

### 3. ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ

В последние годы достигнуты значительные успехи в управлении поверхностно-чувствительными свойствами металлов и сплавов методами ионной имплантации, которые условно можно отнести к специфическим способам химико-термической обработки. От состояния структуры и свойств поверхностных слоев зависят такие практически важные механические и эксплуатационные характеристики, как сопротивление трению и изнашиванию (трибологические свойства), сопротивление циклическим нагрузкам, коррозионная стойкость, коррозионная усталость, жаропрочность и жаростойкость и ряд других важнейших, в том числе и чисто химических показателей (каталитическое действие, химическая активность и т.д.).

Ионная имплантация состоит во внедрении в поверхностные слои металла - подложки ионов, бомбардирующих поверхность с большими скоростями (энергиями) (рис. 37). Температуру подложки (образца) можно изменять в пределах от 2 К до комнатной и выше, энергия ионов составляет около 100 кэВ, а дозы облучения равны  $10^{14} \div 10^{17}$  см<sup>-2</sup>.

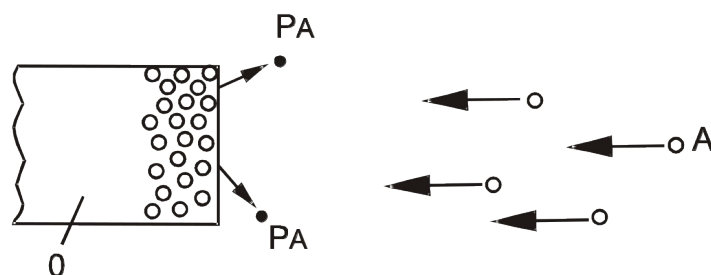


Рис. 37. Схема ионной имплантации: А – пучок имплантируемых ионов; О – образец (деталь); РА – рассеянные атомы.

Основные преимущества ионной имплантации как метода поверхностной обработки сводятся к следующим:

1. Можно получить поверхностные слои такого состава, который не может образоваться ни при равновесной, ни при метастабильной кристаллизации, так как при ионной бомбардировке формирование этих слоев не может быть описано диаграммой состояния.

2. Проникновение ионов в поверхностные слои не связано с их диффузией, так что имплантация может происходить в любом температурном интервале. Это приводит к нескольким важным последствиям: а) можно имплантировать ионы, которые обладают практически нулевой диффузионной подвижностью; б) процесс можно вести при таких

низких температурах, при которых не происходит никаких фазовых и структурных изменений.

3. Глубина проникновения имплантированных ионов невелика, что позволяет получить нужные характеристики поверхностных слоев без изменения свойств в объеме материала.

4. Из-за малой глубины проникновения имплантированных ионов не происходит изменения геометрических размеров изделия (детали), их коробления, поводок.

5. Процесс имплантации хорошо управляется и контролируется, и может быть автоматизирован с применением ЭВМ.

6. Адгезия не играет существенной роли в процессах сцепления, так как нет явной границы раздела.

К недостаткам технологии, использующей имплантацию ионов, можно отнести: а) высокую стоимость оборудования и обработки;

б) необходимость высокой квалификации обслуживающего персонала;

в) малую глубину проникновения имплантированных пучков; г) возможность обработки только тех поверхностей, которые находятся в зоне прямого действия пучка.

Имплантация ионов легирующих элементов в больших дозах приводит к существенным структурным изменениям. Так, например, имплантация в сплав Ti-6Al-4V азота с дозой  $3,5 \cdot 10^{21}$  ионов на  $1 \text{ м}^2$  приводит к образованию тонкодисперсных выделений нитрида титана TiN в  $\alpha$ -матрице, причем заметных изменений количества  $\beta$ -фазы не было обнаружено, хотя исходная структура была двухфазной  $\alpha+\beta$ . Между нитридом титана и  $\alpha$ -фазой сплава соблюдаются строгие ориентационные соотношения. Вместе с тем из-за выделения TiN в поверхностном слое возникают большие внутренние напряжения и  $\alpha$ -фаза сильно деформируется.

Имплантация азота с дозой  $3,5 \cdot 10^{21}$  ионов  $\cdot \text{м}^2$  в твердую плиту из хрома приводит к образованию в поверхностном слое тонкодисперсных частиц нитрида хрома с текстурой (0001). Вместе с тем расширение матрицы из-за выделения нитридов хрома приводит к большим остаточным напряжениям, вызывающим образование микротрещин в поверхностном слое хрома.

Микротвердость имплантированных слоев на сплаве Ti-6Al-4V и хrome значительно выше исходной твердости, что обусловлено растворным упрочнением, формированием тонкодисперсных нитридных частиц, высокими остаточными напряжениями и образованием нитридных слоев. Заметим, что твердость нитридов TiN и Cr<sub>2</sub>N составляет 17,5 и 15 ГПа соответственно, в то время как твердость сплава Ti-6Al-4V равна примерно 6 ГПа, а хрома - 10 ГПа. Помимо этого, по крайней мере в упомянутых материалах, при имплантации

формируется тонкая субструктура с размером субзерен около 300 нм. Это приводит к коротким линиям скольжения и уменьшает вероятность зарождения микротрещин в голове скопления дислокации.

Рис. 38 иллюстрирует распределение по глубине образца никеля имплантированных в него ионов алюминия при различных дозах облучения (флюэнсах). Имплантация осуществлялась лучом ионов  $Al^{+}$  с энергией 180 кВ с плотностью потока  $1 \cdot 10^{14}$  ионов/ $cm^2 \cdot s$  в вакуумной камере при давлении  $10^{-5}$  Па. Ионы алюминия проникли в никель на глубину 200-280 нм, причем при дозах имплантации  $0,3 \cdot 10^{18} \div 1,2 \cdot 10^{18}$  ионов/ $cm^2$  концентрация Al в поверхностном слое образца достигла  $10 \div 40$  ат.%. При больших дозах имплантации концентрация алюминия в поверхностном слое никеля может достигать до 75 ат.%. Предельная концентрация имплантируемых ионов в поверхностном слое достигается, когда скорость, с которой ионы имплантируются в металл, становится равной скорости, с которой они рассеиваются, уходя из поверхностного слоя во внешнюю среду.

Концентрационный профиль имплантации может расплываться из-за диффузионных процессов, протекающих при облучении образца ионами. Причем эти процессы определяются не равновесными коэффициентами диффузии, а радиационными стимулированными, которые могут быть на несколько порядков больше первых. Интенсивность радиационно-стимулированной диффузии и ее роль в формировании конечного концентрационного профиля имплантации возрастают с увеличением атомного номера и массы имплантируемых ионов. При имплантации легких ионов, подобных алюминию в никеле, этот эффект играет незначительную роль.

При малых дозах имплантации в металле образуется большое количество вакансий и межузельных атомов, а также происходит смещение атомов по узлам решетки. Из-за захлопывания скопления вакансий в металле образуются многочисленные дислокационные петли, и плотность дислокации возрастает (рис. 39); при повышенных температурах имплантации скопления вакансий формируют также субмикropopы. С увеличением дозы имплантированных ионов в металле могут происходить фазовые превращения, вызванные изменением химического состава и радиационными повреждениями. Для анализа протекающих при этом фазовых изменений полезными оказываются диаграммы состояния соответствующих систем.

Аморфные слои можно создать ионной имплантацией, как правило, в тех системах и в том концентрационном интервале, в которых это удастся осуществить сверхбыстрым охлаждением. Из этого правила есть исключение. Так, в частности, в системе Ti-Fe после

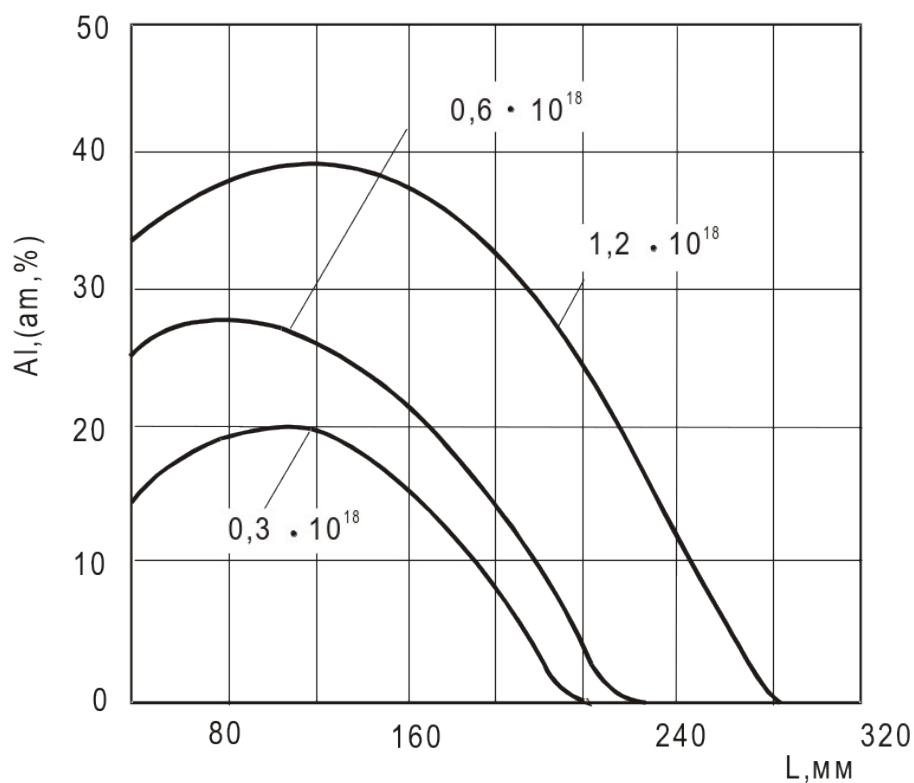


Рис. 38. Распределение по глубине образца никеля имплантированных в него ионов алюминия при разных дозах облучения (числа – число ионов алюминия/см<sup>2</sup>) (Поттер и др.).

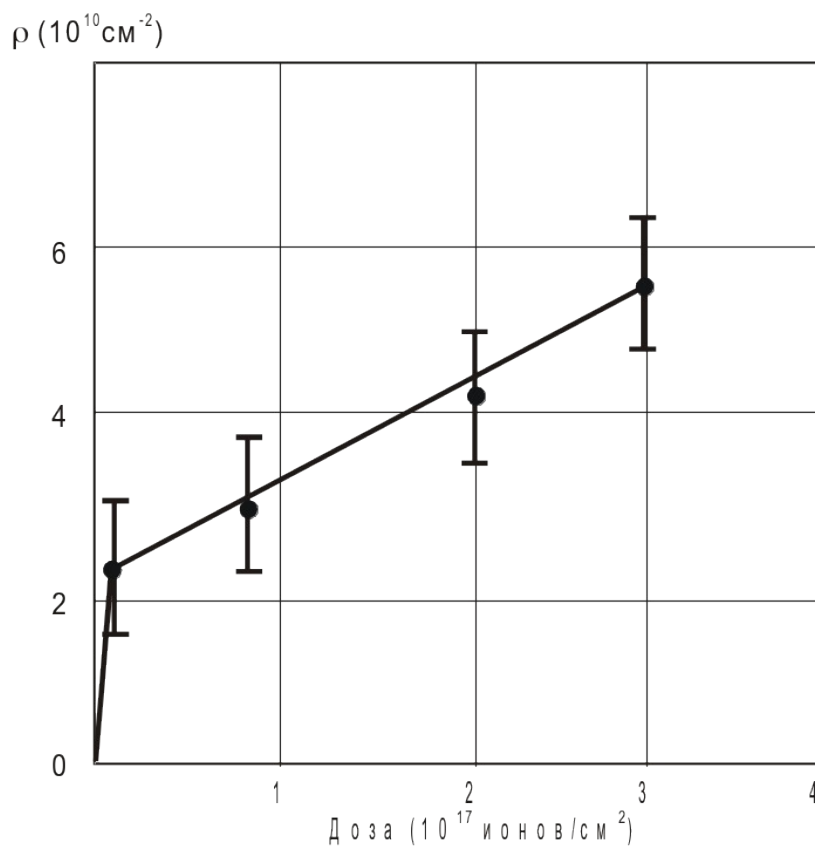


Рис. 39. Зависимость плотности дислокаций от дозы имплантированных ионов Al+ (Поттер и др.)

имплантации была найдена аморфная фаза, а при сверхбыстром охлаждении нет. Аморфные слои были обнаружены при ионной имплантации меди в пленки германия при температуре жидкого гелия, вольфрама в медь при комнатной температуре. Одним из важных классов сплавов, которые можно получить в аморфном состоянии сверхбыстрым охлаждением, являются сплавы, представленные металлоидами (М) и переходным металлом (Т) в соответствии, отвечающим приблизительно составу  $T_{0,8}M_{0,2}$ . В соответствии с этой закономерностью имплантацией были получены аморфные слои в железе, никеле и кобальте и ряде других систем этого типа, легированных фосфором или бором.

На основе обобщения полученных экспериментальных результатов были установлены следующие закономерности:

1) В формировании аморфного имплантированного слоя должны участвовать химически активные атомы, вызывающие аморфизацию (обозначим их В), и химически инертные частицы, такие, как ионы аргона: они не приводят к образованию аморфной фазы, но создают нарушения кристаллической структуры.

2) Для получения аморфной фазы локальная концентрация аморфизирующих атомов В в данном объеме должна превысить критическое значение.

3) Условия аморфизации определяются температурой имплантации  $T_{имп}$ ; в некоторых случаях аморфная фаза может формироваться при температуре  $T'_{имп}$ , но не при  $T''_{имп} > T'_{имп}$ . Тем не менее аморфная фаза, образовавшаяся при  $T'_{имп}$ , остается стабильной и при  $T''_{имп}$ .

4) Во всех системах, в которых удается получить аморфную фазу сверхбыстрым охлаждением, имплантация дает тот же результат. Отрицательный в этом отношении результат может быть получен лишь в том случае, если рассеяние атомов с поверхности, в том числе и аморфизирующих атомов В, не позволяет получить их концентрацию, большую критической.

К настоящему времени получены следующие положительные эффекты, которые позволяют считать имплантацию ионов перспективным технологическим процессом: а) уменьшение сил трения и снижение износа; б) повышение усталостной долговечности; в) повышение жаростойкости при циклических нагрузках; д) повышение сопротивления коррозии.

Для уменьшения сил трения и снижения износа металлы и сплавы обычно подвергают имплантации ионами азота. Механизм снижения износа связан главным образом с растворным упрочнением и блокированием дислокации ионами азота. Этот механизм достаточно достоверно доказан для сталей.

Для повышения износостойкости сплава Ti-6Al-4V был применен специальный способ, который заключался в том, что поверхностный слой образцов был насыщен оловом

на глубину  $3 \div 5$  мкм, а затем был подвергнут бомбардировке ионами азота  $N_2^+$  при повышенной температуре, что привело к существенному уменьшению сил трения и износа. Этот эффект объясняется образованием комплексов N-Sn, поскольку раздельное введение олова и азота не дало никаких положительных эффектов.

На рис. 40 приведено влияние имплантации азота и углерода на характеристики циклической выносливости сплава Ti-6Al-4V. Имплантация этого сплава углеродом дает больший положительный эффект, чем бомбардировка сплава ионами азота. Возможно это связано с тем, что углерод в значительно меньшей степени растворяется в титане, чем азот и при сравнительно малых концентрациях образует карбиды TiC.

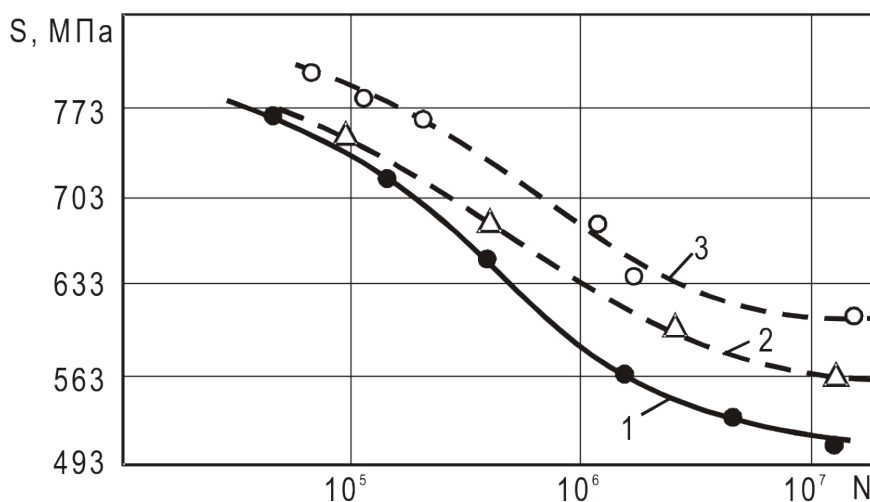


Рис. 40. Усталостные кривые  $S(N)$  для сплава Ti-6Al-4V без имплантации (1), после имплантации азотом дозой  $2 \cdot 10^{17} N^+/\text{см}^2$  (2) и углеродом дозой  $2 \cdot 10^{17} C^+/\text{см}^2$  (3).

Во многих экспериментальных исследованиях было показано, что влияние имплантации ионов на циклическую выносливость металлов и сплавов с гранцентрированной кубической решеткой выражено значительно менее сильно, чем для сталей и сплавов на основе титана.

Фирма "Роллс-Ройс" опробовала 45 различных методов поверхностной обработки нагартованного сплава Ti-6Al-4V с целью повышения сопротивления усталости при фреттинге (усталости в условиях трения). Методика испытаний состояла в определении доли нормальной многоциклового усталостной долговечности ( $10^7 \div 10^8$  циклов), которая обеспечивалась при приложении к образцам колодок, создающих условия фреттинга. Третьим из лучших способов повышения усталости при фреттинге оказалась имплантация в сплав ионов бария при дозе  $10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Имплантация ионов бария обеспечила 55% нормальной долговечности в сравнении с 62%, полученными при детонационном нанесении карбида

вольфрама и хрома. Хотя имплантация и заняла третье место в этом "соревновании", но она технологичнее детонационных методов, которые вызывают изменение геометрических размеров деталей.

Имплантация ионов позволяет также существенно повысить коррозионную стойкость. Например, имплантация молибдена приводит к существенному повышению общей коррозионной стойкости к питтингу чистого алюминия и сплава 7075-T6 (Al-1,5Sn - 2,5Mg-5,5Zn). При имплантации ионов палладия в титан с дозой  $10^6$  х см<sup>2</sup> при энергии 90 кэВ скорость коррозии в одномолярном растворе серной кислоты снижается в 1000 раз.

В настоящее время ионная имплантация получила определенное практическое применение. Ионная имплантация применяется в производстве: а) конечных продуктов, которые требуют создания поверхностных слоев с определенными свойствами (например, ортопедические имплантаты, шестерни и подшипники для авиационной техники; б) прецизионного инструмента (прессформы, штампы, пуансоны, фрезы, сверла, пилы, ножи и т.д.).

Наиболее перспективные материалы для ионной имплантации - бериллий, титановые и циркониевые сплавы, нержавеющие, подшипниковые и инструментальные стали. Особенно эффективна ионная имплантация для защиты от коррозии изделий из высокопрочных материалов, стандартная химико-термическая обработка которых ухудшает прочностные свойства. К таким материалам относятся, в частности, мартенситно-старяющие стали.

Наиболее сильные благоприятные эффекты обнаружены при ионной имплантации азота, кислорода, углерода, бора, аргона, палладия, золота в титановые сплавы; азота, серебра, кремния и свинца в алюминиевые сплавы; бора в бериллий; железа в магниевые сплавы; азота, бора, углерода, фосфора, титана, хрома и тантала в стали; углерода в никель; азота, кислорода, бора, серебра, индия, олова в серебро, алюминиевую и оловянную бронзы.

Ионная имплантация весьма перспективна в производстве ортопедических протезов. Титан и его сплавы считают наиболее биологически совместимыми с живой тканью, и поэтому они нашли практическое применение в качестве различных имплантатов в хирургической практике. Ионная имплантация азота в титановые сплавы в 10000 раз снижает коррозионный износ. Особый интерес представляет в этом отношении сплав Ti-6Al-4V. Ионная имплантация выполняется как конечная обработка, и в связи с этим очень большое значение имеет почти полное отсутствие изменения геометрических размеров деталей при этом процессе, так как к имплантатам предъявляются очень строгие требования по этой характеристике.

В авиационной технике ионная имплантация нашла применение для упрочнения поверхности высокоточных подшипников и шестерен, так как она приводит к повышению коррозионной стойкости, сопротивления износу и снижению коэффициента трения подшипниковых материалов без каких-либо заметных изменений геометрических размеров деталей. Кроме этого при создании износостойких поверхностных слоев обычными методами, например, химико-термической обработкой; всегда есть угроза отслаивания покрытия, что ведет к очень тяжелым последствиям. Применение ионной имплантации устраняет эту угрозу, так как нет четкой поверхности раздела между упрочненным слоем и объемом детали.

Ионная имплантация используется также для повышения коррозионной стойкости подшипников самолетов, базирующихся на авианосцах. При эксплуатации этих самолетов было отмечено, что соли из морского воздуха накапливаются в масле авиационных двигателей и вызывают коррозионное повреждение подшипников. Для повышения коррозионной стойкости подшипников из стали М50 в таких условиях эксплуатации эффективной оказалась имплантация в нее молибдена, тантала и, особенно, хрома и фосфора.

Ионная имплантация титана, а затем углерода приводит к существенному повышению сопротивления износу подшипниковых сталей типа 440С и AISI 52100. Ионная имплантация тантала в стальные подшипники и шестерни позволяет повысить как сопротивление коррозии, так и сопротивление износу, что дает основание рекомендовать имплантированные танталом шестерни к применению в ракетах и вертолетах.

В бериллиевые подшипники, работающие в условиях сильно нагруженного состояния в авиационной технике, имплантируют ионы бора, что значительно снижает их износ и коэффициент трения. Ионная имплантация бора в бериллиевые или покрытые бериллием зеркала приводит к значительному упрочнению поверхности и повышает сопротивление абразивному износу.