

РАДИАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ. I. ИОННАЯ ОЧИСТКА И ВЫСОКОДОЗОВАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ

В.А. Белоус, В.И. Лапшин, И.Г. Марченко*, И.М. Неклюдов

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"

** Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, (Харьков)
(Украина)*

Поступила в редакцию 26.02.2003

В работе рассмотрены физические механизмы воздействия ионного и ионно-плазменного облучения на модификацию поверхностных слоев материалов. На примере оригинальных исследований, проводимых в ННЦ ХФТИ и НФТЦ, показана роль ионной бомбардировки в таких процессах как ионная очистка, ионное азотирование, высокодозовая ионная имплантация. Представлены данные по эффекту глубинного упрочнения и аномально глубокого ионного проникновения. Приведены результаты поверхностного упрочнения и увеличения коррозионной стойкости при ионной имплантации. Показано, что с помощью ионного облучения можно существенно повышать износостойкость и срок службы изделий.

ВВЕДЕНИЕ

Технологии модификации поверхности с использованием ионных и ионно-плазменных потоков находят все более широкое применение в различных областях промышленности. Вместе с традиционным использованием ионного легирования и травления в полупроводниковой промышленности, ионные технологии интенсивно используются для повышения защитных и прочностных свойств изделий.

Использование ионного облучения для придания определенных свойств поверхности имеет ряд особенностей по сравнению с традиционными способами получения защитных покрытий путем термической обработки в газовой среде или электрохимического осаждения. Основным отличием такой обработки является присутствие в технологическом процессе ионов с энергией, изменяемой, в зависимости от используемой методики, в диапазоне от нескольких десятков эВ до нескольких десятков кэВ.

Как правило, облучение материалов ассоциируется с процессами деградации исходных свойств изделий в условиях реакторного и космического облучения. Хорошо известны такие негативные последствия облучения как радиационное распухание, ползучесть, хрупкость и др. В то же время применение ионного облучения приносит положительные результаты при поверхностной модификации. С помощью радиационной обработки повышают адгезию защитных покрытий, увеличивают плотность конденсатов. Использование ионов позволяет улучшить прочностные и трибологические свойства поверхностных слоев, повысить их коррозионную стойкость.

Для понимания столь различного эффекта воздействия облучения на свойства материалов необходимо обратиться к физической картине воздействия облучения на твердое тело. Рассмотрим физические процессы и явления, протекающие при ионной обработке поверхности.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАДИАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

На рис. 1 схематически изображены первичные процессы, происходящие на поверхности пленки при асистирированом ионном осаждении [1].

Так как при ионной обработке все процессы происходят вблизи поверхности, это вносит свою специфику в процессы первичного дефектообразования. При реакторном повреждении нейтрон, сталкиваясь с ядром атома мишени, передает ему некоторую кинетическую энергию. После чего развивается так называемый каскад атом атомных столкновений. В результате чего образуется зона, обогащенная вакансиями, и переферий-

ная зона, обогащенная междоузельными атомами. Наличие поверхности приводит к тому, что часть атомов поверхности выбивается или распыляется, таким образом стравливая поверхность. Если на поверхности находятся атомы нескольких сортов, эффективность их распыления различна из-за различия в массах и характера атомного взаимодействия. Вследствие этого происходит преимущественное распыление атомов некоторого сорта. Процессы развития каскадов столкновений приводят к выбиванию молекул сорбированных газов с поверхности. При этом происходит очистка поверхности как от сорбированных атомных слоев, так и от окисной пленки и других загрязнений.

При облучении поверхности материалов ионами, отличными от ионов твердого тела, происходит изменение химического состава приповерхностного слоя. Облучение ионами химически активных газов вызывает диссоциацию молекул при взаимодействии с атомами мишени и их внедрение в твердое тело в химически активном состоянии. Это может приводить к ускорению химических реакций на несколько порядков, по сравнению с термически активируемыми процессами. Данное явление, в частности, применяется при ионном азотировании.

В табл. 1 схематически представлены основные процессы и физические явления, происходящие при радиационной модификации поверхности, которые влияют на свойства материалов. Условно процессы можно разбить на две группы: первичные процессы и процессы релаксации. Эти две группы процессов существенно отличаются по характерным временам протекания. К первичным процессам относятся процессы первичной радиационной повреждаемости, распыления и пр. Характерные времена этих процессов – $10^{-13} - 10^{-11}$ с. Процессы релаксации занимают значительно больший промежуток времени. Это процессы поверхностной и объемной радиационно-ускоренной диффузии, зарождения и роста новых фаз, блоков и зерен и т.д.

Остановимся более подробно на процессе создания радиационных дефектов падающим ионом. Ион с массой M_1 и начальной энергией E_1 , влетающий в твердое тело, теряет энергию в результате двух основных процессов: упругого столкновения с атомами мишени и неупругого взаимодействия с электронами. Взаимодействуя с атомом мишени с массой M_2 , ион передает ему кинетическую энергию E_2 ($E_2 < \alpha E_1$, где $\alpha = 4M_1M_2 / (M_1 + M_2)^2$). Падающий ион в результате взаимодействия может отразиться от поверхности или с измененной кинетической энергией E_1 и углом падения θ внедриться вглубь материала, взаимодействуя далее с другими атомами пленки. Атомы мишени в процессе межатомного взаимодействия смещаются со своих мест. В

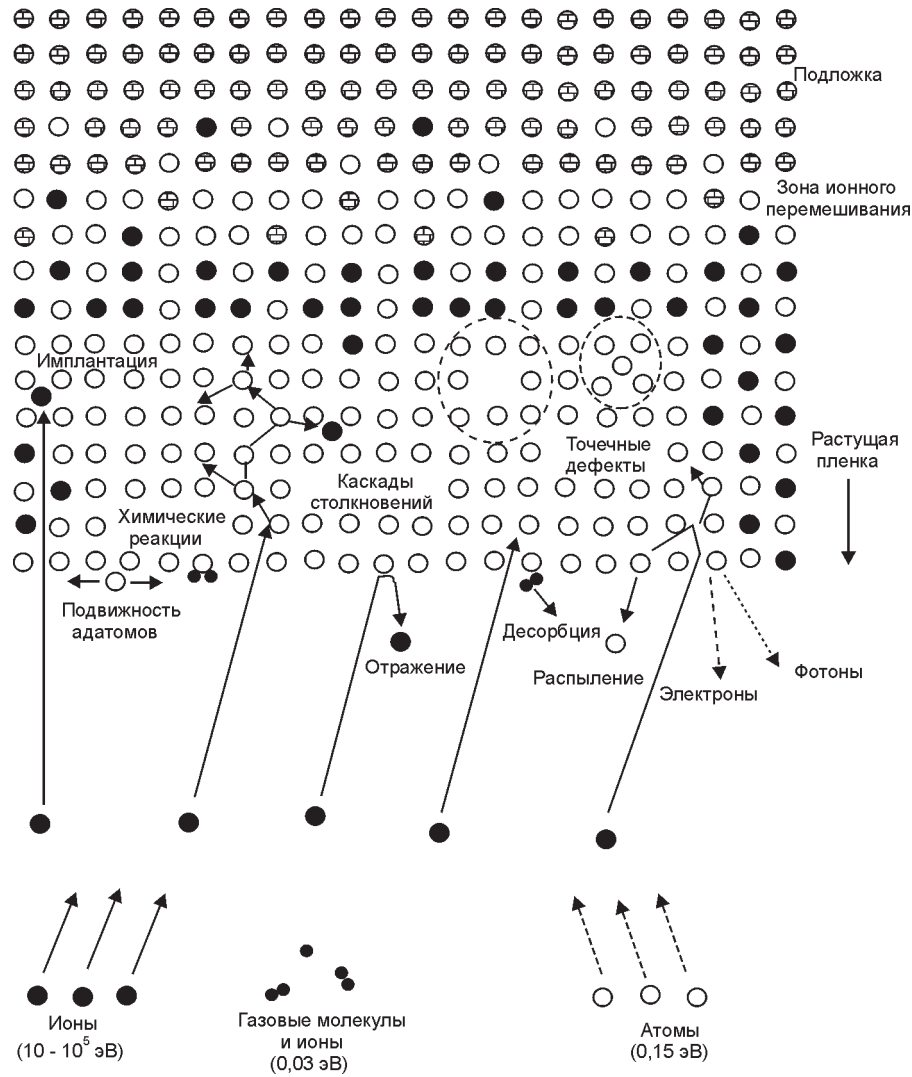


Рис. 1. Первичные процессы, происходящие на поверхности пленки при ассистированном ионном осаждении.

результате образуются распыленные атомы и точечные дефекты: вакансии и междоузельные атомы. Значения энергии, переданной иону атому мишени, зависят от потенциала межатомного взаимодействия $V(r)$ и параметров столкновения (прицельный параметр p). При расчетах часто используют потенциал Томаса-Ферми $V(r) = (Z_1 Z_2 e^2 / r) \Phi(r/a)$, где функция $\Phi(r/a)$ в аппроксимации Мольера может быть записана в виде $\Phi(x) = 0,35e^{-0,3x} + 0,55e^{-1,2x} + 0,1e^{-6x}$. В приближении парного столкновения энергия, переданная атому, может быть выражена в следующем виде [2]:

$$E_2 = E_1 \alpha \sin^2(\theta/2),$$

где $\theta = \pi - 2p \int_{r_0}^{\infty} \left(\sqrt{(1 - V(r)/E_{rel} - p^2/r^2)} / r^2 \right) dr$, r_0 – рас-

стояние максимального сближения атомов, а E_{rel} – относительная кинетическая энергия движения атомов. При переданной энергии E_2 , больше некоторой пороговой энергии E_d (называемой пороговой энергией смещения) в твердом теле образуется радиационный дефект, называемый парой Френкеля: разнесенные в пространстве вакансия и междоузельный атом. Эти

Таблица 1

Основные процессы и явления радиационной модификации поверхности

Процессы	Явления	Свойства
Распыление Имплантация ионов Образование радиационных дефектов: радиационных вакансий и междоузельных атомов Радиационно-ускоренная диффузия дефектов к поверхности и стокам в объеме Разрушение зародышей фаз на поверхности баллистическим методом Ускорение поверхностной диффузии Создание комплексов радиационных дефектов с примесями Ионно-индуцированная активация химических реакций Зарождение и рост новых фаз Создание дислокационных стопоров Рост зерен и блоков из осаждаемого материала	Ионная чистка Ионное перемешивание Ионное уплотнение Ионное травление Создание радиационно-индуцированных фаз Ионно-стимулированная сегрегация Возникновение наноструктур Ионное упрочнение Магнитное упорядочение Изменение электронного состояния поверхности	Твердость, пластичность Коррозионная стойкость Электрофизические и магнитные свойства Электропроводность Работа выхода Трибологические свойства

точечные дефекты, их распределение и дальнейший отжиг непосредственно влияют на характеристики осаждаемой пленки. В действительности характер межатомного взаимодействия в твердом теле имеет более сложный, чем описано выше, характер. В случае металлов энергию кристалла можно представить как [3]:

$$E = \sum_i \left[F(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(R_{ij}) \right],$$

где $\bar{\rho}_i$ – электронная плотность, $F(\bar{\rho}_i)$ – функция внедрения, а $\phi(R_{ij})$ – потенциал парного межатомного взаимодействия. Как видно, взаимодействие атомов носит сложный непарный характер, зависящий от вида функции $F(\bar{\rho}_i)$. При определении энергии дефектов необходимо учитывать дальнедействующий характер межатомного взаимодействия, затрагивающий атом далее пятой координационной сферы. Наличие кристаллической структуры так же вносит свою специфику в процессы дефектообразования. На рис. 2 для примера приведены результаты расчетов траектории атомов кристаллита при взаимодействии иона никеля с энергией 200 эВ с поверхностью (100) Ni. Хорошо видно возникновение цепочек коррелированных соударений вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Ион, влетая в твердое тело, создает цепочки атомных замещений вдоль направления $[001]$ и $[011]$, заканчивающиеся образованием междоузельных атомов, а кроме этого распыляет 2 атома с поверхности твердого тела. Создаваемые дефекты находятся непосредственно в приповерхностном слое. В частности, междоузельные атомы располагаются от поверхности на расстоянии $2a$ и $3a$, соответственно (a – постоянная решетки). Несмотря на микроскопически малые расстояния, именно эти дефекты определяют в конечном счете макроскопические свойства осаждаемых пленок.

Созданные дефекты в дальнейшем определяют процессы релаксации в твердом теле. В простейшем случае кинетику изменения концентраций вакансий (v) и междоузельных атомов (i) вблизи поверхности можно описать системой диффузионных уравнений в движущейся системе координат [4]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - \alpha_{iv} C_i C_v - G_i C_i + V \frac{\partial C_i}{\partial x} + g_i(x),$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_v \frac{\partial C_v}{\partial x} \right) - \alpha_{iv} C_i C_v - G_v C_v + V \frac{\partial C_v}{\partial x} + g_v(x),$$

где C – концентрация, α_{iv} – константа рекомбинации, g_i и g_v – скорость генерации междоузельных атомов и вакансий соответственно, G – плотность стоков для

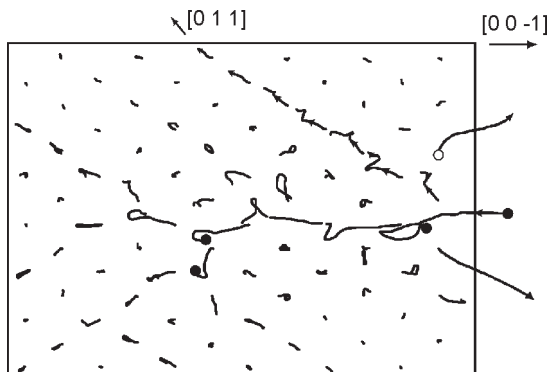


Рис. 2. Траектории атомов кристаллита Ni при взаимодействии с ионом Ni с энергией 200 эВ.

точечных дефектов, D – коэффициент диффузии, V – скорость травления или роста пленки.

Характер и интенсивность физических процессов зависит от энергии падающих ионов. На рис. 3 показана взаимосвязь величины энергии падающих ионов и соответствующие этой энергии физические процессы. Нижнее значение шкалы соответствует термической энергии атомов кристалла. Типичная энергия физической сорбции равна 0,1 эВ. Энергия химсорбции составляет около 1 эВ. Энергия активации диффузии составляет электрон-вольты. Энергия химической связи порядка 10 эВ. Ионы, падающие с такой энергией, могут влиять на химические реакции на поверхности твердого тела. При энергии больше 20 эВ падающие ионы могут создавать точечные дефекты. При энергии более 100эВ начинаются миникаскады и проникновение ионов в объем материала.

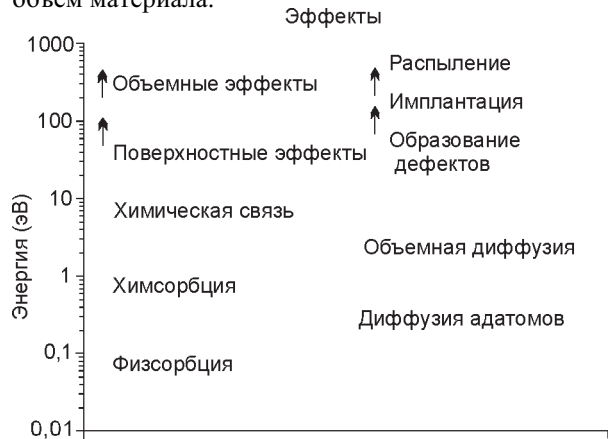


Рис. 3. Физические эффекты, наблюдаемые в пленках, в зависимости от энергии падающих ионов.

При вакуумном нанесении пленок микроструктура пленок так же зависит от температуры подложки и скорости осаждения. Дополнительное ионное облучение приводит к изменению функции распределения зерен и выделений фаз по размерам. Изменение вызвано как баллистическим способом за счет разрушения зародышей на поверхности, так и за счет изменения параметров диффузионных процессов под облучением.

Интенсивное воздействие на поверхность импульсных пучков ионов или электронов может приводить к резкому нагреву поверхности и даже поверхностному плавлению. Резкие импульсные тепловые нагрузки способны вызывать напряжения, достаточные для пластической деформации материала на макроскопических расстояниях.

Основным отличием процессов ионной обработки от процессов реакторной повреждаемости является интенсивность и длительность протекаемых процессов. Так, если в реакторе дозы в несколько десятков смещений на атом достигается в течение лет, то при ионной обработке эта же доза достигается в течение десятков минут. При ионной обработке нередко возникают метастабильные структурно-фазовые состояния и ионно-индуцированные фазы. Кратковременность, сильная неравновесность и неоднородность процессов при ионной и ионно-плазменной обработке позволяет модифицировать поверхностные слои с улучшением их эксплуатационных характеристик. При этом конечный эффект сильно зависит от условий и параметров облучения. Для получения прогнозируемых свойств поверхности путем ионной обработки необходимо

учитывать вышеперечисленные физические явления в радиационных технологиях обработки поверхности материалов.

Далее будут приведены конкретные примеры поверхностной модификации материалов с использованием ионных и ионно-плазменных пучков.

ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ

Перед нанесением покрытий поверхность материала проходит фазу предварительной обработки, так называемой ионной очистки. В процессе ионной очистки поверхность очищается от окисной пленки и других загрязнений. Кроме того, посредством ионной бомбардировки с помощью ионного перемешивания создается переходной слой между наносимой пленкой и подложкой.

Ионная очистка поверхности необходима для обеспечения хорошей адгезии покрытий с поверхностью обрабатываемого материала. Эту операцию осуществляют с помощью бомбардировки ионами инертных газов или ионами осаждаемого материала. Эффективность очистки определяется типом используемых ионов, их энергией, плотностью тока. Скорость ионной очистки так же зависит от вида обрабатываемого материала, степени его загрязнения и окисленности, вакуумных условий обработки.

Для ионной очистки применяют как газовые, так и металлические ионы. Для очистки газовыми ионами часто применяют триодные системы ионно-плазменного травления [5]. Традиционные триодные системы позволяют извлекать ионные токи на подложку с плотностью до $J_i = 10 \div 15 \text{ mA/cm}^2$. Применение в ННЦ ХФТИ системы скрещенных электрического E и магнитного H полей позволило увеличить плотность ионного тока на подложку до $J_i = 70 \div 310 \text{ mA/cm}^2$, а также улучшить равномерность обработки поверхности материалов и расширить диапазон рабочих давлений в сторону меньших значений. В качестве рабочих газов в источнике использовали инертные газы (аргон, криптон, ксенон, гелий, неон, водород, азот). При использовании всех газов достигались высокие значения разрядного тока источника, однако диапазон рабочих давлений газа в водороде и азоте, по сравнению с аргоном, смещался в область меньших значений (рис. 4).

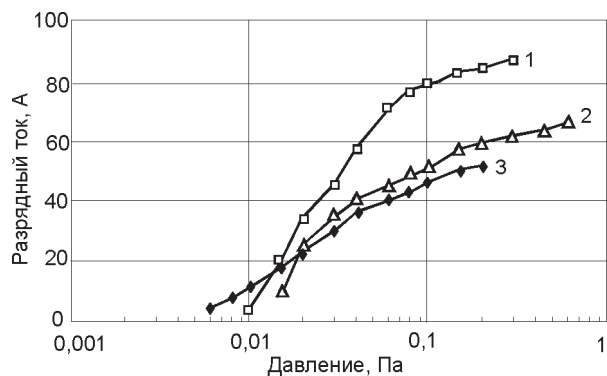


Рис. 4. Зависимость разрядного тока источника газовой плазмы (I_p) от давления рабочего газа (p). $I_n = 100 \text{ A}$, $H = 60 \text{ Э}$. Рабочие газы: 1 — аргон; 2 — азот; 3 — водород.

Зависимость величины ионного тока, извлекаемого из источника, от тока несамостоятельного разряда представлена на рис. 5. Ионный ток извлекался на

коллектор, расположенный на расстоянии 100 мм от среза анода. Приемная поверхность коллектора имела площадь $\approx 400 \text{ cm}^2$. Как следует из рис. 5, во всем исследуемом диапазоне разрядных токов величина ионного тока составляет около 30 % от величины тока разряда.

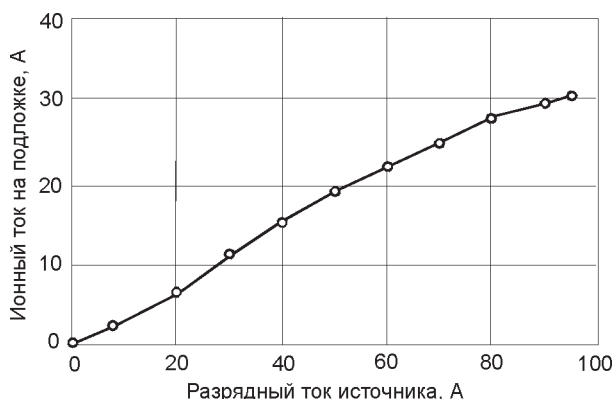


Рис. 5. Зависимость ионного тока (I_i) на подложке от разрядного тока (I_p) источника газовой плазмы в аргоне $U_a = 80 \text{ В}$; $H = 60 \text{ Э}$; $p = 10^{-1} \text{ Па}$.

Плотность тока изменялась от $0,0075 \text{ A/cm}^2$ до $0,3 \text{ A/cm}^2$ (приведены усредненные значения). Для практических приложений интерес представляют скорости травления $V_{\text{тр}}$, характеризующие производительность распылительной системы (рис. 6). Как видно, с увеличением энергии ионов скорость травления возрастает.

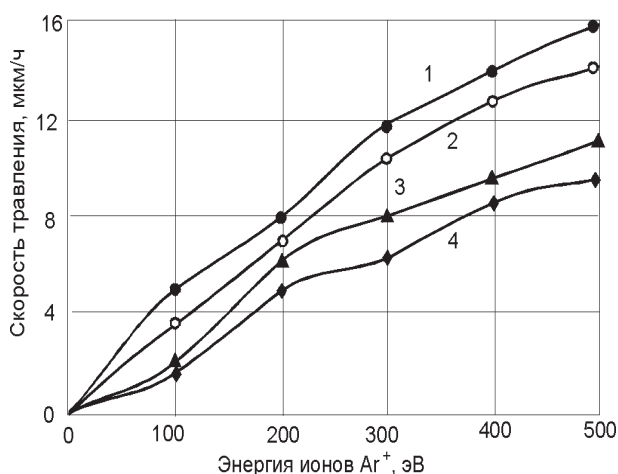


Рис. 6. Зависимость скорости травления ($V_{\text{тр}}$) ряда материалов от энергии ионов Ar^+ : 1 — Cr; 2 — Al; 3 — Mo; 4 — Ti; $p = 0,1 \text{ Па}$, $J = 5 \text{ mA/cm}^2$.

При ионно-плазменном осаждении покрытий ионную очистку покрываемой поверхности зачастую осуществляют путем бомбардировки ионами осаждаемого материала. При очистке поверхности ионами металлов наблюдается два конкурирующих процесса: распыление поверхности и накопление на ней бомбардирующего материала (рис. 7) [6]. Эффект распыления для используемых ионов становится преобладающим при достижении некоторого критического потенциала, при котором наблюдается нулевой прирост толщины. В данном случае величина потенциала составляет $400 \div 620 \text{ В}$. Превышение потенциала над его критическим значением приводит к преобладанию процесса распыления над конденсацией. Эффективность распыления растет с увеличением энергии и массы падающих ионов. Так, например, различие в распыляющей способности ионов Mo и Al составляет примерно $180 \div 190\%$

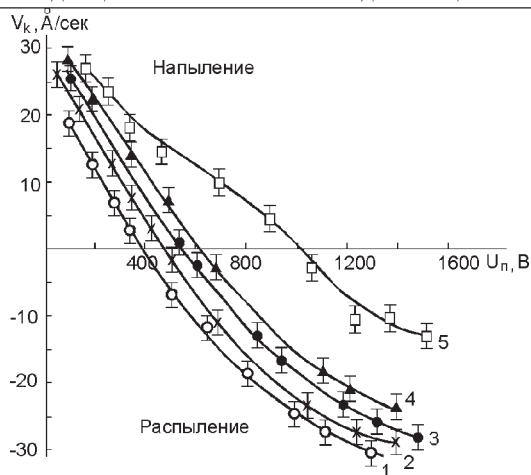


Рис. 7. Зависимость скорости конденсации от ускоряющего потенциала на подложке из стали Ст 3, $P = 10^{-3}$ Па, $J_i = 2,1 \pm 0,3$ mA/cm²: 1 — Мо, 2 — Zr, 3 — Ti, 4 — Al, 5 — Ti, (течь в камере).

при ускоряющем напряжении 1000 В. Такое различие обусловлено не только отличием массы, что весьма существенно, но и средним зарядом ионов \bar{Z} — для Мо: $\bar{Z} = 2,26$, а для Al: $\bar{Z} = 1,58$ [6, 7]. При этом реальная энергия частиц составляет 2,26 кэВ и 1,58 кэВ соответственно.

Не менее важную роль в процессе очистки подложки, по сравнению с энергией и видом ионов, играют вакуумные условия (кр. 5. рис. 7). Из-за взаимодействия молекул остаточного газа с ионами металлов или атомами подложки могут образовываться трудно распыляемые соединения. Соответственно полный флюенс облучения, необходимый для распыления таких соединений, может существенно возрасти. Увеличение дозы ионной очистки заметно повышает адгезию покрытия к основе и улучшает защитные свойства покрытия [8]. На практике полный флюенс облучения обеспечивается за время очистки ~ 10 мин.

Плазма вакуумной дуги может содержать ионы металлов с зарядностью +1, +2, +3 и даже +5 (для молибдена). Это означает, что энергия ионов металлов при ускоряющем напряжении на подложке 1÷1,5 кэВ может превышать величину 3÷5 кэВ. Такие энергии лежат далеко за пределами области максимальной энергетической эффективности процесса распыления. Поэтому, ионная очистка ионами металлов сопровождается сильным нагревом подложки с образцами или изделиями. Для того, чтобы избежать перегрева подложки > 500 °С, очистку проводят импульсно, с перерывами для остывания подложки, что сильно затягивает общее время очистки. Возможность регулирования тока подложки при бомбардировке ионами металлов сильно ограничена. Процесс очистки сопровождается появлением микродуг, вызывающих повреждения поверхности [6, 8].

Ионная очистка поверхности с использованием распылительных систем на основе разработанного в ННЦ ХФТИ источника газовой плазмы обладает преимуществами перед очисткой ионами металлов. Среди них: исключение появления микродуг и вызываемых ими повреждений поверхности, меньший нагрев очищаемой поверхности, сокращение общего времени, идущего на очистку [9, 10].

Особенно целесообразно использовать такую систему для обработки сложнопрофильных деталей. На рис. 8 представлены графики убыли массы образцов при травлении наружной и внутренней поверхности трубы диаметром 150 мм, длиной 180 мм с толщиной стенки 5 мм и соотношением $d/L = 0,8$.

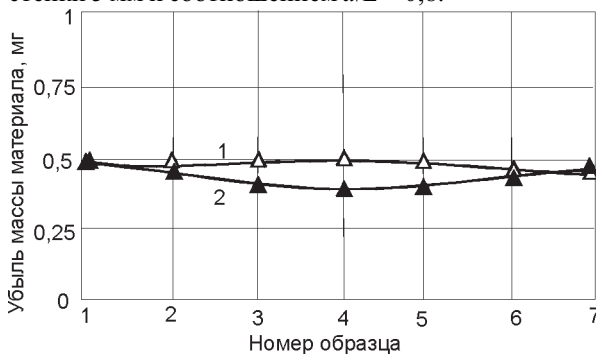


Рис. 8. Убыль массы материала окисленных образцов из Ст. 3 (1,2), при ионном травлении в аргоновой плазме; $p = 0,1$ Па; $I_{дет} = 1$ А; $U_{дет} = -200$ В; 1 — наружная поверхность; 2 — внутренняя поверхность.

Полученные при ионно-плазменной очистке результаты послужили основанием для развития работ по модифицированию поверхности в высокоплотных потоках газовой и металлической плазмы в направлениях низкоэнергетического ионного азотирования и среднеэнергетической имплантации.

ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ

В промышленных методах ионного азотирования ионную обработку поверхности осуществляют в тлеющем разряде, зажигаемом в аммиаке или в азотоводородных смесях и широко применяют в промышленности, заменяя традиционный способ газового азотирования [9].

Наряду с этим методом, все большее распространение получает метод ионно-плазменной обработки поверхности в высокоплотных потоках азотной плазмы, генерируемой несамостоятельным дуговым разрядом [11–13].

Для возбуждения несамостоятельного дугового разряда в азоте используют либо самостоятельный дуговой разряд с холодным катодом [11], либо применяется источник с термокатодом [13–14]. Последний вариант является предпочтительным, поскольку позволяет в широких пределах варьировать энергию и плотность потока ионов на обрабатываемую деталь, что обеспечивает индивидуальный подход к обработке изделий из различных инструментальных материалов с разнообразной геометрией.

При ионном азотировании в источнике плазмы с термокатодом ионной обработкой подвергали образцы из сталей Ст30, У8А, 40Х13, Р6М5, Р18, 5ХНМ и чугуна СЧ-20 [12–13]. Образцы имели форму дисков диаметром 20 мм и толщиной 3 мм. Перед азотированием образцы проходили операцию ионной очистки в вакууме, осуществляемую путем бомбардировки их поверхности низкоэнергетическими ионами аргона ($E_i \leq 200$ эВ). Температуру образцов в процессе азотирования изменяли в диапазоне 350 ÷ 600 °С. Было показано [12–16], что микротвердость поверхности образцов для всех материалов, проазотированных в плазме дуги с термоэмиссионным катодом, повышается в 2 ÷ 5 раз (табл. 2).

Таблица 2
Влияние ИПА на микротвердость обработанной поверхности

Марка стали (чугуна)	Сталь 30	Сталь У8А	Сталь 40Х13	Сталь 5ХНМ	Сталь Р6М5	Сталь Р18	СЧ 20
$H_{\text{внеш}}^*$, ГПа	2	7	5,5	2,7	8,7	9,2	0,31
$H_{\text{внут}}^*$, ГПа	7÷10	8÷13	9÷14	8÷12	11÷14	11÷14	0,62

Распределение микротвердости по глубине поверхностного слоя сталей 5ХНМ и 5ХНВ после ионного азотирования, проведенного в течение двух часов, представлено на рис. 9.

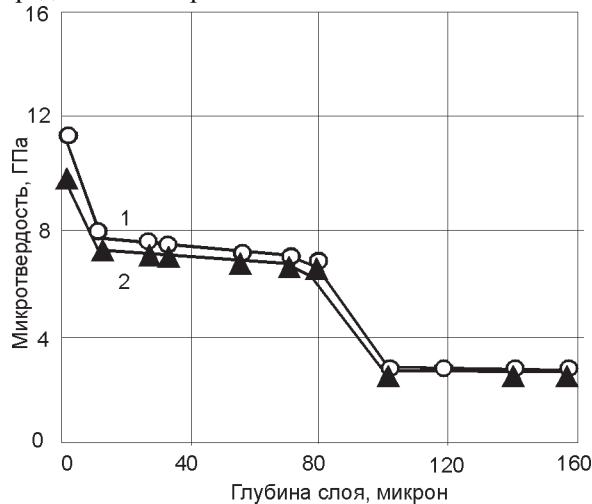


Рис. 9. Распределение микротвердости по глубине азотированного слоя для сталей 5ХНМ (1) и 5ХНВ (2): $T = 500^{\circ}\text{C}$.

После ионного азотирования практически не происходит разупрочнения основного объема материала. Толщина упрочненного слоя с повышенной твердостью достигает 80 мкм. При ионном азотировании чугуна, в тех же условиях что и стали 5ХНМ, глубина азотированного слоя достигала 200 мкм [12]. Разупрочнение основного материала в этом случае не наблюдалось.

Для высоколегированных сталей Р18 и Р6М5, азотированных в тех же условиях, толщина упрочненного слоя возрастает в 3 – 4 раза.

Упрочнение металлов, в том числе и сталей, при ионном облучении обусловлено совокупностью ряда факторов: дефектообразованием, ионностимулированными реакциями на поверхности и в объеме металла, распылением, стимулированными фазовыми превращениями и т.д. [17]. При внедрении химически активных ионов в поверхность, наблюдаемом при ионном азотировании, основным фактором, приводящим к упрочнению материалов, является образование новых нитридных фаз, обладающих высокими механическими свойствами, а также торможение дислокаций вокруг образующихся включений.

В табл. 3. представлены данные [13 – 16] по исследованию влияния азотирования, проведенного различными методами на состав и свойства обработанной поверхности и приповерхностных слоев. При этом осуществляли ионное азотирование в азоте (ИАА), традиционное газовое азотирование (ГА) и ионное азотирование в азото-водородной смеси (ИААВС). Все процессы осуществляли при температуре 500 – 550°C. Как

следует из этой таблицы, при ионном азотировании в чистом азоте, на примере стали 5ХНМ, возможно значительно большее, чем при газовом азотировании, увеличение твердости.

Анализ содержания водорода в поверхностных слоях образцов показывает, что азотирование в плазме дуги с термоэмиссионным катодом практически не сопровождается наводороживанием сталей, наблюдаемом при традиционных методах газового и ионного азотирования в азото-водородных смесях. Было установлено, что при газовом азотировании стали 5ХНМ в аммиаке содержание водорода возросло в 8,5 раз, а при ионном азотировании в тлеющем разряде в азото-водородных смесях возросло в 9 раз. После ионного азотирования с помощью дуги с термоэмиссионным катодом содержание водорода возросло менее чем в 1,5 раза, по сравнению с его исходным значением.

Незначительное наводороживание материала в исследуемом методе азотирования не ведет к охрупчиванию поверхности сталей, о чем свидетельствует отсутствие сколов на отпечатках алмазной пирамиды при измерении микротвердости образцов.

Описанный выше вариант ионно-плазменного азотирования в чистом азоте с использованием термоэмиссионного источника плазмы был апробирован при обработке опытных партий штампов для вырубных автоматов (Ст.5ХНМ), прессформ для вырубки резинových колец (Ст. Р6М5), штампах для правки труб из нержавеющей сталей для атомной промышленности (Ст.5ХНМ) [5]. Во всех случаях было достигнуто повышение износостойкости и срока службы инструментов в 3 – 5 раз.

ВЫСОКОДОЗОВАЯ ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ

Для ионного азотирования так же эффективно применяют низкоэнергетические ионные источники [18]. Использование высокодозовой ионной имплантации позволяет получать азотированные слои толщиной существенно превышающей проективные пробеги ионов. На рис. 10 приведены данные экспериментов и компьютерного моделирования концентрации азота в приповерхностной области [4, 19]. Как видно из рисунка, данная технология позволяет создавать толстые азотированные слои. Особенно актуально применение ионной обработки при низких и средних температурах во избежание фазовых переходов и сегрегации в матрице.

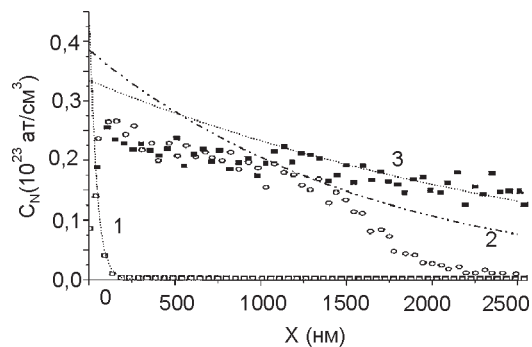


Рис. 10. Концентрация азота в аустенитной стали, облученной ионами азота до дозы $3,5 \cdot 10^{19}$ ион/см². Кривая 1 – при температуре $T = 543\text{K}$ и плотности тока $J = 0,5$ мА/см², кривая 2 – при $T = 673\text{K}$ и $J = 0,5$ мА/см², кривая 3 – при $T = 673\text{K}$ и $J = 1,0$ мА/см². Маркеры - экспериментальные данные.

Сравнительные характеристики азотированных слоев

Сталь	Способ азотиров.	Поверхность образца				Приповерхностный слой			
		Содержание % ат.		PV0,1 ГПа	Фазовый состав	Расстоян.от поов., мкм	Азот % ат.	HV0,1 ГПа	Фазовый состав
		азот	водород						
5XHM	не азот.	0,12	0,4	2,4÷2,7	Fe _α	-	-	-	-
	ИАА	22	-	7,0÷9,5	γ'+Fe с увел. пер.	10	19,2	8,4...8,7	ε+γ
	ГА	3,0	3,4	3,2÷3,8	Fe _α +γ'	-	-	-	-
	ИАА	28	-	7,7÷10	Fe+ε	10	21,4	4,0...5,0	Fe _α +ε
	ИАА	9,5	0,57	6,0÷8,0		10	2		
У8	не азот.	0,095	-	2,3÷2,5	-	-	-	-	-
	ИАА	17,5	-	8,7÷10,0	-	10	-	7,2...8,4	γ+ε+Fe ₃ C (следы)
	ИАА	25,0	-	4,7÷5,7	Fe ₃ C+ε+Fe _γ +γ'	10	-	2,3...2,6	Fe _α +ε+γ'
	ГА	9,6	не изм.	3,0÷3,4	Fe _α +γ'+ε	-	-	-	-
	ИААВС	2,1	не изм.	3,6÷5,0	-	-	-	-	-
40X13	ИАА	27	-	13÷14	Fe _α +ε	8...9	27,7	-	ε+γ'+Fe _γ
P18	ГА	9,1	-	12÷12,9	Fe _α +ε	-	-	-	-
	ИААВС	27,4	5,2	12,1÷12,9	-	-	-	-	-

На практике применяется высокодозовая имплантация не только азота, но и других ионов. Возможность существенного улучшения физико-химических свойств поверхности и приповерхностных слоев конструкционных, инструментальных и делящихся материалов без изменения их объемных свойств и геометрических размеров конкретных деталей привлекает пристальное внимание исследователей и инженеров с середины 70-х годов. В настоящее время для модифицирования поверхности успешно применяют имплантацию ионов ряда металлов [17] и активных газов [20-24]. Особый интерес многих исследователей вызывает имплантация инертных газов [17].

На рис. 11 приведены кинетические кривые коррозионных испытаний образцов Zr, облученных ионами Ag⁺ при различных дозах. Из рисунка следует, что эффект замедления коррозии обнаруживается во всем исследуемом интервале доз облучения. Наибольший эффект наблюдается для дозы облучения $4 \cdot 10^{16}$ ион/см²

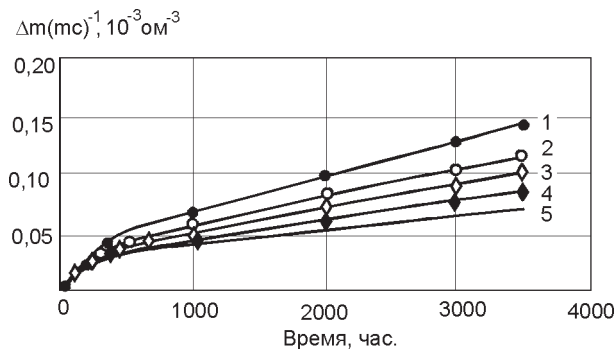


Рис.11. Влияние ионной имплантации на коррозию Zr. 1. Необлученные образцы – свидетели; 2. $D_i = 10^{15}$ см²; 3. $D_i = 5 \cdot 10^{15}$ см²; 4. $D_i = 10^{16}$ см²; 5. $D_i = 4 \cdot 10^{16}$ см².

(коррозионная стойкость в 2 раза выше, чем для необлученных образцов) [14].

Значительно больший, чем на цирконии, антикоррозионный эффект от облучения ионами аргона наблюдается при обработке урановых образцов даже при энергиях значительно меньших пороговых [20]. При энергии ионов в 5 кэВ наблюдается замедление коррозии, особенно на этапе испытаний до 1000 часов (см. рис. 12) [14]. С увеличением же энергии ионов аргона до 10 – 25 кэВ степень замедления коррозии составляет от 60 % до 430 %, по сравнению с контрольными образцами.

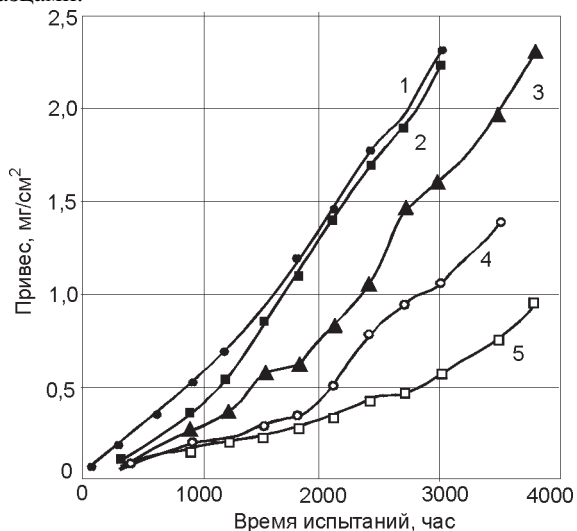


Рис.12. Зависимость увеличения массы урановых образцов, облученных ионами Ag⁺, от длительности ускоренных коррозионных испытаний во влажной атмосфере. Условия испытаний: T = +60°C; влажность 98%; $D_i = 1 \cdot 10^{17}$ ион/см². 1- Необлученные образцы-свидетели; 2 - $E_i = 5$ кэВ; 3 - $E_i = 10$ кэВ; 4 - $E_i = 15$ кэВ; 5 - $E_i = 25$ кэВ.

До настоящего времени физический механизм воздействия облучения инертными газами на замедление коррозии не установлен. Возможным объяснением является замедление коррозии из-за образования барьера из атомов инертного газа, снижающего скорость сорбции химически активных газов поверхностью металла [21]. Уменьшение скорости коррозии может быть также связано с возникновением в облученной поверхности газовых пузырей. Такие пузыри могут играть роль диффузионного барьера для вакансий облучаемого металла на поверхности раздела металл-оксид, что и ведет к торможению процесса окисления [22].

Аналогичные результаты повышения коррозионной стойкости наблюдали также при высокодозовой ионной имплантации ряда металлов ионами Zr, Mo, Nb, Ti, Al [25]. Наиболее ярко этот эффект, как и в случае имплантации инертных газов, наблюдается при обработке урана (рис. 13) [9, 26].

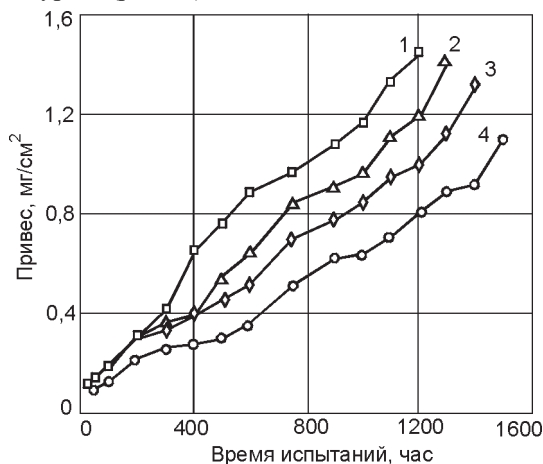


Рис. 13. Зависимость привесов образцов от длительности коррозионных испытаний: 1 – исходный уран; 2, 3, 4 – уран, облученный ионами алюминия при $D_i = 1 \cdot 10^{17}$ ион/см², $U_n = -2,5$ кВ (2), -5 кВ (3), $-7,5$ кВ (4).

Интересные результаты получены при облучении поверхности материала импульсными плазменными потоками [27]. Образцы сталей 40Х, 12ХНЗФА ШХ15, ХВГ облучались импульсными потоками азотной, азотно-водородной, водородно-гелиевой и азотно-гелиевой плазмой. Определялась зависимость величины микротвердости от числа разрядов при дозе экспозиции за один импульс $5 \cdot 10^{16}$ см². Максимальное увеличение микротвердости (примерно в 3 раза, по сравнению с микротвердостью необлученных образцов) для стали 40Х наблюдается при общей дозе экспозиции $5 \cdot 10^{17}$ см², а для стали 12ХНЗА при 10^{18} см². Повышение микротвердости в облученных образцах сталей ХВГ, ШХ15 и стали 45 достигало 2 – 4 раза.

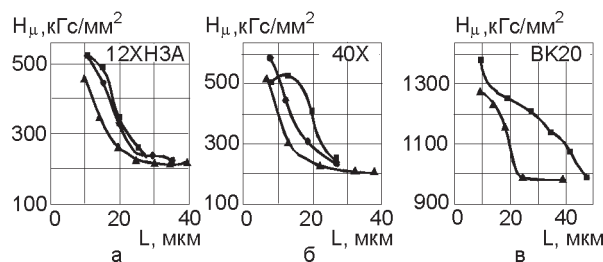


Рис. 14. Распределение микротвердости по глубине от поверхности облученных образцов сталей и сплава потоками водородно-гелиевой (■), азотной (●) и водород-азотной (▲) плазмы.

Наблюдаемое увеличение микротвердости образцов сталей является следствием структурно-фазового изменения и лишь частично процесса азотирования поверхности. Подтверждением этому служит одинаковый ход зависимости микротвердости по глубине образцов, облученных потоками различного состава плазмы (см. рис. 14).

Из рисунка видно, что глубина изменения микротвердости образцов существенно (в сотни раз) превышает проективные пробеги ионов. Эффект глубинного упрочнения проявляется при различных видах облучения. В случае плазменного импульсного высокодозового облучения основную роль играют импульсные нагревы поверхностного слоя до температур намного превышающих температуру плавления.

Особый интерес представляет высокодозовая имплантация металлов, которые могут выполнять защитные функции: алюминий, титан, хром и др. На рис. 15 приведены концентрационные зависимости алюминия по глубине в образцах меди [28]. Видно, что проникно-

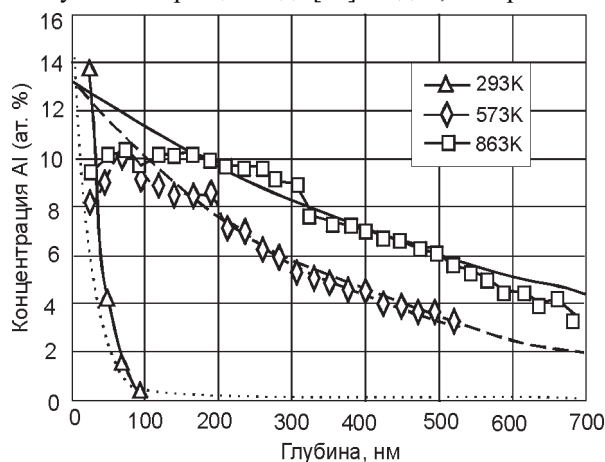


Рис. 15. Концентрационные профили алюминия, имплантированного в медь, в зависимости от температуры облучения. Энергия ионов $-2,7$ кэВ, плотность ионного тока $-2,1$ мА/см². Время облучения 15 мин. Маркерами нанесены экспериментальные точки, линиями – результаты компьютерного моделирования.

вание алюминия на несколько порядков превышает проективный пробег ионов в меди. На том же рисунке приведены данные расчетов диффузии имплантированной примеси с энергией активации $0,15$ эВ. Очевидно, что мы имеем дело с существенным ускорением диффузионных процессов под действием облучения. Выяснение этих механизмов может привести к созданию новых эффективных технологий модификации поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены физические механизмы воздействия ионного и ионноплазменного облучения на модификацию поверхностных слоев материалов. На примере оригинальных исследований, проводимых в ННЦ ХФТИ и НФТЦ, показана роль ионной бомбардировки в таких процессах, как ионная очистка, ионное азотирование, высокодозовая ионная имплантация. Представлены данные по эффекту глубинного упрочнения и аномально глубокого ионного проникновения. Приведены результаты поверхностного упрочнения и увеличения коррозионной стойкости при ионной имплантации. Показано, что с помощью ионного облучения можно существенно повысить износостойкость и срок службы изделий.

Можно ожидать, что наметившаяся в последнее время тенденция применения методов компьютерного моделирования для прогнозирования свойств получаемых покрытий, получит свое дальнейшее развитие при разработке методов получения поверхностных слоев с запрограммированными свойствами. В то же время основные достижения ионных технологий будут определяться уровнем фундаментальных исследований в области влияния ионной бомбардировки на физические свойства поверхностных слоев. Дальнейшее углубление таких исследований могут привести к созданию новых эффективных технологий модификации поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ensinger W. Low energy ion assist during deposition – an effective tool for controlling thin film microstructure. // Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Rec. – 1997. – В 127/128. – P. 796–808.
2. Eckstein W. Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. – Springer-Verlag, 1991. – 296 p.
3. Mishin Y., Farkas D., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A. Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations // Phys. Rev. – 2002. – Vol. 59, № 5. – P. 3393–3407.
4. Марченко И.Г., Гуля А.Г., Неклюдов И.М. Компьютерное моделирование образования азотированных слоев в железе при высокодозной ионной имплантации // Вестник Харьковского национального университета. Сер. “Ядра, частицы, поля”, № 548. – 2002. – Вып. 1 (17). – С. 48–52.
5. Белоус В.А.. Ионно-плазменная обработка материалов в высокоплотных потоках газовой плазмы // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2001. – № 1. – С. 80–85.
6. Аксенов И.И., Андреев А.А. и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме // УФЖ. – 1979. – Т. 24, № 4. – С. 515–525.
7. Аксенов И.И., Хороших В.М. Потоки частиц и массоперенос в вакуумной дуге. – М.: ЦНИАтоминформ, 1984. – 78 с.
8. Белоус В.А., Картмазов Г.Н., Миронов В.В., Леонов С.А., Павлов В.С. Пористость конденсата хрома, получаемого из плазмы вакуумной дуги // ВАНТ. – 1998. – Вып. 3(69). – С. 143–145.
9. Белоус В.А. Ионное распыление материалов в высокоплотных плазменных потоках // Радиоэлектроника и информатика. – 2001. – № 3. – С. 27–31.
10. Носов Г.И., Калинина И.Е., Белоус В.А. Влияние ионного облучения на модификацию поверхности сплава на основе циркония // МТОМ. – 2001. – № 1 (12). – С. 36–40.
11. Андреев А.А., Саблев Л.П. // Труды украинского вакуумного общества. – 1996. – Т.2. – С. 246.
12. Белоус В.А., Носов Г.И. Исследование структуры и свойств поверхностных слоев сталей 5ХНМ, Р6М5 и чугуна СЧ-20, азотированных в плазме дуги с термомодом // Труды IX Межнародного совещания “Радиационная физика твердого тела”. – Т.2 Севастополь: НИИ ПМТ при МГИЭМ (Украина). – 1999. – С. 779–783.
13. Belous V.A., Nosov G.I. Ion nitriding of steels in a system with a thermoionic gas plasma source // Proceedings of the 6th Int. Symp. on Trends and New Applications of Thin Films (TATF’98). – Regensburg (Germany). – 1998. – P.307–310.
14. Belous V.A., Nosov G.I. Proc. of the 6th Int. Simp. on Trends and New Applications on Thin Films (TATF’98). – Regensburg (Germany). – 1998. – P. 303–306.
15. Белоус В.А., Носов Г.И., Кострица Т.В., Сасин Ю.Д., Слатин В.И., Снежко И.А. Ионное азотирование сталей // Передовой опыт. – 1990. – № 12. – С. 26–28.
16. Белоус В.А., Носов Г.И., Антуфьев Ю.П., Дикий Н.П., Кострица Т.В., Подтыкан В.П., Сасин Ю.Д., Слатин В.И., Снежко И.А. Азотирование сталей в атмосфере ионизированного азота // Передовой опыт. – 1990. – № 12. – С. 22–26.
17. Артох В.Г., Белоус В.А., Рекова Л.П. О влиянии ионной имплантации инертных газов на коррозионную стойкость металлов. Обзор/М.: ЦНИИ Атомиздат, 1991. – 39 с.
18. Riviere J.P., Meheust P., Villain J.P. Wear resistance after low energy high-flux nitrogen implantation of AISI 304L stainless steel // Surf. Coat. Techn. – 2002. – Vol. 158–159. – P. 647–652.
19. Riviere J.P., Meheust P., Villain J.P. ets. High current density nitrogen implantation of an austenitic stainless steel // Surf. Coat. Techn. – 2002. – Vol. 158–159. – P. 99–104
20. Лаврентьев В.И., Погребняк А.Д. Прикладные аспекты высокодозовой ионной имплантации металлов // ФХОМ. – 1997. – № 6. – С. 5–15.
21. Vatori R. Trans AIME // J. Lubric Technol. – 1983. – Vol. 4. – P.534–554.
22. Пикро Т., Пирси П. Ионная имплантация // В мире науки. – 1985. – № 5. – С. 50–58.
23. Томашев Н.Д., Ташлыков И.С., Жильцова О.А. и др., Коррозионное поведение поверхностных слоев сплава Ti-Pd, полученного путем полимергетической имплантации ионов Pd⁺ в титан // Защита металлов. – 1987. – Т.25, № 5. – С. 791–795
24. Ratcliffe P.J. and Collins R.A. Thermal oxidation of ion implanted copper // Phys. Stat. Sol. (a). – 1988. – Vol.108, № 2. – P. 537–543.
25. Dearnaley G. U.K Patent application GB. 2.058.146 A. Inf. с 1. с 23F 15/00. 1983.
26. Белоус В.А., Носов Г.И., Грицына В.Т., Першин В.Д. Применение метода РФЭС для анализа поверхности α -U облученного ионами Al // ВАНТ. – 2000. – № 4(78). – С. 368 – 369.
27. Лапшин В.И., Неклюдов И.М., Терешин В.И. Использование импульсных потоков плазмы в процессах модификации поверхности материалов // ВАНТ. – 2002. – Вып. 3(82). – С. 133–145.
28. Safonov V.I., Marchenko I.G. Ti and Al layers formation during low energy ion-plasma treatment of copper // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 158–159. – P. 105–107.

РАДІАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ. I. ІОННЕ ОЧИЩЕННЯ ТА ВИСОКОДОЗОВА ІМПЛАНТАЦІЯ

В.А. Білоус, В.І. Лапшин, І.Г. Марченко, І.М. Неклюдов
У роботі розглянуто фізичні механізми впливу іонного та іонно-плазмового опромінення на модифікацію поверхневих шарів матеріалів. На прикладі оригінальних досліджень, проведених у ННЦ ХФТІ та НФТЦ, показано роль іонного бомбардування в таких процесах, як іонне очищення, іонне азотування, високодозова іонна імплантація. Представлено дані з ефекту глибинного зміцнення й аномально глибокого іонного проникнення. Наведено результати поверхневого зміцнення і підвищення корозійної стійкості при іонній імплантації. Показано, що за допомогою іонного опромінення можна істотно підвищувати зносостійкість і термін служби виробів.

ION BEAM TECHNOLOGIES OF SURFACE MODIFICATION. I. ION CLEANING AND HIGH DOSE IMPLANTATION

V.A. Bilous, V.I. Lapshin, I.G. Marchenko, I.M. Nekludov
Paper presents the review of physical mechanism of ion beam influence on surface modification. The role of ion bombardment on ion cleaning, ion nitriding, high dose ion implantation was shown. The examples of original investigations in this field of National Science Center “Kharkov Institute of Physics and Technology” and Scientific Center of Physical Technologies (Kharkov) are given. The effect of high depth ion penetration is discussed. Surface hardness and corrosion resistance are shown to improve during ion implantation. Sufficient improvement of surface wear resistance and lifetime of products after ion beam treatment are demonstrated.