

Особенности высокоинтенсивной имплантации хрома в сплав Zr1%Nb с использованием импульсно-периодического пучка ионов высокой плотности мощности

А.И. Рябчиков, А.В. Гурулев, И.А. Божко, С.В. Дектярев, О.С. Корнева*
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
**avg72@tpu.ru*

Аннотация. Исследованы закономерности синергии высокоинтенсивной имплантации ионов хрома в сплав Zr1%Nb с одновременным импульсно-периодическим энергетическим воздействием пучка высокой плотности мощности на облучаемую поверхность. Впервые показана возможность глубокого ионного легирования (до 7 мкм) с максимальной концентрацией имплантированных атомов у поверхности до 60 ат.%. Выявлена особенность, заключающаяся в неравномерном распределении хрома в циркониевом сплаве, как по поверхности, так и по глубине мишени. Впервые экспериментально подтверждена возможность обеспечения условий для глубокой радиационно-стимулированной диффузии в приповерхностном слое с сохранением микроструктуры материала за пределами ионно-легированной области. Обнаружен эффект измельчения кристаллической структуры в ионно-легированном слое в условиях многократного импульсно-периодического энергетического воздействия пучка ионов высокой плотности мощности на поверхность сплава.

Ключевые слова: ионы металлов, высокоинтенсивная имплантация, пучок высокой плотности мощности, энергетическое воздействие

1. Введение

Современные тенденции развития промышленности требуют совершенствования методов модификации поверхности твердых тел с целью улучшения их микроструктуры и физико-химических и механических свойств. Именно поверхность во многих случаях отвечает за эксплуатационные свойства изделий различного назначения. Среди многообразия методов особое место занимают методы модификации поверхностных слоев с помощью ионной имплантации [1, 2], мощных импульсных ионных пучков [3, 4], сильнофокусированных электронных пучков [5, 6], лазерного излучения [7], а также мощные импульсные плазменные потоки [8, 9]. Эти методы широко используются во многих областях науки и техники для направленного изменения физико-механических свойств различных материалов.

Основная проблема ионной имплантации в металлы и сплавы связана с малым пробегом ионов в твердом теле. Развитие метода высокоинтенсивной имплантации продемонстрировало возможность формирования глубоких ионно-легированных слоев в металлах и сплавах, за счет использования импульсно-периодических пучков ионов [10]. Процессы диффузии и фазообразования при имплантации ионов металлов требуют высоких температур, что приводит к росту зеренной структуры на поверхности мишени. Статья [11] предлагает новый метод, сочетающий в себе высокоинтенсивную ионную имплантацию и энергетическое воздействие импульсного периодического пучка высокой плотности мощности. Воздействие импульсного пучка высокой плотности мощности на поверхность обеспечивает нагрев приповерхностного слоя облучаемого материала до температур, обеспечивающих значительную радиационно-стимулированную диффузию имплантированных атомов и формирование ионно-легированных слоев с толщиной, многократно превышающей пробег ионов в материале мишени. Импульсное энергетическое воздействие ионного пучка обеспечивает нагрев приповерхностного слоя толщиной в несколько микрометров. После окончания импульса ионного пучка, температура слоя снижается со сверхвысокими скоростями, обеспечивая возможность, с сохранением микроструктуры облучаемой мишени за пределами ионно-легированной области.

В данной работе впервые исследуются закономерности совмещения высокоинтенсивной имплантации ионов хрома в сплав $Zr_{1\%}Nb$ и импульсно-периодического энергетического воздействия самого ионного пучка высокой импульсной плотности мощности на поверхность мишени.

2. Материалы и методы

Исследования осуществлялись на комплексной установке для ионно-лучевой и ионно-плазменной обработки материалов, схема которой представлена на рис. 1. Для формирования импульсно-периодических пучков ионов хрома высокой импульсной плотностью мощности использовался источник «Радуга-5М». Экстракция ионов со свободной плазменной границы и их баллистическая фокусировка осуществлялась с помощью заземленного сеточного электрода с радиусом части сферы 130 мм, размером ячейки $1.2 \times 1.1 \text{ мм}^2$ и прозрачностью 60%. Пространство дрейфа пучка при баллистической фокусировке ограничивалось цилиндром радиусом 100 мм и длиной 175 мм.

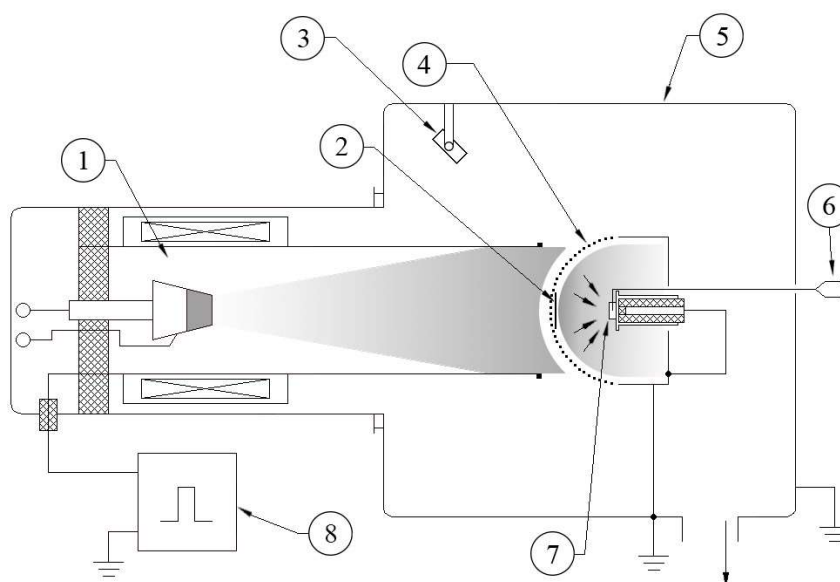


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – вакуумно-дуговой генератор плазмы; 2 – отсекающий электрод; 3 – импульсный пирометр; 4 – сеточный электрод; 5 – вакуумная камера; 6 – термопара; 7 – сплошной коллектор; 8 – импульсно-периодический высоковольтный генератор.

Исследование синергии высокоинтенсивной имплантации пучков ионов хрома и их энергетического воздействия на поверхность образцов из сплава $Zr_{1\%}Nb$ проводилось с использованием системы фокусировки пучка, при ускоряющем напряжении 30 кВ, токе дугового разряда 170 А и длительности импульса 450 мкс. В центре фокусирующего электрода был установлен дисковый электрод, препятствующий прямому пролету микрочастиц с рабочей поверхности катода в область фокусировки пучка. В связи с нестабильностью тока насыщения ионов из вакуумно-дуговой плазмы для повышения точности измерений, осциллограммы тока усреднялись по 16 импульсам с использованием математического аппарата осциллографа LeCroy. Образцы $Zr_{1\%}Nb$ размерами $45 \times 25 \times 2 \text{ мм}$ использовались в качестве мишеней и устанавливались в зоне геометрического фокуса фокусирующей системы. Поверхность образца была предварительно отполирована до шероховатости 100 нм и очищена спиртом. Среднюю температуру облучаемой мишени измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Динамику импульсных изменений

температуры на облучаемой поверхности мишени измеряли с помощью высокоскоростного инфракрасного пирометра KLEIBER KGA 740-LO.

Особенности и закономерности изменения элементного состава и микроструктуры поверхностного слоя сплава Zr1%Nb после высокоинтенсивной ионной имплантации с импульсно-периодическим энергетическим воздействием на поверхность изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

3. Результаты

Облучения проводились при плотности импульсно-периодического ионного пучка 0.8 А/см^2 и общего нагрева образцов до температуры $580 \text{ }^\circ\text{C}$. В начале облучения частоту импульсов увеличивали до 35 имп./с для быстрого достижения необходимой температуры. В дальнейшем облучение проводилось при частоте $8\text{--}10 \text{ имп./с}$. Импульсное воздействие ионного пучка с плотностью мощности около 25 кВ/см^2 сопровождалось динамическим изменением температуры поверхности.

Исследование образца методом просвечивающей электронной микроскопии выявило следующие особенности. На рис. 2 представлены результаты исследования распределения концентрации имплантированного хрома и элементов матричного материала по глубине.

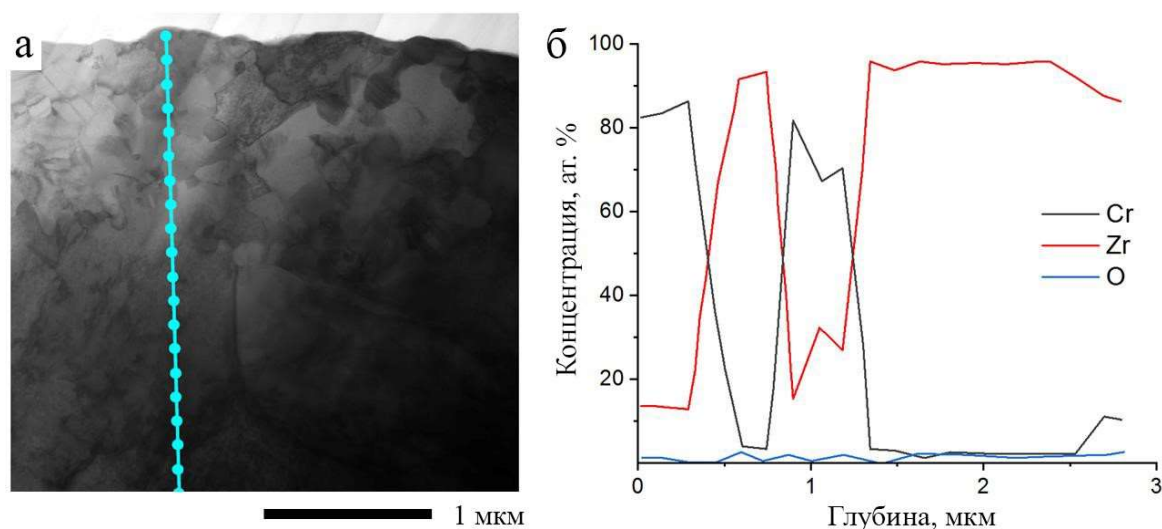


Рис. 2. Анализ по точкам распределения имплантированных атомов в поверхностном слое (а), распределение по глубине концентрации хрома и матричного элемента Zr для образца (б).

Анализ распределения по точкам, как показано на рис. 2а выявил значительную неоднородность распределения хрома по глубине (рис. 2б). Глубина ионного легирования не превышает 1.5 мкм . На некоторых участках концентрация хрома очень высока, что может быть обусловлено высококонцентрационным режимом имплантации, в условиях частичной компенсации ионного распыления облучаемой поверхности мишени, осаждением плазмы хрома. Характерно, что в ионно-легированном слое не обнаруживается углерод, а содержание кислорода находится на уровне приборной ошибки. Это объясняется одной из особенностей метода высокоинтенсивной имплантации ионов. Применение сверхвысоких плотностей ионного тока, обеспечивает эффективное распыление осаждаемых из остаточной атмосферы загрязняющих примесей. Результаты исследования распределения примеси по выделенным областям представлены на рис. 3.

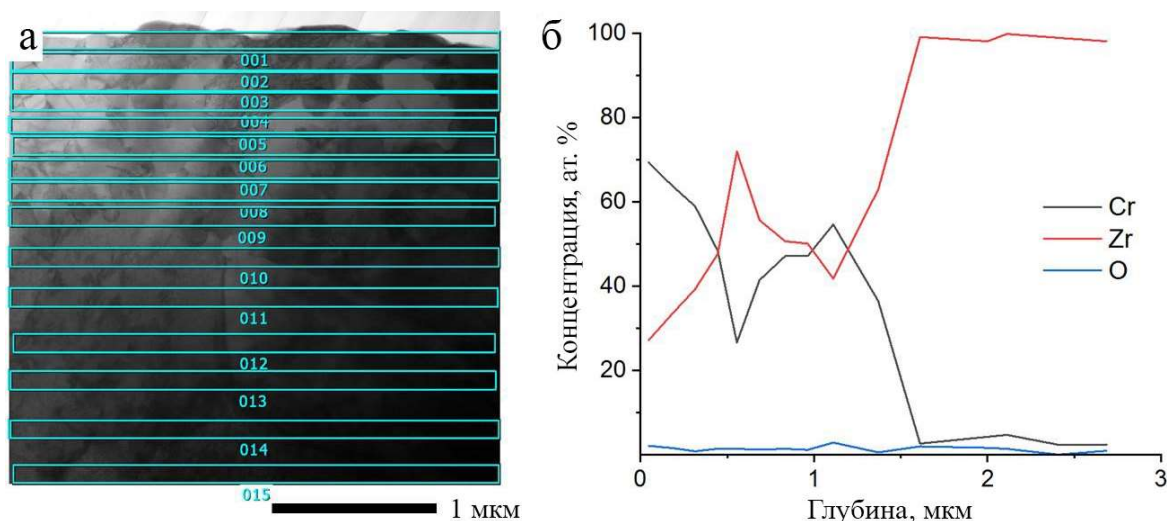


Рис. 3. Схема измерения распределения элементов по глубине с усреднением данных по заданным площадям (а), распределение концентрации элементов по глубине ионно-легированного слоя (б).

В этом случае имеет место улучшение однородности распределения хрома по глубине. В целом, по результатам исследований методом ПЭМ можно констатировать, что существуют участки, как обогащенные, так и обедненные хромом. Хром практически не образует твердых растворов, равномерно распределенных по объему. Он внедрен в кристаллическую решетку циркония, образуя интерметаллидные фазы. В областях, обедненных хромом, его концентрация незначительна.

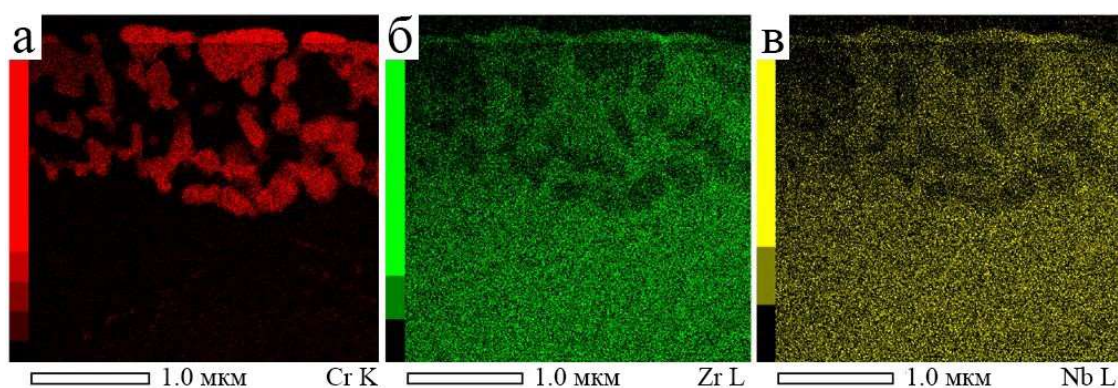


Рис. 4. Результаты картирования приповерхностного ионно-модифицированного слоя.

На рис. 4 представлены результаты картирования ионно-модифицированного слоя. Картирование также показывает значительную неоднородность распределения хрома в циркониевом сплаве как по поверхности, так и по глубине. Хорошо видны участки, богатые хромом.

Важная особенность синергии высокоинтенсивной имплантации и импульсно-периодического энергетического воздействия пучка ионов хрома высокой плотности видна при анализе микрофотографий, представленных на рис. 5. На рис. 5а видно, что микроструктура исходного сплава $Zr1\%Nb$ характеризуется поликристаллической структурой, состоящей из крупных зерен фазы α -циркония, размер которых составляет около 2–3 мкм. Следует отметить, что в исходном сплаве $Zr1\%Nb$ зерна имеют преимущественно равноосную форму, а часть зерен имеет игольчатую форму, что соответствует реечной мартенситной структуре.

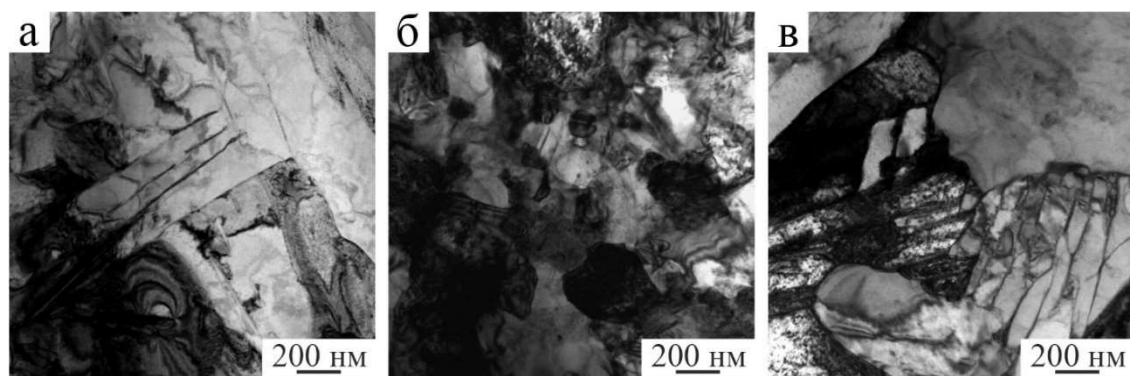


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения поверхностных слоев сплава Zr1%Nb: а – образец в исходном состоянии (до имплантации) б – в приповерхностной области; в – на расстоянии 50 мкм от поверхности.

После имплантации ионов хрома с энергетическим воздействием микроструктура поверхностного слоя сплава Zr1%Nb существенно изменилась. На светлопольном изображении видно, что в имплантированном слое (рис. 5б) отчетливо видно значительное измельчение исходных зерен α -Zr, до размеров в диапазоне 100–200 нм. Формирование ультрамелкозернистой структуры в сплаве Zr1%Nb после имплантации ионов хрома происходит благодаря сверхбыстрому охлаждению его приповерхностного слоя за счет отвода тепла от поверхности в объем образца. Как показали измерения динамики изменения температуры с помощью импульсного пирометра, скорость охлаждения поверхностного слоя достигала 10^6 К/с. Это меньше, чем при воздействии на поверхность лазерного излучения или наносекундных пучков электронов или ионов, но на порядки выше скорости охлаждения, достигаемой при традиционном закаливании материалов. Важно, что вне ионно-легированного слоя сохраняется микроструктура исходного сплава Zr1%Nb. Это подтверждается электронно-микроскопическим изображением микроструктуры (рис. 5в) образца Zr1%Nb, полученного на глубине 18 мкм от его поверхности.

Таким образом, в результате многократного (около 30 000 импульсов) энергетического воздействия ионного пучка высокой импульсной плотности мощности субмиллисекундной длительности на поверхность, за счет импульсного нагрева поверхностного слоя и усиления радиационно-стимулированной диффузии, достигается легирование сплава Zr1%Nb хромом на глубину почти на два порядка большую проективного пробега ионов. В приповерхностном слое осуществляется значительная модификация микроструктуры, в то время как во всем объеме образца микроструктура сохраняется.

4. Заключение

Впервые исследованы некоторые закономерности метода синергии высокоинтенсивной ионной имплантации с одновременным импульсно-периодическим энергетическим воздействием пучка высокой плотности мощности субмиллисекундной длительности на обрабатываемую поверхность на примере имплантации хрома в сплав Zr1%Nb. Установлены следующие закономерности:

Импульсно-периодическое энергетическое воздействие пучка имплантированных ионов на поверхность мишени, определяемое суперпозицией средней и импульсной температур поверхностного слоя, с субмиллисекундным ионным пучком позволяет улучшить микроструктуру материала в ионно-легированной области. Эффект сверхбыстрого охлаждения поверхностного слоя сплава Zr1%Nb способствовал формированию ультрамелкозернистой кристаллической структуры с размером зерна в диапазоне 50-250 нм.

При импульсно-периодическом нагреве поверхностного слоя до высоких температур микроструктура материала во всем объеме остается неизменной, что определяется средней температурой нагрева мишени.

Суперпозиция температурных полей увеличивает радиационно-стимулированную диффузию хрома и способствует импульсно-периодическому легированию сплава Zr1%Nb на глубину, превышающую проективный пробег ионов примерно на два порядка.

Обнаружена значительная неоднородность распределения хрома как по глубине, так и по поверхности мишени.

Благодарности

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного Фонда (грант РНФ № 22-19-00051). <https://rscf.ru/project/22-19-00051/>

5. Список литературы

- [1] A. Anders, *Handbook of Plasma Immersion Implantation and Deposition*. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [2] F. Wang, A. Khan, M. Ayaz, I. Ahmad, R. Nawaz, N. Gul, Formation of intermetallic phases in ion implantation, *J. Math.*, **2020**, 8875976, 2020, doi: 10.1088/1742-6596/830/1/012010
- [3] A.E. Ligachev, M. Zhidkov, Y.R. Kolobov, G.V. Potemkin, M.V. Lukashova, G.E. Remnev, S.K. Pavlov, V. Tarbokov, The Effect of a High-Power Pulsed Ion Beam on the Surface Topography of Tungsten, *Inorg. Mater. Appl. Res.*, **14**, 632, 2023, doi: 10.1134/S2075113323030279
- [4] V.A. Shulov, N.A. Nochovnaya, G.E. Remnev, F. Pellerin, P. Monge-Cadet, High-power ion beam treatment application for properties modification of refractory alloys, *Surf. Coat. Technol.*, **99**(1–2), 74, 1998, doi:10.1016/S0257-8972(97)00408-8
- [5] M. Vorobyov, A. Teresov, P. Moskvina, N. Koval, S. Doroshkevich, V. Shin, A method of controlling a rate of an energy input into a target surface using a submillisecond electron beam, *7th Int. Congr. Energy Fluxes Radiat. Effects (EFRE)*, Tomsk, Russia, Sep. 2020, doi:10.1109/EFRE47760.2020.9241895
- [6] G.E. Ozur, D.I. Proskurovsky, Generation of low-energy high-current electron beams in plasma-anode electron guns, *Plasma Phys. Rep.*, **44**(1), 18, 2018, doi:10.1134/S1063780X18010130
- [7] Y. Li, Y. Wu, W. Wang, M. Lei, and X. Li, Microstructure and mechanical properties of the Ni-B-Ti composite coating on TA2 prepared by pre-plating and laser remelting, *Surf. Coat. Technol.*, **405**, 126567, 2021, doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126567
- [8] V.V. Uglov, N.N. Cherenda, V.M. Anishchik, A.K. Stalmashonak, V.M. Astashinski, A.A. Mishchuk, Formation of alloying layers in a carbon steel by compression plasma flows, *Vacuum*, **81**(10), 1341, 2007, doi:10.1016/j.vacuum.2007.01.041
- [9] I.E. Garkusha, O.V. Byrka, V.V. Chebotarev, N.T. Derepovski, G. Müller, G. Schumacher, N.S. Poltavtsev, V.I. Tereshin, Properties of modified surface layers of industrial steel samples processed by pulsed plasma streams, *Vacuum*, **58**, 195201, 2000, doi: 10.1016/S0042-207X(00)00168-8
- [10] A.I. Ryabchikov, D.O. Sivin, P.S. Ananin, A.I. Ivanova, I.V. Lopatin, O.S. Korneva, A.E. Shevelev, High intensity, low ion energy implantation of nitrogen in AISI 5140 alloy Steel, *Surf. Coat. Technol.*, **355**, 129, 2018, doi:10.1016/j.surfcoat.2018
- [11] A.I. Ryabchikov, High-Intensity Implantation With an Ion Beam's Energy Impact on Materials, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **49**(9), 2529, 2021, doi:10.1109/TPS.2021.3073942