{\vec{q}}^{(\alpha+1)} = \frac{D_{(\alpha)}}{kT} q_{(\alpha+1)}^2 \int \vec{\nabla} U_{(\alpha)}(\vec{r}, \vec{r}')\, n_{(\alpha)}(\vec{r}, t)\, d^3 r', \tag{4.3}$$

где $\alpha = 0, 1, 2, \ldots$; $(\alpha + 1)$ – уровень кластеризации; коэффициент диффузии определяется из выражения

$$D_{(\alpha+1)} = D_{\alpha}\left(\frac{\rho_{(\alpha)}}{\rho_{(\alpha+1)}}\right)^2,$$

где $\rho_{(\alpha+1)}$ – радиус кластера уровня $(\alpha+1)$, состоящего из кластеров уровня $\alpha$, имеющих радиус $\rho_{(\alpha)}$; величина $U_{(\alpha)}(\vec{r},\vec{r}')$ определяет потенциальную энергию парного взаимодействия частиц, находящихся в точках пространства $\vec{r}$ и $\vec{r}'$.

Коэффициент диффузии $D_{(0)}$ атомов металла с учетом атмосферы буферного газа определяли как коэффициент диффузии бинарной смеси в первом приближении методов Чепмена – Каулинга и Кихары:

$$D_{(0)} = \frac{3}{16\, n\, \ell_{12}^2\, \Omega_{12}^{(1,1)*}(T^*)}\sqrt{\frac{2\, k_B\, T}{\pi\, m_{12}}},$$

где $m_{12} = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – приведенная масса атома металла и молекулы газа; $n$ – концентрация; $T$ – абсолютная температура; $\Omega_{12}^{(1,1)*}(T^*)$ – приведенный интеграл столкновений для диффузии, значение которого определяется выбором закона межмолекулярного взаимодействия сталкивающихся молекул и температурой $T^* = \dfrac{kT}{\varepsilon_{12}}$; $\varepsilon_{12}$ и $\ell_{12}$ – характеристические энергия и расстояние соответственно, зависящие от выбранного закона межмолекулярных сил между молекулами газа и металла. Для вычисления параметров $\varepsilon_{12}$ и $\ell_{12}$ парного взаимодействия молекулы буферного газа с атомом металла использовались комбинаторные соотношения $\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$ и $\ell_{12} = \dfrac{\ell_1 + \ell_2}{2}$, устанавливающие значения параметров смеси по параметрам взаимодействия чистых (однокомпонентных) веществ. В расчетах мы не учитывали зарядовое состояние атомов и кластеров в плазме.

Формула (4.2) представляет собой знакопеременную сумму короткоживущих резонансов (флуктуаций плотности данной конкретной величины, характеризующей фазовый переход) и стабильных резонансов, связанных с формированием устойчивого состояния новой фазы (при $\omega = \omega_{\vec{q}_{\text{кр}}}$).

При анализе процесса формирования кластеров первого уровня взаимодействие атомов с поверхностью описывали функцией Ленарда – Джонса:

$$U_{(0)}(\vec{r},\vec{r}') = A_L\left(B_L\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|^{-12} - \left|\vec{r}-\vec{r}'\right|^{-6}\right). \qquad (4.4)$$

В результате расчета параметров Леннард-Джонса для железа получены следующие значения: $A_L = 8{,}0 \cdot 10^{-76}$ Дж $\cdot$ м$^6$, $B_L = 3{,}2 \cdot 10^{-58}$ м$^6$.

Образование кластеров второго уровня для случая объединения первичных ферромагнитных частиц (Fe, Ni, Co) рассматривали в рамках магнитного диполь-дипольного взаимодействия [289]

$$U_{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\frac{2p_1^2 p_2^2}{3k_B T\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|^6}, \tag{4.5}$$

где $\mu_0$ – магнитная постоянная; $p_1$, $p_2$ – магнитные моменты взаимодействующих ферромагнитных частиц.

С учетом (4.4) и (4.5) формулы (4.3) в сферической системе координат будут иметь следующий вид:

$$\omega_q^{(1)} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-74} \cdot D_{(0)} q_{(1)} n^{(0)}}{k_B T \rho_{(1)}^4},$$

$$\Gamma_q^{(1)} = D_{(0)} q_{(1)}^2 - \frac{6 \cdot 10^{-74} \cdot D_{(0)} n^{(0)}}{k_B T \rho_{(1)}^5}, \tag{4.6}$$

$$\omega_q^{(2)} = \frac{2{,}3 \cdot 10^6 \cdot p_1^2 p_2^2 D_{(1)} q_{(2)} n^{(1)}(t)}{k_B T \rho_{(2)}^4},,$$

$$\Gamma_q^{(2)} = D_{(1)} q_{(2)}^2 - \frac{9{,}1 \cdot 10^6 \cdot p_1^2 p_2^2 \, D_{(1)} n^{(1)}(t)}{k_B T \rho_{(2)}^5}. \tag{4.7}$$

Формирование новой фазы начинается с образования устойчивого зародыша кластера радиуса $\rho_{\text{кр}}$, определяющего волновой вектор $\vec{q}_{\text{кр}}$ и, соответственно, характеристическую частоту $\omega_{\vec{q}_{\text{кр}}}$. Это резонансное явление проявляется в резком возрастании параметра порядка $\eta(\omega, \vec{\rho})$ (4.2). Значение $q_{\text{кр}}$ определяется из (4.6) и (4.7):

$$q_{(1)\text{кр}} = \left(\frac{6 \cdot 10^{-74} n^{(0)}}{k_B T \rho_{(1)\text{кр}}^5}\right)^{1/2}, \tag{4.8}$$

$$q_{(2)\text{кр}} = \left(\frac{9{,}1 \cdot 10^6 \cdot p_1^2 p_2^2 n^{(1)}}{k_B T \rho_{(2)\text{кр}}^5}\right)^{1/2}, \tag{4.9}$$

где $n^{(0)}$ – концентрация первичных атомов металла, объединяющихся в кластеры, каждый из которых состоит в среднем из $\nu$ атомов. Концентрация таких кластеров равна $n^{(1)}$. Интересно, что соотношение между $n^{(0)}$ и $n^{(1)}$ имеет следующий вид [290]:

$$\frac{n^{(1)}}{\left(n^{(0)}\right)^{\nu}} = \frac{\lambda_T^{3\nu} \cdot \nu^{1/2}}{(2s+1)^{\nu}} \sum_{\mu} e^{-\frac{E_{\nu,\mu}}{k_B T}},$$

где $\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar}{mk_B T}\right)^{1/2}$; $E_{\nu,\mu}$ – энергия связи по $\mu$ внутренним состояниям; $s$ – спин частицы; $m$ – масса частицы; $\hbar = h_p/2\pi$.

Учитывая, что сумма (4.2) представляет собой знакопеременный ряд малых величин (так как $\Gamma_{\vec{q}}$ велико), то параметр порядка $\eta(\omega,\vec{\rho})$ определяется только «резонансным» слагаемым при $\omega = \omega_{\vec{q}_{\text{кр}}}$ и $\Gamma_{\vec{q}} \to 0$.

Для кластеров первого уровня из (4.8) и (4.9) следует, что

$$q_{(1)\text{кр}} = 1{,}04 \cdot 10^{9} \text{ м}, \; \nu_q^{(1)\text{кр}} = \frac{\omega_q^{(1)\text{кр}}}{2\pi} = 6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

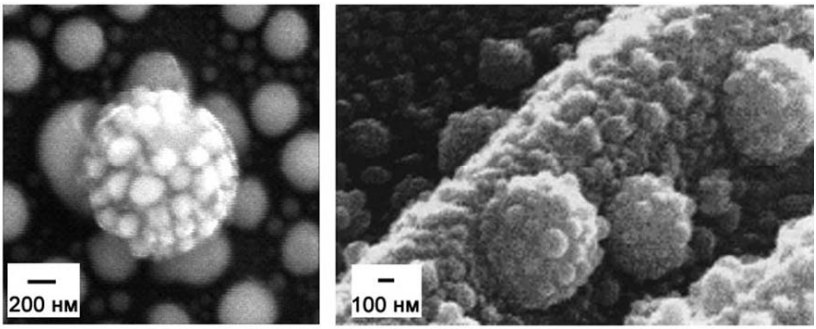
Таким образом, область локализации новой фазы имеет размеры порядка $\lambda_{\text{кр}} \sim 6 \cdot 10^{-9}$ м. Фазовая скорость распространения волны новой фазы для данных конкретных условий $\sim 3{,}5 \cdot 10^{5}$ м/с.

Для кластера с уровнем кластеризации $(\alpha+1) \geq 2$ – фрактала – произведен расчет фрактальной размерности $D_f$:

$$D_f = \frac{d\left(\ln N_{\alpha}(R)\right)}{d\left(\ln R\right)},$$

где $N_{\alpha}$ – число находящихся внутри сферы радиусом $R$ кластеров уровня $(\alpha)$, из которых состоит фрактал (кластер уровня $(\alpha+1)$).

С этой целью по результатам электронно-микроскопических исследований (рис. 4.12, *а*) строилась зависимость $\ln N_1\left(\ln R\right)$ (рис. 4.13). Фрактальная размерность определялась как угловой коэффициент линейной линии тренда. Полученное значение $D_f = 2{,}49$.




*а* *б*

*Рис. 4.12*. Металлические кластеры (*а*, *б*)

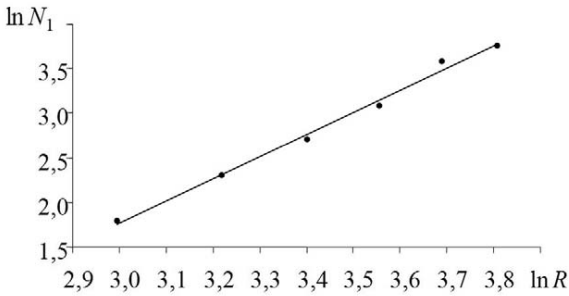



*Рис. 4.13*. Зависимость ln $N_1$ (ln R)

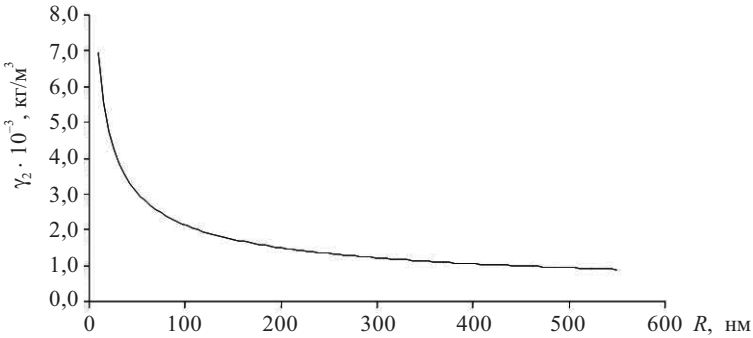



*Рис. 4.14*. Зависимость $\gamma_{(2)}$(R)

На основании этого определена зависимость средней плотности вещества $\gamma_{(\alpha+1)}(R)$ фрактала (кластера с уровнем кластеризации $(\alpha+1)\geq 2$) внутри сферы радиусом *R*, центр которой совпадает с центром фрактала:

$$\gamma_{(\alpha+1)}(R)=\gamma_{(\alpha)}\left(\frac{\rho_{(\alpha)}}{R}\right)^{3-D},$$

где $\gamma_{(\alpha)}$ – плотность первичных кластеров радиуса $\rho_{(\alpha)}$, из которых состоит фрактал (рис. 4.14).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез новых материалов с уникальными свойствами наряду с целенаправленной модификацией поверхности традиционных веществ является важнейшей научно-технической задачей современного материаловедения, решение которой позволит создать новые инновационно привлекательные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Прогресс в разработке таких технологий связывается именно с поиском новых методов эффективного воздействия концентрированными потоками энергии на вещество.

Представленные в книге результаты исследований показывают, что разработанные и созданные квазистационарные плазмодинамические системы нового поколения, по совокупности параметров генерируемых ими компрессионных плазменных потоков превосходящие все имеющиеся в настоящее время типы плазменных ускорителей, открывают принципиально новые возможности для эффективной модификации поверхностных свойств широко используемых в промышленности материалов (металлы и их сплавы, порошковые покрытия, полупроводники и др.), приводящей к существенному улучшению их эксплуатационных характеристик, не достижимому при традиционных методах обработки.

Компрессионные плазменные потоки, генерируемые квазистационарными плазменными ускорителями, являются уникальным инструментом для модификации свойств поверхности в целом ряде направлений:

- формирование заданного рельефа поверхности, в частности синтез периодических цилиндрических структур на поверхности полупроводников;
- изменение структуры поверхностного слоя в результате сверхбыстрой закалки из расплава, обуславливающей уменьшение размера зерен до 20 нм в металлах и аморфизацию в кремнии, а также формирование градиентных поверхностных слоев;
- модификация элементного и фазового составов, включающая легирование элементами тонкого покрытия, предварительно нанесенного пе-

ред воздействием, и насыщение поверхности атомами плазмообразующего газа, приводящие к формированию поверхностных сплавов, концентрация элементов в которых и, следовательно, фазовый состав регулируются в широком диапазоне параметрами воздействия компрессионных плазменных потоков.

Еще одно перспективное направление использования компрессионных плазменных потоков – синтез новых материалов. Показана возможность формирования и осаждения на различные подложки сферических металлических и полупроводниковых кластеров размером порядка $10^1$–$10^2$ нм при введении соответствующего материала в воздействующий компрессионный плазменный поток. В этой области представляет интерес легирование поверхностного слоя материалов, позволяющее синтезировать широкий круг различных соединений, в том числе метастабильных фаз или фаз, состоящих из несмешиваемых компонентов.

Предложены теоретические модели и методы компьютерного моделирования: физико-математическая модель формирования периодических цилиндрических поверхностных структур, разработанный на основе теории перколяции метод компьютерного моделирования упругих постоянных и других физических свойств многокомпонентных материалов, полученных с использованием компрессионных плазменных потоков, а также теория фазовых превращений в потоке, содержащем примесную компоненту. Данные, рассчитанные на основе разработанных моделей, соответствуют экспериментальным результатам, что позволяет использовать прогностические функции проведенных теоретических исследований для создания новых методов использования компрессионных плазменных потоков в современном материаловедении.

В области радиационных наукоемких технологий получения и модифицирования материалов все большее развитие получает наметившаяся тенденция комплексного воздействия на мишень в едином технологическом цикле. Высокотемпературные плазменные потоки, генерируемые плазменными ускорителями, являются одним из наиболее перспективных носителей энергии для использования в этой области, поскольку позволяют совместить сверхбыструю закалку, жидкофазное легирование поверхностного слоя элементами предварительно нанесенного покрытия и насыщение поверхности атомами плазмообразующего газа. Дополнительные возможности, создаваемые квазистационарными плазменными ускорителями, так же, например, как нагружение газоразрядного плаз-

менного потока металлическими или полупроводниковыми компонентами, в перспективе позволят создать технологии и технологическое оборудование нового класса, не имеющие аналогов в мире, обеспечивающие приоритет нашей страны в этой области, и, как следствие, новые инвестиционно привлекательные проекты для различных отраслей промышленности.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ


1. *Морозов А. И.* Физические основы космических электрореактивных двигателей. Элементы динамики потоков в ЭРД. – М. : Атомиздат, 1978.

2. *Морозов А. И., Шубин А. П.* Плазменные ускорители // Итоги науки и техники. Физика плазмы. – М. : ВИНИТИ, 1984. – Т. 5. – С. 178–260.

3. *Ковров П. Е., Шубин А. П.* Сильноточный коаксиальный плазменный ускоритель в квазистационарном режиме // Физика и применение плазменных ускорителей. – Минск. 1974. – С. 78–102.

4. *Виноградова А. К., Морозов А. И.* Стационарные компрессионные течения // Физика и применение плазменных ускорителей. – Минск, 1974. – С. 103–141.

5. *Морозов А. И.* О процессах в магнитоплазменном компрессоре (МПК) // Физика плазмы. – 1975. – Т. 1, № 2. – С. 179–191.

6. *Асташинский В. М., Баканович Г. И., Минько Л. Я.* Исследование динамики плазмообразования и формирования области компрессии МПК // Журн. прикладной спектроскопии. – 1980. – Т. 33, № 4. – С. 629–633.

7. *Асташинский В. М., Костюкевич Е. А.* Интерферометрические исследования области компрессии МПК // Физика плазмы. – 1981. – Т. 7, № 3. – С. 523–528.

8. *Astashinsky V. M., Bakanovich G. I., Min'ko L. Y.* Investigation of compression plasma flows and their interaction with a target // XVI Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases. Contributed Papers. – Minsk. 1981. – Vol. 2. – P. 1502–1503.

9. *Асташинский В. М., Баканович Г. И., Минько Л. Я.* Исследование динамики взаимодействующих с преградой компрессионных плазменных потоков // Физика плазмы. – 1984. – Т. 10, № 5. – С. 1058–1063.

10. *Асташинский В. М., Баканович Г. И., Минько Л. Я.* Излучательные характеристики компрессионных плазменных потоков в видимой и ближней инфракрасной областях // Журн. прикладной спектроскопии. – 1984. – Т. 40, № 4. – С. 540–545.

11. *Минько Л. Я., Асташинский В. М., Костюкевич Е. А.* Исследование динамики формирования и распада компрессионного плазменного потока // Теплофизика высоких температур. – 1987. – Т. 25, № 3. – С. 601–603.

12. Імпульсны плазменны паскаральнік на аснове разраднага ўстройства магнітаплазменнага кампрэсара кампактнай геаметрыі / Л. Я. Минько [и др.] // Вес. АН БССР. – 1986. – Вып. 2. – С. 46–50.

13. Generation of direct plasma flows / S. I. Ananin [et al.] // 19 International Conference on Phenomena in Ionized Gases. Contributed Papers. – Belgrade, 1989. – Vol. 1. – P. 216–217.

14. Влияние характера развития разряда в МПК компактной геометрии на параметры компрессионного потока / В. М. Асташинский [и др.] // Журн. прикладной спектроскопии. – 1989. – Т. 50, № 6. – С. 887–891.

15. Интерференционно-теневые исследования процессов в магнитоплазменном компрессоре / В. М. Асташинский // Физика плазмы. – 1991. – Т. 7, № 9. – С. 1111–1115.

16. Выбор режимов работы и параметры плазмы магнитоплазменного компрессора / В. М. Асташинский [и др.] // ИФЖ. – 1992. – Т. 62, № 3. – С. 386–390.

17. *Astashynski V. M., Min'ko L. Y.* Physical processes in quasistationary plasma accelerators with ion current transfer // The Physics of Ionized Gases. Edited by N. Konjevic, M. Cuk and S. Djurovic. – Belgrade, 1999. – P. 285–303.

18. *Морозов А. И.* Принципы коаксиальных (квази)стационарных плазменных ускорителей (КСПУ) // Физика плазмы. – 1990. – Т. 16, № 2. – С. 131–146.

19. Исследование процессов формирования плазменных потоков в квазистационарном сильноточном плазменном ускорителе (КСПУ) / С. И. Ананин [и др.] // Физика плазмы. – 1990. – Т. 16, № 2. – С. 186–196.

20. Исследование физических процессов, обусловливающих режимы работы КСПУ / В. М. Асташинский [и др.] // Физика плазмы. – 1992. – Т. 18, № 1. – С. 90–98.

21. Исследование двухступенчатого квазистационарного сильноточного плазменного ускорителя (КСПУ) со стержневыми электродами / А. Ю. Волошко [и др.] // Физика плазмы. – 1990. – Т. 16, № 2. – С. 158–167.

22. Анализ параметров потоков плазмы, генерируемых полноблочным КСПУ Х-50 / Я. Ф. Волков [и др.] // Физика плазмы. – 1992. – Т. 18, № 11. – С. 1392–1402.

23. *Морозов А. И.* Введение в плазмодинамику. – М. : Физматлит, 2006. – 576 с.

24. Investigations of compression plasma flows in quasistationary plasma accelerators by interference-shadowgrafy methods / S. I. Ananin [et al.] // Problems of Atomic Science and Technology, 2000. – № 3. – Series: Plasma Physics (5). – P. 87–89.

25. Интерферометрические исследования процессов в квазистационарном сильноточном плазменном ускорителе / С. И. Ананин [и др.] // Физика плазмы. – 1998. – Т. 24, № 11. – С. 1003–1010.

26. *Брушлинский К. В., Морозов А. И.* Расчет двумерных течений плазмы в каналах // Вопросы теории плазмы / под ред. М. А. Леонтовича. – М. : Атомиздат, 1974. – № 8. – С. 88–163.

27. *Astashynski V. M.* Formation of compression plasma flow (plasma focus) in two-stage quasi-stationary high-current plasma accelerator // 24 International Conference on Phenomena in Ionized Gases. Proceedings. – Warsaw, Poland, 1999, – Vol. 2. – P. 69–70.

28. *Асташинский В. М., Минько Л. Я., Маньковский А. А*. Компрессия эрозионных плазменных потоков заданного состава в воздухе при атмосферном давлении // Журн. прикладной спектроскопии. – 1991. – Т. 55, № 6. – С. 903–905.

29. *Асташинский В. М.* Формирование компрессионных эрозионных плазменных потоков заданного состава в плотных газах // Журн. прикладной спектроскопии. – 2000. – Т. 67, № 2. – С. 229–233.

30. Применение плазменных потоков квазистационарного сильноточного плазменного ускорителя для упрочнения многопрофильных поверхностей различного состава / В. М. Асташинский [и др.] // Материалы конференции «Физика и техника плазмы». – Минск, 1994. – Т. 2. – С. 343–345.

31. Modification of Multi-Profile Surfaces By Compression Plasma Flows Action of Quasistationary High-Current Plasma Accelerator / S. I. Ananin [et al.] // Problems of Atomic Science and Technology. – 2000. – № 6. – Series: Plasma Physics (6). – P. 152–154.

32. *Astashynski V. M., Kuraica M. M., Puric J.* Plasma dynamic processes accompanying high energy compression flows interaction with surfaces // The physics of ionized

gases. Editors: N.Bibic, T.Grozdanov and M.Radovic. Publisher: Vinca Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia and Montenegro. – 2003. – P. 263–276.

33. Modification of solid surface by a compression plasma flow / M. M. Kuraica [et al.] // Physics of Laser Crystals. Editors J.-C. Krupa and N. Kulagin. Kluwer Academic Publishers. – 2003. – Chapter 16. – P. 245–255.

34. *Kostyukevich E. A.* Capabilities of Optical Pressure Sensor in Plasma Experiment // Abstracts of invited lectures and posters of the 4th Yugoslav-Belarusian Symposium on Physics & Diagnostics of Laboratory & Astrophysical Plasma, Belgrade, Yugoslavia, 2002. – P. 18.

35. *Диденко А. Н., Лигачев А. Е., Куракин И. Б.* Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 183 с.

36. *Быстрицкий В. Н., Диденко А. Н.* Мощные ионные пучки. – М. : Энергоатомиздат, 1984. – С. 152

37. *Бойко В. И., Валяев А. Н., Погребняк А. Д.* Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц // Успехи физических наук. – 1999. – Т. 169, № 11. – С. 1243–1271.

38. Модификация свойств материалов и синтез тонких пленок при облучении интенсивными электронными и ионными пучками / А. Н. Валяев [и др.]. – Усть-Каменогорск. ВКТУ. – 2000. – 345 с.

39. Study of deformation states in metals exposed to intense-pulsed-ion beams (IPIB) / A. D. Pogrebnjak // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol 111. – P. 46–50.

40. The high power pulsed ion beam mixing of a titanium layer with an aluminum substrate / V. Bystritskii // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.– 1999. – Vol. B149. – P. 61–66.

41. Crater formation on the surface of refractory alloys during high-power ion-beam processing / V. A. Shulov // Surface & Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 8654–8658.

42. Wear and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy irradiated by high-intensity pulsed ion beam / P. Li [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2008. – Vol. B 266. – P. 3945–3952.

43. *Pogrebnyak D., Proskurovskii D. I.* Modification of Metal Surface Layer Properties Using Pulsed Electron Beams // Phys. Stat. Sol. – 1994. – Vol. a145. – P. 9–49.

44. Influence of irradiation number of high current pulsed electron beam on the structure and properties of M50 steel / Xu Fangjun [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2010. – Vol. B 268. – P. 2395–2399.

45. Grain refinement, hardening and metastable phase formation by high current pulsed electron beam (HCPEB) treatment under heating and melting modes / T. Grosdidiera [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 504S. – P. S508–S511.

46. Structural-phase transformations in near-surface layers of alumina–zirconium ceramics induced by low-energy high-current electron beams / A. P. Surzhikov [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2009. – Vol. B 267. – P. 1072–1076.

47. Изменение структуры армко-железа при импульсной азотно-плазменной обработке / М. Н. Волошин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1993. – № 1. – С. 67–70.

48. Динамика взаимодействия сверхзвукового плазменного потока с твердотельной мишенью / Н. И.Архипов [и др.] // Физика плазмы. – 1987. – Т. 13, № 5. – С. 632–634.

49. Спектроскопия взаимодействия импульсных плазменных потоков с поверхностью на установке МКТ / И. И. Борисов [и др.] // Физика плазмы. – 1994. – Т. 20, № 1. – С. 81–83.

50. Surface modification of constructional steels by irradiation with high intensity pulsed nitrogen plasma beams / J. Langer [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 128–129. – P. 105–111.

51. Structural and tribological properties of carbon steels modified by plasma pulses containing inert and active ions / B. Sartowska [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 8295–8298.

52. Влияние облучения импульсными потоками азотной плазмы на физико-механические свойства нержавеющей стали ХІ8НІОТ / В. С. Войценя [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 1991. – Вып. 1(55). – С. 101–104.

53. Модификация конструкционных и инструментальных материалов при облучении импульсными плазменными потоками / И. Е. Гаркуша [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 1997. – Вып. 1–2 (65–66). – С. 172–176.

54. Формирование субмикронных цилиндрических структур при воздействии на поверхность кремния компрессионным плазменным потоком / В. В. Углов [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 74, № 4. – С. 234–236.

55. The effect of dense compression plasma flow on silicon surface morphology / V. V. Uglov [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2002. –Vol. 158–159C. – P. 273–276.

56. Controllable periodic structures on silicon wafer by CO2 laser irradiation / W. J. Wang [et al.] // Applied Surface Science. – 2002. – Vol. 186. – P. 594–598.

57. Влияние параметров плазменной обработки на свойства модифицированных поверхностных и объемных структур, формируемых на монокристаллическом кремнии / Н. Г. Галкин [и др.] // Труды VII симпозиума Беларуси и Сербии по физике и диагностике лабораторной и астрофизической плазмы. – Минск, 2008. – С. 154–157.

58. Динамика плавления и кристаллизации монокристаллического кремния при воздействии компрессионных плазменных потоков / С. И. Ананин [и др.] // ЖТФ. – 2006. – Т. 76, вып. 7. – С. 34–40.

59. *Александров Л. Н.* Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. – Новосибирск : Наука, 1985. – 224 с.

60. *Жвавый С. П.* // ЖПС. – 1989. – Т. 50, № 4. – С. 589–595.

61. *Скрипов В. П., Коверда В. П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. – М. : Наука, 1984. – 232 с.

62. *Эйдельман Е. Д.* Возбуждение электрической неустойчивости нагреванием // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165, № 11. – С. 1279–1294.

63. *Эйдельман Е. Д.* Учет влияния термоэлектрического эффекта на движение в пленке жидкого полупроводника // Теплофизика высоких температур. – 1994. – Т. 32 (3). – С. 418–426.

64. Structural Modification of Silicon Surface by Compression Plasma Flow Action. 16th European Conference on Atomic & Molecular Physics of Ionized Gases / V. M. Astashynski [et al.] // Grenoble, 2002. Conference proceedings. – Vol. 1. – P. 149–150.

65. Исследование механизмов формирования объемных регулярных структур на поверхности кремния при воздействии импульсом компрессионной плазмы / В. М. Анищик [и др.] // Перспективные материалы. – 2003. – № 5. – С. 5–11.

66. *Ландау Л. Л., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. – Ч. 1. – М. : Наука, 1976. – 584 с.

67. *Тихонов А. Н., Самарский А. А.* Уравнения математической физики. – М. : МГУ. – 1999. – 798 с.

68. *Фихтенгольц Г. М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления. – СПб. : Лань, 1997. – Т. 3. – 672 с.

69. Периодические структуры, сформированные на поверхности монокристаллического кремния при воздействии компрессионной плазмы / Н. Т. Квасов [и др.]// Докл. БГУИР. – 2007. – № 4 (20). – С. 101–107.

70. Неустойчивость Кельвина – Гельмгольца при взаимодействии компрессионной плазмы с веществом / В. М. Анищик [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2008. – № 5. – С. 27–33.

71. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. – Т. 6 : Гидродинамика. – М. : Наука, 1986. – 736 с.

72. *Chandrasekhar S.* Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability. – Oxford : University Press, 1961. – 655 p.

73. *Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н.* Жидкие полупроводники. – М. : Наука, 1967. – 244 с.

74. *Ниженко В. И., Флока Л. И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы) : справочник. – М. : Металлургия, 1981. – 208 с.

75. Изменение микроструктуры и механических свойств железа в результате воздействия компрессионного плазменного потока / В. В. Углов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 4. – С. 37–42.

76. Mössbauer investigations of iron under the action of hydrogen and nitrogen compressive plasma flows / V. M. Anishchik [et al.] // Vacuum. – 2005. – Vol. 78. – P. 589–592.

77. Structure of surface layers of iron and carbon steels treated by compression plasma flows / V. V. Uglov [et al.] // Journal of High Temperature Material Processes. – 2004. – Vol. 8, iss. 2. – P. 233–244.

78. Structure and phase transformation of iron surface layer treated by compression nitrogen plasma flows / V. V. Uglov [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 180–181. – P. 633–636.

79. Физическое металловедение : в 3 т. / ред. Р. У. Кан, П. Хаазен. Т. 2 : Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. – М. : Металлургия, 1987. – 624 с.

80. *Лифшиц Е. М.*, *Питаевский Л. П.* Физическая кинетика. – М. : Наука, 1979. – 528 с.

81. *Конторович И. Е., Совалова А. А*. О природе твердости стабильных и метастабильных структур системы «железо-азот» // ЖТФ. – 1950. – Т. 20, № 1. – С. 53–65.

82. Compressive Plasma Flows Interaction with Steel Surface: Structure and Mechanical Properties of Modified Layer / V. M. Anishchik [et al.] // Vacuum. – 2003. – Vol. 70, iss. 2–3. – P. 269–274.

83. Модификация структуры и свойств поверхностных слоев углеродистых сталей при воздействии на них компрессионными плазменными потоками / В. В. Углов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 3. – С. 23–28.

84. Воздействие компрессионных плазменных потоков на углеродистую сталь и кремний / В. М. Асташинский [и др.] // Вакуумная техника и технология. – 2002. – Т. 12, № 2. – С. 91–94.

85. Materials surface modification using quasi-stationary plasma accelerators / V. M. Astashynski [et al.] // Surface and Coating Technology. – 2004. – Vol. 180–181. – P. 392–395.

86. Structure-phase transformation of high speed steel by various high intensity ion-plasma treatments / V. V. Uglov [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 180–181. – P. 108–112.

87. Structure and phase tranformations of AISI M2 high-speed tool steel treated by PIII and subsequent compression plasma flows of nitrogen / V. V. Uglov [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 183. – P. 35–44.

88. Поверхностная обработка инструментальных сталей плазменными потоками квазистационарного ускорителя / В. В. Углов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 5. – С. 44–49.

89. Modification of high-speed steels by nitrogen compression plasma flow: Structure, element composition, tribological properties / N. N. Cherenda [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200, iss. 18–19 (8 May 2006). – P. 5334–5342.

90. Обработка быстрорежущей стали плазменными потоками, сформированными в магнитоплазменном компрессоре / В. В. Углов [и др.] // Материалы 3-го Междунар. симпозиума «Новые электрические и электронные технологии и их промышленное применение», Закопаны, Польша, 13–16 мая 2003 г. – С. 207–209.

91. Упрочнение углеродистых и низколегированных сталей потоками высокотемпературной импульсной плазмы / В. Л. Якушин [и др.] // Труды X Межнационального совещания «Радиационная физика твердого тела». – 2000. – С. 273–279.

92. *Геллер Ю. А*. Инструментальные стали. – М. : Металлургия, 1983. – 527 с.

93. Pulsed electron-beam melting of high-speed steel: structural phase transformations and wear resistance / Y. Ivanov [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 150. – P. 188–198.

94. Surface modification of constructional steels by irradiation with high intensity pulsed nitrogen plasma beams / J. Langner [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 128–129. – P. 105–111.

95. Модификация элементного и фазового состава быстрорежущей стали р18 компрессионным плазменным потоком / Н. Н. Черенда [и др.] // Вакуумная техника и технология. – 2005. – Т. 15, № 1. – С. 29–35.

96. Structure-phase transformations in high-speed steel treated by compression plasma flow / N. N. Cherenda [et al.] // Vacuum. – 2005. – Vol. 78, iss. 2–4. – P. 483–487.

97. Модификация трибологических свойств быстрорежущей стали компрессионными плазменными потоками / Н. Н. Черенда [и др.] // Труды XV Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 4–9 июля 2005 г.). – М. : ГНУ «НИИ ПМТ», 2005. – С. 295–299.

98. Analysis of laser-nitrided stainless steel via nuclear methods / M. Han [et al.] // Applied Physics. – 1999. – Vol. A69. – P. S795–S797.

99. *S. Kac, J. Kusinski*. SEM and TEM microstructural investigation of high-speed tool steel after laser melting. Materials Chemistry and Physics. – 2003. – Vol. 81. – P. 510–512.

100. Microstructure and wear resistance of high-speed steel treated with intense pulsed ion beam / Mei Xian-xiu [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2005. – Vol. B 239. – P. 152–158.

101. *Чигарев В. В., Пирч И. И, Чейлях Я. А*. Создание метастабильных состояний и повышение износостойкости хромистых инструментальных сталей плазменной и электронно-лучевой обработками // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2008. – № 2. – С. 67–70.

102. *Benyounis K. Y., Fakron O. M., Abboud J. H.* Rapid solidification of M2 high-speed steel by laser melting // Materials and Design. – 2009. – Vol. 30. – P. 674–678.

103. *Самотугин С. С., Нестеров О. Ю*. Комплексная объемно-плазменная обработка быстрорежущей стали // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 5. – С. 14–17.

104. *Черенда Н. Н., Стальмошенок Е. К., Асташинский В. М.* Изотермический отжиг быстрорежущей стали Р18, обработанной компрессионным плазменным потоком // Материалы 6 Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», Минск, 28–30 сент. 2005 г. – С. 189–191.

105. Модификация структуры и механических свойств быстрорежущей стали Р18 при комбинированном плазменном и термическом воздействии / Н. Н. Черенда // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 3. – С. 107–112.

106. *Niu H. J., Chang I. T. H.* Microstructure evolution during laser cladding of M2 high-speed steel. Metallurgical and Materials Transactions. – 2000. – Vol. 31A. – P. 2615–2625.

107. *Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г.* Специальные стали. – М. : Металлургия, 1985. – 408 с.

108. Modification of WC hard alloy by compressive plasma flow / V. V. Uglov [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 245–249.

109. *Cherenda N. N., Uglov V. V.* Modification of Steels Microhardness by Compression Plasma Flows. In: Handbook of Material Science Research. Editors: Charles Rene and Eugene Turcotte, Nova Science Publishers, NY. – 2010. – P. 125–172.

110. Изменение фазового состава твердого сплава ТН20, обработанного плазменным потоком квазистационарного ускорителя / В. В. Углов [и др.] // Труды XIII Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 30 июня – 5 июля 2003 г.) / под ред. Г. Г. Бондаренко. – М. : ГНУ «НИИ ПМТ», 2003. – С. 97–102.

111. Модификация твердого сплава ВК6 компрессионными плазменными потоками / В. В. Углов [и др.] // Труды XIV Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 5–10 июля 2004 г.). – М. : ГНУ «НИИ ПМТ». – 2004. – С. 602–606.

112. Влияние импульсного электронно-лучевого плавления на микроструктуру и триботехнические свойства твердого сплава WC-сталь 110Г13 / С. Ф. Гнюсов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – № 4. – С. 19–27.

113. Структурно-фазовые превращения в твердых сплавах WC-Co при облучении низкопотоковым электронным пучком / П. В. Петренко [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – № 3. – С. 29–39.

114. Formation of hardened layer in WC–TiC–Co alloy by treatment of high intensity pulse ion beam and compression plasma flows / V.V. Uglov [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 1952–1956.

115. Структурно-фазовые изменения в поверхностных слоях WC-TiC-Co твердого сплава при воздействии мощными ионными и компрессионными плазменными пучками / В. В. Углов [и др.] // Труды XVIII Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 7–12 июля 2008 г.). – М.: ГНУ «НИИ ПМТ», 2008. – С. 254–259.

116. The Influence of Intense Pulsed Ion Beams and Compression Plasma Flows Treatment on Phase Composition and Mechanical Properties of WC-TiC-Co Hard Alloy Surface Layer / V. V. Uglov [et al.] // Proceedings of the 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Tomsk, Russia, 21–26 September 2008). – P. 349–352.

117. Изменение микроструктуры и элементного состава твердого сплава WC-TiC-Co под воздействием мощных ионных пучков и компрессионных плазменных пото-

ков / В. В. Углов [и др.] // Труды VII симпозиума Беларуси и Сербии по физике и диагностике лабораторной и астрофизической плазмы. – Минск, 2008. – С. 146–150.

118. Non-equilibrium Processing of Materials. Edited by: C. Suryanarayana, Pergamon Materials Series. – 1999. – Vol. 2. – P. 1–438.

119. Ion-beam-induced reactions in metal-semiconductor and metal-metal thin film structures / J. W. Mayer [et al.] // Nuclear Instruments and Methods. – 1981. – Vol. 182–183. – P. 1–13.

120. *Комаров Ф. Ф., Новиков А. П., Буренков А. Ф.* Ионная имплантация / под ред. Ф. Ф. Комарова. – Мінск : Універсітэцкае, 1994. – 303 с.

121. Au-Si compound formation induced by ion mixing / O. Puglisi [et al.] // Chemical Physics Letters. – Vol. 112, № 1. – 1984. – P. 75–78.

122. Pulsed Proton Beam Annealing – Semiconductors And Silicides / J. E. E. Baglin [et al.] // Nuclear Instruments And Methods. – 1981. – Vol. 191. – P. 169–176.

123. Ion beam mixing and room temperature silicidation of Cu/Si(1 1 1) system by $Ar^+$ ion irradiation / D. K. Sarkar [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2000. – Vol. B 161–163. – P. 992–996.

124. Synthesizing single-phase β-$FeSi_2$ via ion beam irradiations of Fe/Si bilayers / M. Milosavljevic [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2001. – Vol. B 178. – P. 229–232.

125. *Miotello A., Kelly R.* Revisiting the thermal-spike concept in ion-surface interactions. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. – 1997. – Vol. B122. – P. 458-469.

126. Electron beam induced reactions in metal/Si systems / G. Majni [et al.] // Vacuum. – 1982. – Vol. 32(1). – P. 11–18.

127. *Schiller S., Panzer S.* Surface Modification By Electron Beams. Thin Solid Films. – 1984. – Vol. 118. – P. 85–92.

128. Электронно-лучевая обработка материалов / В. Н. Алехнович [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2006. – 319 с.

129. Structural and micromechanical properties of ion-beam mixed tungsten-on-steel system / J. Jagielski [et al.] // Vacuum. – 2001. – Vol. 63. – P. 671–677.

130. *Datta D., Bhattacharyya S. R.* Interface alloying due to Kr-irradiation on Ni/Si system // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2007. – Vol. B 256. – P. 248–252.

131. Study of ion beam induced mixing in nano-layered Si/C multilayer structures / Ram Prakash [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2006. – Vol. B 244. – P. 283–288.

132. Effect of ion beam irradiation on magnetic and structural properties of Pt/Cr/Co multilayers / J. K. Tripathi [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2008. – Vol. B 266. – P. 1247–1251.

133. Study of metal film/substrate mixing by intense pulsed ion beam / S. Yan [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 4817–4821.

134. Ion Mixing of Near Surface Layers In Au-Cu, Cu-Mo Systems Irradiated By HPIB / S. A. Chistjakov [et al.] // Physics Letters A. – 1988. – Vol. 131, № 1. – P. 73–77.

135. Incorporation of gadolinium and boron into Zirconium alloy: Surface alloying of immiscible materials using an intense pulsed ion beam / T. J. Renk [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2010. – Vol. B 268. – P. 2666–2678.

136. Mass transfer of elements and structural-phase changes in heterogeneous thin-film systems under high-power ion beam treatment / V. K. Struts [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 158–159. – P. 643–646.

137. Improvement of surface properties by modification and alloying with high-power ion beams / T. J. Renk [et al.] // Physics Of Plasmas. – 1998. – Vol. 5, № 5. – P. 2144–2150.

138. Импульсное электронно-пучковое поверхностное легирование сплава ВТ6 цирконием путем перемешивания предварительно осажденной многослойной Zr/Ti пленки / В. П. Ротштейн [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34, вып. 20. – С. 65–71.

139. Surface alloying of metallic substrates with pre-deposited films through a pulsed electron-beam mixing / A. V. Batrakov [et al.] // The European Physical Journal Applied Physics. – 2008. – Vol. 43. – P. 283–288.

140. Pulsed electron-beam melting of a copper – steel 316 system: evolution of the chemical composition, microstructure, and properties / V. P. Rotshtein [et al.] // Russian Physics Journal. – 2005. – Vol. 48, №. 12. – P. 1221–1228.

141. Surface alloying of stainless steel 316 with copper using pulsed electron-beam melting of film–substrate system / V. P. Rotshtein [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 6378–6383.

142. A review of mixing processes in Ta/Fe and Mo/Fe systems treated by high current electron beams / A. D. Pogrebnjak [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1998. – Vol. B 145. – P. 373-390.

143. Mixing of Ta-Fe and Mo-Fe systems using a low-energy, high-current electron beam / A. D. Pogrebnjak [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 99. – P. 98–110.

144. Physical foundations for surface treatment of materials with low energy, high current electron beams / D. I. Proskurovsky [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol 125. – P. 49–56.

145. Surface modification and alloying of metallic materials with low-energy high-current electron beams / V. P. Rotshtein // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 180–181. – P. 377–381.

146. Low energy electron beam applications for reactions in metal-silicon systems Radiat / E. D'Anna [et al.] // Phys. Chem. – 1983. – Vol. 22. № 3–5. – P. 803–809.

147. Surface alloying by pulsed intense electron beams / G. Mueller [et al.] // Vacuum. – 2005. – Vol. 77. – P. 469–474.

148. The Automated Installation for Surface Modification of Metal and Ceramic-Metal Materials and Products by Intensive Pulse Sub-Millisecond Electron Beam / S. V. Grigoriev [et al.] // Proceedings of th 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, Russia. – 2008. – P. 19–22.

149. *Ovcharenko V. E., Ivanov Yu. F*. Effect of electron pulse irradiation on the microstructure of the surface layer of a cermet Metal Science and Heat Treatment. – 2008. – Vol. 50, № 7–8. – P. 359–363.

150. «Легирование поверхностного слоя титана атомами хрома при воздействии компрессионных плазменных потоков и сильноточных электронных пучков / В. В. Углов [и др.] // Труды XIX Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 31 авг. – 5 сент. 2009 г.). – М. : ГНУ «НИИ ПМТ», 2009. – С. 619–625.

151. Phase Composition and Mehanical Properties of Titanium Alloyed by Chromium and Molybdenum Atoms under High-Current Electron Beams / N. N. Cherenda [et al.] // Proceedings of 10th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk : Publishing House of the IOA SB RAS. – 2010. – P. 113–116.

152. Structure-Phase State of the Coating/Substrate System Treated by Pulsed Low-Energy Electron Beam / Y. A. Kolubaeva [et al.] // Proceedings of 10th International Con-

ference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk : Publishing House of the IOA SB RAS. – 2010. – P. 318–321.

153. Modification of the surface properties of materials by pulsed plasma beams / J. Piekoszewski [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 106. – P. 228–233.

154. Intense plasma pulses: two modes of the use for surface processing purposes / J. Piekoszewski [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1997. – Vol. 93. – P. 209–212.

155. Alloying of silicon on Ti6Al4V using high intensity pulsed plasma beams / E. Richter [et al.] // Vacuum. – 2001. – Vol. 63. – P. 523–527.

156. Modification of titanium surface by its alloying with silicon using intense pulsed plasma beams / E. Richter [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 158–159. – P. 324–327.

157. Deposition and mixing of cobalt, titanium and tungsten on the pulse melted surfaces of substrates / J. Langner [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1997. – Vol. 96. – P. 129–133.

158. Pulsed plasma beam mixing of Ti and Mo into $Al_2O_3$ substrates / J. Piekoszewski [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1999. – Vol. B 148. – P. 32–36.

159. Alloying of Pd into Ti by pulsed plasma beams / Z. Werner [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2001. – Vol. B 175–177. – P. 767–771.

160. Palladium profiles in titanium treated by high-intensity plasma pulses / Z. Werner [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 158–159. – P. 21–27.

161. Enhanced corrosion resistance of titanium foil from nickel, nickel–molybdenum and palladium surface alloying by high intensity pulsed plasmas / F.A. Bonilla [et al.] // Corrosion Science. – 2003. – Vol. 45. – P. 403–412.

162. Corrosion protection of titanium by pulsed plasma deposition of palladium / S. D. Barson [et al.] // Corrosion Science. – 2000. – Vol. 42. – P. 1213–1234.

163. Corrosion resistant Ti-Pd surface alloys produced by high intensity pulsed plasma beams / F. A. Bonilla [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 4674–4683.

164. Properties of modified surface layers of industrial steel samples processed by pulsed plasma streams / I. E. Garkusha [et al.] // Vacuum. – 2000. – Vol. 58. – P. 195–201.

165. Coating deposition and surface modification under combined plasma processing / V. Tereshin [et al.] // Vacuum. – 2004. – Vol. 73. – P. 555–560.

166. Features of materials alloying under exposures to pulsed plasma streams / V. A. Makhlay [et al.] // The European Physical Journal. – 2009.– Vol. D 54. – P. 185–188.

167. Use of high temperature pulsed plasma fluxes in modification of metal materials / B. A. Kalin [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1997. – Vol. 96. – P. 110–116.

168. *Калин Б. А., Волков Н. В., Якушин В. Л.* Радиационно-пучковое воздействие – метод создания градиентного структурно-фазового состояния в материалах атомной техники. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (90). – 2007. – № 2. – С. 164–171.

169. Влияние импульсной обработки потоками высокотемпературной плазмы на повышение коррозионной стойкости ферритно-мартенситных сталей в жидком свинце / В. Л. Якушин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 4. – С. 33–45.

170. О конвективном механизме жидкофазного легирования поверхности металлов при импульсном плазменном воздействии / Е. А. Будовских [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1993. – № 1. – С. 59–66.

171. Формирование фазового состава и дефектной субструктуры зоны электровзрывного боромеднения никеля / О. А. Цвиркун [и др.] // Изв. вуз. Физика. – 2007. – № 3. – С. 3–7.

172. Features of electrical explosion alloying of metals and alloys / E. A. Budovskikh [et al.] // Russian Physics Journal. – 2008. – Vol. 51, № 5. – P. 517–530.

173. *Будовских Е. А., Мартусевич Е. В*. Формирование градиентных структур электровзрывным науглероживанием металлов // Изв. вуз. Чер. металлургия. – 2004. – № 6. – С. 37-41.

174. Структурно-фазовый анализ поверхности никеля после электровзрывного легирования медью / О. А. Цвиркун [и др.] // Изв. вуз. Чер. металлургия. – 2006. – № 6. – С. 28–29.

175. Закономерности электровзрывного легирования металлов // Е. А. Будовских [и др.] // Изв. вуз. Физика. – 2008. – № 5. – С. 71–83.

176. Структура, фазовый состав и свойства титана после электровзрывного легирования и электронно-пучковой обработки / Ю. Ф. Иванов [и др.]. – Новокузнецк : Изд-во НПК, 2010. – 173 с.

177. Морфология поверхности титана ВТ1-0 после электровзрывного легирования алюминием и электронно-пучковой обработки / Ю. Ф. Иванов [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2009. – № 9. – С. 39–41.

178. *Погребняк А. Д., Тюрин Ю. Н., Кобзев А. П.* Модифицирование и легирование α-Fe с помощью воздействия высокоскоростной импульсной плазменной струи // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, вып. 15. – С. 1–8.

179. *Погребняк А. Д., Тюрин Ю. Н*. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью плазменных струй // Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175, № 5. – С. 515–544.

180. Modification of coating-substrate systems under the action of compression plasma flow / V. M. Astashynski [et al.] // Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics (11). – 2005. – № 2. – P. 217–219.

181. Структурно-фазовое состояние системы титан-сталь, облученной компрессионным плазменным потоком азота / В. В. Углов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 2. – С. 36–41.

182. Mixing of chromium/carbon steel by compressive plasma flows / V. V. Uglov [et al.] // Vacuum. – 2005. – Vol. 78, iss. 2–4. – P. 489–493.

183. Comprehensive modification of semiconductors and metals providing new structural features of surface layers subjected to compression plasma flows / V. M. Astashynski [et al.] // High Temperature Material Processes. – 2007. – Vol. 11, № 4. – P. 536–548.

184. Термокапиллярные явления и образование рельефа поверхности под воздействием пикосекундных лазерных импульсов / А. А. Бугаев [и др.] // ЖТФ. – 1988. – Т. 58, вып. 5. – С. 908–914.

185. Особенности поверхностного легирования металлов импульсными потоками плазмы электрически взрываемых проводников / В. Д. Сарычев [и др.] // Изв. вуз. Черная металлургия. – 1991. – № 4. – С. 64–67.

186. *Еланский Г. Н.* Строение и свойства металлических расплавов. – М. : Металлургия, 1991. – 160 с.

187. Formation of cellular structure on the surface of coating-substrate system treated by compression plasma flow / V. V. Uglov [et al.] // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviews and Short Notes to Nanomeeting. Editors: V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. – 2005. – P. 509–511.

188. Поверхностное легирование углеродистой стали при воздействии компрессионных плазменных потоков на систему молибден – сталь / В. М. Анищик [и др.] // Материалы 6 Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», Минск, 28–30 сент. 2005 г. – Минск, 2005. – С. 161–163.

189. Solidification of microstructures on steels treated by compression plasma flows / V. V. Uglov [et al.] // V International conference «Plasma Physics and Plasma Technology», Minsk, 2006: Contributed Papers. – Minsk, 2006. – Vol. 2. – P. 563–566.

190. *Sekerka R. F.* Morphological stability // Journal of Crystal Growth. – 1968. – Vol. 3, 4. – P. 71–81.

191. *Narayan J.* Interface instability and cell formation in ion-implanted and laser-annealed silicon // Journal of Applied Physics. – 1981. – Vol. 52 (3). – P. 1289–1293.

192. *Галенко П. К., Харанжевский Е. В., Данилов Д. А.* Высокоскоростная кристаллизация конструкционной стали при лазерной обработке поверхности // Журн. технической физики. – 2002. – Т. 72, вып. 5. – С. 48–55.

193. *Цароў Г. Л., Ласкаўнеў А. П., Бабушкін В. Б.* Ячэістая структура хуткаахаладжаных металаў // Вес. АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1986. – № 3. – С. 20–24.

194. *Астапчик С. А., Береза Н. А.* Формирование периодических структур при направленной кристаллизации, лазерной обработке и осаждении.– Минск : Беларус. навука, 2009. – 239 с.

195. *Якушин В. Л.* Механизмы образования упорядоченных структур в металлических материалах, обработанных потоками высокотемпературной импульсной плазмы // Труды XVI Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 3–8 июля 2006 г.) / под ред. Г. Г. Бондаренко. – М. : ГНУ «НИИ ПМТ», 2006. – С. 9–19.

196. *Емельянов В. И., Панин И. М.* Образование нанометровых упорядоченных дефектно-деформационных структур в твердых телах при воздействии на них потоков энергии // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39, № 11. – С. 2029–2035.

197. Дефектная структура стали 12Х18Н10Т, подвергнутой облучению импульсными электронными потоками и деформированию / О. П. Максимкин [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 97, № 4. – С. 42–48.

198. Compression plasma flow interaction with titanium-on-steel system: structure and mechanical properties / V. V. Uglov [et al.] // Journal of High Temperature Material Processes. – 2004. – Vol. 8, iss. 4. – P. 605–616.

199. Перемешивание системы цирконий/сталь компрессионными плазменными потоками, сформированными в квазистационарном плазменном ускорителе / В. В. Углов [и др.] // Вакуумная техника и технология – 2006. – Т. 16, № 2. – С. 123–131.

200. Элементный и фазовый состав системы цирконий/сталь, перемешанной воздействием компрессионных плазменных потоков // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 1. – С. 40–45.

201. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / под ред. Дж. М. Поута, Г. Фоти, Д. К. Джекобсона. – М. : Машиностроение, 1987. – 424 с.

202. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1997. – Т. 2. – 1024 с.

203. Влияние состава компрессионного плазменного потока на структурно-фазовое состояние и свойства углеродистой стали, легированной цирконием / В. В. Углов [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 7-й Междунар.

конф., Минск, 26–28 сент. 2007 г. / БГУ; ред. : В. М. Анищик [и др.]. – Минск, 2007. – С. 231–233.

204. Влияние концентрации титана на структурно-фазовое состояние поверхностного слоя углеродистой стали, легированной под действием компрессионных плазменных потоков / В. В. Углов [и др.] // Перспективные материалы. – 2009. – № 3. – С. 69–76.

205. The influence of the coating thickness on the phase and element composition of a «Ti coating / steel» system surface layer treated by a compression plasma flow / N. N. Cherenda [et al.] // Plasma Processes and Polymers. – 2009. – № 6. – S. 178–182.

206. Модификация металлов и сплавов компрессионными плазменными потоками / Н. Н. Черенда [и др.] // Збірнік наукових праць національного університету кораблебудування. – 2009. – № 3. – С. 72–82.

207. Способ нанесения легирующего покрытия на поверхность металлического изделия / В. В. Углов [и др.] // Патент на изобретение BY 12728 от 2009.12.30.

208. Formation of alloying layers in carbon steel by compression plasma flows / V. V. Uglov [et al.] // Vacuum. – 2007. – Vol. 81, iss. 10. – P. 1341–1344.

209. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1999. – Т. 3, кн. 1. – 872 с.

210. Структурно-фазовые изменения в поверхностном слое стали, легированной титаном и хромом в результате воздействия компрессионных плазменных потоков / В. В. Углов [et al.] // Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 23–26 окт. 2007 г. – Минск, 2007. – Т. 3. – С. 393–395.

211. *Ершов Г. С., Майборода В. П.* Диффузия в металлургических расплавах. – Київ : Наукова думка, 1990. – 224 с.

212. A comparative study on microstructure of the plasma-nitrided layers on austenitic stainless steel and pure Fe / Xu Xiaolei [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 192. – P. 220–224.

213. Ионно-лучевая обработка металлов, сплавов и керамических материалов / А. В. Белый [и др.]. – Минск : Изд-во Физико-технического ин-та НАН Беларуси, 1998. – 220 с.

214. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies / D. L. Williamson [et al.] // Surjace and Coatings Technology. – 1994. – Vol. 65. – P. 15–23.

215. Поверхностное легирование низкоуглеродистой стали при компрессионном плазменном воздействии / В. В. Углов [и др.] // Труды XVII Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 9–14 июля 2007 г.). – М. : ГНУ «НИИ ПМТ», 2007. – С. 38–44.

216. Фазообразование в системе титан-хром-сталь при воздействии компрессионных плазменных потоков / В. В. Углов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 4. – С. 24–28.

217. Фазообразование в поверхностных слоях системы титан-цирконий-сталь при комбинированном воздействии плазменных потоков / В. В. Углов [и др.] // Труды XVIII Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 7–12 июля 2008 г.). – М. : ГНУ «НИИ ПМТ», 2008. – С. 615–620.

218. *Углов В. В., Тарасюк Н. С., Черенда Н. Н.* Структурно-фазовые преобразования в поверхностных слоях системы титан-цирконий-сталь при воздействии плазменных потоков // Труды XIX Междунар. совещания «Радиационная физика твердого

тела» (Севастополь, 31 авг. – 5 сент. 2009 г.). – М. : ГНУ «НИИ ПМТ», 2009. – С. 484–490.

219. Легирование конструкционной стали цирконием и титаном при воздействии компрессионной плазмы / В. В. Углов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 3. – С. 62–66.

220. Легирование поверхностных слоев стали титаном и молибденом посредством плазменной обработки / В. В. Углов [и др.] // Труды VII симпозиума Беларуси и Сербии по физике и диагностике лабораторной и астрофизической плазмы, Минск, 22–26 сент. 2008 г. – Минск, 2008. – С. 150–153.

221. Structural and mechanical stability upon annealing of arc-deposited Ti–Zr–N coatings / V. V. Uglov [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – P. 2394–2398.

222. Перемешивание в системе ZrN/Ст3 под действием компрессионных плазменных потоков / Н. Н. Черенда [и др.] // Материалы III Междунар. науч.-техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», Минск, 15–17 окт. 2008 г. : в 4 кн. Кн. 2. – Минск, 2008. – С. 229–234.

223. Перемешивание в системе цирконий-сталь под действием компрессионных плазменных потоков / В. М. Анищик [и др.] // Proceedings of IV International conference «New electrical and electronic technologies and their industrial implementation». Zakopane, Poland (June 21–24, 2005). – P. 14–17.

224. Модификация трибологических свойств углеродистой стали, легированной металлами под действием компрессионных плазменных потоков / В. В. Углов [и др.]// Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. докл. Междунар науч. конф., Минск, 23–26 окт. 2007 г. – Минск, 2007. – Т. 3. – С. 419–421.

225. Трибологические свойства системы титан-сталь, облученной компрессионными плазменными потоками / В. В. Углов [и др.]// Труды XIV Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 5–10 июля 2004 г.). – М. : ГНУ «НИИ ПМТ», 2004. – С. 280–284.

226. *Хартли Н. Э. У.* Трибологические и механические свойства // Ионная имплантация / под ред. Д. К. Хирвонена. – М., 1985. – С. 252–295.

227. Эффекты дальнодействия в ионно-имплантированных металлических материалах / А. Н. Диденко [и др.]. – Томск : Изд-во НТЛ, 2004. – 328 с.

228. *Любарский И. М., Палатник Л. С.* Металлофизика трения. – М. : Металлургия, 1976. – 176 с.

229. Влияние температуры отжига на элементный и фазовый состав углеродистой стали, легированной под действием компрессионных плазменных потоков / В. В. Углов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 6. – С. 57–61.

230. Термическая стабильность структуры и механических свойств углеродистой стали, легированной цирконием и титаном под действием компрессионных плазменных потоков / Н. Н. Черенда [и др.] // Материалы IV Междунар. науч.-техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», Минск, 19–21 окт. 2009 г. – Минск, 2009. – С. 263–267.

231. *Погодина-Алексеева К. М.* Металловедение и термическая обработка. – М. : Высш. шк., 1966. – 228 с.

232. Modification of AISI M2 steel tribological properties by means of plasma mixing / N. N. Cherenda [et al.] // Vacuum. – 2007. – Vol. 81, iss. 10. – P. 1337–1340.

233. Легирование цирконием быстрорежущей стали Р6М5 воздействием компрессионных плазменных потоков на систему покрытие-подложка / Н. Н. Черенда [и др.] // Труды XVI Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 3–8 июля 2006 г.). – М. : ГНУ «НИИ ПМТ», 2006. – С. 363–367.

234. *Черенда Н. Н., Асташинский В. М., Емельянов В. А.* Модификация алюминиевого сплава АМЦ компрессионным плазменным потоком // Материалы V Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», Минск, 6–9 окт. 2003 г. – Минск, 2003. – С. 87–89.

235. Легирование хромом поверхностного слоя алюминиевого сплава АК4 под действием компрессионных плазменных потоков / Н. Н. Черенда [и др.] // Вакуумная техника и технология. – 2007. – Т. 17, № 2. – С. 91–96.

236. Mixing in Cr/Al system by compression plasma flows / N. N. Cherenda [et al.] // V International conference «Plasma Physics and Plasma Technology», Minsk, 2006: Contributed Papers. – Minsk, 2006. – Vol. 2. – P. 567–570.

237. *Kubaschewski O., Heymer G.* Heats of formation of transition-metal aluminides // Transactions of the Faraday Society. – 1960. – Vol. 56. – P. 473–478.

238. Modification and characterization of Al surfaces implanted with Cr ion / L. M. Prudencio [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 128–129. – P. 166–169.

239. Surface alloying of metals using a quasi-stationary plasma accelerator / V. V. Uglov [et al.] // High Temperature Material Processes. – 2007. – Vol. 11, № 3. – P. 383–392.

240. Модификация структурно-фазового состава порошкового алюминиевого сплава компрессионными плазменными потоками / Н. Н. Черенда [и др.] // Труды XVII Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 9–14 июля 2007 г.). – М. : ГНУ «НИИ ПМТ», 2007. – С. 384–390.

241. Легирование титаном поверхностного слоя порошкового алюминиевого сплава компрессионными плазменными потоками / Н. Н. Черенда [и др.] // Материалы 7-й Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», Минск, 26–28 сент. 2007 г. / БГУ; ред.: В. М. Анищик [и др.]. – Минск, 2007. – С. 344–346.

242. *Углов В. В., Черенда Н. Н., Ходасевич В. В.* Модификация оксида алюминия имплантацией ионами азота // Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 2. – С. 37–40.

243. Легирование поверхностного слоя алюминиевого сплава и кремния компрессионными плазменными потоками / Н. Н. Черенда [и др.] // Труды VII симпозиума Беларуси и Сербии по физике и диагностике лабораторной и астрофизической плазмы. – Минск, 2008. – С. 48–51.

244. Легирование алюминия под действием компрессионных плазменных потоков / В. В. Углов [и др.] // Материалы II Междунар. науч.-техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». Минск, 3–5 окт. 2007 г. – Минск, 2007. – Т. 2. – С. 180–184.

245. Laser-assisted synthesis of semiconductor chromium disilicide films / A. Luches [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2007. – Vol. 253, № 15. – P. 6512–6516.

246. Фазообразование и структурные изменения в системе «хром-кремний», обработанной компрессионными плазменными потоками / В. В. Углов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 1. – С. 1–5.

247. *Kaya H., Cadirli E., Gunduz M.* Dendritic Growth in an Aluminum-Silicon Alloy // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2007. – Vol. 16. – P. 12–21.

248. Структурно-фазовое состояние системы Ti-Si, обработанной компрессионными плазменными потоками / В. В. Углов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2008. – № 6. – С. 32–36.

249. Модификация системы титан-кремний компрессионным плазменным потоком / В. В. Углов [и др.] //Сб. тр. 5-й Всерос. конф. с международным участием науч.-техн. конф. «Быстрозакаленные материалы и покрытия», Москва, 12–14 дек., 2006 г. – М., 2006. – С. 332–338.

250. *Борисенко В. Е.* Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве. – Минск : Навука і тэхніка, 1992. – 248 с.

251. *Петухов Ю. А., Квасов Н. Т., Шедко Ю. Г.* Структура и фазовый состав системы «никель-кремний», подверженной воздействию компрессионных плазменных потоков // Материалы VII Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», Минск, 26–28 сент. 2007 г. – Минск, 2007. – С. 50–52.

252. Формирование силицидов никеля при воздействии компрессионных плазменных потоков на систему «никель-кремний», подверженную воздействию компрессионных плазменных потоков / В. В. Углов [и др.] // Материалы конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, 25–26 окт. 2007 г. – Минск, 2007. – Т. 2. – С. 296–299.

253. Фазообразование в системе «молибден-кремний» в результате воздействия компрессионной плазмой / Н. Т. Квасов [и др.] // Сб. докл. Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2009). – Минск, 2009. – Т. 3. – С. 351–353.

254. *Квасов Н. Т., Петухов Ю. А., Кузьмицкий А. М.* Фазообразование и структурные изменения в системе (Mo+Ti)/Si, подверженной воздействию компрессионных плазменных потоков // Материалы 8-й Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом» Минск, 23–25 сент. 2009 г. – Минск, 2009. – С. 34–36.

255. Structural and phase changes in iron-on-silicon treated by compression plasma flows / V. V. Uglov [et al.] // Vacuum. – 2009. – Vol. 83. – P. 1152–1154.

256. *Углов В. В., Петухов Ю. А.* Модификация структурно-фазового состояния системы «железо–кремний» компрессионным плазменным потоком // Труды 6-й Всерос. науч.-техн. конф. с международным участием «Быстрозакаленные материалы и покрытия», Москва, 4–5 дек. 2007 г. – М., 2007.– С. 309–314.

257. Структура и фазовый состав системы «цирконий-кремний», обработанной компрессионным плазменным потоком / В. В. Углов [и др.] // Труды XVIII Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 7–12 июля 2008 г.). – М. : ГНУ «НИИ ПМТ», 2008. – С. 621–625.

258. Моделирование физических свойств сложных материалов методом ренормализационной группы / Н. Т. Квасов [и др.] // Докл. БГУИР. – 2007. – № 1 (17). – С. 73–78.

259. *Новиков В. В.* Физические свойства псевдосплавов. Ренормгрупповой подход // Физика металлов и металловедение. – 1997. – Т. 83, № 4. – С.27–40.

260. *Новиков В. В., Wojciechowski K. W.* Отрицательный коэффициент Пуассона фрактальных структур // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 12. – С. 2147–2153.

261. *Stauffer D., Aharony A.* // Introduction to Percolation Theory. Taylor & Francis. – London, 1992. – P. 181.

262. *Диденко, А. Н., Кривобоков В. П.* Миграция атомов в металлах под действием сильноточных наносекундных ионных пучков // ЖТФ. – 1988. – Т. 58, № 10. – С. 2002–2009.

263. *Кривобоков В. П., Пащенко О. В., Сапульская Г. А.* Исследование механизмов интенсивного переноса атомов в веществе, облучаемом мощными наносекундными пучками заряженных частиц // ЖТФ. – 1994. – Т. 64, № 5. – С. 37–42.

264. Синергетическая модель скоростного роста кристаллов из расплава / С. А. Астапчик [и др.] // Вес. АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1987. – № 2. – С. 13–18.

265. *Фридман А. М.* Предсказание и открытие сильнейших гидродинамических неустойчивостей, вызванных скачком скорости: теория и эксперименты // Успехи физических наук. – 2008. – Т. 178, № 3. – С. 225–242.

266. High intensity pulsed ion beam sources and their industrial applications / G. E. Remnev [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 114. – P. 206–212.

267. *Иванов Ю. Ф., Ремнев Г. Е., Макеев В. А.* Структурно-фазовый анализ ультрадисперсных порошковых материалов, полученных путем распыления мишени мощным ионным пучком // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 3. – С. 62–67.

268. Synthesis of nanosize powders of alumina by ablation plasma produced by intense pulsed light-ion beam / K.Yatsui [et al.] // Appl. Phys. Lett. 67 (9). – 1995. – P. 1214–1216.

269. Defect-related photoluminescence of silicon nanoparticles produced by pulsed ion-beam ablation in vacuum / X. P. Zhu [et al.] // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 242. – P. 256–260.

270. Structural-phase composition and tribological characteristics of fullerenes containing carbonic coatings obtained using high-power ion beams / A. I. Ryabchikov [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2009. – Vol. 203. – P. 2608–2611.

271. Nano-structured Fe thin film deposition using plasma focus device / R. S. Rawat [et al.] // Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 253. – P. 1611–1615.

272. Investigation of titanium coating on $Si_3N_4$ by using a pulsed high energy density plasma (PHEDP) gun. / Bin Liu [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 1999. – Vol. 57. – P. 219–223.

273. Hard and wear-resistant titanium nitride coatings for cemented carbide cutting tools by pulsed high energy density plasma / Zhijian Peng [et al.] // Acta Materialia. – 2003. – Vol. 51. – P. 3085–3094.

274. Corrosion resistance and microstructure of stainless steel modified by pulsed high energy density plasma / Wei Kun [et al.] // Journal of Materials Science. – 1999. – Vol. 34. – P. 4633–4638.

275. Nano-phase titanium dioxide thin film deposited by repetitive plasma focus: Ion irradiation and annealing based phase transformation and agglomeration / R. S. Rawat [et al.] Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 255. – P. 2932–2941.

276. Nanostructured formations and coatings created on the surface of materials exposed to compression plasma flows / V. M.Astashynski [et al.] // Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics (10). – 2005. – № 1. – P. 166–168.

277. Deposition of nanostructured metal coatings on modified silicon surfaces in magnetoplasma compressor / V. M. Astashynski [et al.] // Vacuum. – 2005. – Vol. 78, iss. 2–4. – P. 157–160.

278. Структура и состав покрытий, сформированных при обработке материалов компрессионными плазменными потоками / В. В.Углов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 4 – С. 31–35.

279. The formation of low-dimensional structures by compressive plasma flows / V. V. Uglov [et al.] // Surface and Coating Technology. – 2005. – Vol. 200, iss. 1–4 (1 October 2005). – P. 297–300.

280. *Лебедев С. В., Савватимский А. И.* Металлы в процессе быстрого нагревания электрическим током большой плотности // Успехи физических наук. – 1984. – Т. 144, вып. 2.– С. 215–250.

281. *Kotov Y. A.* The Electrical Explosion of Wire: A Method for the Synthesis of Weakly Aggregated Nanopowders. Nanotechnologies in Russia. – 2009. – Vol. 4, №. 7–8. – P. 415–424.

282. Production Technology, Characteristics, and Some Applications of Electric-Explosion Nanopowders of Metals / M. I. Lerner [et al.] // Nanotechnologies in Russia. – 2009. – Vol. 4, №. 11–12. – P. 741–757.

283. Механизм формирования монослойного наноструктурированного покрытия компрессионным плазменным потоком / Н. Т. Квасов [и др.] // Докл. БГУИР. – 2006. – № 2 (14). – С. 94–102.

284. Образование наноразмерных структур в металлах при воздействии импульсных плазменных струй электрического взрыва / В. Д. Сарычев [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, вып. 14. – С. 41–48.

285. Deposition of nanostructured tungsten-based films on the steel surface by compression plasma flows / V. V. Uglov [et al.] // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviews and Short Notes to Nanomeeting. Editors: V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. – 2007. – P. 483–486.

286. The formation of a tungsten containing surface layer in a carbon steel by compression plasma flow / V.V. Uglov [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202, № 11. – P. 2439–2442.

287. Динамика мелкодисперсных включений, массоперенос и формирование новых фаз в компрессионной плазме / Н. Т. Квасов [и др.] // Тез. докл. XL Междунар. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – М., 2010. – С. 168.

288. *Каштанов П. В., Смирнов Б. М., Хиппер Р.* Магнетронная плазма и нанотехнология // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177, № 5. – С. 473–510.

289. Новый справочник химика и технолога : в 7 т. / под общ. ред. Б. П. Никольского. – СПб. : Профессионал, 2002–2006. – Т. 5 : Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Р. Ш. Абиев [и др.]; под ред. С. А. Симановой. – 2004. – 838 с.

290. *Рёпке Г.* Неравновесная статистическая механика. – М. : Мир, 1990. – 320 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

**ПРЕДИСЛОВИЕ** ..... 3
**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ** ..... 6

**Глава 1. ГЕНЕРАЦИЯ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ** ..... 7
1.1. Параметры плазмы компрессионного потока в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии ..... 13
1.2. Квазистационарный сильноточный плазменный ускоритель КСПУ П-50М ..... 16
1.3. Получение компрессионных эрозионных плазменных потоков ..... 23
1.4. Динамика взаимодействия компрессионных плазменных потоков с поверхностью ..... 25

**Глава 2. МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ** ... 29
2.1. Формирование упорядоченных субмикронных структур на поверхности полупроводников и металлов ..... 31
2.1.1. Изменение морфологии поверхности полупроводников и металлов ..... 31
2.1.2. Модельные представления процессов плавления и кристаллизации поверхностного слоя кремния ..... 33
2.1.3. Модельные представления о механизмах формирования рельефа поверхности полупроводниковых и металлических материалов ..... 47
2.2. Модификация структуры и механических свойств армко-железа и сталей ..... 60
2.2.1. Армко-железо ..... 60
2.2.2. Углеродистые стали ..... 65
2.2.3. Легированные стали ..... 70
2.3. Модификация структуры твердых сплавов ..... 84

**Глава 3. ЛЕГИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ** ..... 93
3.1. Легирование стали Ст3 ..... 103
3.1.1. Легирование атомами циркония ..... 111
3.1.2. Легирование атомами титана ..... 117
3.1.3. Легирование атомами молибдена ..... 123
3.1.4. Легирование атомами хрома ..... 125
3.1.5. Легирование атомами никеля ..... 128
3.1.6. Многоэлементное легирование ..... 129
3.1.7. Модификация механических свойств ..... 136
3.1.8. Термическая стабильность структуры и механических свойств ..... 146

3.2. Легирование быстрорежущей стали Р6М5 ..... 152
3.3. Легирование алюминия и его сплавов ..... 156
3.3.1. Легирование атомами хрома ..... 157
3.3.2. Легирование атомами титана ..... 163
3.3.3. Легирование атомами молибдена ..... 169
3.3.4. Многоэлементное легирование ..... 171
3.4. Легирование кремния ..... 175
3.4.1. Легирование атомами хрома ..... 176
3.4.2. Легирование атомами титана ..... 179
3.4.3. Легирование атомами других элементов ..... 182
3.5. Моделирование физических свойств легированных слоев ..... 186
3.6. Процессы массопереноса в поверхностном слое материалов при воздействии компрессионных плазменных потоков ..... 204

**Глава 4. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ** ..... 209
4.1. Осаждение наноструктурированных металлсодержащих пленок ..... 211
4.2. Модельные представления о процессах формирования металлических кластеров ..... 218

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ** ..... 226
**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ** ..... 229

Научное издание

**Углов** Владимир Васильевич
**Черенда** Николай Николаевич
**Анищик** Виктор Михайлович и др.

**МОДИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ**

Ответственный за выпуск *Е. А. Логвинович*

Художник обложки *Т. Ю. Таран*
Технический редактор *Т. К. Раманович*
Компьютерная верстка *А. А. Микулевича*
Корректор *Л. С. Мануленко*

Подписано в печать 06.02.2013.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,41.
Уч.-изд. л. 14,72. Тираж 100 экз. Заказ

Белорусский
государственный университет.
ЛИ № 02330/0494425 от 08.04.2009.
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское
унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского
государственного университета».
ЛП № 02330/0494178 от 03.04.2009
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.