УДК 539.534.9

ЭФФЕКТ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ ПРИ МОДИФИКАЦИИ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ОБРАЗЦОВ WC–Co ИМПУЛЬСНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

© 2024 г. А. И. Пушкарев[a, *], Ю. И. Егорова[a], С. С. Полисадов[a]

[a] Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия
*e-mail: aipush@mail.ru

Поступила в редакцию 31.07.2023 г.
После доработки 25.09.2023 г.
Принята к публикации 25.09.2023 г.

Представлены результаты модификации образцов WC–Co импульсным пучком ионов азота (200–300 кэВ, 120 нс) с плотностью энергии 7–8 Дж/см^2. Показано, что изменение структуры происходит в приповерхностном слое толщиной 20–30 мкм, что значительно превышает пробег ионов в мишени (≈0.5 мкм) и глубину распространения теплового фронта в течение импульса (≈1 мкм). Выполнен анализ различных механизмов эффекта дальнодействия: формирование ударной волны, генерация первичных радиационных дефектов и др. Показано, что эффект дальнодействия связан с перезарядкой ионов и формированием быстрых атомов. Выполнено моделирование перезарядки ионов в газовом слое десорбированных молекул. Получено, что вероятность перезарядки иона азота в процессах $N^+ + N_2 \rightarrow N^0$ и $N^+ + O_2 \rightarrow N^0$ значительно превышает 100%, что говорит о неучтенном при расчетах влиянии облучения атомами. В отличие от ионов, при облучении мишени атомами эффективность формирования радиационных дефектов значительно выше.

Ключевые слова: модификация, импульсный ионный пучок, эффект дальнодействия, ударная волна, радиационные дефекты, перезарядка ионов, быстрые атомы.

DOI: 10.31857/S1028096024020141, **EDN:** ATFEHK

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование продукции машиностроения затруднено без применения новых технологических процессов, позволяющих повысить ресурс и надежность деталей и узлов в самых жестких условиях эксплуатации. Этим вызвано развитие методов поверхностного упрочнения лазерным излучением [1], электронными пучками [2, 3], импульсными ионными пучками (ИИП) [4, 5], ионной имплантацией [6, 7] и импульсными потоками плазмы [8]. Для модификации приповерхностного слоя материалов с высокой теплопроводностью (металлы и сплавы, керамика и др.) необходимы импульсные потоки энергии с поверхностной плотностью энергии более 2–3 Дж/см^2 при длительности импульса не более 100–200 нс. Увеличение длительности импульса приводит к увеличению толщины прогреваемого слоя облучаемой мишени при незначительном росте температуры. Воздействие ИИП длительностью 100–150 нс с плотностью энергии 2–3 Дж/см^2 обеспечивает нагрев и последующее охлаждение приповерхностного слоя обрабатываемого изделия со скоростью 10^8 K/c (сверхскоростная закалка) [4, 9]. При таком воздействии образуются твердые растворы и вторичные фазы, не характерные для равновесной диаграммы фазовых состояний. Сочетание высокого пресыщения твердого раствора и изменение фазового состава поверхностного слоя создает уникальные эффекты повышения поверхностной прочности, износостойкости и улучшения других свойств материалов [9].

Многочисленные экспериментальные исследования показали, что облучение ионным пучком приводит к модификации структуры приповерхностного слоя мишени на глубине, значительно превышающей пробег ионов (эффект дальнодействия) [6, 10, 11]. При высокой плотности энергии эффект дальнодействия в металлической мишени в основном обусловлен ударной волной, которая

формируется при импульсном испарении материала мишени (волна отдачи). Давление в этом случае достигает 2–5 ГПа [9].

Однако эффект дальнодействия обнаружен и при облучении мишени импульсным ионным пучком с плотностью энергии, недостаточной для плавления и испарения приповерхностного слоя. Например, при облучении образца из стали AISI304L протонным пучком с плотностью энергии 1.6 Дж/см^2 и длительностью импульса 80 нс наблюдали увеличение микротвердости на глубине до 140 мкм при пробеге протонов в мишени не более 6 мкм [12]. Температура приповерхностного слоя не превышала 800°C, что ниже даже температуры плавления. Облучение керамики на основе оксида алюминия импульсным пучком ионов углерода с энергией 200 кэВ, плотностью энергии 1 Дж/см^2 и длительностью импульса 120 нс приводит к формированию в поверхностном слое глубиной до 6–8 мкм структуры “столбчатого типа” при пробеге ионов в мишени не более 0.5 мкм [13]. Для нагрева приповерхностного слоя керамической мишени до температуры плавления требуется плотность энергии ≈1.6 Дж/см^2 (с учетом распространения теплового фронта в течение импульса). Эффект дальнодействия авторы работы [13] объясняют формированием первичных радиационных дефектов, их диффузией вглубь мишени, последующей сегрегацией и модификацией ее структуры.

Эффект дальнодействия обнаружен также при облучении керамических образцов на основе диоксида циркония и оксида алюминия непрерывным пучком ионов аргона с энергией 30 кэВ при плотности тока 0.3–0.5 мА/см^2 [14, 15]. Облучение вызвало модификацию приповерхностного слоя глубиной 15–30 мкм, хотя пробег ионов не превышал 20 нм. Авторы пишут, что облучение керамических образцов ионами приводит к формированию послекаскадных ударных волн, распространяющихся вглубь материала и инициирующих перестройку структуры на своем пути. Ударные волны образуются при аннигиляции первичных радиационных дефектов в каскаде, формируемом ионом в мишени [16].

В последние годы активно развивают методы численного моделирования образования, миграции и аннигиляции радиационных дефектов в конденсированных материалах [17–19]. Получено, что эффективность формирования первичных радиационных дефектов ионами очень низкая, основная часть кинетической энергии ионов расходуется на возбуждение электронной подсистемы (электронное торможение), без образования радиационных дефектов [20, 21]. Расчеты в программе SRIM [22, 23] показали, что потери энергии на электронное торможение для иона углерода с энергией 200–250 кэВ в различных мишенях превышают 85% [24]. Кроме того, при торможении ионов в мишени основная часть их столкновений с атомами мишени происходит на больших расстояниях из-за кулоновского взаимодействия (малоугловое рассеяние) и энергия упругого столкновения мала. Например, при торможении протонов с энергией 1 МэВ в медной мишени энергия упругого столкновения в половине случаев не превышает 60 эВ [16]. Поэтому образование ионами каскада первичных радиационных дефектов в мишени и последующее формирование ударной волны при их аннигиляции маловероятно.

Цель настоящей работы – исследование модификации образцов WC–Co при облучении импульсным пучком ионов азота с плотностью энергии 7–8 Дж/см^2 и анализ механизма дальнодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД

Облучение образцов выполнено на ускорителе ТЕМП-6 [25] в режиме формирования двух импульсов: первый (плазмообразующий) отрицательный (450 нс, 250–300 кВ) и второй (генерирующий) – положительный (120 нс, 200–300 кВ). Давление в диодной камере составляло 0.01–0.03 Па, плотность энергии ИИП 7–8 Дж/см^2. Для анализа параметров ионного пучка использовали тепловизионную диагностику плотности энергии пучка (пространственное разрешение 1–2 мм) [26] и времяпролетную диагностику состава пучка (временное разрешение 1 нс) [26, 27]. На рис. 1 приведены результаты тепловизионной диагностики ИИП.

Образцы WC–Co (98 масс. % WC и 2 масс. % Co) размером 10 × 10 × 3 мм были предварительно отполированы наждачной бумагой и алмазной пастой. Структуру приповерхностного слоя образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JCM-6000 с блоком энерго-дисперсионного анализа (EDS). Фазовый состав облученных образцов WC–Co анализировали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДИФИКАЦИИ ОБРАЗЦОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показано изображение поверхности образца WC–Co до и после облучения ИИП.

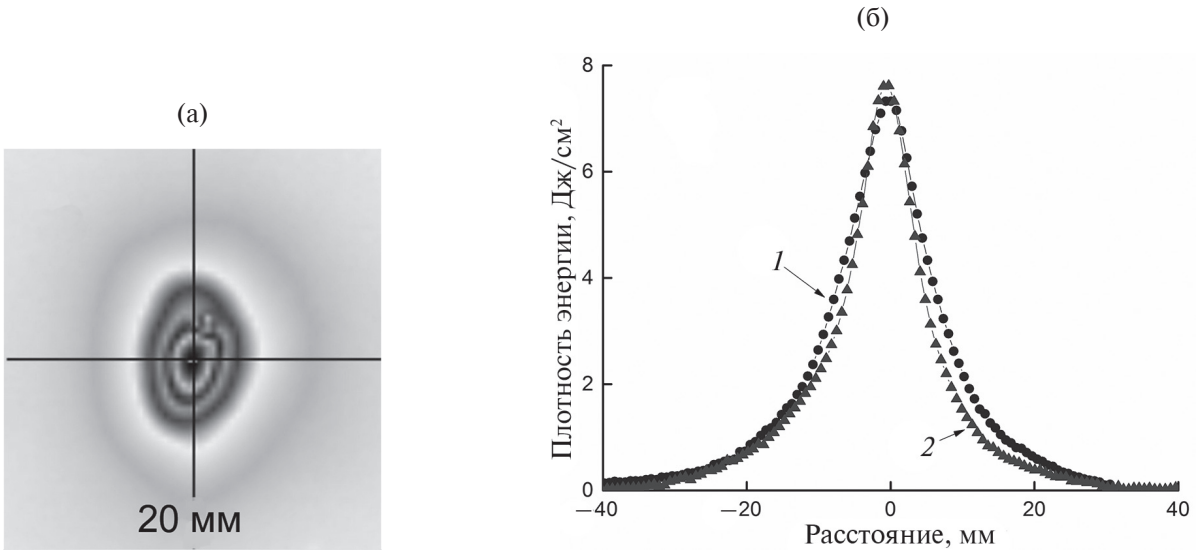

Рис. 1. Термограмма ИИП (а) и распределение плотности энергии в фокусе (б) в вертикальном *1* и горизонтальном *2* направлениях.

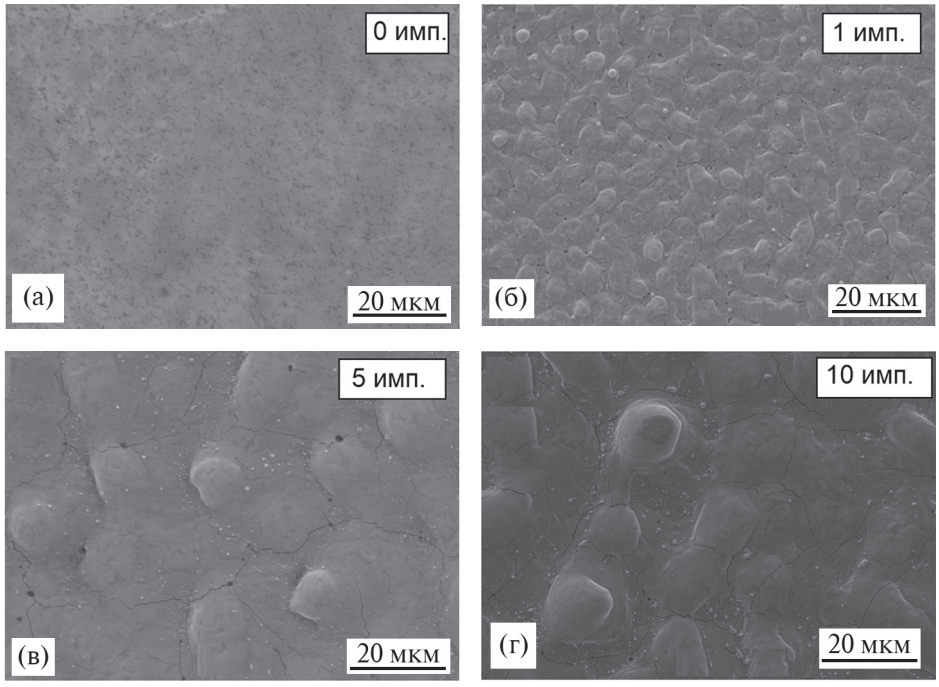

Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности исходного образца WC-Co (а) и облученного ионным пучком с 1 (б); 5 (в); 10 (г) импульсами. Плотность энергии ИИП 7–8 Дж/см^2.

Видно, что после обработки поверхность образца претерпевает заметные изменения, на ней формируются холмики диаметром 7–20 мкм. Волнистая структура поверхности указывает на интенсивное плавление и дальнейшее повторное затвердевание поверхностного слоя.

Для анализа структуры приповерхностного слоя образцы были разрезаны методом электроискровой резки, а затем отполированы наждачной бумагой и алмазной пастой. На рис. 3 показано изображение поперечного сечения образца после облучения ИИП. Толщина модифицированного слоя составляет 20–30 мкм. Результаты рентгеновской дифрактометрии для элементов W, C и Co как для модифицированных, так и для необработанных зон показали, что исходный образец состоит из гексагональной фазы WC (96.8 об. %) и кубической фазы Co (3.2 об. %). Обработка ионным пучком значительно повлияла на фазовый состав поверхностного слоя. Помимо гексаго-

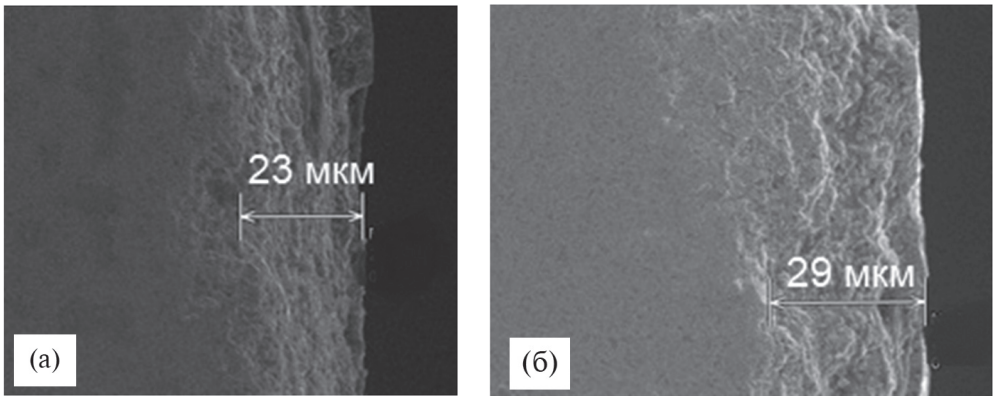

Рис. 3. РЭМ-изображение поперечного сечения образца WC–Co после облучения 5 (а) и 10 (б) импульсами. Плотность энергии ИИП 7–8 Дж/см^2.

нальной фазы WC сформировалась кубическая фаза WC [28]. Следует отметить, что относительная атомная концентрация кобальта резко снизилась (табл. 1). Это подтверждает предположение о том, что связующий Co частично или полностью удаляется из модифицированного слоя во время обработки импульсным ионным пучком при высокой плотности энергии из-за его более низкой температуры плавления.

Изменение структуры образца в приповерхностном слое при облучении импульсным ионным пучком происходит на глубине 20–30 мкм, что значительно превышает пробег ионов в мишени (≈0.5 мкм). На рис. 4 показан пробег ионов N^+ в мишени из карбида вольфрама, расчет выполнен в программе SRIM. Область модификации также значительно превышает величину распространения теплового фронта в течение облучения импульсным ионным пучком $\lambda = (a\tau)^{1/2} \approx 1$ мкм, где a – температуропроводность карбида вольфрама (8.4×10^{-6} м^2/с), a – длительность импульса (120 нс).

Эффект дальнодействия в образцах WC–Co может быть обусловлен ударной волной, которая формируется при абляции материала мишени (волна отдачи). Однако плотность энергии ИИП (7–8 Дж/см^2) не обеспечивает абляцию материала мишени. В табл. 2 приведены результаты расчета пороговой плотности энергии ИИП, необходимой для нагрева приповерхностного слоя мишени до температуры кипения (8.18 Дж/см^2). Расчет выполнен для слоя, толщина которого равна сумме пробега ионов и величины распространения теплового фронта в течение облучения (1.5 мкм).

Модификация WC–Co образца на глубину 30 мкм может быть обусловлена формированием ионами первичных радиационных дефектов, их миграцией и последующей аннигиляцией. Однако нагрев модифицированного слоя после анни-

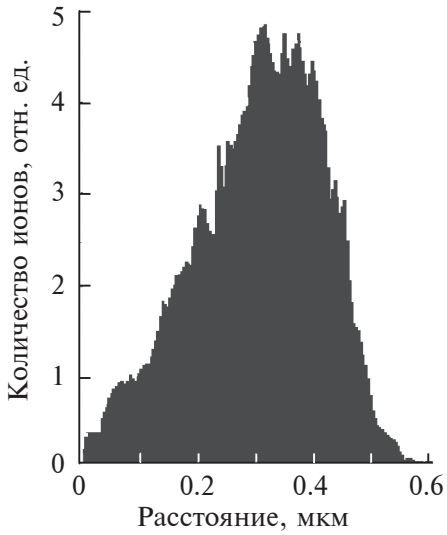

Рис. 4. Пробег ионов N^+ с энергией 300 кэВ в мишени из карбида вольфрама.

Таблица 1. Относительная атомная концентрация основных элементов в образцах (в масс. %)

Элемент	Образец 1		Образец 2	
	Исходный состав	После 1 импульса	Исходный состав	После 5 импульсов
W	63.77	32.19	63.06	16.52
C	33.81	55.89	28.01	61.71
Co	2.42	1.34	1.87	0.34

Таблица 2. Расчет пороговой плотности энергии абляции карбида вольфрама

Показатели	Теплоемкость или теплота плавления	j, Дж/см^2
Нагрев до плавления 300–3080 K	0.22 Дж/г·K	1.45
Плавление	180 Дж/г	0.43
Нагрев до температуры кипения 3080–6300 K	0.83 Дж/г·K	6.30
Всего		8.18

Таблица 3. Расчет вероятности перезарядки ионов (согласно [29])

Реакция	Энергия иона, кэВ	σ, 10^{-16} см^2	β
$N^+ + N_2 \rightarrow N^0$	200–300	5.5–9.0	5.5–9.0
$N^+ + O_2 \rightarrow N^0$	210–300	5.6–7.0	5.6–7.0

гиляции радиационных дефектов не превышает 1.5 K, поэтому этот механизм дальнодействия маловероятен. Нагрев рассчитан по соотношению:

$$\Delta T = K_1 K_2 j / c_v \rho \delta, \quad (1)$$

где K_1 – эффективность каскада радиационных дефектов; K_2 – доля ядерных потерь иона в карбиде вольфрама; j – плотность энергии ИИП; c_v – удельная теплоемкость карбида вольфрама (0.22 Дж/г·K); ρ – плотность карбида вольфрама (15.77 г/см^3); δ – глубина модифицированного слоя (30 мкм).

Эффективность каскада радиационных дефектов соответствует относительному количеству медленных дефектов, которые мигрируют в мишени из области формирования и затем аннигилируют в течение нескольких десятков секунд, $K_1 \approx 0.2$ [16]. Моделирование в программе SRIM показало, что при торможении иона азота с энергией 300 кэВ только 2.4 кэВ расходуется на формирование радиационных дефектов и $K_2 \approx 0.01$.

При облучении импульсным ионным пучком в газовом слое молекул остаточного газа, десорбированных с поверхности облучаемого образца, при перезарядке могут формироваться быстрые атомы. Выполненные исследования показали, что при использовании металлической сетки в области транспортировки ИИП происходит эффективная перезарядка ионов и количество энергии, переносимой быстрыми атомами, увеличивается от 15–20 до 98% [24, 26]. Полная энергия комбинированного пучка (ионы + атомы) не меняется (с учетом оптической прозрачности сетки).

Вероятность перезарядки иона на молекулах в газовом слое можно рассчитать по соотношению:

$$\beta = n_0 l \sigma_{1,0} = n_s \sigma_{1,0}, \quad (2)$$

где l – длина пути иона в газе; n_0 – концентрация молекул в газовом слое; $\sigma_{1,0}$ – сечение перезарядки иона; n_s – поверхностная плотность адсорбированных молекул.

Результаты расчета по соотношению (2) приведены в табл. 3 при $n_s \approx 10^{16}$ см$^{-2}$ (согласно [29]). Выполненный анализ показал, что вероятность перезарядки ионов N^+ при столкновении с молекулами в газовом слое значительно превышает 1 и при использовании металлической сетки в области транспортировки ИИП происходит эффективная перезарядка ионов.

В отличие от ионов, при облучении мишени атомами (с той же кинетической энергией) потери энергии на формирование радиационных дефектов значительно больше [24]. На рис. 5 показаны зависимости потерь энергии дейтрона и атома дейтерия на образование радиационных дефектов в мишени из дейтерида титана, расчет

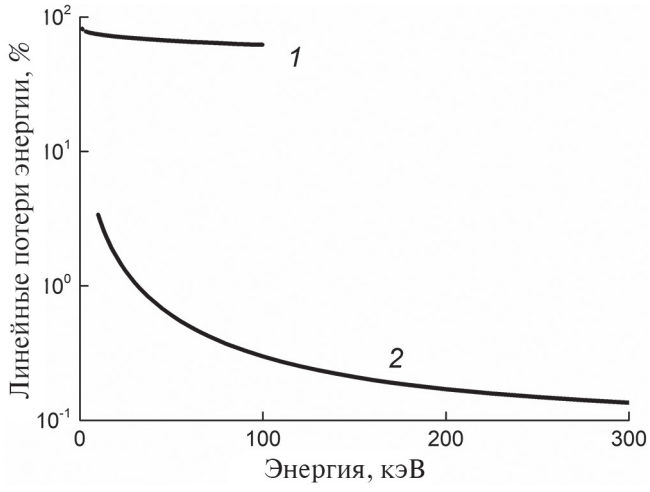

Рис. 5. Зависимость потерь энергии атома дейтерия (*1*) и дейтрона (*2*) на формирование радиационных дефектов при поглощении в мишени TiD_2 [17].

выполнен методом молекулярной динамики [17] и в программе SRIM.

Концентрация атомов карбида вольфрама равна 4.8×10^{22} см$^{-3}$ и их количество в модифицированном слое толщиной 30 мкм составит 1.4×10^{19} (образец 10 × 10 мм). При плотности энергии ионного пучка 8 Дж/см^2 и энергии образования первичных радиационных дефектов 40 эВ, количество радиационных дефектов (вакансия + междоузельный атом) в образце составляет 2.8×10^{18} или ~20% за один импульс. Такая концентрация радиационных дефектов может вызвать существенную модификацию приповерхностного слоя облученного образца. Кроме того, в отличие от ионов, быстрые атомы образуют локальные области первичных радиационных дефектов [18], аннигиляция которых приводит к быстрому нагреву локальной области материала мишени до высокой температуры и последующему формированию ударной волны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что важным процессом, обеспечивающим эффект дальнодействия при облучении образцов из WC–Co, является перезарядка ускоренных ионов и образование пучка быстрых атомов. Модификация образца из WC–Co на глубину 30 мкм может быть обусловлена формированием быстрыми атомами первичных радиационных дефектов и их миграцией. Значительный вклад в эффект дальнодействия может вносить формирование быстрыми атомами каскадов первичных радиационных дефектов, аннигиляция которых приводит к быстрому нагреву локальной области материала мишени до высокой температуры и последующему формированию ударной волны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-29-00016).

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kano S., Inoue T.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. P. 223. https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.126
2. *Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A.* Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. // Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques / Ed. Pauleau Y. Elsevier, 2006. P. 205.
3. *Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.T., Ivanov Yu.F., Markov A.B.* // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 125. P. 49. https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00604-0
4. *Быстрицкий В.М., Диденко А.Н.* Мощные ионные пучки. М.: Энергоатомиздат, 1984. 152 с.
5. *Zatsepin D.A., Boukhvalov D.W., Buntov E.A., Zatsepin A.F., Batalov R.I., Novikov H.A., Bayazitov R.M.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 590. P. 153023. https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153023.
6. *Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И.* Эффекты дальнодействия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: Издательство НТЛ, 2004. 328 с.
7. *Тетельбаум Д.И.* // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 5. С. 250.
8. *Uglov V.V., Anishchik V.M., Astashynski V.M., Cherenda N.N., Gimro I.G., Kovyazo A.V.* // Surface & Coatings Technology. 2005. V. 200. Iss. 1–4. P. 245. https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.079
9. *Бойко В.И., Скворцов В.А., Фортов В.Е., Шаманин И.В.* Взаимодействие импульсных пучков заряженных частиц с веществом. М.: Физматлит, 2003. 288 с.
10. *Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д.* // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. С. 1243. https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0169.199911d.1243
11. *Погребняк А.Д., Кульментьева О.П.* // Физическая инженерия поверхности. 2003. Т. 1. № 2. С. 110.
12. *Renk T.J., Buchheit R.G., Sorensen N.R., Cowell S.D., Thompson M.O., Grabowski K.S.* // Phys. Plasmas. 1998. № 5. P. 2144. https://www.doi.org/10.1063/1.872887
13. *Ghyngazov S.A., Pavlov S., Kostenko V., Surzhikov A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 434. P. 120. https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2018.08.037
14. *Ghyngazov S., Ovchinnikov V., Kostenko V., Gushchina N., Makhinko F.* // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 388. P. 125598. https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125598
15. *Ghyngazov S.A., Kostenko V.A., Ovchinnikov V.V., Gushchina N.V., Makhinko F.F.* // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2019. V. 10. P.438. https://www.doi.org/10.1134/S2075113319020199
16. *Was G.S., Averback R.S.* Radiation Damage Using Ion Beams. // Comprehensive Nuclear Materials. Vol. 1. Elsevier: Amsterdam, 2012. P. 195.
17. *Freysoldt C., Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J., Kresse G., Janotti A., van de Walle C.* // Rev. Modern Phys. 2014. V. 86. P. 253. https://www.doi.org/10.1103/RevModPhys.86.253
18. *Marian J., Wirth B.D., Perlado J.M., Odette G.R., Diaz de la Rubia T.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 094303. https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.094303
19. *Ortiz C.J., Caturla M.J.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 184101. https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.184101
20. *Nordlund K.K., Zinkle S.J., Sand A.E., Granberg F., Averback R.S., Stoller R.E., Suzudo T., Malerba L., Banhart F., Weber W.J., Willaime F., Dudarev S.L., Simeone D.* // J. Nucl. Mater. 2018. V. 512. P. 450. https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.027

21. *Smith R., Jakas M., Ashworth D., Oven B., Bowyer M., Chakarov I., Webb R.* Atomic and ion collisions in solids and surfaces. Theory, simulation and application. Cambridge University Press, 2005. 309 p.
22. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* The stopping and range of ions in solids. N.Y.: Pergamon, 1985. 372 p.
23. SRIM & TRIM program (2013) http://www.srim.org/
24. *Pushkarev A., Prima A., Myshkin V., Chistyakova N., Ezhov V.* // Laser and Particle Beams. 2021. P. 6630259. https://www.doi.org/10.1155/2021/6630259
25. *Zhu X.P., Lei M.K., Ma T.C.* // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. № 4. P. 1728. https://www.doi.org/10.1063/1.1455137
26. *Пушкарев А.И., Егорова Ю.И., Прима А.И., Коруссенко П.М., Несов С.Н.* Генерация, диагностика и применение мощных ионных пучков с высокой плотностью энергии. Новосибирск: АНС “СибАК”, 2019. 106 с.
27. *Pushkarev A.I., Isakova Y.I., Prima A.I.* // Laser and Particle Beams. 2018. V. 36. № 2. P. 210. https://www.doi.org/10.1017/S0263034618000186
28. *Prima A.I., Egorova Yu.I., Pushkarev A.I., Matryenin S.V.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1588. P. 012045. https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1588/1/012045
29. *Novikov N.V., Teplova Ya.A.* Database on charge – changing cross sections in ion-atom collisions // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 194. P. 082032. https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/194/8/082032

Effect of Long-Range Interaction in the Modification of Surface Layers of WC–Co Samples by an Pulsed Ion Beam

A. I. Pushkarev[1, *], Yu. I. Egorova[1], S. S. Polisadov[1]

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia
**e-mail: aipush@mail.ru*

The results of modification of WC–Co samples by a pulsed beam of nitrogen ions (200–300 keV, 120 ns) with an energy density of 7–8 J/cm^2 are presented. It is shown that the change in the structure occurs in the near-surface layer with a thickness of 20–30 μm, which significantly exceeds the range of ions in the target (≈0.5 μm) and the depth of propagation of the thermal front during the pulse (≈1 μm). The analysis of various mechanisms of the long-range effect is carried out: the formation of a shock wave, the generation of primary radiation defects, etc. It is shown that the long-range effect is associated with the charge exchange of ions and the formation of fast atoms. The simulation of the charge exchange of ions in the gaseous layer of desorbed molecules is performed. It was found that the probability of ion charge exchange in the processes $N^+ + N_2 \rightarrow N^0$ and $N^+ + O_2 \rightarrow N^0$ significantly exceeds 100%, which indicates that the effect of irradiation by atoms was not taken into account while calculating. In contrast to ions, when the target is irradiated with atoms, the efficiency of the formation of radiation defects is much higher.

Keywords: modification, pulsed ion beam, long-range effect, shock wave, radiation defects, charge exchange of ions, fast atoms.