



INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH



mgr inż. Grzegorz Gawlik

**WPLYW WARUNKÓW IMPLANTACJI I OBRÓBK
CIEPLNEJ NA STRUKTURĘ STOPÓW ŻELAZA**

PRACA DOKTORSKA

PROMOTOR:

Prof.dr hab. Michał Kopcewicz

Warszawa 1996

<http://rcin.org.pl>

Pragnę bardzo serdecznie podziękować Panu Profesorowi Michałowi Kopcewiczowi za zasugerowanie tematyki badań oraz życzliwą, cierpliwą opiekę naukową, bez której praca ta nie powstałaby.

Bardzo dziękuję Panu dr Jackowi Jagielskiemu za ogromną pomoc i współpracę oraz twórcze dyskusje, które wniosły znaczny wkład do zrozumienia badanych zjawisk.

Serdecznie dziękuję Pani mgr inż. Agnieszce Grabias za współpracę i pomoc przy realizacji pomiarów oraz Panu Andrzejowi Zagojskiemu za współpracę przy realizacji bieżących prac technologicznych.

Dziękuję Dyrekcji Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych za stworzenie warunków do realizacji niniejszej pracy.

SPIS TREŚCI

	str.
1. Wstęp	1
1.1. Implantacja jonów azotu do żelaza i jego stopów - stan badań	5
1.2. Azot w żelazie	15
1.3. Azotowanie żelaza i jego stopów	21
2. Metody doświadczalne	23
2.1. Implantacja jonów	23
2.1.1. Straty energii implantowanych jonów	25
2.1.2. Rozpylanie jonowe	30
2.1.3. Temperatura tarczy w czasie implantacji jonów	31
2.1.4. Technika implantacji jonów	34
2.2. Efekt Mössbauera	39
2.2.1. Oddziaływania nadsubtelne	44
2.2.2. Spektroskopia mössbauerowska elektronów konwersji (CEMS)	49
2.3. Warunki eksperymentu	60
3. Wyniki	61
3.1. Skład fazowy żelaza implantowanego jonami azotu	61
3.1.1. Wpływ dawki jonów na skład fazowy implantowanego azotem żelaza	61
3.1.2. Wpływ wygrzewania poimplantacyjnego na ewolucję struktury żelaza domieszkowanego implantacyjnie azotem	73
3.1.3. Wpływ czasu wygrzewania na przemiany fazowe $\epsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha$ w żelazie implantowanym jonami azotu	95
3.2. Wykres fazowy	101
3.3. Wpływ domieszek metalicznych na stabilność azotków w żelazie implantowanym jonami azotu	106
3.3.1. Założenia wstępne	106
3.3.2. Implantacja jonów metali Al, Cr, Ti, Mn	108
3.3.3. Implantacja jonów azotu do żelaza wstępnie implantowanego jonami metali	110
3.3.4. Stabilność termiczna azotków w żelazie implantowanym jonami metali i azotu	113
3.3.5. Podsumowanie wyników implantacji jonów metali i azotu do żelaza	125
4. Podsumowanie i wnioski	130
LITERATURA	134

1. Wstęp

Zapoczątkowane w latach siedemdziesiątych prace eksperymentalne nad implantacją jonów do metali wykazały realne możliwości modyfikowania tą metodą takich ich właściwości jak odporność na ścieranie, odporność zmęczeniowa, twardość oraz odporność korozyjna. Znaczna koncentracja prac badawczych na najpopularniejszych materiałach konstrukcyjnych jakimi są stale doprowadziła w latach osiemdziesiątych do opracowania technologii poprawy odporności na ścieranie powierzchni różnych gatunków stali metodą implantacji jonów azotu [np.1-5]. Równolegle opracowano i wdrożono do produkcji wyspecjalizowane implantatory jonów do narzędzi i części maszyn [6,7]. W Polsce na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych powstały na zlecenie IPPT PAN przy współudziale autora niniejszej pracy dwa implantatory jonów azotu przeznaczone do obróbki wyrobów metalowych.

Spośród różnych implantowanych do stali jonów (N^+ , B^+ , C^+ , Si^+ , P^+ , jony metali) azot okazał się pierwiastkiem najbardziej uniwersalnym pozwalającym ograniczyć szybkość ścierania powierzchni większości stosowanych gatunków stali. Jednocześnie, dzięki gazowej postaci i niskiej cenie czystego azotu możliwa jest budowa stosunkowo tanich, uproszczonych implantatorów jonów wyspecjalizowanych do implantacji jonów azotu. W porównaniu z tradycyjnymi, dyfuzyjnymi metodami azotowania, implantacja jonów jest metodą najczystsza, najmniej szkodliwą dla otoczenia z uwagi na całkowite wyeliminowanie z procesu azotowania amoniaku i zastosowanie w zamian azotu gazowego. Możliwość prowadzenia procesu azotowania w temperaturze zbliżonej do pokojowej otworzyła możliwość azotowania stali wrażliwych na końcową obróbkę cieplną w temperaturach poniżej $300^{\circ}C$. Praktyczna niezmiennosc wymiarów i klasy wykończenia implantowanych powierzchni czynią z implantacji jonów atrakcyjną metodę ostatecznej obróbki stalowych narzędzi i detali maszyn wprowadzaną na końcu cyklu obróbek mechanicznych i cieplnych bez konieczności zmian poprzedzających etapów obróbki.

Od roku 1981 podjęto w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (wówczas Ośrodek Naukowo Produkcyjny Materiałów Elektronicznych) badania nad zastosowaniem implantacji jonów do poprawy właściwości eksploatacyjnych powierzchni metali. W trakcie prac potwierdzono możliwość poprawy właściwości zmęczeniowych stali poprzez implantację jonów azotu [8,9]. Stwierdzono także skuteczność implantacji jonów azotu do

poprawy właściwości trybologicznych różnych gatunków stali [10,11]. W trakcie badań zaobserwowano zjawisko dyfuzyjnej redystrybucji implantowanego azotu wywołane nagrzewaniem implantowanych detali w procesie implantacji jonów [8,12,13], a także wpływ tego zjawiska na właściwości zmęczeniowe i trybologiczne stali [8-10]. Badania laboratoryjne procesu ścierania powierzchni stali implantowanych jonami azotu wykazały występowanie zjawiska migracji azotu w głąb materiału wraz z postępującym podczas tarcia usuwaniem warstw powierzchniowych [14,15]. Badania strukturalne metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) stali chromowych implantowanych jonami azotu ujawniły powstawanie rozdrobnionych wydzieleni azotków typu $Fe_{16}N_2$ [16]. Zebrane doświadczenia pozwoliły na opracowanie metody poprawy odporności na ścieranie stali narzędziowych i szybko tnących poprzez implantację jonów azotu. Metoda ta jest obecnie z powodzeniem oferowana i wykonywana w ITME w formie usługi dla odbiorców zewnętrznych.

Osiągnięte praktyczne sukcesy w zastosowaniu implantacji jonów azotu do poprawy właściwości trybologicznych stali stały się bodźcem do podjęcia badań strukturalnych implantowanych materiałów. Z uwagi na znaczną różnorodność gatunków stali różniących się składem i strukturą uzyskiwane na obecnym etapie rozwoju badań dane mają charakter fragmentaryczny i dotyczą zwykle konkretnego gatunku stali. Potrzeba stworzenia bardziej ogólnego obrazu zmian strukturalnych żelaza i jego stopów wywołanych implantacją jonów azotu skłoniła do podjęcia systematycznych badań modelowego układu jakim jest czyste żelazo implantowane jonami azotu. W celu zbliżenia się do zjawisk występujących w stalach stopowych wykorzystano, jako podłoża do implantacji jonów azotu, oprócz czystego żelaza, modelowe dwuskładnikowe układy żelazo-metal wytworzone metodą implantacji jonów, gdzie implantowanym metalem były stosowane w stalach składniki stopowe takie jak chrom, tytan, mangan lub aluminium.

Konieczność podjęcia własnych badań podyktowana została fragmentarycznością dostępnych w literaturze danych dotyczących przemian strukturalnych żelaza implantowanego jonami azotu. Jedyne podjęte próby stworzenia systematycznego obrazu występowania faz azotkowych w układzie żelazo - implantowany azot w funkcji dawki jonów i temperatury wykonano z wykorzystaniem cienkich warstw żelaznych, wytworzonych metodą napyłania próżniowego [17]. Uzyskane wyniki na tyle odbiegały od znanych z klasycznego azotowania wykresów fazowych (np. fazę γ' uzyskano w

temperaturze zbliżonej do pokojowej), że w celu eliminacji wpływu cech strukturalnych cienkiej warstwy na powstawanie faz azotowych niezbędna stała się weryfikacja badań z użyciem jako materiału podłożowego grubych próbek wykonanych z czystego polikrystalicznego żelaza α wytworzonego w klasycznych procesach metalurgicznych.

Znany z literatury [18] wykres fazowy układu żelazo-azot przedstawia zakresy występowania faz w warunkach azotowania w atmosferze amoniaku i produktów jego dysocjacji (azotu atomowego). Podczas implantacji jonów występują nowe zjawiska takie jak wybijanie atomów z pozycji węzłowych w kaskadzie wybiciowej, krótkotrwałe lokalne wzrosty temperatury towarzyszące rozpraszaniu energii kaskady wybiciowej, generacja nowych defektów w postaci wakansów i atomów międzywęzłowych. Ponadto zasadniczo odmienna jest historia cieplna żelaza azotowanego dyfuzyjnie od implantowanego jonami azotu. W pierwszym przypadku azotowanie zachodzi w podwyższonej temperaturze po czym następuje faza studzenia, natomiast implantacja jonów wykonywana jest przeważnie w temperaturze zbliżonej do pokojowej i implantowane próbki nie muszą podlegać działaniu podwyższonej temperatury. Podczas procesów dyfuzyjnych nowe fazy powstają w podwyższonej temperaturze lub wydzielają się podczas schładzania do temperatury pokojowej. W procesie implantacji jonów nowe fazy powstają w szczególnych warunkach występujących w warstwie hamowania jonów, gdzie krótkie czasy wygasania kaskady wybiciowej ($t \leq 10^{-14} - 10^{-12}$ s) i zaniku, towarzyszącego kaskadzie wybiciowej, lokalnego wzrostu temperatury ($t \leq 10^{-12} - 10^{-10}$ s) sprzyjają powstawaniu układów metastabilnych.

Kolejną cechą wyróżniającą implantację jonów jest bardzo mała grubość warstw azotowanych implantacyjnie wynosząca zwykle ok. 0,2 μm . Z uwagi na wysoką ruchliwość azotu w żelazie można oczekiwać, że tak cienkie warstwy azotowane, przylegające do praktycznie wolnego od azotu podłoża, mogą okazać się niestabilne w podwyższonej temperaturze.

Powyższe uwagi skłaniają do traktowania z dużą ostrożnością wyników uzyskanych w eksperymentach dyfuzyjnych bez ich weryfikacji dla przypadku implantacji jonów.

Przedmiotem niniejszej pracy było systematyczne zbadanie faz powstających w żelazie implantowanym jonami azotu w temperaturze zbliżonej do pokojowej i ich ewolucja w trakcie wygrzewania poimplantacyjnego, a także ocena wpływu niektórych domieszek stopowych (Al, Ti, Cr, Mn) na obserwowane przemiany fazowe.

Główną zastosowaną metodą charakteryzacji badanych materiałów jest spektroskopia mössbauerowska elektronów konwersji (CEMS).

Celem pracy było zaprezentowanie wyników rozległych badań określających warunki powstawania poszczególnych faz azotkowych w implantowanym jonami azotu żelazie, oraz wyznaczenie na tej podstawie zakresów dawek i temperatur występowania faz w układzie żelazo-implantowany azot, a także wyznaczenie zmian zakresów stabilności azotków w układach potrójnych żelazo-metal-implantowany azot w stosunku do układu żelazo - implantowany azot. Ostatecznie, otrzymane wyniki posłużyły do zbudowania diagramu występowania faz azotkowych w układzie współrzędnych (dawka jonów - temperatura wygrzewania). Wykres ten stwarza realne podstawy do porównań skutków implantacji jonów azotu z dyfuzyjnymi technologiami azotowania. Zamieszczone w prezentowanej pracy wyniki stanowią pierwszą próbę zbudowania diagramu fazowego układu żelazo-implantowany azot, gdzie implantowanym podłożem jest masywne, otrzymane w procesach metalurgicznych polikrystaliczne żelazo α . Częściowe wyniki uzyskiwane w trakcie badań, a stanowiące przedmiot niniejszej pracy, prezentowano w ubiegłych latach w formie publikacji w literaturze o zasięgu międzynarodowym [12,13,19-24,40,41,59].

1.1. Implantacja jonów azotu do żelaza i jego stopów - stan badań

Badania skutków implantacji jonów azotu do żelaza i jego stopów prowadzono od lat siedemdziesiątych w wielu laboratoriach na świecie głównie pod kątem właściwości trybologicznych, zmęczeniowych i korozyjnych różnych gatunków stali. Badania strukturalne warstw implantowanych wymagały opracowania nowej, w stosunku do badań warstw azotowanych dyfuzyjnie, metodyki pomiarowej. Warstwy implantowane charakteryzują się zwykle bardzo małą grubością wynoszącą ok. 200 nm. Ponadto, koncentracja azotu w obrębie warstwy jest w ogólności zmienna, z maksimum położonym w pewnej odległości od powierzchni. W praktyce do analizy warstw implantowanych azotem stosowane są następujące techniki badawcze: transmisyjna mikroskopia elektronowa w połączeniu z dyfrakcją elektronów (TEM) [16,25-30], mikroanaliza jądrowa (NRA) wykorzystująca przeważnie reakcje $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$ [8,13,15,31] lub $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ [32-39], spektroskopia mössbauerowska elektronów konwersji (CEMS) [20-24,33,40-49], niskokątowa dyfrakcja rentgenowska (GXR) [34,50], spektroskopia elektronów Auger'a (AES) [26-28,52], oraz rozpraszanie rutherfordowskie (RBS) [51] i spektroskopia mas jonów wtórnych (SIMS) [12,37,59]. Metody te umożliwiają analizę składu fazowego cienkich warstw (dyfrakcja elektronowa, CEMS, GXR) oraz profili koncentracji pierwiastków w funkcji odległości od powierzchni (AES, NRA, RBS i SIMS).

Spośród wymienionych, metody CEMS i GXR dostarczają informacji o fazach w cieniowej (o grubości ok. 100 nm) warstwie przypowierzchniowej grubych próbek z żelaza (lub jego stopów i związków) w sposób nieniszczący. Metoda CEMS wyróżnia się możliwością identyfikacji faz (azotków żelaza) rozdrobionych w stopniu uniemożliwiającym ich wykrycie metodami dyfrakcyjnymi [34], daje zatem najbardziej pełny obraz konfiguracji atomów w otoczeniu atomów żelaza.

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) dostarcza informacji o rozmiarach ziaren i rozmieszczeniu faz w analizowanej warstwie. Wykorzystanie dyfrakcji elektronów w połączeniu z transmisyjną mikroskopią elektronową pozwala na identyfikację faz. Jednocześnie metoda ta wymaga specyficznej preparatyki badanej próbki. Wykonanie próbki w postaci cieniowej, swobodnej warstwy pociąga za sobą konieczność zastosowania fizycznych lub chemicznych metod pocieniania. Zwykle metody fizyczne takie jak cięcie, szlifowanie, lub trawienie jonowe wiążą się z

nagrzewaniem obrabianego materiału, natomiast metody chemiczne i elektrochemiczne prowadzą często do utlenienia badanej warstwy. W obu przypadkach istnieje ryzyko zmiany stanu badanego materiału. Zastosowanie cienkich folii jako podłoży do implantacji jonów niesie ryzyko niekontrolowanego wzrostu temperatury implantowanej próbki z uwagi na niekorzystne warunki odprowadzania ciepła wydzielającego się praktycznie w całej objętości cienkiej folii podczas procesu implantacji jonów. Co więcej, obecność dwóch powierzchni granicznych w bezpośrednim sąsiedztwie obszaru hamowania jonów może wpływać na kształt profilu koncentracji implantowanych do żelaza jonów azotu [59]. Brak masywnego podłoża homogenicznego z implantowaną warstwą zmienia zarówno stan naprężeń w implantowanej warstwie powierzchniowej jak i warunki dyfuzji implantowanej domieszki.

Spośród metod oceny profili koncentracji implantowanego azotu największą głębokościową zdolnością rozdzielczą odznacza się metoda NRA bazująca na reakcji $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$. Praktycznie uzyskiwana głębokościowa zdolność rozdzielcza ok. 5 nm umożliwia badanie redystrybucji azotu w obrębie implantowanej warstwy oraz pomiar jego koncentracji. Metoda ta wymaga kosztownej implantacji znacznych ilości izotopu ^{15}N oraz specjalistycznej aparatury pomiarowej. Metoda NRA bazująca na reakcji $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$ pomimo stosunkowo małej rozdzielczości (~200 nm) umożliwia ocenę całkowitej zawartości azotu w implantowanej warstwie. Zaletą tej metody jest wykorzystanie powszechnie występującego izotopu ^{14}N . Pozostałe metody stosowane są głównie do oceny grubości warstwy zawierającej implantowany azot oraz kształtu profilu koncentracji azotu.

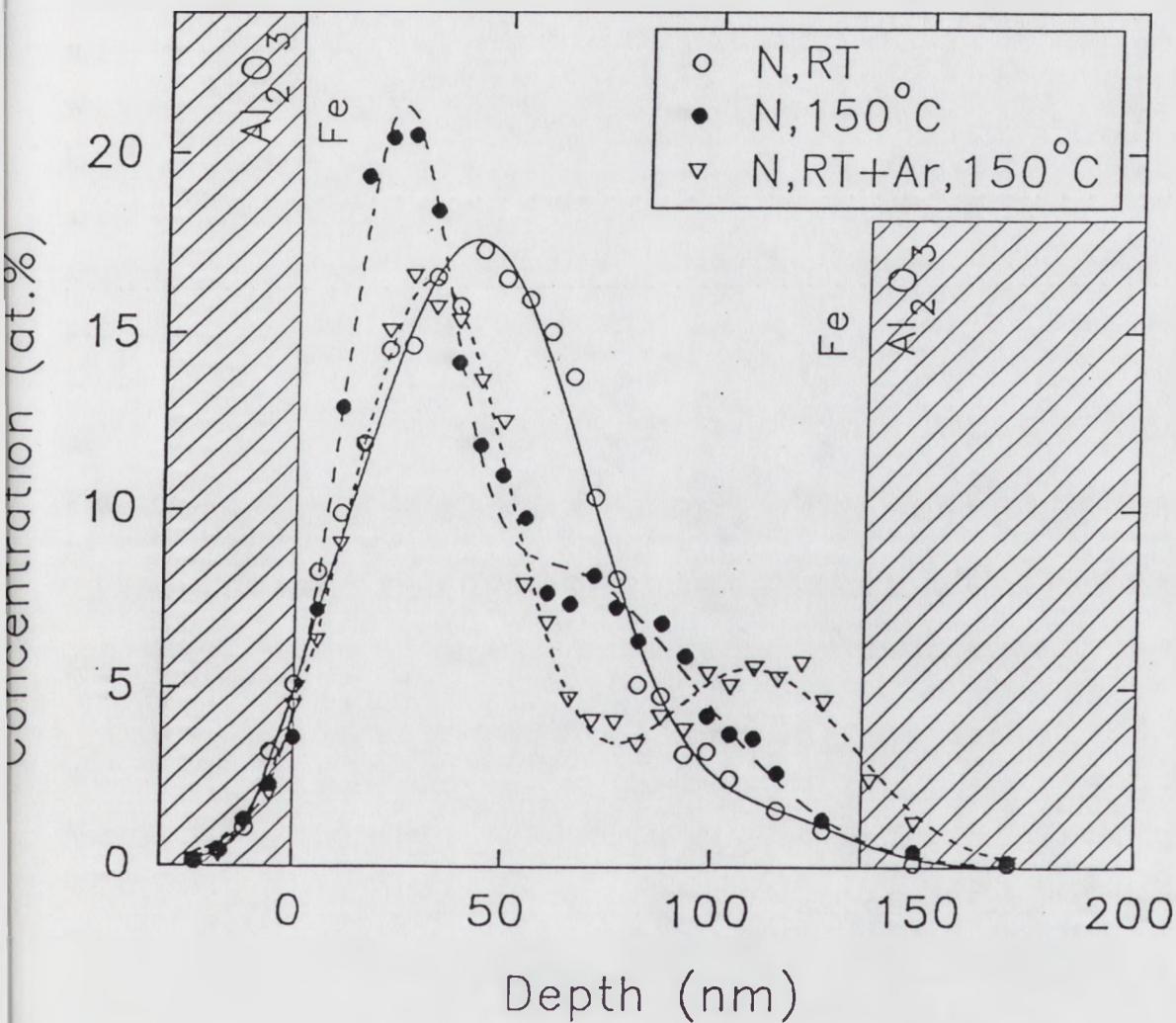
Inne metody badawcze, stosowane do oceny warstw azotowanych dyfuzyjnie, takie jak obserwacje skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) lub mikroskopem optycznym szlifów poprzecznych i skośnych nie dostarczają znaczących informacji z powodu małych rozmiarów obserwowanych warstw i dużego rozdrobnienia powstających po implantacji jonów faz azotkowych [16].

Badania rozkładu koncentracji azotu implantowanego do żelaza doprowadziły do odkrycia pewnych ogólnych zależności charakterystycznych dla rozpatrywanej kombinacji jon-tarcza. W zakresie dawek jonów do 1×10^{16} at.N/cm² i w temperaturach do 20°C profile koncentracji implantowanego azotu wykazują dobrą zgodność z przewidywaniami teoretycznymi [34,35,38,53]. Zwiększenie dawki jonów lub podniesienie temperatury tarczy prowadzi do deformacji profili koncentracji azotu

zależnych od warunków procesu implantacji. Ze wzrostem dawki jonów powinny ujawnić się deformacje profilu związane z rozpylaniem jonowym powierzchni tarczy. Jony azotu o energii kilkudziesięciu keV rozpylają tarczę żelazną stosunkowo słabo. Doświadczalnie zmierzony współczynnik trawienia żelaza jonami azotu wynosi ok. 0,77 [38]. Oznacza to, że nasycenie koncentracji azotu i zbliżenie maksimum profilu koncentracji azotu do powierzchni powinno wystąpić dla dawek powyżej ok. $10 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$. W tych warunkach wartość koncentracji nasycenia azotu powinna ustalić się na poziomie ok. $5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ [38]. Opublikowane dane eksperymentalne wskazują jednak, że koncentracja azotu implantowanego do żelaza nasycy się na poziomie ok. $2 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ przy znacznie niższych dawkach ($D=2-4 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$) [34,38,40,52]. Profil azotu w warunkach nasycenia charakteryzuje się szerokim obszarem o jednorodnej koncentracji wokół przewidywanego zasięgu R_p , natomiast grubość warstwy zawierającej azot w warunkach nasycenia nie wzrasta w istotny sposób [34,38]. Maksymalna koncentracja azotu w tych warunkach osiąga wartość ok. 26%at.-30%at. w temperaturze pokojowej [34,38,52,54,55], w temperaturze ciekłego azotu do ok. 40% [28] lub do ok. 15% w 380°C [47] niezależnie od postępującego przyrostu dawki implantowanych jonów azotu. Przy bardzo dużych dawkach jonów azotu, znacznie przekraczających nasycenie koncentracji zaobserwowano [51,55,56] powstawanie w strukturze żelaza defektów związanych z wydzieleniami azotu. Zjawisku temu nie towarzyszyło mierzalne poszerzenie warstwy azotowanej.

Rozważając wpływ temperatury na skutki implantacji jonów należy odróżnić wzrost temperatury podczas procesu implantacji od wygrzewania poimplantacyjnego. W zakresie temperatur powyżej 300°C oba procesy prowadzą do dyfuzyjnej ucieczki azotu z warstwy implantowanej w głąb materiału [9,39,46-48,52], a powyżej 400°C także poprzez swobodną powierzchnię do otoczenia [12]. Wygrzewanie poimplantacyjne w temperaturach do 200°C nie powoduje istotnych zmian profilu koncentracji implantowanego azotu, natomiast implantacji jonów azotu do żelaza w zakresie temperatur 50°C-200°C towarzyszy redystrybucja azotu w kierunku powierzchni implantowanego materiału [26,35-37,39,46,52,54,57,58]. Prowadzi to do powstania dodatkowego maksimum koncentracji azotu bliżej powierzchni niż wynikałoby z warunków hamowania jonów w materiale tarczy. Po implantacji w tym zakresie temperatur profil koncentracji charakteryzuje się zatem dwoma maksimumami, z których jedno położone jest w przewidywanej teoretycznie odległości od powierzchni, a drugie

znajduje się w odległości kilku nm od powierzchni. Zjawisko to, odnotowane przez wielu niezależnych autorów [26,32,33-37,46,53,54,58,59,135] przypisywano tworzeniu powierzchniowej warstwy silnie związanych węglazotków. Zjawisko migracji azotu do powierzchni zaobserwowano tylko w procesach implantacji jonów azotu do tarcz żelaznych w przedziale temperatur $\sim 50^{\circ}\text{C}$ - $\sim 200^{\circ}\text{C}$ przy dawkach poniżej nasycenia koncentracji azotu. Podczas wygrzewania poimplantacyjnego nie odnotowano podobnej redystrybucji azotu. W pracy [59] przedstawiono wyniki eksperymentów mających na celu rozpoznanie mechanizmu zaobserwowanej migracji azotu do powierzchni podczas implantacji w podwyższonej temperaturze. Na Rys.1.1 przedstawiono skutki implantacji jonów azotu do cienkiej warstwy żelaznej zawartej pomiędzy ochronnymi warstwami Al_2O_3 . Zabezpieczenie powierzchni żelaza cienkimi warstwami ochronnymi zapobiega rozpylaniu jonowemu i zanieczyszczeniu powierzchni żelaza podczas procesu implantacji jonów. Implantacja jonów azotu (jony N^+ o energii 64keV) w temperaturze 150°C spowodowała powstanie nowego dodatkowego maksimum koncentracji azotu bliżej powierzchni w stosunku do maksimum koncentracji po implantacji w temperaturze pokojowej analogicznie jak w pracach [26,32-37,46,54,57,58,135]. Przeprowadzono eksperyment kontrolny, w którym próbki implantowane jonami azotu w temperaturze pokojowej poddano następnie implantacji jonów argonu w temperaturze 150°C . Energię jonów argonu (350keV) dobrano tak aby maksimum koncentracji defektów towarzyszących implantacji znajdowało się w pobliżu głębszej granicy żelazo/ Al_2O_3 . W wyniku przeprowadzenia opisanych procesów profil koncentracji azotu uległ modyfikacji z wytworzeniem nowego lokalnego maksimum koncentracji bliżej głębszej powierzchni warstwy żelaza (Rys.1.1). Przeprowadzone prace eksperymentalne wskazują, że najprawdopodobniej obserwowana migracja azotu do powierzchni związana jest z segregacją radiacyjną kompleksów wakans-atom azotu. Pełne wyniki doświadczeń wraz z krytycznym omówieniem konkurencyjnych hipotez tłumaczących to zjawisko (preferencyjne rozpylanie jonowe powierzchni, tworzenie związków chemicznych z zanieczyszczeniami powierzchniowymi) opublikowano w pracy [59], gdzie wykazano związek transportu w kierunku powierzchni atomów azotu implantowanych do żelaza w podwyższonej temperaturze z generacją i transportem wakansów podczas implantacji jonów. Wykazano także, że obecność węgla w strukturze żelaza nie zmienia ogólnego charakteru tego zjawiska.



Rys.1.1. Profile koncentracji azotu implantowanego do struktury warstwowej Al₂O₃ / Fe / Al₂O₃. ○ ▽ - implantacja jonów azotu w temperaturze pokojowej; ● - implantacja jonów azotu w temperaturze 150°C; ▽ - postimplantacja jonów argonu w temperaturze 150°C po implantacji jonów azotu w temperaturze pokojowej [59]

Prowadzone w końcu lat siedemdziesiątych i początku lat osiemdziesiątych badania strukturalne żelaza implantowanego jonami azotu wykazały powstawanie w warstwie przypowierzchniowej faz azotkowych typu ϵ , ξ , γ' o parametrach w przybliżeniu zgodnych z danymi uzyskanymi dla analogicznych faz wytworzonych w procesach dyfuzyjnych [25,29,42-44,60-65]. Obecność fazy typu α'' (Fe_{16}N_2) w implantowanym azotem żelazie, znanej z obserwacji implantowanych azotem stali [66] potwierdzono w drugiej połowie lat osiemdziesiątych w pracach [28,32,67]. Późniejsze badania tej fazy w stalach przedstawiono w pracach [11,16,68]. Lokalizację implantowanych atomów azotu w strukturze żelaza badano w pracy [69] metodą RBS wykorzystując zjawisko kanałowania jonów w monokryształach żelaza. Stwierdzono, że implantowane atomy azotu zajmują w sieci żelaza głównie luki oktaedryczne analogicznie jak w warunkach azotowania dyfuzyjnego, z tym, że w przypadku implantacji jonów atomy azotu są przesunięte w stosunku do położeń zajmowanych po procesach dyfuzyjnych. Efekt ten wywołany jest prawdopodobnie wiązaniem przez wprowadzone atomy azotu wakansów generowanych podczas implantacji jonów [69]. Wpływ defektów poimplantacyjnych na powstające azotki odnotowano także w pracach [70-72]. Stwierdzono, że procesy preimplantacji jonów żelaza do tarczy żelaznej sprzyjają powstawaniu po implantacji jonów azotu faz typu ϵ i ξ . Efekt ten przypisano obecności nadmiarowych wakansów generowanych w czasie preimplantacji.

Próbie systematycznego zbadania faz azotkowych powstających w żelazie na skutek implantacji jonów azotu podjęto po raz pierwszy w roku 1983 w pracy [17]. Badania strukturalne prowadzono metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, a jako podłoża do implantacji jonów wykorzystano cienkie warstwy czystego żelaza osadzone metodą napyłania próżniowego. Stwierdzono, po implantacji jonów azotu, współistnienie faz typu α i α' z fazą austenityczną w temperaturze pokojowej. Obraz przemian fazowych w żelazie implantowanym jonami azotu w funkcji dawki jonów i temperatury zaprezentowany w pracy [17] nie został w ogólności potwierdzony w późniejszych pracach. Jest prawdopodobne, że zastosowana preparatyka przygotowania podłoża do implantacji jonów w postaci cienkich, napyłanych próżniowo warstw miała wpływ na ich strukturę i strukturę obserwowanych faz azotkowych. Obecność fazy γ' po implantacji jonów azotu stwierdzono także w późniejszych pracach [34,39,45,46,48,49,54,67,]. Dawki jonów azotu przy których fazę tę obserwowano zmieniały się w zakresie od ok.

1×10^{17} at.N/cm² [34,54] do ok. 6×10^{17} at.N/cm² [49,67]. Stabilność termiczna tej fazy także była różnie określana w różnych pracach. W pracy [67] faza γ' obserwowana była w temperaturach od pokojowej do powyżej 300°C i zanikała w 500°C, podczas gdy w pracy [72] faza ta obserwowana była w temperaturach pomiędzy 120°C a 450°C. Odnotowana w pracach [45-49] faza γ' powstała po implantacjach jonów azotu prowadzonych w podwyższonej temperaturze powyżej 400°C. W pracach [51,55] wykazano, że faza γ' powstaje z faz typu *rpc* α' i α'' oraz fazy heksagonalnej ϵ w temperaturach powyżej ok. 210°C. Wydaje się prawdopodobne, w świetle wyników prac [45-49] i [51,55], że obserwowana synteza fazy γ' zachodząca w czasie implantacji jonów azotu związana jest ze znacznym wzrostem temperatury (powyżej 210°C) podczas implantacji. Wnioski te potwierdzają badania skutków implantacji jonów azotu do żelaza w temperaturze ciekłego azotu [28], gdzie nie stwierdzono fazy γ' po procesie implantacji w szerokim zakresie dawek $0,6-10 \times 10^{17}$ at.N/cm², natomiast wykryto powstawanie znanych faz typu α' , α'' i ϵ . Fazy te wykazywały cechy analogiczne jak przy azotowaniu dyfuzyjnym. W zakresie dawek poniżej 5×10^{17} at.N/cm² martenzyt α' cechował się budową płytkową, a koncentracja azotu w nim wahała się od 5 do 11 at.N/100at.Fe, zgodnie ze znanymi danymi dla azotowania dyfuzyjnego [92]. Morfologia fazy α'' okazała się zależna od dawki jonów azotu i przy dawce 1×10^{17} at.N/cm² faza ta tworzyła wytrącenia dyskowate znane z azotowania dyfuzyjnego [73-76]. Powyżej dawki jonów azotu 5×10^{17} at.N/cm² wytrącenia fazy α'' zatracaly dyskowaty kształt. Faza ϵ obserwowana w pracy [28] od dawki jonów azotu 1×10^{17} at.N/cm² do 10×10^{17} at.N/cm² występowała w postaci wytrąceń sferycznych. Skład tej fazy wahał się od 35 do 49 at.N/100 at.Fe. Badania skutków implantacji jonów azotu do żelaza prowadzone w temperaturze pokojowej potwierdziły w ogólności powstawanie faz α' i α'' w zakresie małych dawek $D \leq \sim 2 \times 10^{17}$ at.N/cm² [32,34,40,67], oraz formowanie fazy heksagonalnej ϵ wraz ze wzrostem dawki jonów azotu [32,34,39,40,43,51,54,55]. Faza ta charakteryzuje się znaczną rozpiętością składów o ogólnym wzorze Fe_xN , gdzie x może przybierać wartości od 2,0 do ok. 3,2. W pracy [39] zaobserwowano gwałtowną zmianę charakteru widma CEMS w zakresie dawek jonów azotu $2-3 \times 10^{17}$ at.N/cm² związaną z pojawieniem się paramagnetycznej fazy o składzie Fe_2N i prawdopodobnie heksagonalnej strukturze. W pracach [42,49,50,54,67,72] fazę o składzie Fe_2N zidentyfikowano jako fazę rombowa ξ . Formowanie fazy heksagonalnej ϵ wraz ze

wzrostem dawki jonów azotu niektórzy autorzy przypisują roli naprężeń indukowanych w warstwie przypowierzchniowej na skutek implantacji jonów [28,50]. Fakt powstawania takich naprężeń stwierdzono doświadczalnie w pracach [50,77,78].

W przytoczonych powyżej pracach, oprócz ogólnej zgodności co do sekwencji powstawania faz, najpierw α' i α'' , a następnie ϵ i ξ wraz ze wzrostem dawki jonów azotu w przedziale dawek od $0,5 \times 10^{17}$ at.N/cm² do 10×10^{17} at.N/cm², występują znaczne rozbieżności co do zakresów dawek przy których fazy te były obserwowane. Co więcej, w niektórych pracach faz typu α' i α'' nie odnotowano w ogóle natomiast stwierdzano, jak już wspomniano wcześniej, powstawanie fazy γ' [39,54].

Implantacja jonów azotu w podwyższonej temperaturze prowadzi do powstania faz typu ϵ i γ' w temperaturach powyżej 175°C [79], lub według autorów prac [45,46,48] powyżej 300°C. Przy temperaturach implantacji zbliżonych do pokojowej i niższych obserwuje się zwykle powstawanie faz typu α' , α'' i ϵ [28,40,47,51,55,79]. Wygrzewanie poimplantacyjne prowadzi do cyklu transformacji faz azotkowych kończących się ich całkowitym rozkładem i odtworzeniem struktury czystego żelaza α [40,67,72]. Opisywane w literaturze indukowane cieplnie transformacje struktury żelaza implantowanego jonami azotu, oraz temperatury tych przemian, zależą od struktury materiału powstałej na skutek implantacji jonów. W pracach, gdzie odnotowano fazę γ' po implantacji jonów, obserwowano jej zanik w procesie wygrzewania na równi z pozostałymi rejestrowanymi fazami [67]. W przypadku, gdy po implantacji jonów azotu rejestrowano tylko fazy typu α' , α'' i ϵ , obserwowano w trakcie wygrzewania syntezę fazy γ' przed całkowitym rozpadem wszystkich faz zawierających azot [40,51,55,72]. Całkowity rozpad faz azotkowych notowano przeważnie przy temperaturach wygrzewania w przedziale 450°C-500°C [12,40,67,72], aczkolwiek odnotowano także rozkład azotków już w temperaturach 150°C-175°C [32].

Zaprezentowane dane wskazują na syntezę znanych faz azotkowych w żelazie implantowanym jonami azotu. W dostępnej literaturze nie odnotowano powstawania nowych, charakterystycznych tylko dla implantacji jonów, faz żelazo-azot. Także cechy morfologiczne otrzymanych implantacyjnie faz azotkowych wykazują podobieństwo do analogicznych faz otrzymanych metodami dyfuzyjnymi.

Znaczne rozbieżności publikowanych danych dotyczą składu fazowego żelaza implantowanego różnymi dawkami jonów azotu, oraz ewolucji tych faz w

podwyższonych temperaturach. Źródłem odnotowanych rozbieżności wyników może być zarówno niedoskonała kontrola czynników technologicznych takich jak n.p. temperatura implantowanej warstwy jak i interpretacja wyników np. zła interpretacja widm CEMS. Skłania to do podjęcia systematycznych badań modelowego układu: żelazo α implantowane jonami azotu w funkcji dawki jonów i temperatury.

Udział składników stopowych w tworzeniu struktury stopów żelaza implantowanych jonami azotu znany jest głównie z badań różnych gatunków stali. Pomimo dosyć obszernej literatury dotyczącej implantacji jonów azotu do różnych stali określenie wpływu poszczególnych składników stopowych jest trudne ze względu na wielofazowy skład powszechnie stosowanych stali zawierających jednocześnie kilka składników stopowych. Najwięcej uwagi poświęcono w literaturze światowej obecności chromu w stopach żelaza implantowanych jonami azotu. Wśród metali stanowiących składniki stopowe stali zainteresowanie wzbudza tytan z uwagi na jego znaczenie jako materiału konstrukcyjnego oraz wpływ na kształtowanie właściwości wielu stali. Wpływ pozostałych metali występujących jako składniki stopowe w stalach rozpatrywany był głównie ze względu na ich przydatność do modyfikacji właściwości trybologicznych i korozyjnych stali, a nie pod kątem ich wpływu na właściwości strukturalne stopów żelaza implantowanych jonami azotu.

Najczęściej, ze względów praktycznych, rozpatrywaną domieszką stopową jest chrom jako najpopularniejszy składnik stali stopowych wpływający na ich właściwości zarówno mechaniczne jak i korozyjne [np,8,9,16,46,80]. Próby implantacji jonów chromu do żelaza [81] ukazały problem wiązania przez chrom tlenu z gazów reszkowych i tworzenie powierzchniowej warstwy tlenkowej Cr_2O_3 . Implantacji jonów azotu do żelaza zawierającego domieszkę chromu towarzyszy zjawisko wiązania azotu przez chrom [52,82-84]. Badania strukturalne tarczy Fe-Cr implantowanej jonami azotu [85,86] ukazały powstawanie w zakresie małych dawek jonów azotu ($1 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$) azotków o strukturze heksagonalnej Fe_{2+x}N , $(\text{FeCr})_{2+x}\text{N}$ i węgloazotku chromu $\text{Cr}_2(\text{CN})$, przy czym przy wzroście dawki jonów azotu do $6 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ nie stwierdzono azotków żelaza lecz azotki typu $(\text{FeCr})_{2+x}\text{N}$ i węgloazotek chromu $\text{Cr}_2(\text{CN})$. Z kolei badania metodą TEM stali zawierającej 12% Cr wykazały powstawanie w szerokim zakresie dawek jonów azotu ($1-8 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$) wydzielen fazy typu α'' Fe_{16}N_2 zawierającej także obok żelaza chrom [16,68]. W podwyższonej temperaturze (powyżej 250°C) zaobserwowano powstawanie w stopach żelaza z chromem rozległych

ogonów profilu koncentracji azotu powstałych na skutek wiązania przez chrom azotu dyfundującego z przypowierzchniowej warstwy implantowanej w głąb materiału podłożowego [8,9,12,19,32,46,47].

Badania skutków implantacji jonów tytanu do stopów żelaza prowadzono głównie ze względu na uzyskiwane zachęcające wyniki prób trybologicznych [64,87-91]. Implantacja jonów tytanu do stopów żelaza prowadzi przeważnie do powstawania węglików i tlenków tytanu [64,90,91]. Źródłem zarówno tlenu jak i węgla, w przypadku implantacji tytanu, może być atmosfera reszkowa w komorze tarczowej implantatora jonów [91]. W przypadku implantacji jonów azotu do stopów żelaza zawierających tytan należy oczekiwać wiązania azotu przez ten pierwiastek, aczkolwiek wydaje się prawdopodobne, że obecność węgla i tlenu w strukturze metalu może istotnie wpłynąć na wydajność tego procesu.

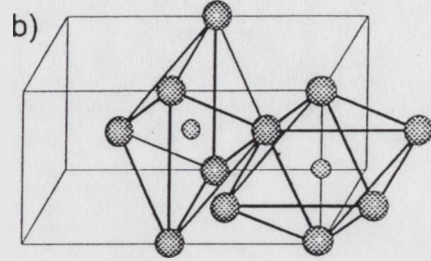
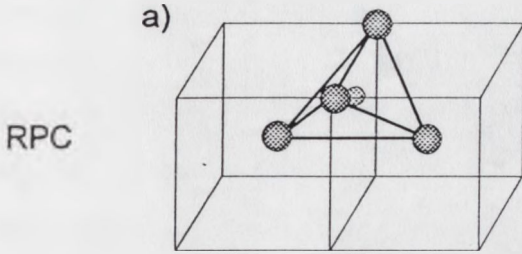
Podsumowując można stwierdzić, że pomimo licznych badań stali stopowych implantowanych jonami azotu wpływ poszczególnych składników stopowych na charakter i stabilność powstających faz azotkowych nie został, jak dotąd, systematycznie zbadany.

1.2. Azot w żelazie

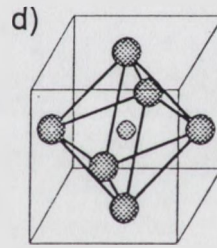
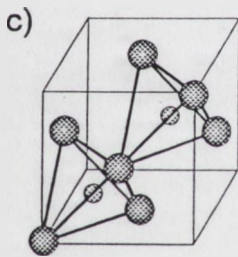
Czyste żelazo w temperaturach poniżej 910°C krystalizuje w układzie regularnym tworząc sieć przestrzennie centrowaną rpc . W temperaturach 910°C - 1390°C występuje odmiana żelaza γ o strukturze rcc , a powyżej temperatury 1390°C występuje znowu odmiana żelaza o strukturze rpc oznaczana α , lub δ . W sieci żelaza α występują dwa rodzaje luk: o koordynacji tetraedrycznej i oktaedrycznej, zwane lukami tetraedrycznymi i oktaedrycznymi. Pierwsze z nich znajdują się na ścianach komórki elementarnej, a każdą z nich otaczają 4 atomy żelaza (Rys.1.2a). W sumie w jednej komórce elementarnej jest 12 luk tetraedrycznych, a stosunek liczby tych luk do liczby atomów żelaza wynosi 6:1. Luki oktaedryczne znajdują się w środku ścian komórki elementarnej oraz w połowie długości krawędzi (Rys.1.2b). Każdą lukę oktaedryczną otacza 6 atomów sieci. Na jedną komórkę elementarną przypada 6 tych luk, a stosunek ich liczby do liczby atomów wynosi 3:1. Kształt luki oktaedrycznej jest silnie spłaszczony, a jej wymiary wynoszą $0,633d \times 0,633d \times 0,154d$ (d - średnica atomu sieci, w tym przypadku - żelaza), czyli w dwóch kierunkach są czterokrotnie większe niż w trzecim kierunku. Ponieważ atomy sieci w tym właśnie kierunku są stosunkowo luźno ułożone, atomy międzywęzłowe o średnicy większej niż $0,154d$ mogą rozsunąć atomy ograniczające lukę w tym kierunku. Atomy międzywęzłowe zajmują w sieci żelaza rpc raczej luki oktaedryczne niż tetraedryczne powodując tetragonalne zniekształcenie sieci. Zniekształcenie tetragonalne komórki elementarnej wywołane zajęciem luki oktaedrycznej powoduje zwiększenie wymiaru komórki w jednym kierunku. Można wyróżnić trzy rodzaje luk oktaedrycznych w zależności od kierunku odkształcenia komórki (x,y,z). Odkształcenie jednej komórki przenosi się na sąsiednie, skutkiem czego energia roztworu międzywęzłowego jest mniejsza, jeżeli atomy międzywęzłowe zajmują luki tylko jednego rodzaju. Stąd atomy międzywęzłowe mają tendencję do korzystania tylko z 1/3 luk oktaedrycznych, a więc z 2 na 1 komórkę elementarną czyli jednej na jeden atom sieci. W roztworach bardzo rozcieńczonych, gdy odległości między atomami międzywęzłowymi są duże, tendencja ta jest słabo zaznaczona. W sieci rcc , gdzie luki oktaedryczne mają pełną symetrię ograniczenie to nie występuje. W sieci rcc także występują dwa rodzaje luk: tetraedryczne i oktaedryczne.

tetraedryczne

oktaedryczne



RCS



● atom sieci

○ atom międzywęzłowy w luce

Rys.1.2. Luki w sieci żelaza
a- luka tetraedryczna w sieci RPC
b- luka oktaedryczna w sieci RPC
c- luka tetraedryczna w sieci RCS
d- luka oktaedryczna w sieci RCS

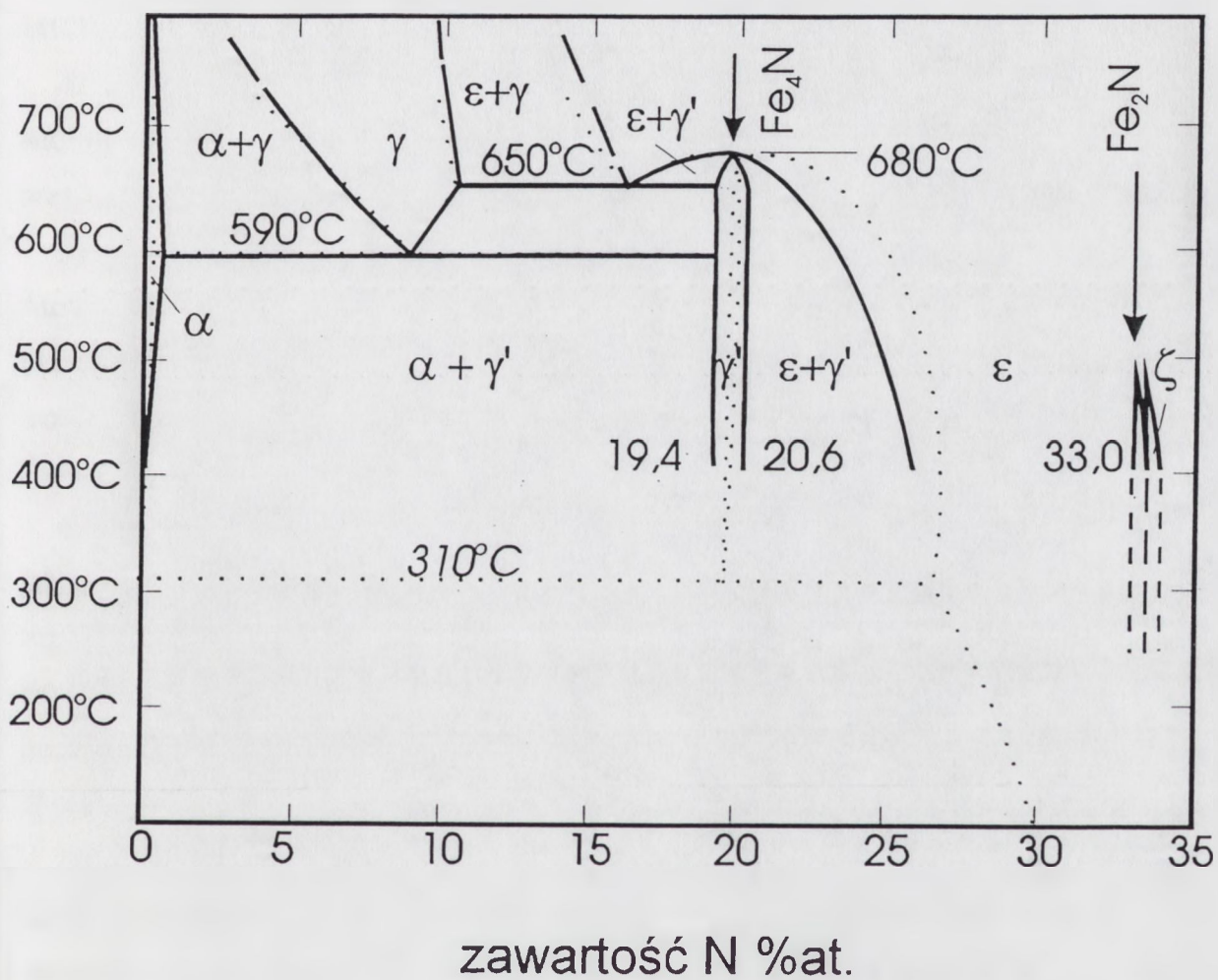
Lukę tetraedryczną ograniczają 4 atomy, z których 3 znajdują się w środkach ścian, a czwarty w narożu komórki elementarnej (Rys.1.2c). Środki tych atomów tworzą naroża regularnego czworościanu wewnątrz którego jest miejsce na kulę o średnicy $0,225d$. W jednej komórce jest 8 luk tetraedrycznych, mieszczących się całkowicie wewnątrz komórki elementarnej. Stosunek liczby tych luk do liczby atomów sieci wynosi 2:1. Luki oktaedryczne w sieci *fcc* znajdują się w środku komórki elementarnej i w połowie każdej krawędzi (Rys.1.2d). Każdą lukę otacza 6 atomów, których środki tworzą wierzchołki regularnego ośmiościanu. Odległości jego przeciwległych wierzchołków wynoszą a (a - stała sieci), a wewnątrz ośmiościanu jest miejsce na kulę o średnicy $0,41d$. Stosunek liczby tych luk do liczby atomów sieci wynosi 1:1.

Atomy azotu są około dwukrotnie mniejsze niż atomy żelaza. Dlatego też mogą one zajmować luki w sieci żelaza, przy czym ze względu na wymiary i rozmieszczenie luk azot zajmuje głównie luki oktaedryczne zarówno w żelazie α jak i γ .

Rozpuszczalność azotu w żelazie γ jest wyraźnie większa niż w żelazie α . Przy stałej temperaturze rozpuszczalność azotu we wszystkich odmianach alotropowych żelaza wzrasta proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego ciśnienia azotu co wskazuje (zgodnie z prawem Sievertsa), że azot rozpuszcza się w żelazie w postaci atomowej. Mała rozpuszczalność w równowadze z azotem pod ciśnieniem 1 atmosfery wynika z faktu, że azot gazowy występuje w postaci stabilnych cząstek dwuatomowych N_2 . Dla wprowadzenia azotu do żelaza (i jego stopów) wykorzystuje się zwykle reakcje dysocjacji amoniaku:



jako źródło azotu atomowego, dzięki czemu uzyskuje się większy stopień nasycenia żelaza azotem. Publikowany w literaturze [18] wykres fazowy układu żelazo-azot (Rys.1.3) jest wykresem równowagi metastabilnej, która ustala się w wyniku nasycenia żelaza azotem atomowym z rozkładu amoniaku. Nie jest to zatem wykres równowagi w ścisłym znaczeniu, ponieważ nie odnosi się do określonego ciśnienia azotu, lecz podaje przybliżone granice faz w warunkach istniejących podczas azotowania.



Rys.1.3. Wykres równowagi metastabilnej stopów żelazo-azot
 linie ciągłe - [18] - dane eksperymentalne
 linie punktowe- [55] - dane obliczeniowe

Jak widać z wykresu fazowego (Rys. 1.3) azot tworzy z żelazem następujące fazy :

1) roztwór stały w α Fe zawierający najwyżej 0,4%at. azotu w temperaturze 590°C [92]
2) roztwór stały w żelazie γ zawierający najwyżej 10,3%at. azotu w temperaturze 650°C
3) fazę regularną, odpowiadającą azotkowi Fe_4N (γ') o zakresie jednorodności od 19,4%at. do 20,6% at. azotu [93-96]. Atomy żelaza tej fazy tworzą sieć *rcs*, a atomy azotu zajmują luki oktaedryczne w środku komórki elementarnej. Faza ta istnieje do temperatury 680°C, powyżej której przechodzi w fazę heksagonalną ϵ .

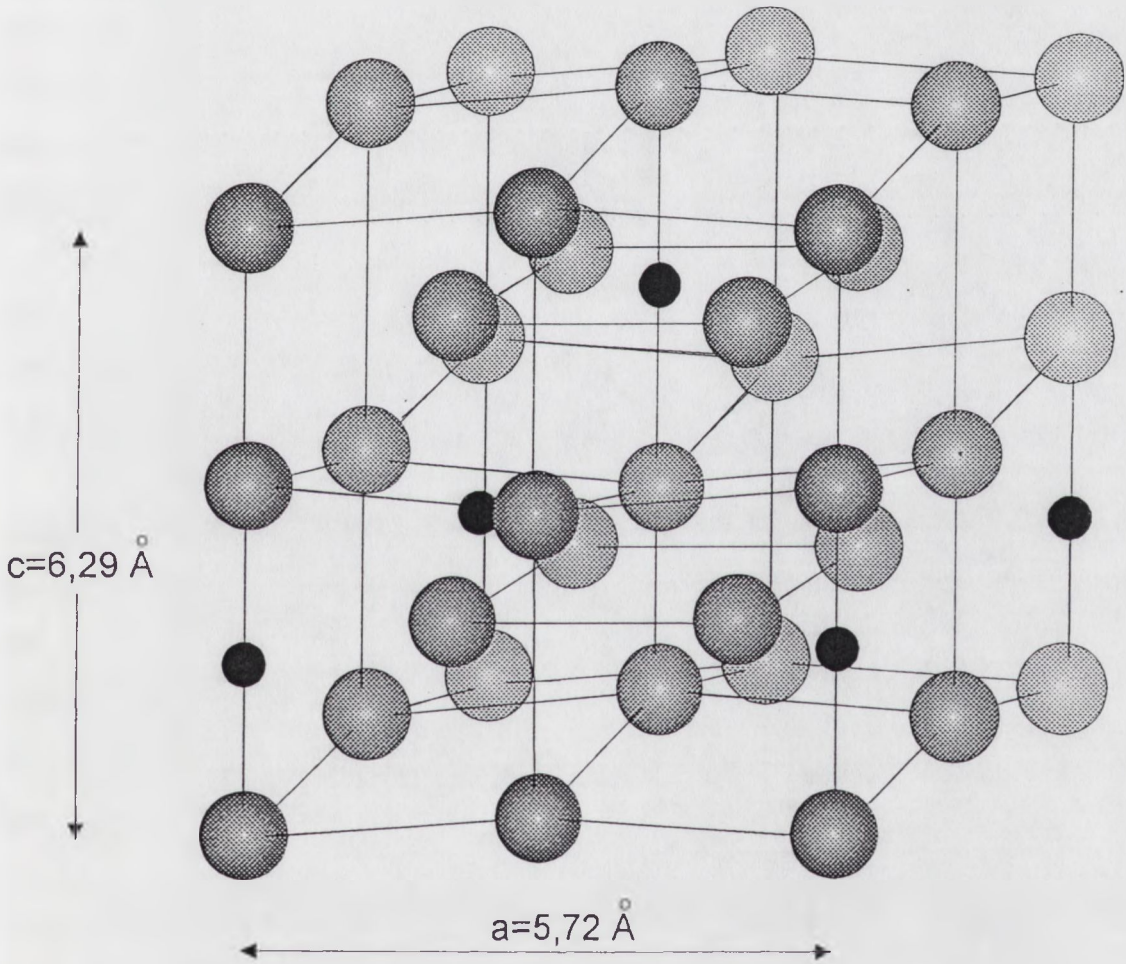
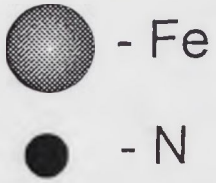
4) fazę heksagonalną ϵ o bardzo szerokim zakresie jednorodności do 33%at. azotu. Atomy żelaza tworzą sieć heksagonalną zwartą, a atomy azotu zajmują luki oktaedryczne, przy czym rozmieszczone są tak aby odległości pomiędzy nimi były jak największe [95-97].

5) fazę rombowa ξ o bardzo wąskim zakresie jednorodności, odpowiadającym Fe_2N . Atomy azotu rozmieszczone są w ten sposób, że w kolejnych warstwach co druga luka oktaedryczna jest zajęta przez atom azotu, przy czym luki leżące powyżej i poniżej pozostają wolne. Powoduje to odkształcenie sieci heksagonalnej żelaza i zmianę symetrii na rombowa. Faza ta dysocjuje w temperaturze ok. 450°C [95,96].

6) fazę α'' o składzie Fe_{16}N_2 [73,98]. Jej sieć określić można jako nadstrukturę żelaza α gdzie jeden atom azotu przypada na 4 komórki elementarne (Rys. 1.4). Atomy azotu są rozmieszczone w lukach oktaedrycznych w ten sposób, aby kompensować odkształcenia tetraedryczne sąsiednich komórek. Faza ta wydziela się z ferrytu przesyconego azotem podczas chłodzenia w temperaturach 200°C-250°C. Przy wzroście temperatury powyżej 250°C-300°C przechodzi w fazę γ' [93,94].

Azotki żelaza wykazują odchylenia od składu stechiometrycznego, ponieważ część pozycji azotu może być pusta. Rozległe studia nad strukturą i transformacjami azotków żelaza zaprezentowano w pracy [94].

Przy niskich temperaturach atomy azotu gromadzą się w pobliżu defektów struktury krystalicznej tworząc dookoła dyslokacji tak zwane atmosfery Cottrella, które zmniejszają ich ruchliwość. Skupienia atomów azotu dookoła defektów strukturalnych ułatwiają zarodkowanie wydzieleni azotków.



Rys.1.4. Struktura azotku zelaza α " Fe_{16}N_2

1.3. Azotowanie żelaza i jego stopów

Przemysłowe zastosowanie dyfuzyjnego azotowania stopów żelaza związane jest z syntezą i produkcją amoniaku. Uruchomienie w roku 1913 pierwszych przemysłowych instalacji do syntezy amoniaku zapoczątkowało rozwój w latach dwudziestych [99,100] metod powierzchniowego azotowania stali. W roku 1930 [101] opublikowano pierwsze wyniki badań faz równowagowych żelazo-azot w atmosferach gazowych amoniak-wodór. W latach trzydziestych opracowano także i wdrożono technologię plazmowego azotowania zachodzącego w warunkach wyładowania jarzeniowego w atmosferze zawierającej amoniak pod obniżonym ciśnieniem (informacje o tej technologii można znaleźć w pracy [102]). Obecnie stosowane są przemysłowo metody azotowania dyfuzyjnego w atmosferach gazowych zawierających amoniak, azotowanie w roztopionych solach oraz azotowanie plazmowe. Procesy te prowadzone są w temperaturach powyżej 300°C, zwykle ok. 500°C.

Należy zwrócić uwagę, że przy znacznym bogactwie literatury dotyczącej azotowania stali, zwłaszcza w aspekcie praktycznej użyteczności opracowywanych technologii i otrzymywanych warstw, opracowania dotyczące azotowania czystego żelaza są nieliczne, a dostępne wyniki wciąż fragmentaryczne zwłaszcza w zakresie temperatur poniżej 300°C.

Azotowane dyfuzyjnie stopy żelaza wykazują złożoną budowę warstw podpowierzchniowych. Zwykle wyróżnia się dwie charakterystyczne podwarstwy: warstwę azotków i warstwę zwaną dyfuzyjną. Parametry transportu dyfuzyjnego azotu w żelazie są jak dotąd słabo poznane. Współczynnik dyfuzji azotu w żelazie α w temperaturach 500°C-600°C wynosi $D \cong 6,5 \times 10^{-8} - 2,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [103], natomiast w temperaturze pokojowej $D = 5 \exp(-0,798/kT) \cong 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ [104]. W zależności od parametrów środowiska będącego źródłem dyfuzji powstają w warstwie przypowierzchniowej azotki typu ϵ lub γ' . Azotki te rosną z pojedynczych zarodków i tworzą ciągłą warstwę. Grubość tej warstwy rośnie skutkiem dostarczania azotu, w przybliżeniu zgodnie z pierwszym prawem Ficka, czyli proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego z czasu procesu. Jednocześnie azot dyfunduje poprzez warstwę azotków w głąb materiału. W pobliżu powierzchni w warstwie azotków odnotowano pojawianie się porów zawierających azot [105].

Znajdująca się pod warstwą azotków warstwa dyfuzyjna zawiera azot w postaci roztworu międzywęzłowego. Podczas studzenia roztwór staje się przesycony co prowadzi do powstania izolowanych wydzieleni azotków o strukturze typu α'' lub γ' w zależności od szybkości studzenia i późniejszej obróbki cieplnej [106]

W latach czterdziestych opracowano pierwsze procesy umożliwiające azotowanie w gazach powierzchni stali przy ograniczeniu wzrostu warstwy azotków [107]. Dalszy rozwój metod azotowania przebiegał w kierunku kontroli struktury i grubości warstwy azotków oraz skrócenia czasu procesu. Opracowano wielostopniowe metody azotowania gazowego, metody azotowania w środowisku roztopionych soli, oraz metody azotowania w wyładowaniu jarzeniowym (azotowanie plazmowe).

Na początku lat siedemdziesiątych podjęto prace doświadczalne nad zastosowaniem implantacji jonów do azotowania stopów żelaza. Implantacja jonów jako proces wykorzystujący energię kinetyczną cząstek (jonów) do wprowadzenia ich w głąb ciała stałego jest procesem niezależnym od temperatury materiału i z tego względu całkowicie odmiennym od innych stosowanych procesów azotowania. Implantację jonów azotu do stopów żelaza można wykonywać w dowolnej temperaturze celowo wykorzystując lub unikając dyfuzyjnego transportu azotu w głąb materiału. Możliwość azotowania stopów żelaza w temperaturze bliskiej pokojowej stwarza niezwykle atrakcyjne perspektywy zastosowania tej technologii do stali których właściwości silnie zależą od temperatury końcowej obróbki cieplnej, szczególnie w zakresie temperatur poniżej 300°C.

W ostatnich latach badano możliwości skojarzenia implantacji jonów z dyfuzyjnym pogrubianiem warstwy azotowanej poprzez podniesienie temperatury implantowanego materiału w czasie implantacji jonów [45-49,108]. Wykazano skuteczność takiej obróbki, zwłaszcza w odniesieniu do stali austenitycznych, uzyskując warstwy azotowane o grubości wielokrotnie przekraczającej zasięg jonów azotu w stali dla danej energii jonów. W tym przypadku traci się jednak unikalną cechę implantacji jonów jaką jest możliwość azotowania w temperaturach bliskich temperatury pokojowej.

2. Metody doświadczalne

2.1. Implantacja jonów

Terminem "implantacja jonów" określa się obróbkę ciał stałych strumieniem rozprzeczonych atomów lub cząsteczek o energiach zwykle w zakresie 10^3 - 10^7 eV. Z uwagi na techniczną łatwość przyspieszania cząstek naładowanych w polu elektrycznym w praktyce wykorzystuje się nie neutralne atomy lub cząsteczki lecz ich jony. Substancja przeznaczona do implantacji doprowadzona do stanu plazmy formowana jest w wiązkę jonów przyspieszaną w akceleratorze. Urządzenia do implantacji jonów zwane implantatorami jonów zaopatrzone są ponadto w układy ogniskowania wiązki jonów, jej diagnostyki, komorę z układem mocowania i manipulacji poddawany implantacji jonów elementem oraz, przeważnie, separator mas jonów.

Rozpatrując proces implantacji jonów należy wyróżnić dwie grupy zjawisk związanych z wzajemnymi oddziaływaniami jon - ciało stałe. Do pierwszej grupy należy zaliczyć zagadnienia związane z dynamiką jonu (o energii $E \gg kT$) podczas przechodzenia przez ciało stałe, w tym procesy strat energii jonu, przekazu energii do sieci ciała stałego i generacji defektów radiacyjnych. Do drugiej grupy należą zjawiska w ciałach stałych wywołane obecnością i właściwościami implantowanych atomów i defektów radiacyjnych po osiągnięciu przez nie stanu spoczynku ($E \approx kT$). Procesy dynamiczne, zderzeniowe, z natury swej (energia kinetyczna jonu wielokrotnie przekracza energię wiązań atomowych w ciele stałym) są w zasadzie mało wrażliwe na właściwości strukturalne konkretnego materiału. Fakt ten umożliwił zbudowanie ogólnej teorii omawianych zjawisk, która byłaby zgodna z danymi doświadczalnymi. W roku 1963 Lindhard, Scharff i Schiott [109] zaproponowali teorię strat energii szybkich jonów poruszających się w substancjach amorficznych (zwaną, od inicjałów twórców, teorią LSS).

Z drugiej strony efekty niedynamiczne implantacji jonów silnie zależą od właściwości zarówno implantowanych jonów jak i właściwości strukturalnych, fizycznych i chemicznych materiału tarczy. Obserwowane zjawiska z uwagi na ich różnorodność i złożoność wymagają indywidualnego podejścia do każdej kombinacji implantowanych jonów i materiału tarczy i są przedmiotem badań fizyki ciała stałego, chemii i materiałoznawstwa.

Przedmiotem badań w niniejszej pracy są poimplantacyjne oddziaływania pomiędzy żelazem, a wprowadzonymi do niego implantacyjnie domieszkami. Zjawiska dynamiczne związane z hamowaniem jonu w ciele stałym uwzględniono przy projektowaniu eksperymentów technologicznych wykorzystując znane teorie i metody obliczeniowe [53,110] do opisu spodziewanego rozkładu koncentracji implantowanych domieszek i uwzględnienia zjawisk towarzyszących implantacji.

Implantacja jonów polega na kinetycznym wbijaniu rozpędzonych jonów do ciała stałego. Poruszające się ze znaczną prędkością jony wnikają do struktury ciała stałego, gdzie po stracie energii kinetycznej pozostają. Proces straty energii (hamowania) jonu podczas ruchu w ciele stałym należy do podstawowych zagadnień techniki implantacji jonów. Poruszający się w ciele stałym jon traci energię poprzez oddziaływania nieelastyczne (jonizacyjne) z elektronami oraz poprzez oddziaływania elastyczne z jądrami atomów. W ogólności, w zakresie dużych energii dominują oddziaływania nieelastyczne, a przy małych energiach jonu oddziaływania elastyczne. Zakresy energetyczne dominacji oddziaływań elastycznych i nieelastycznych zależą od masy jonu oraz masy atomów tarczy. Skutkiem hamowania jonu poprzez elastyczne zderzenia jest wybijanie atomów z ich pozycji w sieci. Atomy wybite przez implantowany jon posiadają często energię wystarczającą do wybicia kolejnych atomów w procesach zderzeniowych. Wybicie w krótkim czasie hamowania jonu w niewielkim obszarze znacznej ilości atomów tarczy tworzy tak zwaną kaskadę wybiciową. Przekaz oraz relaksacja energii kaskady wybiciowej w znacznej mierze określa zmiany struktury defektowej warstw domieszkowanych implantacyjnie. Sam proces utraty energii jonu w kolejnych zderzeniach elastycznych prowadzi do zmian toru ruchu jonu w ciele stałym i nadaje procesowi hamowania charakter statystyczny.

Wybijanie atomów sieci ciała stałego przez padający jon prowadzi niekiedy do wybicia atomu z powierzchni tarczy wywołując zjawisko trawienia jonowego. Liczba atomów wybita z powierzchni tarczy przez pojedynczy jon zależy od masy i energii jonu, masy atomów tarczy oraz kierunku ruchu jonu padającego na powierzchnię. Powyżej pewnej koncentracji, charakterystycznej dla danych warunków implantacji jonów, ilość atomów domieszki usuwanych z powierzchni w procesie rozpylania jonowego równowazy

strumień jonów implantowanych, co ogranicza maksymalną koncentrację implantowanej domieszki.

Rozpraszanie energii jonu hamowanego w ciele stałym powoduje wzrost temperatury tarczy. Zwykle przy ocenie zjawisk cieplnych towarzyszących implantacji jonów rozpatruje się dwa wyróżnione obszary: strefę objętą kaskadą wybiciową i całą objętość warstwy w której następuje wyhamowanie implantowanych jonów. Ocena temperatury obszaru kaskady wybiciowej jest bardzo trudna z uwagi na bardzo krótki czas relaksacji zjawiska, a wiarygodność uzyskanych oszacowań jest wciąż przedmiotem dyskusji. Wzrost temperatury warstwy domieszkowanej implantacyjnie jest efektem absorpcji wiązki jonów o określonej mocy (będącej iloczynem prądu wiązki jonów i ich energii) w czasie procesu implantacji i jako zjawisko makroskopowe jest stosunkowo łatwy do określenia zarówno teoretycznie jak i doświadczalnie. Temperatura tarczy może mieć istotne znaczenie we wzajemnym oddziaływaniu wprowadzonej domieszki z otaczającym materiałem po osiągnięciu przez padający jon stanu spoczynku.

2.1.1. Straty energii implantowanych jonów

Rozpędzony jon wchodząc w ciało stałe traci energię poprzez oddziaływania niesprężyste z elektronami oraz oddziaływania sprężyste pomiędzy jonem i atomami tarczy. Lindhard [111] wysunął propozycję aby oba wymienione wkłady w straty energii traktować niezależnie. Całkowita strata energii ($-dE/dx$) na długości x toru jonu byłaby zatem sumą strat energii w procesach "elektronowych" i "jądrowych" zgodnie z równaniem:

$$(1) \quad \left(-\frac{dE}{dx} \right) = \left(-\frac{dE}{dx} \right)_e + \left(-\frac{dE}{dx} \right)_n ;$$

Powyższe założenie można uzasadnić tym, że wzajemne oddziaływania międzyjądrowe są znacznie silniejsze lecz równocześnie znacznie rzadsze niż jonowo-elektronowe. Ponadto wzbudzenia elektronów zewnętrznych powłok wnoszące zasadniczy wkład w sumaryczne straty energii w oddziaływaniach nieelastycznych nie wpływają na ekranowanie międzyjądrowe atomów tarczy. Przy dostatecznie małej prędkości ruchu jon

poruszający się w ciele stałym (w czasie rzędu 10^{-16} s) wychwytuje elektron przekształcając się w neutralny atom. Zjawisko to zachodzi na drodze od kilku dziesiątych do kilku nanometrów toru jonu. W roku 1954 Bor i Lindhard [112] wprowadzili pojęcie prędkości krytycznej z uwagi na stan ładunkowy atomu o liczbie atomowej Z poruszającego się w ciele stałym, wynoszącej $v_{kr} = Z^{2/3}v_0$ ($v_0 = e^2/h$ - prędkość Bohra). Prędkość ta jest w przybliżeniu równa średniej orbitalnej prędkości elektronu (K) w modelu atomu Thomasa-Fermiego. Powyżej tej prędkości jony poruszające się w ciele stałym zostają z wielkim prawdopodobieństwem całkowicie pozbawione elektronów. W zakresie prędkości pośrednich ($v_0 < v < Z^{2/3}v_0$) jon osiąga zróżnicowane stany ładunkowe. Opublikowana w 1963 roku teoria strat energii poruszającego się jonu, zwana od nazwisk twórców (Lindhard J., M. Scharff, H.E.Schiøtt,) teorią LSS [109], dotyczy przypadku ruchu jonu z prędkością mniejszą niż $Z^{2/3}v_0$ w tarczy amorficznej przy założeniu niezależności oddziaływań elastycznych i nieelastycznych. Maksymalna energia jonu przy której założenia teorii zachowują słuszność wynosi, na przykład dla jonów B^+ około 2,5 MeV, dla Kr^+ około 200 MeV, a dla Xe^+ 1400 MeV. Zatem zdecydowana większość stosowanych praktycznie przypadków implantacji jonów mieści się w obszarze stosowalności teorii LSS.

Zgodnie z założeniami teorii LSS [109,113] elektrony w ciele stałym rozpatrywane są jako gaz elektronowy o gęstości określonej w oparciu o potencjał Thomasa-Fermiego. Straty energii jonu spowodowane oddziaływaniami nieelastycznymi $(-dE/dx)_e$ są proporcjonalne do prędkości jonu v w zakresie $v < Z^{2/3}v_0$ i wyrażone mogą być równaniem:

$$(2.) \quad \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = \xi_e \cdot N \frac{8\pi a}{0,855 v_0} \frac{v (Z_1 Z_2 e^2)}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})};$$

gdzie N - liczba atomów tarczy w jednostce objętości, $Z_1 Z_2$,- liczba atomowa odpowiednio jonu i tarczy, ξ_e - bezwymiarowa stała rzędu $Z_1^{1/6}$, a - promień ekranowania Thomasa-Fermiego wyrażony wzorem:

$$(3.) \quad a = 0,855 \frac{a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}};$$

a_0 - promień bohrowski ($\approx 0,0529$ nm).

Przyjmując, zgodnie z pracami [113,114], znormalizowane parametry energii ε i zasięgu jonu ρ :

$$(4.) \quad \varepsilon = \frac{Ea}{Z_1 Z_2 e^2} \frac{M_2}{M_1 + M_2} = \frac{32,5 A_2 E [keV]}{(A_1 + A_2) Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}},$$

$$(5.) \quad \rho = x N 4 \pi a^2 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} = \frac{166,8 A_1 x [\mu g / cm^2]}{(A_1 + A_2)^2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})},$$

gdzie E - energia cząsteczki (jonu) trafiającej w ciało stałe, M1 i M2 - masy, a A1 i A2 - ciężary atomowe jonu i atomów tarczy.

Straty energii w oddziaływaniach z elektronami można przedstawić równaniem :

$$(6.) \quad \left(-\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_e = k \varepsilon^{1/2};$$

gdzie:

$$k = \xi_e \cdot 0,0793 \frac{Z_1^{1/2} Z_2^{1/2} (M_1 + M_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} M_1^{3/2} A_2^{1/2}};$$

Wartości k dla większości kombinacji jon-tarcza zawierają się w przedziale 0,1-1,5.

Wkład zderzeń jądrowych do strat energii zgodnie z teorią LSS [109] można określić w oparciu o potencjał Thomasa- Fermiego w/g wzoru:

$$(7.) \quad \left(-\frac{dE}{dx} \right)_n = N \int_0^{T_m} T \left(\frac{d\sigma_n}{dT} \right) dT;$$

gdzie $d\sigma_n/dT$ jest różniczkowym przekrojem czynnym na rozpraszanie, T - energią przekazywaną atomowi tarczy, T_m - maksymalną możliwą energią przekazu (przy zderzeniu centralnym). Wyniki całkowania numerycznego opublikowano w pracy [109] jako funkcję zredukowanej energii ε . Funkcja ta jest w założeniu słuszna dla wszystkich kombinacji jon - tarcza.

Jak widać z przytoczonych rozważań, w granicach słuszności omawianej teorii, straty energii jonu w ciele stałym są zależne od jego prędkości. W zakresie dużych prędkości dominują straty energii związane z oddziaływaniami elektronowymi, natomiast przy małych prędkościach straty energii związane są głównie z elastycznymi zderzeniami z atomami tarczy. Hamowanie jonu wywołane elektronami nie zmienia toru ruchu jonu. Zderzenia elastyczne, natomiast powodują zmiany zarówno prędkości jak i kierunku ruchu

jonu. W efekcie jon porusza się po linii łamanej, a odległość od powierzchni tarczy w momencie utraty jego energii ($E \approx kT$) jest mniejsza niż całkowita przebyta przez niego droga. Całkowita droga, którą przebywa jon w ciele stałym dochodząc do stanu spoczynku nazywa się zasięgiem i określona może być równaniem:

$$(8.) \quad R_{tot.}(E) = \int_0^E \frac{dE}{(-dE/dx)_e + (-dE/dx)_n};$$

Rzut tej odległości na kierunek padania jonu jest zasięgiem efektywnym jonu (R_p). Ponieważ zarówno liczba zderzeń jak i energia przenoszona przy zderzeniu są zmiennymi losowymi, jony o danej masie i o tej samej energii początkowej nie będą miały tego samego zasięgu, tak że w rezultacie wystąpi rozrzut zasięgów (ΔR_p). Zatem największa koncentracja domieszki nie wystąpi na powierzchni tarczy jak w procesach dyfuzyjnych lecz w odległości R_p od powierzchni. Wokół tej wartości koncentracja domieszki zmniejsza się w przybliżeniu w/g rozkładu Gaussa:

$$(9.) \quad N(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{D}{R_p} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right];$$

$$(10.) \quad N_{max} = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p};$$

$N(x)$ - koncentracja domieszki w odległości x od powierzchni, D - dawka jonów na jednostkę powierzchni tarczy, N_{max} - maksymalna koncentracja domieszki w odległości R_p od powierzchni.

W ciągu ćwierćwiecza od powstania teorii LSS liczne prace eksperymentalne wykazały występowanie poważnych odchyłek rzeczywistych zasięgów jonów od przewidywań teorii. Technologia półprzewodnikowa gdzie implantacja jonów znalazła szerokie zastosowanie wymaga szczególnie precyzyjnego określenia przewidywanych profili wprowadzonych domieszek. Stało się to powodem doskonalenia teorii zasięgu jonów w ciele stałym. Obecnie, względnie dokładne obliczenia wykonuje się wykorzystując półempiryczne wzory opracowane przez Zieglera, Biersacka i Littmarka (ZBL) [53,115]. Praktycznie stosowany jest w tym celu program obliczeniowy TRIM wykorzystujący metodę Monte-Carlo i założenia teoretyczne (ZBL) do modelowania procesu hamowania jonu w ciele stałym. Otrzymywane w praktyce profile koncentracji implantowanych

domieszek często są zniekształcone w stosunku do przewidywań teoretycznych. Przyczyną są niedoskonałości teorii oraz występowanie zjawisk wykraczających poza ich wstępne założenia. W zakresie małych dawek jonów implantowanych do tarcz monokrystalicznych źródłem znacznych zmian profili koncentracji jest zjawisko kanałowania jonów w kanałach odpowiednio zorientowanej sieci krystalicznej. W zakresie dużych dawek jonów istotny wpływ na formowanie profili koncentracji ma zjawisko rozpylania jonowego powierzchni tarczy. Ponadto skutkiem intensywnego mieszania jonowego materiału tarczy może być poszerzenie profili koncentracji domieszek. Do implantacji dużych dawek jonów, ze względów praktycznych, stosuje się często wiązki jonów o znacznej intensywności (prądzie wiązki jonów). Prowadzi to do podniesienia temperatury tarczy i może sprzyjać uaktywnieniu procesów dyfuzyjnych, syntezy związków chemicznych oraz tworzeniu wytrąceń nowych faz. Precyzja i zgodność z doświadczeniami dostępnych metod obliczeniowych, aczkolwiek wciąż niedoskonałe, wykraczają daleko poza potrzeby niniejszej pracy gdyż profile koncentracji domieszek implantowanych w zakresie bardzo dużych dawek do tarcz metalicznych są przeważnie znacznie zniekształcone w stosunku do przewidywań teoretycznych przez inne, wspomniane, zjawiska fizyczne takie jak rozpylanie jonowe powierzchni, dyfuzja, pułapkowanie implantowanych jonów przez defekty strukturalne i syntezę związków chemicznych.

2.1.2. Rozpylanie jonowe

Rozpylanie jonowe jest zjawiskiem którego skutki uwidaczniają się w zakresie dużych dawek jonów. Polega ono na wybijaniu atomów z tarczy pod wpływem padającej wiązki jonów. Zjawisko to jest głównie wynikiem przemieszczania atomów i wzrostu temperatury w kaskadzie wybiciowej. Aczkolwiek możliwe są także inne mechanizmy powodujące emisję atomów z implantowanej tarczy [116] takie jak powolne procesy cieplne lub procesy elektronowe, w przypadku implantacji jonów do metali znaczenie zjawisk zderzeniowych w kaskadzie wybiciowej jest dominujące. Wydajność tego procesu zależy od energii wiązania atomów tarczy na powierzchni [116,117], energii jonów [118], ich masy oraz masy atomów tarczy [119-122], a także od grubości warstwy z której pochodzą wybijane atomy. W przypadku tarcz wieloskładnikowych współczynnik rozpylania nie daje się w ogólności obliczyć na podstawie danych dotyczących tarcz jednoskładnikowych [123]. Na przykład, doświadczalnie wyznaczony współczynnik trawienia jonami azotu (o energii 40 keV) tarczy żelaznej zawierającej ponad 25%at. azotu wynosi 0,77 podczas gdy wartość przewidywana teoretycznie dla tarczy z czystego żelaza wynosi $S=1,15$ [38]. W ogólności współczynnik trawienia zależy także od kąta pomiędzy kierunkiem wiązki jonów a normalną do implantowanej powierzchni i zgodnie z teoretycznym modelem i wynikami prac eksperymentalnych przedstawionymi w pracy [122] wyraża się wzorem:

$$S=S_0 \cos^{5/3}q;$$

gdzie S_0 - współczynnik rozpylania przy prostopadłym padaniu wiązki jonów, q - kąt pomiędzy kierunkiem ruchu jonów i normalną do implantowanej powierzchni.

Zjawisko rozpylania powierzchni tarczy w rzeczywistych warunkach implantacji jonów komplikują dodatkowo zmiany chemiczne jej powierzchni spowodowane obecnością gazów reszkowych i par oleju w atmosferze komory tarczowej (utlenianie powierzchni, jej nawęglanie, lub osadzanie cienkiej warstwy węglowej) [91,122].

Rozpylanie jonowe prowadzi do zmian profilu koncentracji implantowanych jonów. Wraz z postępującą erozją powierzchni profile koncentracji ulegają spłaszczeniu, a maksimum koncentracji przesuwa się w stronę powierzchni.

W przypadku implantacji jonów azotu do żelaza wpływ trawienia jonowego na kształtowanie profili koncentracji i ograniczenie maksymalnej dawki jonów jest drugorzędny. Doświadczalnie wykazano, że maksymalna retencja jonów azotu w żelazie wynosi ok. $2 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ [38,40] podczas gdy teoretycznie wyliczona na podstawie pomiarów współczynnika trawienia ($S = 0,77$) powinna wynosić ok. $5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ [38]. Wynik ten wskazuje na dominujący wpływ innych niż trawienie jonowe zjawisk ograniczających ilość atomów azotu zatrzymywanych w żelazie.

2.1.3. Temperatura tarczy w czasie implantacji jonów

Implantacja jonów powoduje wzrost temperatury tarczy na skutek rozpraszania energii hamowanych jonów. W ogólności wzrost temperatury tarczy zależy od mocy wiązki jonów (iloczynu prądu wiązki jonów i napięcia przyspieszającego), czasu trwania procesu, przewodności i pojemności cieplnej materiału tarczy oraz warunków odprowadzania ciepła.

W zakresie dawek jonów powyżej 10^{17}cm^{-2} o energii 100 keV ilość wydzielającego się w tarczy ciepła jest nie mniejsza niż kilka kJ/cm^2 . Zwiększenie prądu wiązki jonów prowadzi do skrócenia czasu implantacji, równocześnie jednak rośnie strumień dostarczanej mocy co przy ograniczonych możliwościach odprowadzania ciepła prowadzi do wzrostu temperatury tarczy. W warunkach wysokiej próżni ciepło może być odprowadzone poprzez promieniowanie lub bezpośredni kontakt cieplny [124].

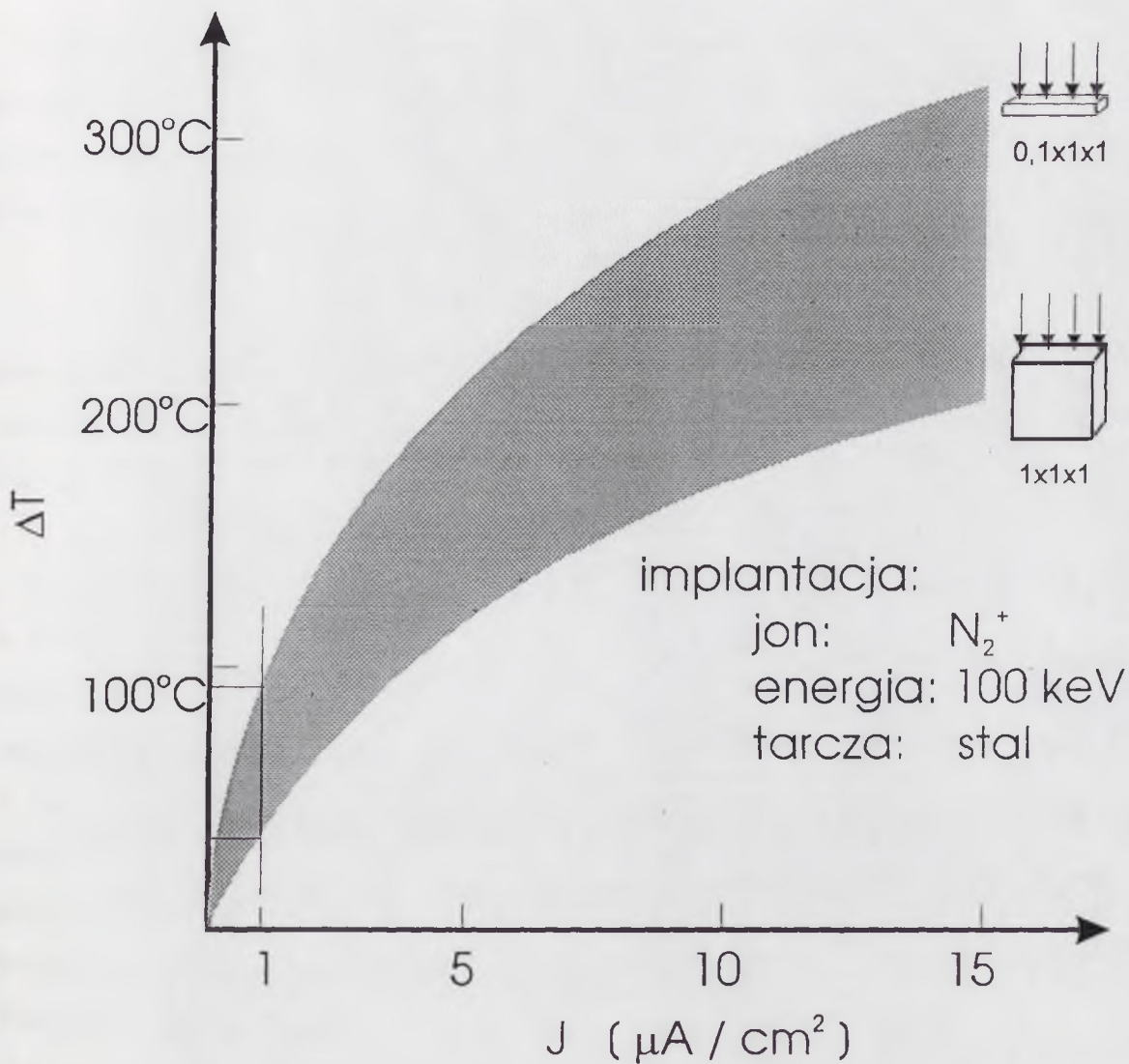
Chłodzenie kontaktowe w wysokiej próżni silnie zależy od jakości kontaktu cieplnego pomiędzy stykającymi się powierzchniami. W praktyce, w przypadku powierzchni płaskich mamy do czynienia z kontaktem trzypunktowym, a w przypadku powierzchni walcowych z kontaktem liniowym lub dwupunktowym. Poprawę kontaktu cieplnego można uzyskać przez wzajemny docisk obu powierzchni [122]. Zatem konstrukcja komory tarczowej i sposób mocowania próbek może mieć, obok mocy wiązki jonów, decydujący wpływ na ich temperaturę podczas procesu implantacji jonów.

Wzrost temperatury tarczy jest zjawiskiem ubocznym towarzyszącym implantacji jonów. Temperatura tarczy może jednak mieć wpływ na modyfikację skutków implantacji poprzez uruchomienie zjawisk dyfuzyjnych, aktywację tworzenia związków chemicznych lub zmiany struktury defektowej implantowanego materiału.

Wykorzystywany w niniejszej pracy implantator jonów typu MPB 202 RP umożliwia generację wiązek jonów o prądzie dochodzącym do ok. 200 μA . Przy jednorodnym domieszkowaniu implantowanej powierzchni, maksymalny efektywny prąd wiązki jonów jest zredukowany do ok. 100 μA , a maksymalna gęstość prądu na implantowaną powierzchnię do ok. 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Przy energii jonów 100 keV gęstość mocy wiązki jonów nie przekracza ok. 1 W/cm^2 . W tych warunkach, przy czysto radiacyjnym odprowadzaniu ciepła, wzrost temperatury próbek może dochodzić nawet do kilkuset $^{\circ}\text{C}$ zależnie od dawki jonów, materiału tarczy i jej masy.

Na (Rys.2.1) przedstawiono wyniki pomiarów temperatury próbek stalowych w komorze implantatora jonów MPB 202 RP w warunkach złego kontaktu cieplnego z uchwytem. Przeprowadzone pomiary potwierdzają szybki wzrost temperatury próbek ze wzrostem gęstości mocy wiązki jonów w warunkach dominującego odprowadzania ciepła poprzez promieniowanie.

Redukcja mocy wiązki jonów w połączeniu z dociskiem próbek do masywnego uchwytu (o znacznej pojemności cieplnej) umożliwia ograniczenie maksymalnej temperatury implantowanych próbek bez konieczności stosowania skomplikowanego technicznie wymuszonego chłodzenia. Eksperymentalnie dobrano warunki implantacji (gęstość mocy wiązki jonów $\leq 0,1 \text{ W}/\text{cm}^2$) i sposób mocowania próbek, zapewniające utrzymanie ich temperatury poniżej 50°C . Zastosowanie wiązki jonów o małej gęstości mocy gwarantuje wysoką powtarzalność warunków termicznych procesu implantacji w niewielkim tylko stopniu zależnych od przewodności cieplnej kontaktu próbka-uchwyt.



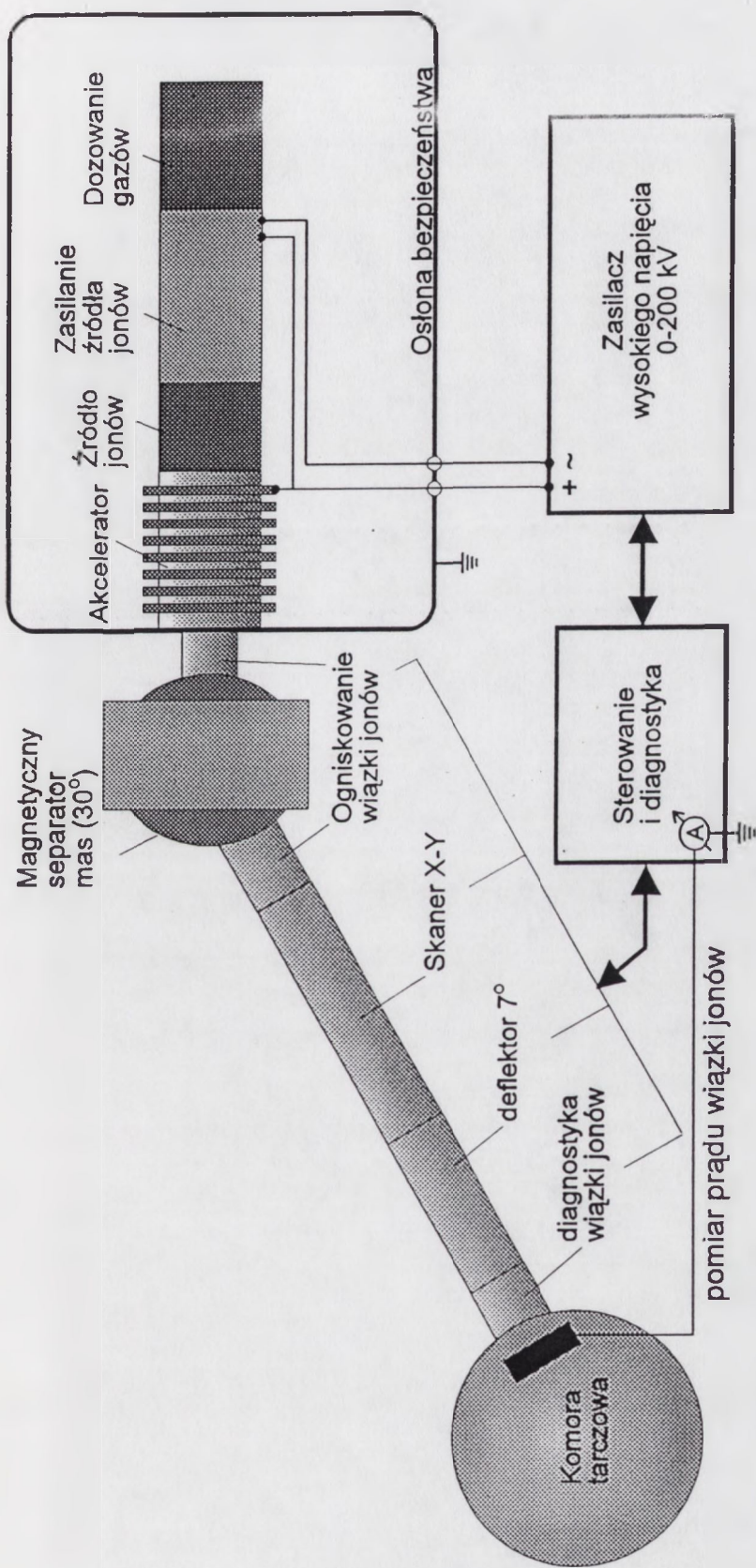
Rys.2.1. Przyrost temperatury tarczy stalowej wywołany implantacją jonów w warunkach odprowadzania ciepła głównie poprzez promieniowanie. (stan ustalony po 1 h implantacji jonów)

2.1.4. Technika implantacji jonów

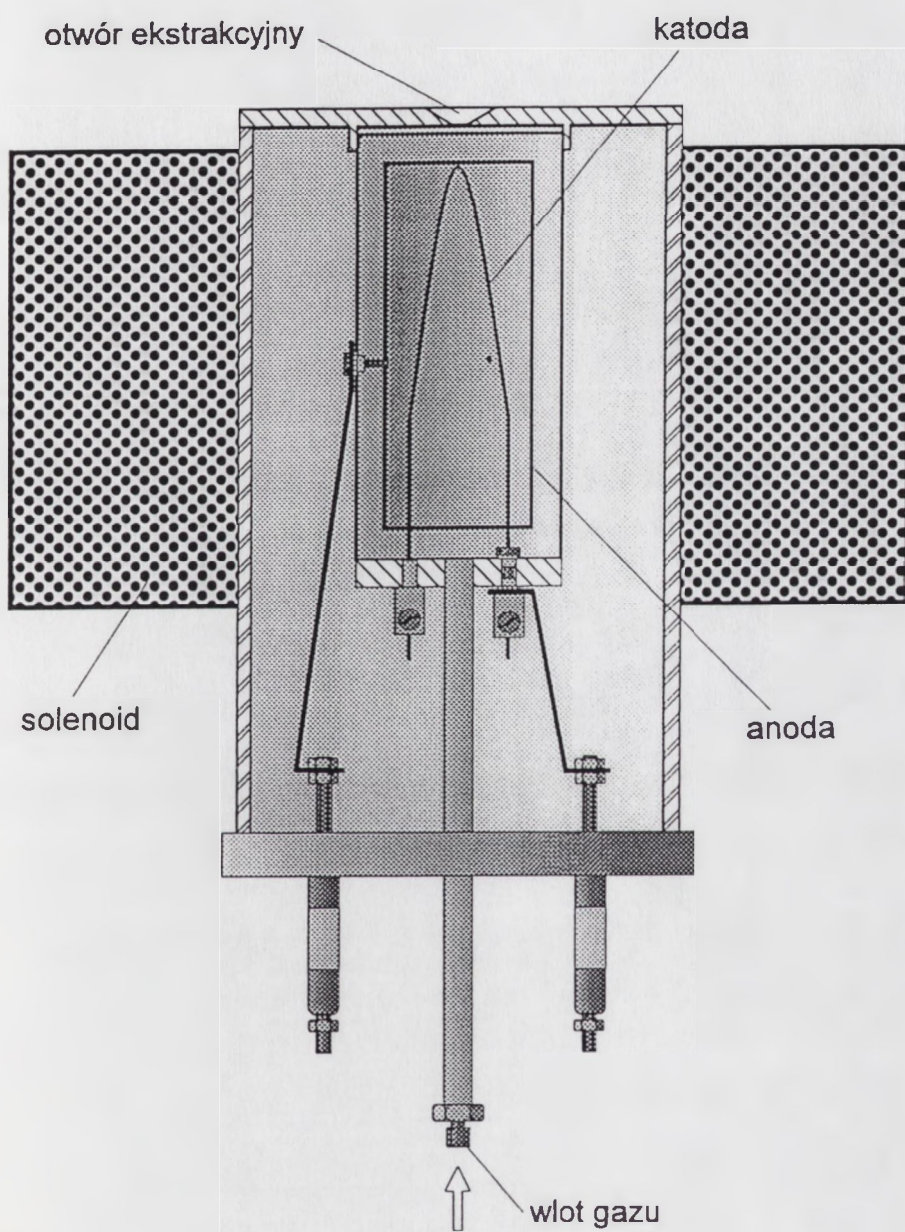
Podstawy techniki implantacji jonów opracowane zostały w latach czterdziestych na potrzeby produkcji broni jądrowej. W latach siedemdziesiątych implantacja jonów stała się jedną z podstawowych technologii stosowanych przy wytwarzaniu przyrządów półprzewodnikowych.

Doświadczenia z zastosowaniem implantacji jonów do kształtowania właściwości powierzchni materiałów metalicznych doprowadziły do opracowania w latach osiemdziesiątych implantatorów jonów przystosowanych do obróbki narzędzi i detali stosowanych w przemyśle maszynowym.

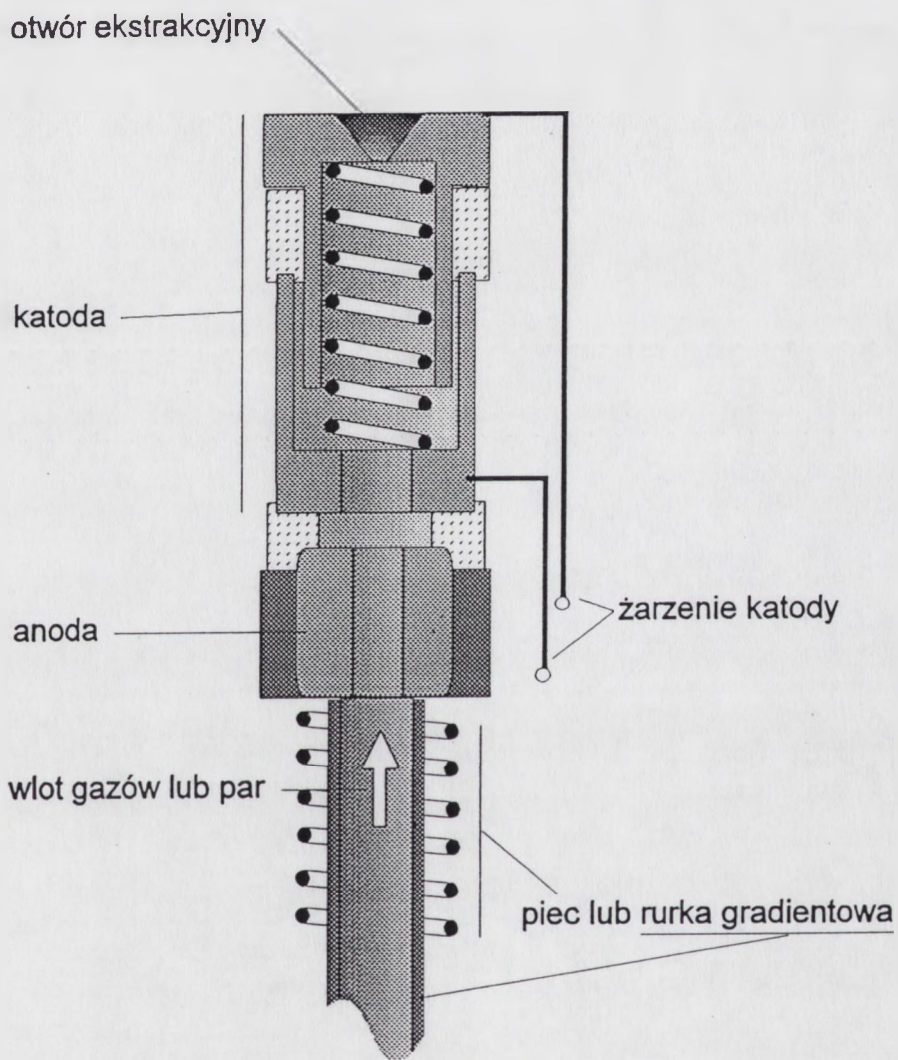
Prezentowane w niniejszej pracy eksperymenty wykonano wykorzystując znajdujący się w ITME implantator jonów typu MPB 202 RP f-my Balzers. Jest to niskoprądowy implantator jonów oferujący wiązki jonów o prądzie nie przekraczającym $200\mu\text{A}$, zaopatrzony w elektrostatyczny akcelerator z napięciem przyspieszającym regulowanym w zakresie od 0 do 200kV i magnetyczny separator mas pomiędzy akceleratorem i komorą tarczową (kąt odchylenia wiązki jonów w separatorze - 30°) (Rys.2.2). Ogniskowanie wiązki jonów na wejściu i wyjściu separatora mas zapewniają dwie elektrostatyczne soczewki kwadrupolowe. Wiązka jonów w płaszczyźnie tarczy ma średnicę kilku centymetrów. Rozkład gęstości strumienia jonów w przekroju wiązki jonów jest niejednorodny. Jednorodność domieszkowania powierzchni (maksymalnie 76mm x 76mm) uzyskuje się przez przemieszczanie wiązką po implantowanej powierzchni w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach z częstotliwościami kilkuset Hz w jednym kierunku i kilku kHz w drugim. Odchylenie wiązki jonów zrealizowano przy pomocy dwuosiowego elektrostatycznego skanera zasilanego napięciem piłokształtnym o regulowanej amplitudzie i częstotliwości niezależnie dla każdej osi. Implantator zaopatrzony jest w wymienne źródła jonów: IQC 020 - typu Penninga z zimną katodą, IQH 020 - typu Nielsena z gorącą katodą (Rys.2.3) i dwa warianty źródła jonów typu Sideniusa z katodą wnękową (Rys.2.4). Umożliwia to generację wiązek jonów większości pierwiastków.



Rys.2.2. Implantator jonów MPB 202 RP (schemat)



Rys.2.3. Źródło jonów z gorącą katodą



Rys.2.4. Źródło jonów z katodą wnąkową (Sidenius)

Komora tarczowa wyposażona jest w dodatkowe uchwyty (poza standardowymi uchwytami płytek półprzewodnikowych) umożliwiające grzanie implantowanych próbek do temperatury, którą można regulować w zakresie od temperatury pokojowej do 500°C, oraz uchwyt chłodzony do temperatury ok. -130°C. Próżnia w układzie implantatora, bez wiązki jonów, wynosi ok. 1×10^{-6} mbar.

Zastosowany implantator jonów dzięki dwuosiowemu przemieszczaniu wiązki jonów stwarza dogodne warunki dla implantacji jonów do pojedynczych próbek o powierzchni od kilku do kilkudziesięciu centymetrów kwadratowych dawkami jonów rzędu 10^{17} jonów/cm² w czasie od kilku do kilkunastu godzin przy zanedbywalnym nagrzewaniu próbek wiązką jonów.

Do generacji wiązki jonów azotu wykorzystano źródło jonów IQH 020 typu Nielsena z gorącą katodą (Rys.2.3). Umożliwia ono generację stabilnej wiązki jonów azotu cząsteczkowego N₂⁺ o prądzie maksymalnym 100-200 μA i jonów azotu atomowego N⁺ o prądzie 30-50 μA mierzonym na tarczy. Wiązki jonów pierwiastków metalicznych generowano przy pomocy źródła jonów z katodą wnąkową typu Sideniusa (Rys.2.4). W celu zwiększenia intensywności wiązek jonów aluminium, chromu i manganu zastosowano chlorowanie odparowywanych metali w źródle jonów przy pomocy par CCl₄. Wiązkę jonów tytanu uzyskiwano wprowadzając do źródła jonów pary czterochlorku tytanu TiCl₄. Prądy wiązek jonów aluminium, chromu, manganu i tytanu wynosiły na tarczy kilkadziesiąt μA.

2.2. Efekt Mössbauera

Ponieważ główną metodą badawczą zastosowaną w tej pracy jest spektroskopia mössbauerowska poniżej omówione zostaną pokrótce podstawy efektu Mössbauera.

Odkryty przez R.L.Mössbauera w 1958r. efekt rezonansowej absorpcji promieniowania gamma polega na bezdrzutowej emisji i absorpcji kwantów γ przez niektóre jądra atomów związanych w ciele stałym. Efekt ten, wraz z przykładami zastosowania opisano w wielu opracowaniach książkowych, a ostatnio np. pracy [126]. Spełnienie warunków rezonansu wymaga aby energie linii emisyjnej i absorpcyjnej przynajmniej częściowo pokrywały się. Emisji kwantu gamma przez swobodny atom towarzyszy odrzut zmniejszający energię wyemitowanego kwantu E_γ w stosunku do energii stanu wzbudzonego E_0 o wartość E_R .

$$(11) \quad E_\gamma = E_0 - E_R ;$$

Wartość energii odrzutu można opisać wzorem:

$$(12) \quad E_R = E_\gamma^2 / 2Mc^2 ;$$

gdzie M jest masą emitującego jądra, natomiast $E_\gamma/c = p$ jest pędem przekazany jądru równym pędowi wyemitowanego fotonu gamma.

Analogicznie podczas absorpcji kwant promieniowania γ traci taką samą wartość energii na odrzut wzbudzanego jądra. W rezultacie zjawisko odrzutu powoduje rozsuniecie linii absorpcyjnej i emisyjnej o energię $2E_R$. Na przykład, dla kwantów gamma o energiach w zakresie 10keV -50keV emitowanych przez jądro o masie 100 wartość energii odrzutu E_R wyniesie od $5 \times 10^{-4} \text{eV}$ do $1,25 \times 10^{-2} \text{eV}$. Szerokość linii emisyjnej i absorpcyjnej Γ związana jest z czasem życia stanu wzbudzonego τ zależnością :

$$(13) \quad \Gamma \tau = (h/2\pi) ;$$

i wynosi ok. 10^{-8}eV dla $\tau \cong 100 \text{ns}$ (h - stała Plancka).

Jest więc ona znacznie mniejsza niż energetyczne rozsuniecie linii emisyjnej i absorpcyjnej ($2E_R$) wywołane zjawiskiem odrzutu. W tych warunkach zjawisko rezonansu nie będzie obserwowane.

W przypadku emisji kwantu gamma przez jądro atomu związanego w ciele stałym emitujący atom oddziałuje z całą otaczającą siecią atomową. Rozpatrując ciało stałe jako system kwantowy należy zauważyć, że energia mniejsza niż $(h/2\pi)\omega_E$ (ω_E - częstość

Einsteina) nie może zostać rozproszona ani poprzez generację fononów w sieci ani, tym bardziej, poprzez wyrwanie atomów z sieci. Zatem w przypadku gdy emisji kwantu gamma towarzyszy energia odrzutu mniejsza niż $(h/2\pi)\omega_E$ energia ta nie może zostać rozproszona poprzez drgania sieci. Emitujący atom zachowuje się tak, jakby był sztywno związany z całym ciałem stałym. W takim przypadku wielkość M we wzorze (12) oznacza masę całego ciała stałego, a zatem energia odrzutu jest pomijalnie mała w porównaniu z szerokością linii Γ . Jeżeli opisane zjawisko zachodzi zarówno w emiterze jak i w absorbencie to zostają spełnione warunki rezonansu emisji i absorpcji promieniowania gamma przy naturalnej szerokości linii emisyjnej i absorpcyjnej. Zjawisko bezdrzutowej (zero-fononowej) emisji i absorpcji jądrowego promieniowania gamma w ciałach stałych nosi nazwę efektu Mössbauera.

Prawdopodobieństwo efektu Mössbauera

Prawdopodobieństwo efektu Mössbauera zdefiniowane jako stosunek ilości kwantów gamma wyemitowanych bezdrzutowo do całkowitej ilości wyemitowanych kwantów, wyraża się zależnością:

$$(14) \quad f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle) = \exp(-2W);$$

gdzie $k=2\pi/\lambda$ jest liczbą falową emitowanego promieniowania, $\langle x^2 \rangle$ - składowa średniego kwadratu amplitudy drgań emitującego jądra w kierunku emisji promieniowania gamma, uśredniona w czasie życia poziomu jądrowego, W - czynnik Debye'a-Wallera. Wartość $\langle x^2 \rangle$ może być wyliczona z modelu dynamiki sieci krystalicznej.

Można pokazać, że średnia energia przekazana do ciała stałego podczas emisji kwantu gamma z jądra związanego w sieci krystalicznej tego ciała stałego jest równa energii odrzutu jądra swobodnego E_R .

Zakładając model Debye'a wyrażenie (14), można przedstawić w postaci:

$$(15) \quad f = \exp \left[- \frac{6E_R}{k_B \Theta_D} \left(\frac{1}{4} + \frac{T^2}{\Theta_D^2} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right) \right] = \exp[-2w];$$

gdzie Θ_D - temperatura Debye'a, k_B -stała Boltzmana, T -temperatura, $x=[(h/2\pi)\omega]/k_B T$.

W zakresie niskich temperatur ($T \ll \Theta_D$) wyrażenie (15) przyjmuje postać:

$$(16) \quad f = \exp \left[-\frac{E_R}{k_B \Theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2} \right) \right];$$

a w zakresie temperatur wysokich ($T \gg \Theta_D/2$):

$$(17) \quad f = \exp \left[-\frac{6E_R T}{k_B \Theta_D^2} \right];$$

Prawdopodobieństwo efektu Mössbauera zależy zatem od trzech czynników:

- 1) energii odrzutu swobodnego atomu,
- 2) właściwości materiału (temperatury Debye'a),
- 3) temperatury materiału.

Prawdopodobieństwo efektu Mössbauera wzrasta w przypadku przejść gamma o niewielkiej energii w materiałach o wysokiej temperaturze Debye'a i przy niskiej temperaturze badanego materiału.

Kształt linii rezonansowej

W eksperymentach rezonansowych linia emisyjna o szerokości Γ_s jest przesuwana (w funkcji energii) względem linii absorpcyjnej o szerokości Γ_a . Obserwowany kształt linii rezonansowej wyraża się zatem wzorem:

$$(18) \quad \sigma_{\text{exp}}(E) = \int_{-\infty}^{\infty} w(e) \sigma(E-e) de;$$

gdzie $w(E)$ - kształt linii emisyjnej i $\sigma(E)$ - kształt linii absorpcyjnej opisywane wzorami Breita-Wignera:

$$(19) \quad w(E) = \frac{(\Gamma_s/2)^2}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma_s/2)^2}$$

$$(20) \quad \sigma(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma_a/2)^2}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma_a/2)^2};$$

Zakładając przybliżenie cienkiego absorbenta i przybliżoną równość szerokości linii absorbcyjnej i emisyjnej ($\Gamma_a = \Gamma_s = \Gamma$) równanie (18) przyjmuje postać :

$$(21) \quad \sigma_{\text{exp}}(E) \cong \sigma_0 \frac{\Gamma^2}{(E - E_\gamma)^2 + \Gamma^2};$$

Ponieważ teoretyczny kształt linii jest dobrze znany (równanie (21)) zatem efekt Mössbauera pozwala mierzyć zmiany energii promieniowania gamma rzędu ułamka naturalnej szerokości linii Γ . Energetyczna zdolność rozdzielcza metody określona jako:

$$(22) \quad \Delta E/E_\gamma = \Gamma/E_\gamma ;$$

jest rzędu $10^{-12} - 10^{-15}$ w zależności od rodzaju zastosowanego izotopu. Na przykład, dla izotopu żelaza ^{57}Fe energetyczna zdolność rozdzielcza wynosi $\Gamma/E_\gamma \cong 3 \times 10^{-13}$.

Jądro atomowe aby wykazywać efekt Mössbauera powinno spełniać następujące wymagania:

1. - mała energia przejścia pomiędzy pierwszym stanem wzbudzonym, a stanem podstawowym (typowo 10-150keV), oraz masa jądra większa niż 50 w celu minimalizacji energii odrzutu E_R
2. - średni czas życia stanu wzbudzonego $\tau \cong 10^{-7} - 10^{-9}$ s; z dłuższym czasem życia wiąże się zawężenie szerokości linii utrudniające obserwacje rezonansu, natomiast krótsze czasy życia powodują poszerzenie linii i pogorszenie energetycznej zdolności rozdzielczej metody.
3. - korzystnie jest gdy stan wzbudzony izotopu mössbauerowskiego powstaje jako produkt rozpadu izotopu macierzystego o czasie życia ok. 1 roku lub dłuższym.
4. - preferowana jest multipolowość przejścia gamma M1 lub E2
5. - znaczny przekrój czynny na absorpcję rezonansową σ_0 .

Biorąc pod uwagę zastosowania efektu Mössbauera moment kwadrupolowy i jądrowe momenty magnetyczne poziomów biorących udział w przejściu gamma nie powinny być zerowe. Ciało stałe stanowiące matrycę zawierającą izotopy mössbauerowskie powinno

charakteryzować się wysoką temperaturą Debye'a (Θ_D) aby zapewnić wysokie prawdopodobieństwo obserwacji efektu Mössbauera w szerokim zakresie temperatur.

Efekt Mössbauera zaobserwowano dla 109 przejść w 90 izotopach 47 pierwiastków. Jednak najlepiej warunki efektu Mössbauera spełnia jądro izotopu żelaza ^{57}Fe . Przejście energetyczne, dla którego obserwuje się efekt Mössbauera, ma małą energię (14,39 keV), zatem także energia odrzutu jest mała ($1,95 \times 10^{-3}$ eV). Czas życia pierwszego stanu wzbudzonego ($\tau_{1/2}$) wynosi ok. 100ns, a szerokość naturalna linii tylko $0,45 \times 10^{-8}$ eV, co prowadzi do linii mössbauerowskiej o szerokości $2\Gamma = 0,194$ mm/s. Niewielka koncentracja izotopu ^{57}Fe w występującym w przyrodzie żelazie naturalnym kompensowana jest jego znacznym przekrojem czynnym na absorpcję rezonansową $\sigma_0 \cong 257 \times 10^{-20}$ cm². Ponadto przejście 14,4keV w izotopie ^{57}Fe charakteryzuje się współczynnikiem konwersji wewnętrznej $\alpha \cong 10$, co umożliwia zastosowanie techniki pomiarowej wykorzystującej emisję elektronów konwersji (CEMS). Izotop żelaza ^{57}Fe powstaje poprzez rozpad β^+ (wychwyty elektronu) izotopu ^{57}Co o czasie życia 270 dni.

Wielkie znaczenie praktyczne żelaza jako podstawowego składnika najważniejszych materiałów konstrukcyjnych w połączeniu z niezwykle korzystnymi warunkami obserwacji efektu Mössbauera w tym materiale spowodowały że większość badań mössbauerowskich wykonywana jest na świecie właśnie dla materiałów zawierających żelazo z wykorzystaniem izotopu ^{57}Fe .

2.2.1. Oddziaływania nadsubtelne.

Wielką zaletą badań wykorzystujących efekt Mössbauera jest unikalna dokładność pomiarów zmian promieniowania elektromagnetycznego. Jak już wspomniano w przypadku promieniowania gamma o energii 10keV-100keV można mierzyć zmiany energii rzędu 10^{-8} eV. Tak duża dokładność pozwala na bezpośrednie badania oddziaływań nadsubtelnych. W praktyce możliwe są obserwacje przesunięć i rozszczepień linii mössbauerowskich wywołanych oddziaływaniami jądra atomowego z otaczającymi elektronami. Informacje o otoczeniu elektronowym jądra atomowego pozwalają wyciągnąć wnioski dotyczące właściwości chemicznych, strukturalnych i magnetycznych materiału.

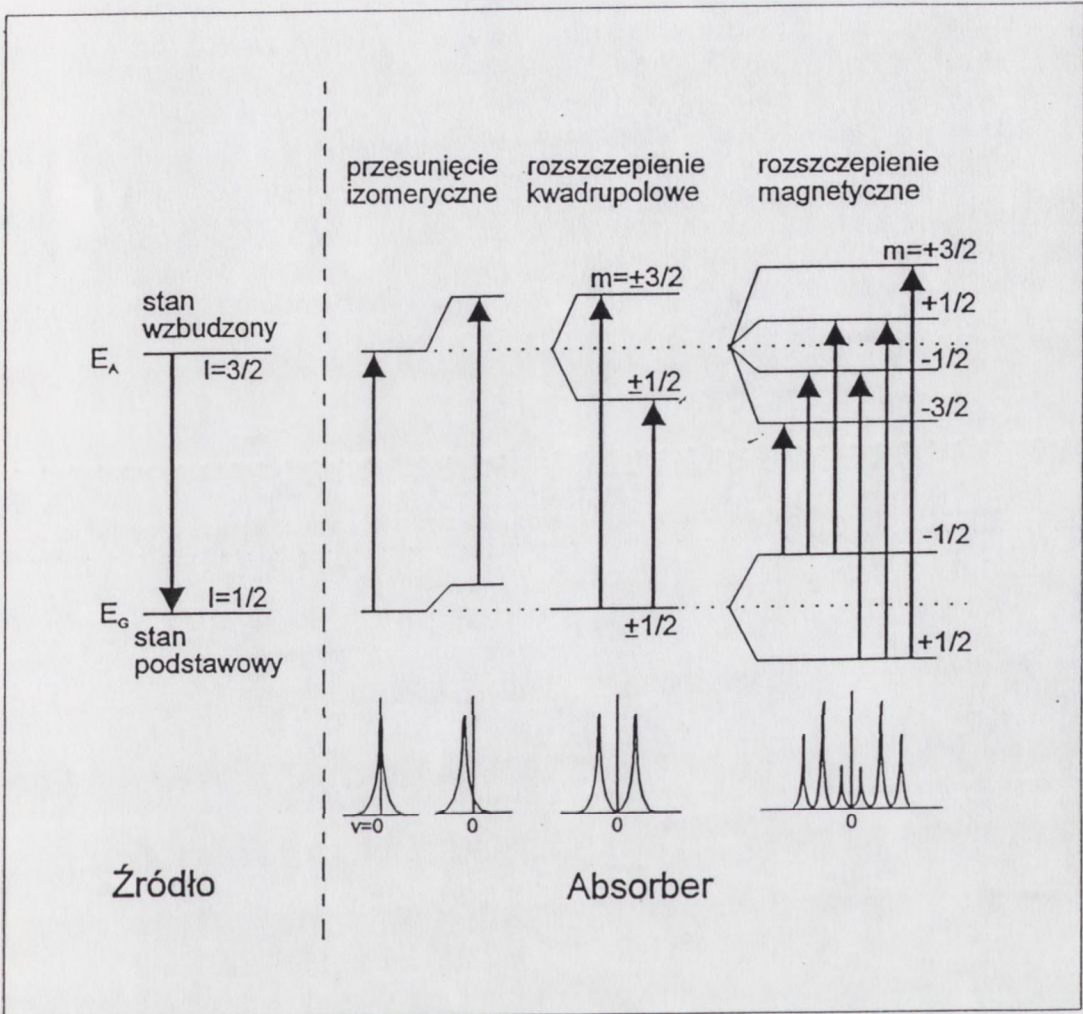
Hamiltonian oddziaływań nadsubtelnych jądra z otoczeniem ma ogólną postać:

$$(23.) \quad \mathcal{H} = E_0 + M_1 + E_2 + \dots ;$$

gdzie E_0 odpowiada oddziaływaniom Coulombowskim pomiędzy jądrem i elektronami w miejscu jądra, M_1 reprezentuje oddziaływanie pomiędzy magnetycznym momentem dipolowym jądra i efektywnym polem magnetycznym w miejscu jądra, E_2 jest oddziaływaniem pomiędzy momentem kwadrupolowym jądra i gradientem pola elektrycznego. Wymienione oddziaływania w zasadniczy sposób determinują obserwowany kształt widma mössbauerowskiego. Wielkość E_0 odpowiada za przesunięcie izomeryczne, E_2 - rozszczepienie kwadrupolowe, M_1 - jądrowy efekt Zeemana odpowiedzialny za magnetyczną strukturę nadsubtelną. Oddziaływania wyższego rzędu mogą być w rozważaniach pominięte gdyż ich energie są o kilka rzędów wielkości mniejsze.

Przesunięcie izomeryczne

Przesunięcie izomeryczne linii mössbauerowskich związane jest z różnicą gęstości ładunku elektronowego emitera i absorbera w miejscu jądra, oraz z różnicą promieni jądra w stanie podstawowym i wzbudzonym (Rys.2.5). Przyjmując, że jądro nie jest obiektem punktowym lecz jednorodnie naładowaną kulą, promień jej podczas emisji kwantu gamma zmienia się z wartości R_e dla stanu wzbudzonego do R_g dla stanu podstawowego.



Rys.2.5. Przesunięcie i rozszczepienie poziomów jądrowych wynikające z oddziaływań nadsubtelnych

Zmiana efektywnego promienia jądra modyfikuje oddziaływania ładunku jądra z ładunkiem elektronów w punkcie jądra. Zmienia to energię emitowanego promieniowania γ o wartość ΔE :

$$(24.) \quad \Delta E = (2\pi/5)Ze^2 |\Psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2);$$

gdzie $e|\Psi(0)|^2$ jest gęstością ładunku elektronowego w punkcie jądra. Ponieważ w eksperymentach mössbauerowskich występują dwa materiały - źródło i absorbent, otoczenie jąder mössbauerowskich w obu materiałach w ogólności jest różne. Zatem przesunięcie izomeryczne δ wyraża się wzorem:

$$(25.) \quad \begin{aligned} \delta = IS = \Delta E_a - \Delta E_s = \\ = (2\pi/5)Ze^2 [|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2] (R_e^2 - R_g^2); \end{aligned}$$

przy czym indeksy a i s oznaczają odpowiednio absorbent i źródło promieniowania γ .

Równanie to wskazuje, że przesunięcie izomeryczne zależy od iloczynu składowej jądrowej związanej ze zmianą promienia jądrowego i składowej atomowej związanej z właściwościami elektronowymi. Rozseparowanie tych składowych jest w pojedynczym eksperymencie mössbauerowskim niemożliwe. Przeważnie składowa jądrowa, stała dla danego izotopu, określana jest przy pomocy niezależnych eksperymentów. Przesunięcie izomeryczne pozwala więc ocenić zmiany gęstości elektronów w punkcie jądra mössbauerowskiego, a więc także właściwości chemiczne materiału.

Położenie linii mössbauerowskiej określone jest ponadto przez przesunięcie dopplerowskie drugiego rzędu, związane z ruchami cieplnymi atomów w materiale i wyrażające się zależnością:

$$(26.) \quad \delta E_\gamma / E_\gamma = -\langle v^2 \rangle / 2c^2 ;$$

gdzie $\langle v^2 \rangle$ jest średnią kwadratową prędkością rezonansowego jądra wynikającą z ruchów cieplnych możliwą do określenia na bazie modelu Einsteina lub Debye'a.

Rozszczepienie kwadrupolowe.

Oddziaływanie momentu kwadrupolowego Q jądra o spinie I z gradientem pola elektrycznego ∇E w miejscu jądra jest opisane przez hamiltonian:

$$(27.) \quad \mathcal{H}_Q = Q\nabla E = [e^2 Qq / 4I(2I-1)][3I_z^2 - I(I+1) + (\eta/2)(I_+^2 + I_-^2)];$$

gdzie $e q = V_{zz}$ jest składową główną, a $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ parametrem asymetrii tensora gradientu pola elektrycznego w układzie współrzędnych dobranym tak aby $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ i $V_{zz} + V_{xx} + V_{yy} = 0$ w obszarze gdzie nie ma ładunku, zatem $0 \leq \eta \leq 1$.

I_+ , I_- są odpowiednio operatorami podniesienia i opuszczenia.

W wyniku tych oddziaływań poziomy energetyczne z $|Q| > 0$ ($I > 1/2$) ulegają rozszczepieniu na podpoziomy o wartościach własnych energii:

$$(28.) \quad E_Q = [e^2 Qq / 4I(2I-1)][3m_l^2 - I(I+1)](1 + \eta^2/3)^{1/2};$$

gdzie $m_l = I, I-1, \dots, -I$, jest magnetyczną liczbą kwantową.

W przypadku izotopu żelaza ^{57}Fe dla którego spiny stanu podstawowego i wzbudzonego wynoszą odpowiednio $1/2$ i $3/2$, rozszczepieniu podlega tylko stan wzbudzony na dwa podpoziomy z $m_l = \pm 3/2$ i $\pm 1/2$. Stan podstawowy nie ulega rozszczepieniu. Widmo mössbauerowskie składa się w tym przypadku z dwóch linii, których względne natężenia dane są przez zależności kątowe między kierunkiem gradientu pola elektrycznego, a kierunkiem obserwacji, czyli kierunkiem promieniowania gamma (Rys.2.5).

Pomiar rozszczepienia kwadrupolowego umożliwia wyznaczenie jedynie iloczynu parametrów jądrowych (Q) i gradientu pola elektrycznego w miejscu jądra. Przy znanym z niezależnych eksperymentów momencie kwadrupolowym pomiar rozszczepienia kwadrupolowego pozwala określić gradient pola elektrycznego. Wielkość ta związana jest z asymetrią rozkładu ładunku elektrycznego spowodowaną w pierwszym rzędzie przez częściowo niezapełnione powłoki elektronowe atomu mössbauerowskiego oraz przez asymetrię rozkładu najbliższych atomów w sieci krystalicznej. Rozszczepienie kwadrupolowe, określone przez symetrię i strukturę najbliższego otoczenia atomu mössbauerowskiego ma istotne znaczenie w badaniach struktury i właściwości chemicznych ciał stałych.

Rozszczepienie magnetyczne

Oddziaływanie pomiędzy jądrowym momentem magnetycznym μ i polem magnetycznym H w miejscu jądra jest opisywane hamiltonianem :

$$(29.) \quad \mathcal{H}_M = -\mu H = -g\mu_N I H;$$

gdzie $g = \mu / I\mu_N$ - jądrowy czynnik giromagnetyczny, $\mu_N = eh/2Mc$ - magneton Bohra .

Oddziaływanie to znosi całkowicie zdegenerowanie poziomów jądrowych i powoduje rozszczepienie stanów o spinach $I > 0$ na $2I+1$ równo odległych podpoziomów o energiach:

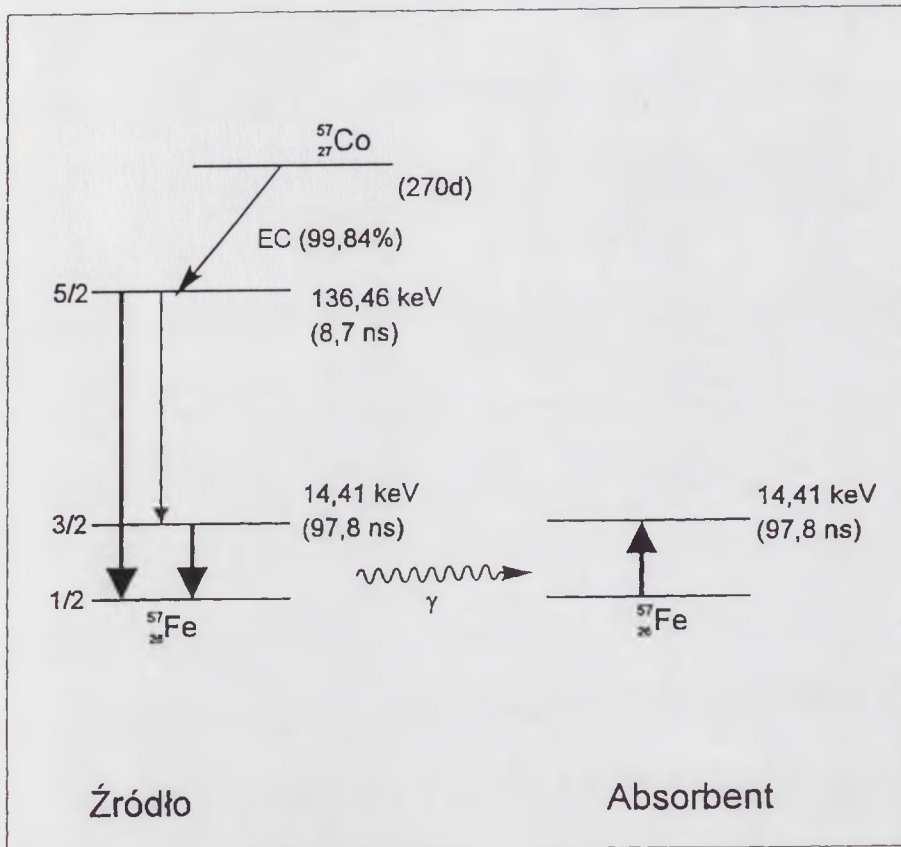
$$(30.) \quad E_m = -\mu H m_I / I = -g\mu_N H m_I;$$

gdzie $m_I = I, I-1, \dots, -I$

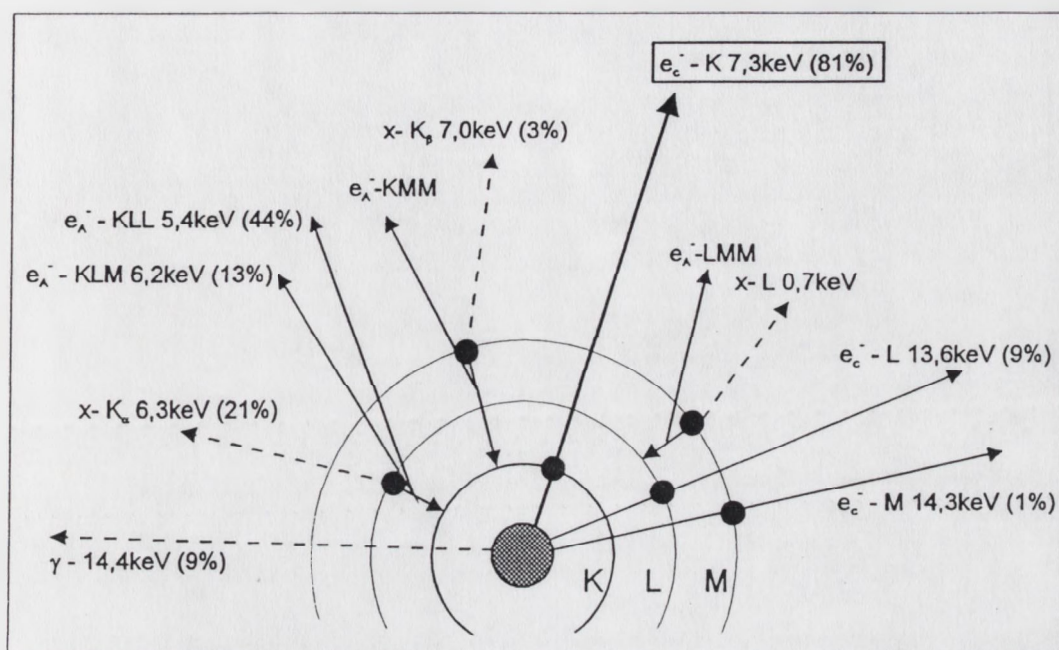
Pole magnetyczne H jest całkowitym polem magnetycznym działającym w miejscu jądra pochodzącym od własnych elektronów atomu mössbauerowskiego i pola zewnętrznego. W przypadku izotopu żelaza ^{57}Fe magnetyczne oddziaływanie nadsubtelne rozszczepia pojedynczą linię mössbauerowską na sześć linii (Rys.2.5). Względne intensywności linii sekstetu zależą od kąta Θ_m pomiędzy kierunkiem pola magnetycznego H i kierunkiem padania promieniowania gamma. Stosunek intensywności poszczególnych linii wyraża się jak $3:\alpha:1:1:\alpha:3$, gdzie α może przybierać wartości od 0 do 4 zgodnie z równaniem: $\alpha = 4\sin^2\Theta_m / (1 + \cos^2\Theta_m)$. Dla nieuporządkowanego magnetycznie polikryształu żelaza stosunek intensywności poszczególnych linii wyraża się jak $3:2:1:1:2:3$. W przypadku gdy H jest równoległe do kierunku padania promieniowania gamma ($\Theta_m = 0^\circ$) to wartość $\alpha = 0$, a dla H prostopadłego do kierunku padania promieniowania gamma ($\Theta_m = 90^\circ$) - wartość $\alpha = 4$.

2.2.2. Spektroskopia mössbauerowska elektronów konwersji (CEMS)

Spektroskopia mössbauerowska elektronów konwersji (CEMS) jest jedną z metod badawczych wykorzystujących efekt Mössbauera. W eksperymentach mössbauerowskich stosuje się jako źródło promieniowania izotopy mössbauerowskie w stanie wzbudzonym i absorbent zawierający takie same izotopy w stanie podstawowym. Przy badaniach żelaza zarówno absorberem jak i źródłem promieniowania są atomy żelaza ^{57}Fe . Stan wzbudzony izotopu ^{57}Fe otrzymuje się jako produkt rozpadu jądra izotopu kobaltu ^{57}Co (Rys.2.6). Wychwyty elektronu przez ^{57}Co powoduje jego rozpad do stanu wzbudzonego żelaza ^{57}Fe o energii 136 keV i czasie życia 8,7 ns, który z kolei rozpada się bądź bezpośrednio (10%) do stanu podstawowego, bądź (90%) do poziomu o energii 14,4 keV i czasie życia 97,7 ns. W tym przypadku przejściu atomu ^{57}Fe do stanu podstawowego towarzyszy emisja kwantu γ o energii 14,4 keV. Absorpcja tego promieniowania wzbudza atomy ^{57}Fe znajdujące się w absorbencie do stanu o energii 14,4 keV. Z kolei wzbudzone atomy ^{57}Fe absorbenta w procesie deekscytacji reemitują znowu kwant γ o energii 14,4 keV. Technika CEMS wykorzystuje zjawisko oddziaływania kwantu γ o energii 14,4 keV reemitowanego przez wzbudzone w absorbencie atomy ^{57}Fe z jego powłokami elektronowymi. Kwant ten może zostać wyemitowany, lub oddziaływać z powłokami elektronowymi K, L i M. Najbardziej prawdopodobny jest transfer energii do elektronu powłoki K położonej najbliżej jądra. Skutkiem tych oddziaływań jest emisja elektronów konwersji z powłoki K o energii 7,3 keV (KCE), lub z powłoki L o energii 13,6 keV (LCE), lub też elektronu z powłoki M o energii 14,3 keV (MCE). Emisja elektronu KCE wywołuje niemal natychmiastowe przejście elektronu z powłoki L na powłokę K czemu towarzyszy emisja kwantu promieniowania X o energii 6,4 keV lub elektronu Auger K-LL o energii 5,5 keV. Emisja elektronów LCE lub K-LL powoduje powstanie na powłoce L luki, która zostaje zapełniona elektronem z powłoki M. Przejście to generuje emisję kwantu promieniowania X o energii 0,7 keV lub elektronu Auger L-MM o energii 0,53 keV. Rozpad stanu wzbudzonego atomu ^{57}Fe o energii 14,4 keV jest zatem procesem złożonym w którym emisji elektronu konwersji z powłoki K towarzyszy emisja elektronów Auger'a i promieniowania rentgenowskiego o różnych energiach. Ilustrację tego procesu zaprezentowano na Rys.2.7.



Rys.2.6. Schemat emisji i absorpcji promieniowania γ przez izotop ^{57}Fe



Rys.2.7. Rodzaje cząstek emitowanych przez izotop ^{57}Fe podczas deekscytacji stanu wzbudzonego 14,4keV

W tabeli Tab.2.1. zebrano rodzaje cząstek i fotonów emitowanych podczas rozpadu stanu wzbudzonego 14,4 keV atomu żelaza ^{57}Fe . Prawdopodobieństwo emisji oznacza liczbę elektronów lub fotonów emitowanych w procesie deekscytacji przez jeden wzbudzony atom żelaza ^{57}Fe .

Tab.2.1. Elektrony i fotony emitowane podczas rozpadu stanu wzbudzonego 14,4keV izotopu ^{57}Fe

emitowany elektron lub foton	Energia (keV)	prawdopodobieństwo emisji
γ	14,4	0,09
KCE	7,3	0,81
LCE	13,6	0,09
MCE	14,3	0,01
K X	6,4	0,24
K-LL Ae	5,5	0,57
L-MM Ae	0,53	0,6
L X	0,7	0,002

Oprócz wymienionych powyżej bezpośrednich produktów rozpadu stanu wzbudzonego atomu żelaza ^{57}Fe rozpoznano także inne źródło emisji elektronów wnoszących wkład do całkowitej emisji z rezonansowego absorbera [126]. Grubość warstwy z której emitowane elektrony mogą opuścić absorber i trafić do detektora jest znacznie mniejsza niż obszar absorpcji i emisji kwantów promieniowania. Promieniowanie gamma lub rentgenowskie pochodzące z głębszych obszarów absorbera może wzbudzić elektrony (nazwane odpowiednio GPE i XPE) w warstwie przypowierzchniowej [126]. Elektrony te niosą informacje o głębszych warstwach niż elektrony konwersji wymienione w tabeli Tab.2.1. Ich wpływ jest jednak ograniczony gdyż stanowią jedynie 5,9% całkowitej emisji elektronów z powierzchni absorbera.

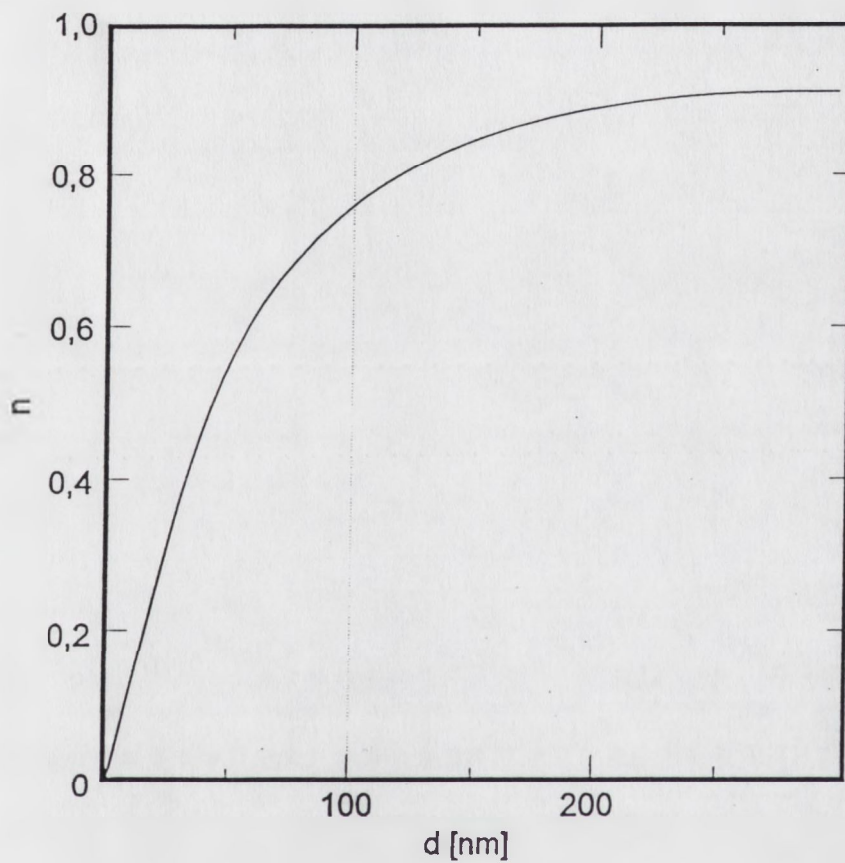
Rozpraszanie energii elektronów konwersji wewnątrz absorbenta przy ich względnie niewielkiej energii początkowej (7,3 keV KCE) powoduje, że mogą one opuścić absorbent i zostać zarejestrowane tylko w przypadku jeżeli zostały wyemitowane z obszaru

podpowierzchniowego o pewnej ograniczonej grubości. Na wykresie Rys.2.8 przedstawiono wyniki obliczeń liczby elektronów konwersji opuszczających absorber w funkcji grubości warstwy, z której zostały wyemitowane [108,126,127]. Obliczenia wykonano dla stali 52100 przy założeniu detekcji rozproszonych elektronów konwersji w kącie bryłowym 2π steradianów [108]. Zwykle przyjmuje się, że grubość warstwy żelaza z której zbierane są elektrony konwersji wynosi ok. 100 nm [108,128]. Należy jednak zwrócić uwagę, że warstwy głębsze wnoszą ponad 20% wkład do ogólnego sygnału CEMS.

Elektrony konwersji opuszczające absorber niosą zasadniczo informację o cienkiej warstwie przypowierzchniowej której grubość nie przekracza 300 nm, przy czym zasadnicza część elektronów pochodzi z warstwy o grubości ok. 100-150 nm. Wartość ta odpowiada w przybliżeniu grubości warstw azotowanych przy pomocy implantacji jonów azotu o energii kilkudziesięciu keV [8,12,26,28,32,38,45,46,50].

Metoda CEMS dobrze nadaje się do badania skutków implantacji jonów dzięki porównywalnej grubości warstwy implantowanej i warstwy, z której zliczane są elektrony konwersji.

Pochłanianie elektronów konwersji przez badany materiał powoduje, że udział elektronów emitowanych bliżej powierzchni w całkowitym mierzonym sygnale jest większy niż pochodzących z warstw głębszych (Rys.2.8). Jeżeli skład analizowanej substancji jest stały w całej objętości efekt ten nie wpływa na uzyskane wyniki. W przypadku warstw implantowanych mamy do czynienia przeważnie z niejednorodnym rozkładem koncentracji implantowanych atomów w funkcji głębokości. Przy takiej budowie warstw ocena ilościowa ich składu metodą CEMS jest zniekształcona przez efekt absorpcji elektronów konwersji w warstwach przypowierzchniowych. Udział struktur leżących bliżej powierzchni jest zawyżony w stosunku do struktur zlokalizowanych głębiej. Ponadto należy uwzględnić także kilkuprocentowy wkład elektronów (GPE,XPE) niosących informację o materiale leżącym głębiej niż docierają implantowane jony. Elektrony te tworzą stałą składową widma pochodzącą od nie zmienionego implantacyjnie podłoża. W rezultacie metoda CEMS umożliwia, w przypadku warstw implantowanych, dobrą ocenę jakościową ich składu, natomiast ocena ilościowa jest utrudniona z uwagi na wpływ lokalizacji przestrzennej analizowanej struktury na intensywność pochodzącego od niej sygnału. Należy odnotować, że znana jest odmiana metody CEMS czuła głębokościowo (depth selective CEMS = DCEMS).



Rys.2.8. Zależność liczby elektronów konwersji opuszczających absorbent od grubości warstwy (od powierzchni) z której zostały wyemitowane. [108]

Polega ona na analizie widma energetycznego elektronów konwersji emitowanych przez absorbent. Metoda ta jest jednak bardzo czasochłonna z uwagi na podział zliczanych elektronów na kanały energetyczne i ograniczony kąt bryłowy stosowanych detektorów. Wydłuża to bardzo znacznie czas pomiaru w stosunku do zastosowanej w niniejszej pracy integracyjnej metody CEMS (ICEMS)

Badania metodą CEMS dostarczają takich samych informacji o materiale jak spektroskopia absorpcyjna wykorzystująca efekt Mössbauera. Dane materiałowe mogą być określone na podstawie takich parametrów widma mössbauerowskiego jak: (i) przesunięcie izomeryczne, (ii) rozszczepienie kwadrupolowe, (iii) magnetyczne pole nadsubtelne, (iv) względne intensywności linii, (v) całkowita intensywność sygnału CEMS. Przesunięcie izomeryczne, czyli prędkość odpowiadająca środkowi ciężkości widma względem zera skali IS jest proporcjonalne do gęstości elektronów S w miejscu jądra. Niesie zatem informacje o stanie walencyjnym atomu mössbauerowskiego. Rozszczepienie kwadrupolowe jest proporcjonalne do gradientu pola elektrycznego oddziałującego na znany moment kwadrupolowy jądra mössbauerowskiego. Wielkość ta może zatem być wykorzystana do badań lokalnej symetrii wokół atomu mössbauerowskiego i konfiguracji jego elektronów. W przypadku materiałów magnetycznych jednym z najważniejszych parametrów jest magnetyczne pole nadsubtelne możliwe do określenia na podstawie rozszczepienia magnetycznego widma mössbauerowskiego. Istotnym parametrem widm mössbauerowskich materiałów magnetycznych jest także względna intensywność poszczególnych linii sekstetu. Wzajemne intensywności sześciu linii żelaza ^{57}Fe wyrażają się stosunkiem $3:\alpha:1:1:\alpha:3$, gdzie $\alpha = 4\sin^2\theta / (1+\cos^2\theta)$. Przy czym θ jest kątem zawartym pomiędzy kierunkiem padającego promieniowania γ a kierunkiem magnetycznego pola nadsubtelnego. Wartość α może zmieniać się od 0 dla $\theta = 0$ do 4 dla $\theta = \pi/2$.

Odwracając problem, można wykorzystując znane parametry widm mössbauerowskich określonych faz, identyfikować ich obecność w badanym absorbencie poprzez uzgodnienie teoretycznych widm faz o znanych parametrach z wynikami pomiarów.

W ramach niniejszej pracy interpretacji widm mössbauerowskich dokonano poprzez dopasowanie widm przewidywanych faz azotkowych o znanych parametrach [33,95,129-134] do widm eksperymentalnych. Zestaw parametrów faz azotkowych wykorzystanych

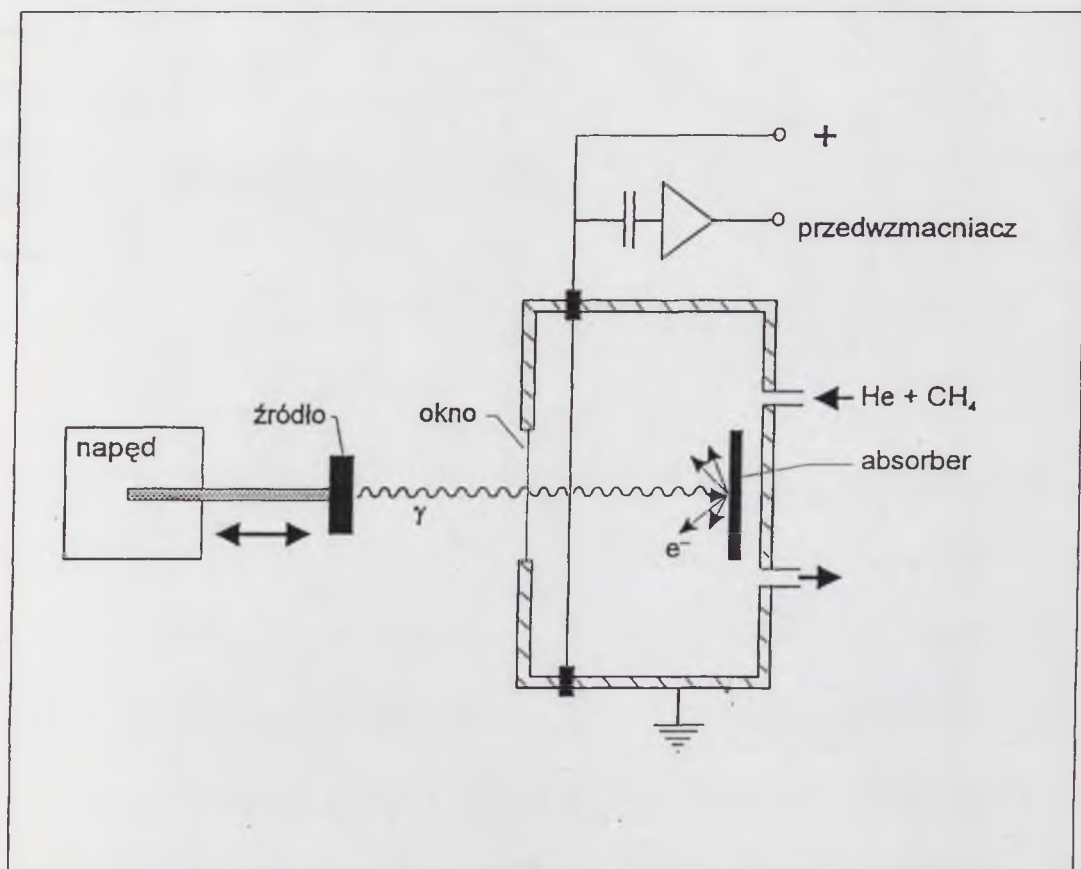
w procedurach dopasowujących zebrano w tabeli Tab.3.1. Do dopasowania widm wykorzystano program NORMOS dopasowujący metodą najmniejszych kwadratów pojedyncze linie, dublety kwadruplety oraz sekstety magnetyczne przy założeniu lorentzowskiego kształtu linii mössbauerowskich. Dla pojedynczych linii parametrami opisującymi widmo są: szerokość linii Γ , jej intensywność i przesunięcie izomeryczne. W przypadku dubletów QS dopasowywana jest szerokość linii (zwykle taka sama dla obu linii), ich intensywność, stosunek intensywności linii drugiej do pierwszej (zwykle = 1), rozszczepienie kwadrupolowe i przesunięcie izomeryczne. Dla sekstetów magnetycznych parametrami są: szerokość linii (zwykle taka sama dla wszystkich linii), intensywność trzeciej linii (równej intensywności czwartej linii), stosunek intensywności linii pierwszej do trzeciej i drugiej do trzeciej. Znaczna część z wymienionych parametrów takich jak pole nadsubtelne, rozszczepienie kwadrupolowe, przesunięcie izomeryczne i szerokość linii została ustalona na podstawie danych literaturowych [33,95,129-134] (patrz Tab.3.1). Jedynym swobodnym parametrem pozostała intensywność linii. Dzięki temu liczba parametrów swobodnych podlegających procedurze dopasowania metodą najmniejszych kwadratów widm teoretycznych do wyników eksperymentalnych nawet dla skomplikowanych widm została ograniczona z ok. 50 do ok. 10.

Technika eksperymentów mössbauerowskich

Pomiary CEMS wykonano w układzie wstecznego rozpraszania. Zliczanie elektronów konwersji zrealizowano przy pomocy licznika elektronów z przepływem gazu, wykorzystując jonizację mieszaniny He + 6% CH₄. Badaną próbkę umieszczono wewnątrz licznika dzięki czemu kąt bryłowy detekcji elektronów konwersji wynosi 2π (Rys.2.9), co zapewnia wysoką wydajność zliczania emitowanych elektronów. Badanie poziomów energetycznych jądra mössbauerowskiego wymaga modulacji energii padającego promieniowania γ w pobliżu energii rezonansowej. Modulację tę zrealizowano wykorzystując efekt Dopplera. Zmiana energii spowodowana wzajemnym ruchem źródła i absorbera δE wyraża się wzorem :

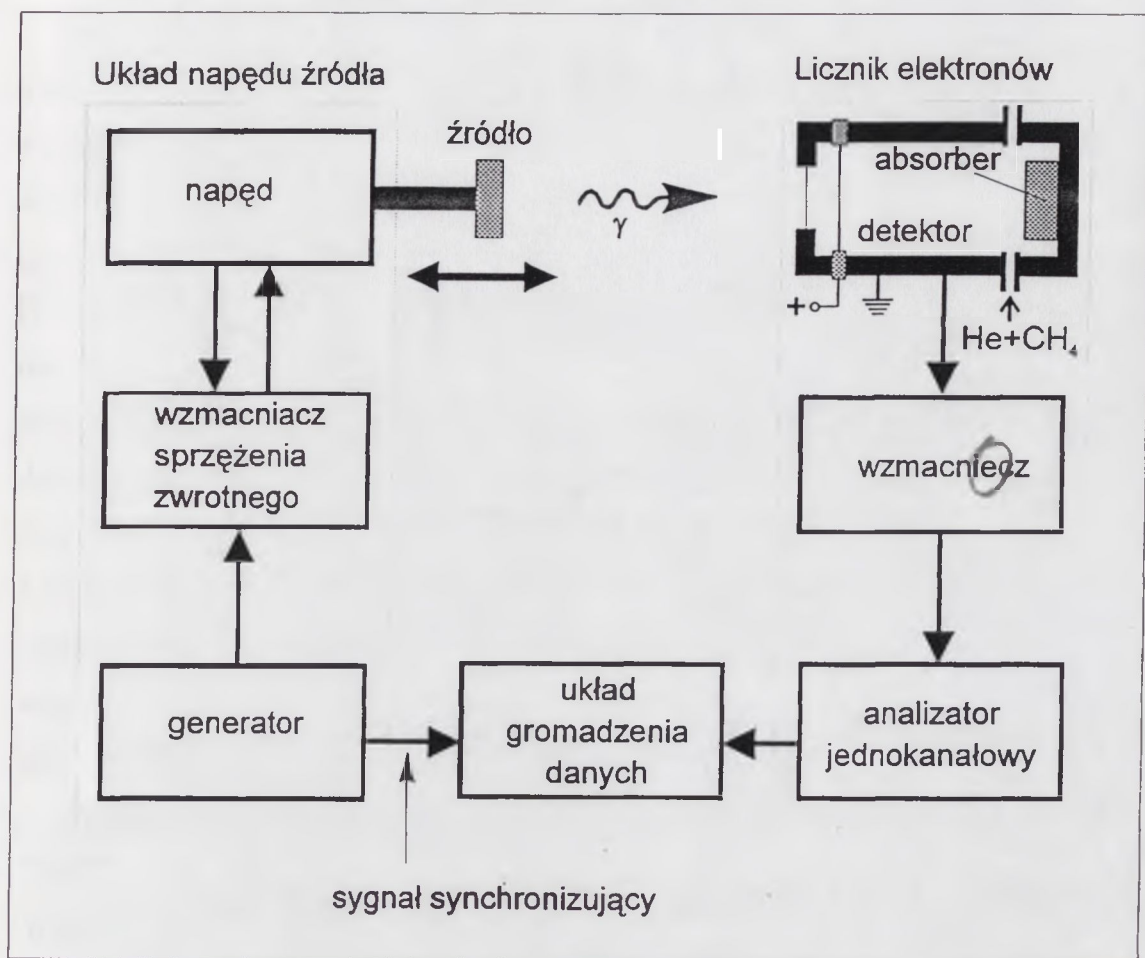
$$\delta E = (v/c)E_{\gamma}$$

gdzie v oznacza prędkość źródła względem absorbenta, c - prędkość światła, E_{γ} - energię emitowanego kwantu γ .



Rys.2.9.Licznik elektronów (schemat blokowy)

Prędkość 1 mm/s wywołuje zatem zmianę energii kwantu γ (14,4 keV) o $4.8 \times 10^{-8} \text{eV}$. W przeprowadzonych eksperymentach zastosowano układ z oscylującym ruchem źródła promieniowania zapewniając tym samym skaning energetyczny promieniowania analizującego. Rozdzielczość energetyczna zastosowanej metody zależy bezpośrednio od precyzji kontroli i pomiaru ruchu źródła. Istotną częścią układu pomiarowego jest zatem system napędu i monitorowania ruchu źródła. Generator napędu źródła promieniowania jest zsynchronizowany z układem gromadzenia danych tak, że zliczenia elektronów odpowiadające określonym prędkościom źródła gromadzone są w osobnych kanałach. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na Rys.2.10.



Rys.2.10. Schemat blokowy układu do pomiaru widm CEMS

2.3. Warunki eksperymentu

Próbki do badań wykonano z żelaza ARMCO w formie płaskich, okrągłych płytek o średnicy 20-25 mm i grubości ok. 3 mm. Implantacje jonów azotu oraz pierwiastków metalicznych (aluminium, tytanu, chromu, manganu) wykonano przy pomocy implantatora jonów MPB 202 RP f-my Balzers zaopatrzonego w źródło jonów IQH 020 typu Nielsena (Rys.2.3) oraz źródło jonów z katodą wnątkową typu Sideniusa (Rys.2.4). Pierwsze z wymienionych źródeł jonów wykorzystano do generacji wiązki jonów azotu, natomiast do wytworzenia wiązek jonów pierwiastków metalicznych zastosowano źródło jonów typu Sideniusa. Jony azotu cząsteczkowego N_2^+ o energii 100 keV implantowano dawkami od 5×10^{16} at./cm² do 8×10^{17} at./cm². Jony pierwiastków metalicznych implantowano dawkami 5×10^{16} at./cm² i $1,5 \times 10^{17}$ at./cm². Energie jonów (95 keV - Al⁺, 150 keV - Ti⁺, Cr⁺, Mn⁺) dobrano tak aby ich zasięgi były w przybliżeniu zgodne z zasięgiem jonów azotu o energii 100 keV. Gęstość prądu jonów na powierzchni tarczy wynosiła ok. $1 \mu A/cm^2$. Temperatura próbek podczas procesu implantacji jonów nie przekraczała 50°C.

Po implantacji jonów wybrane próbki wygrzewano w temperaturach od 150°C do 500°C zwiększanych co 50°C. Wygrzewania poimplantacyjne wykonywano w warunkach wysokiej próżni w komorze implantatora jonów. Ciśnienie w czasie wygrzewania było nie większe niż 2×10^{-6} mbar, analogicznie jak podczas procesów implantacji jonów. Temperaturę próbek kontrolowano z dokładnością $\pm 1^\circ C$ przy pomocy cyfrowego miernika zaopatrzonego w termoparę żelazo-konstantan. Po implantacji, a także po każdym kroku wygrzewania poimplantacyjnego próbki analizowano metodą mössbauerowskiej spektroskopii elektronów konwersji (CEMS). Pomiary CEMS wykonywano w temperaturze pokojowej wykorzystując licznik elektronów z przepływem gazu He+6%CH₄. Zastosowano źródło mössbauerowskie ok. 25 mCi ⁵⁷Co w matrycy Cr lub Rh. Pomiary wykonywano przy pomocy konwencjonalnego, sterowanego komputerem, spektroskopu mössbauerowskiego o stałym przyspieszeniu. Zarejestrowane przesunięcia izomeryczne podano względem wzorcowego widma żelaza α .

3. Wyniki

3.1 Skład fazowy żelaza implantowanego jonami azotu

3.1.1. Wpływ dawki jonów na skład fazowy implantowanego azotem żelaza

Skład fazowy żelaza implantowanego jonami azotu zależy od dawki implantowanych jonów. W ramach niniejszej pracy przeanalizowano wpływ dawki jonów azotu N_2^+ o energii 100keV w zakresie dawek jonów od $0,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ - do $8 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ na skład fazowy warstwy przypowierzchniowej żelaza ARMCO. Zidentyfikowano powstające po procesach implantacji fazy azotkowe i zaobserwowano ich przemiany w całym zakresie dawek. Identyfikacji faz dokonano na podstawie dostępnych w literaturze wartości parametrów mössbauerowskich charakterystycznych dla typowych azotków żelaza [33,95,129-131,133,134]. Przyjęte w dalszych analizach wartości tych parametrów zamieszczono w tabeli Tab.3.1. Przytoczone dane określone zostały dla faz wytworzonych metodami chemicznymi. Należy zwrócić uwagę, że dane liczbowe prezentowane przez różnych autorów różnią się nieco od siebie w zależności od metod syntezy azotków i warunków eksperymentów. Dane zgromadzone w tabeli Tab.3.1 wybrano uwzględniając ich zgodność z większością dostępnych danych eksperymentalnych.

W pracy przyjęto oznaczenie fazy heksagonalnej o składzie Fe_2N jako ϵ_2 , natomiast fazę heksagonalną o zmiennym składzie opisywanym zwykle wzorem $Fe_{3\pm x}N$, $Fe_{2+x}N$ lub $Fe_{3-x}N$ przyjęto oznaczać jako ϵ_3 . Rozróżnienie takie zastosowano ponieważ obie te fazy są dobrze rozróżnialne metodą CEMS z uwagi na ich odmienne właściwości magnetyczne i związane z tym całkowicie odmienne widma mössbauerowskie.

Lokalna konfiguracja atomów azotu w fazach α' -martenzycie i α'' - $Fe_{16}N_2$ jest bardzo podobna [17,29], a widma mössbauerowskie tych faz są na tyle zbliżone, że odróżnienie ich metodą CEMS jest mało wiarygodne. Obecność fazy α'' - $Fe_{16}N_2$ w stopach żelaza implantowanych jonami azotu została w ubiegłych latach udokumentowana w wielu pracach, n.p. [16,17,29].

Tab.3.1. Parametry widm mössbauerowskich wybranych azotków żelaza. H - pole magnetyczne, δ - przesunięcie izomeryczne względem α Fe, QS - rozszczepienie kwadrupolowe, Γ - szerokość linii, A - względny udział

Faza	typ widma	H (T)	δ (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	A %	Lit.
α' - martenzyt)*	30,4	0,08	-	$\cong 1,5$	100	[33]
α'' - Fe ₁₆ N ₂	trzy sekstety	39,9	0,14	-0,09	-	25	[129]
		31,4	0,17	0,09	-	50	
		28,8	0,08	-0,17	-	25	
ϵ - Fe ₂ N	QS dublet	-	0,42	0,28	0,4	100	[130]
ζ - Fe ₂ N	QS dublet	-	0,41	0,28	0,4	100	[95]
ϵ - Fe _{3-x} N x=0,53	dwa sekstety	18,6	0,35	-	0,7	52	[130]
		8,4	0,41	-	0,7	48	
x=0,33	trzy sekstety	27,3	0,26	-		$\cong 3$	[130]
		20,5	0,34	-	0,7	61	
		9,95	0,40	-	0,7	36	
ϵ - Fe ₃ N	trzy sekstety	28,57	0,21	-	0,4	11,5	[134]
		21,83	0,33	-	0,6	77	
		7,0	-	-	-	11,5	
ϵ - Fe _{3,2} N	dwa sekstety	29,7	0,24	-	0,4	12	[132]
		23,6	0,33	-	0,4	88	
γ' - Fe ₄ N	trzy sekstety	34,0	0,24	0,00	0,4	25	[131]
		21,55	0,30	0,22	0,4	50	[133]
		21,9	0,30	-0,43	0,4	25	

)*- widmo złożone stanowiące superpozycję wielu sekstetów o względnych intensywnościach zależnych od zawartości N.

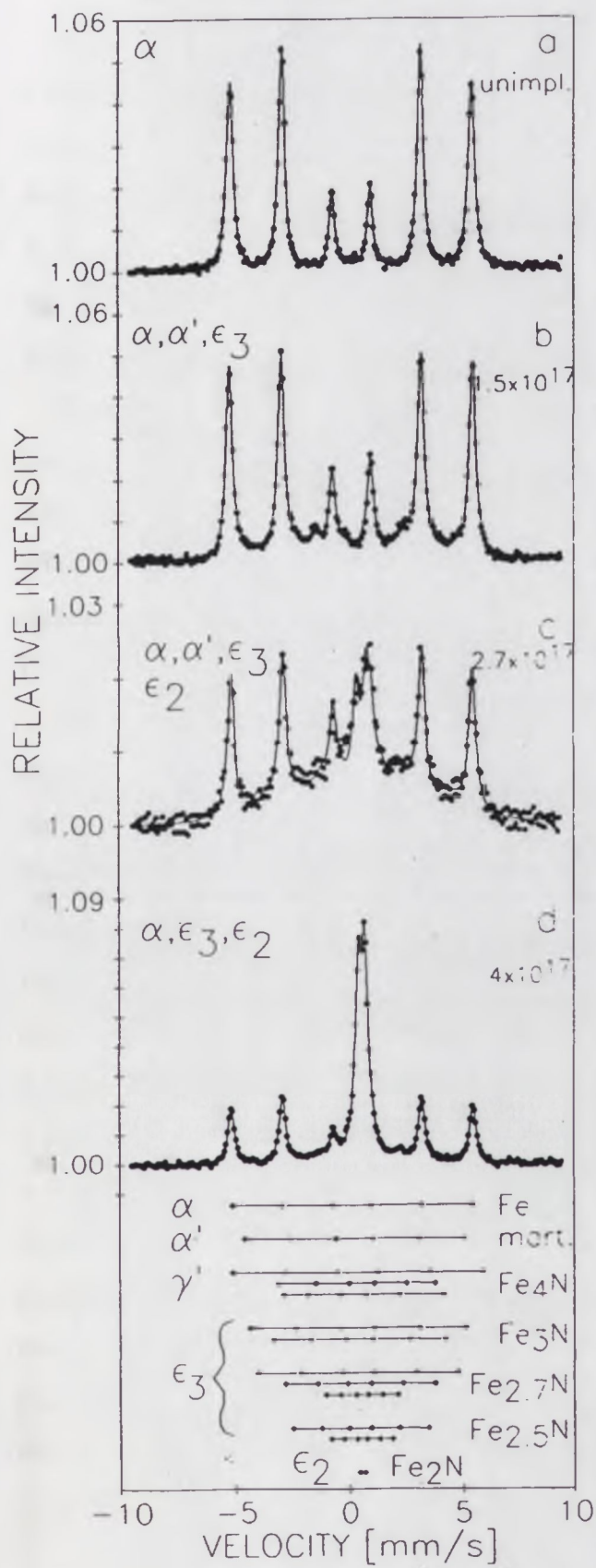
Biorąc pod uwagę powyższe zinterpretowano sekstet z szerokimi liniami w widmie mössbauerowskim z polem nadsubtelnym $H \cong 30,4$ T jako sumę faz α' i α'' .

Fazy heksagonalna ϵ_2 i ortorombowa ζ o składzie Fe₂N są w zasadzie nieodróżnialne metodą CEMS ponieważ zarówno ich rozszczepienie kwadrupolowe jak i przesunięcie

izomeryczne są niemal identyczne [95,130]. Opublikowane wyniki analiz komplementarnymi metodami CEMS i XRD, żelaza implantowanego azotem [49], pozwoliły stwierdzić powstawanie ortorombowej fazy ζ po procesach prowadzonych w podwyższonej temperaturze. Jednakże w wielu pracach [33,39,65,135] obserwowane widma charakterystyczne dla Fe_2N przypisywane są raczej fazie heksagonalnej ϵ . Biorąc pod uwagę, bardzo wąski zakres stabilności fazy ortorombowej ζ w funkcji koncentracji azotu odpowiadający niemal dokładnie składowi stechiometrycznemu Fe_2N , przyjęto w dalszych analizach, jako bardziej prawdopodobne, powstawanie fazy heksagonalnej ϵ_2 - Fe_2N . Założenie to nie wyklucza możliwości syntezy także fazy ortorombowej ζ . W dalszych rozważaniach obecność fazy ζ , jako niemożliwej do wyróżnienia metodą CEMS, nie została zasygnalizowana w zapisie składu fazowego.

Typowe widma CEMS dla dawek $0, 1,5 \times 10^{17}, 2,7 \times 10^{17}, 4 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ przedstawiono na Rys.3.1. Linia ciągłą zaznaczono wyniki dopasowania teoretycznych widm CEMS uwzględniające znane fazy azotkowe (Tab.3.1.) do danych eksperymentalnych (punkty na wykresach Rys.3.1.a-d). W dolnej części wykresu (Rys.3.1) zamieszczono diagramy wskazujące położenie linii widmowych dla poszczególnych faz azotkowych. Przedstawione dane wskazują, że już dla małych dawek poniżej $2,7 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ widoczne są zmiany zarejestrowanego widma mössbauerowskiego spowodowane pojawieniem się szerokiego sekstetu z polem nadsubtelnym $H \cong 30,4 \text{T}$ (Rys.3.1.b). Tę nową składową widmową utożsamiono z obecnością faz azotkowych typu *rpc* α' i α'' .

Ze wzrostem dawki jonów azotu powyżej $1 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$, widmo CEMS ulega dalszym modyfikacjom związanym z pojawieniem się nowych składowych widmowych (Rys.3.1.b). Dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi uzyskano przyjmując, że nowe składowe widmowe pochodzą od fazy heksagonalnej ϵ_3 o przybliżonym składzie $\text{Fe}_{2,67}\text{N}$ lub $\text{Fe}_{2,5}\text{N}$ z niewielkim dodatkiem fazy o składzie $\text{Fe}_{3,2}\text{N}$. Udział widma pochodzącego od tych faz w ogólnym widmie CEMS wzrasta wraz ze wzrostem dawki jonów do dawki ok. $2,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$.



Rys.3.1. Widma CEMS żelaza implantowanego jonami azotu.

Przy dużych dawkach jonów azotu, powyżej ok. $2,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$, charakter widma CEMS ulega głębokiej zmianie (Rys.3.1.c). W tym zakresie dawek jonów azotu pojawia się silnie zaznaczony dublet kwadropolowy $QS = 0,28 \text{ mm/s}$ z przesunięciem izomerycznym $\delta = 0,42 \text{ mm/s}$. Parametry te są charakterystyczne dla widma paramagnetycznej fazy heksagonalnej ε_2 o składzie Fe_2N . Wraz ze wzrostem dawki jonów azotu do ok. $5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$. udział tej składowej widmowej wzrasta, a następnie, w zakresie większych dawek, stabilizuje się na stałym poziomie.

Udział składowej widmowej pochodzącej od fazy heksagonalnej ε_3 po przekroczeniu dawki jonów ok. $2,7 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ zmniejsza się (Rys.3.1.d) aż do wartości minimalnej przy dawkach jonów $5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ i większych. Należy zwrócić uwagę, że składowa widmowa przypisywana fazie heksagonalnej ε_3 nie znika całkowicie w zakresie dużych dawek powyżej $5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$, lecz stabilizuje się na pewnym minimalnym poziomie i wnosi ok. 2%-3% wkład do całkowitego widma CEMS.

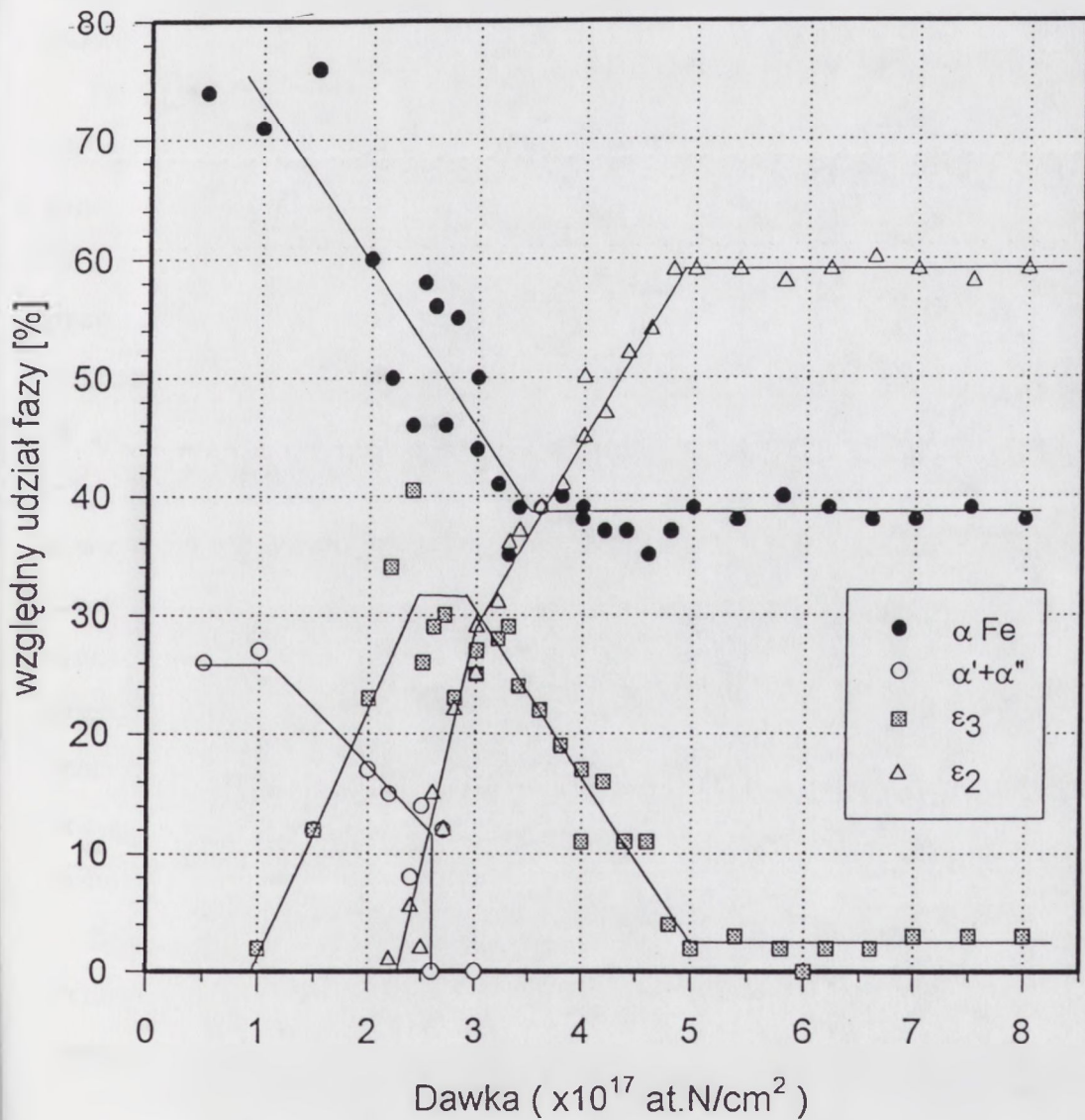
Zaprezentowane wyniki wskazują, że struktura tarczy żelaznej implantowanej jonami azotu ulega transformacji w zależności od dawki implantowanych jonów azotu. Przy dawkach jonów do $1 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ dominują fazy o strukturze *rpc* : α' , α'' i żelazo α . Powyżej dawki jonów ok. $1,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ pojawiają się fazy o strukturze heksagonalnej. Udział fazy heksagonalnej wzrasta wraz ze wzrostem dawki jonów, natomiast udział faz α' i α'' zmniejsza się tak, że powyżej dawki jonów azotu $2,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ fazy azotkowe typu *rpc* α' i α'' przestają być obserwowane. W zakresie dawek jonów azotu od ok. $2,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ do ok. $5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ obserwuje się transformację fazy heksagonalnej z uboższej w azot fazy ε_3 o przybliżonym składzie $\text{Fe}_{2,67}\text{N}$ do bogatszej w azot fazy ε_2 o składzie Fe_2N . Powyżej dawki jonów azotu ok. $5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ nie obserwowano dalszych istotnych transformacji składu fazowego badanych próbek. Udział widma pochodzącego od żelaza α , w ogólnym widmie CEMS, monotonicznie spada ze wzrostem dawki jonów azotu do dawki ok. $3,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$, po czym stabilizuje się na stałym poziomie niezależnie od dalszego wzrostu dawki jonów i towarzyszących temu przemian faz azotkowych.

Na Rys.3.2 przedstawiono zbiorcze wyniki analiz przemian składu fazowego żelaza w zależności od dawki implantowanych jonów azotu. Na osi rzędnych wykresu przedstawiono procentowy udział poszczególnych faz w składzie fazowym analizowanej próbki. Udział poszczególnych faz oszacowano na podstawie udziału widm pochodzących od tych faz w sumarycznym, zmierzonym widmie CEMS. Wykres przedstawiony na Rys.3.2 ilustruje zasygnalizowane powyżej transformacje fazowe zachodzące w tarczy żelaznej pod wpływem implantacji jonów azotu. Znaczna liczba punktów eksperymentalnych umożliwia dokładną analizę zachodzących przemian.

Jak widać z Rys.3.2 dla najniższej z zastosowanych dawek jonów ($5 \times 10^{16} \text{at.N/cm}^2$) w badanym układzie stwierdzono oprócz żelaza α tylko fazy α' i α'' , a ich udział oszacowano na podstawie analizy widm CEMS na ok 25%. Ze wzrostem dawki jonów azotu do $1 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ udział faz α' i α'' zmienia się tylko nieznacznie. Dodatkowo pojawiają się śladowe ilości (około 2%) nowej fazy, którą z dużym prawdopodobieństwem zidentyfikowano jako $\epsilon_3 \text{Fe}_{3-x}\text{N}$, gdzie $x \approx 0,33$ (Rys.3.1).

W zakresie dawek jonów azotu $1-2,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ zaobserwowano wyraźny przyrost udziału fazy heksagonalnej $\epsilon_3 (\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ i spadek udziału faz α' i α'' . Obserwowany jednocześnie wyraźny spadek udziału fazy α Fe wskazuje, że odnotowany przyrost udziału fazy $\epsilon_3 (\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ dokonuje się najprawdopodobniej głównie kosztem czystego żelaza.

W zakresie dawek jonów azotu od ok. $2 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ do ok. $3 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ dochodzi do znacznej przebudowy składu fazowego. Obserwuje się zanik faz α' i α'' , natomiast pojawia się nowa faza $\epsilon_2 (\text{Fe}_2\text{N})$ przejawiająca się obecnością dubletu kwadrupolowego ($QS = 0,42 \text{ mm/s}$ i $\delta = 0,28 \text{ mm/s}$) w widmach mössbauerowskich (Rys.3.1.e). Udział fazy $\epsilon_3 (\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ osiąga dla dawek w zakresie $2,2-2,7 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ swoje maksimum i przy dalszym wzroście dawki zaczyna zmniejszać się (Rys.3.2). Zanik faz α' i α'' przebiega dość gwałtownie i powyżej dawki jonów $2,7 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ faza ta nie była rejestrowana. Wraz z całkowitym zanikiem faz α' i α'' pojawia się nowa faza $\epsilon_2 (\text{Fe}_2\text{N})$ nie rejestrowana dla dawek poniżej $2,4 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$. Ze wzrostem dawki jonów udział tej nowej fazy szybko wzrasta. Po całkowitym rozpadzie faz α' i α'' tworzenie fazy $\epsilon_2 (\text{Fe}_2\text{N})$ odbywa się częściowo kosztem fazy $\epsilon_3 (\text{Fe}_{3-x}\text{N})$, a częściowo kosztem żelaza α (Rys.3.2).



Rys.3.2. Zależność składu fazowego żelaza implantowanego jonami azotu od dawki jonów. (Dawki jonów azotu : $0,5-8 \times 10^{17}$ at.N/cm²)

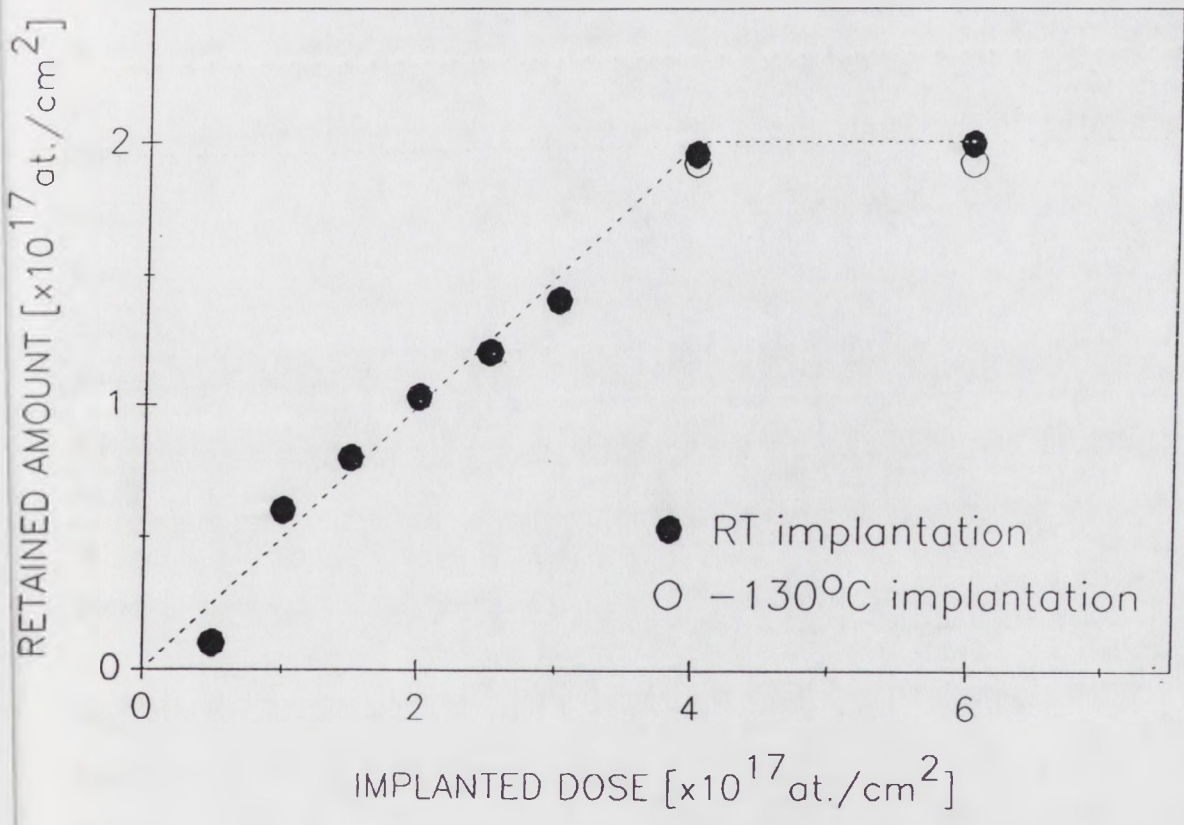
W tym też zakresie dawek odnotowano także największe rozrzuty oszacowanych składów fazowych analizowanych próbek.

W zakresie dawek jonów azotu od $3 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ do $3,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ udział fazy ϵ_3 (Fe_{3-x}N) osiąga maksimum, a udział widma pochodzącego od fazy αFe w widmie CEMS spada do ok. 40%, po czym stabilizuje się. Udział fazy ϵ_2 (Fe_2N) nadal wzrasta wraz ze wzrostem dawki jonów azotu.

Wraz ze wzrostem dawki jonów powyżej $3 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ skład fazy ϵ_3 (Fe_{3-x}N) zmienia się od $x=0,3$ dla dawki $3 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ do $x=0,5$ dla dawek jonów $4-6 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$.

Powyżej dawki jonów azotu $3,6 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ udział fazy αFe pozostaje stały i wynosi ok. 40%. Udział fazy ϵ_2 (Fe_2N) nadal wzrasta lecz szybkość jego przyrostu w funkcji dawki jonów jest w przybliżeniu dwukrotnie mniejsza niż w zakresie dawek niższych. W omawianym zakresie dawek jonów azotu spadek udziału fazy ϵ_3 (Fe_{3-x}N) jest równy przyrostowi fazy ϵ_2 (Fe_2N). Wydaje się zatem uzasadnione przypuszczenie, że w tym zakresie dawek przyrost udziału fazy ϵ_2 (Fe_2N) odbywa się tylko kosztem fazy ϵ_3 (Fe_{3-x}N). W zakresie dawek mniejszych faza ϵ_2 (Fe_2N) powstaje prawdopodobnie także kosztem fazy αFe dzięki czemu jej przyrosty w funkcji dawki jonów mogą być większe. Zgodnie z wynikami pomiarów metodą NRA całkowitej zawartości azotu implantowanego do czystego żelaza, w zakresie dawek powyżej $4 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ ilość atomów azotu w badanej warstwie ulega nasyceniu i nie zmienia się (Rys.3.3) [38,40]. Zatem, ponieważ odnotowana przemiana faz w zakresie dawek jonów od $4 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ do $5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ zachodzi bez wzrostu ilości azotu w analizowanej warstwie, prawdopodobnym wydaje się przypuszczenie, że w transformacji faz $\epsilon_3 \rightarrow \epsilon_2$ ważną rolę mogą odgrywać defekty radiacyjne towarzyszące procesowi implantacji.

Dla dawek azotu powyżej $5 \times 10^{17} \text{N/cm}^2$ udział fazy ϵ_3 (Fe_{3-x}N) jest bliski zeru. Praktycznie jedyną fazą poza czystym żelazem (~42%) jest w tym zakresie faza ϵ_2 (Fe_2N) zawierająca ok. 58% atomów żelaza analizowanej warstwy.



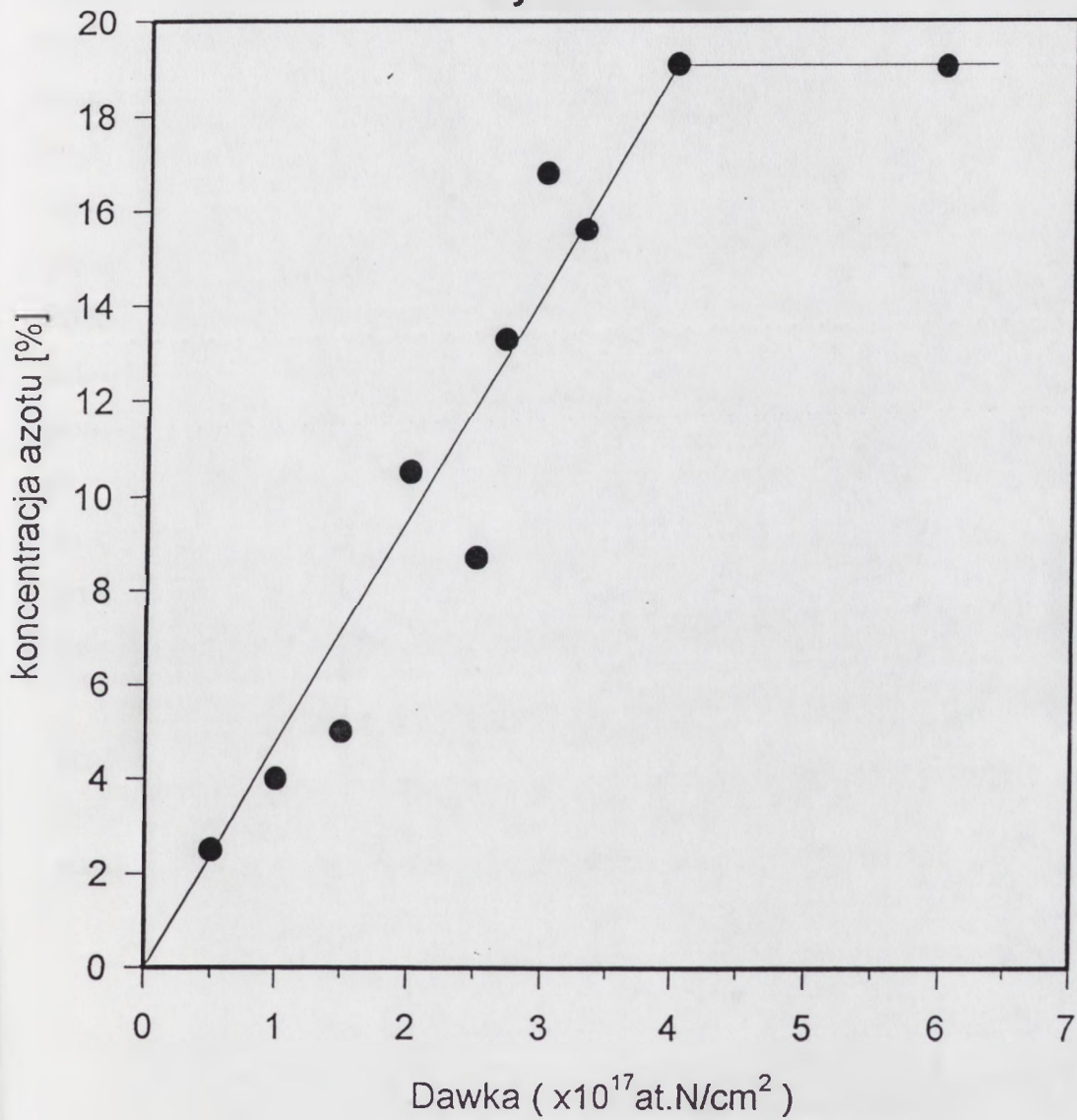
Rys.3.3. Zależność retencji azotu w tarczy żelaznej od dawki implantowanych jonów azotu ($D= 0,5-6 \times 10^{17}$ at.N/ cm^2) [40]

Przedstawiony cykl transformacji układu żelazo - azot przebiega od faz ubogich w azot jak martenzyt azotowy α' i α'' - Fe_{16}N_2 poprzez fazy zawierające więcej azotu - ϵ_3 (Fe_{3-x}N) do najbogatszej w azot fazy ϵ_2 (Fe_2N), stanowiącej przy dużych dawkach praktycznie jedyną fazę azotkową. Także skład fazy ϵ_3 (Fe_{3-x}N) zmienia się wraz ze wzrostem dawki azotu od uboższych w azot faz Fe_3N i $\text{Fe}_{2,7}\text{N}$ do bogatszej w azot fazy ϵ_3 ($\text{Fe}_{2,5}\text{N}$). Wraz ze wzrostem dawki jonów azotu zmniejsza się udział fazy żelaza α w analizowanym układzie do ok. 40%. Fakt nasycenia koncentracji fazy αFe przy dużych dawkach na niezerowym poziomie przy zachodzących jednocześnie przemianach faz azotkowych dowodzi powstania stanu równowagi pomiędzy fazami azotkowymi, a resztkową pozostałością struktury żelaza.

Bazując na wynikach pomiarów CEMS dokonano oszacowania bilansu azotu w warstwach azotowanych implantacyjnie. Pomimo, że spektrometria mössbauerowska nie jest w zasadzie metodą ilościowej analizy zawartości pierwiastków innych niż izotop żelaza ^{57}Fe możliwe jest oszacowanie koncentracji azotu zawartego w azotkach w warstwie wierzchniej materiału poprzez ocenę zawartości danej fazy azotkowej przy znanej koncentracji azotu w tej fazie. Uzyskano w ten sposób zależność koncentracji azotu zawartego w azotkach w warstwie przypowierzchniowej od dawki jonów (Rys.3.4). Zależność ta wykazuje zbieżność z wykresem retencji azotu (Rys.3.3) uzyskanym z pomiarów metodą NRA. W obu przypadkach obserwuje się w zakresie dawek do $4 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ liniowy wzrost ilości azotu w funkcji dawki. Powyżej tej dawki ilość azotu w warstwie nie zmienia się. Zgodność wyników uzyskanych niezależnymi metodami potwierdza zaobserwowane zmiany retencji azotu w funkcji dawki implantowanych jonów.

Niejednorodny, w funkcji odległości od powierzchni, rozkład koncentracji implantowanego azotu czyni prawdopodobnym model zarodkowania faz azotkowych, zgodnie z którym nukleacja nowej fazy rozpoczyna się w wąskiej warstwie zagrzebanej w pobliżu maksimum koncentracji azotu. Przyrost dawki implantowanego azotu poszerza grubość warstwy zagrzebanej, w której możliwy jest wzrost nowej, bogatszej w azot fazy. Zatem warstwa azotowana implantacyjnie ma najprawdopodobniej budowę wielowarstwową gdzie najbogatsze w azot fazy azotkowe występują w warstwie zagrzebanej otoczonej przez uboższe w azot azotki.

wyniki CEMS



Rys.3.4. Zależność koncentracji azotu (zawartego w azotkach) w tarczy żelaznej od dawki implantowanych jonów azotu.
(Dawki jonów azotu : 0,5-6x10¹⁷at.N/cm²)

Tak złożona budowa warstwy azotowanej utrudnia właściwą ocenę rzeczywistej koncentracji faz azotkowych w poszczególnych warstwach przy pomocy tylko metody CEMS.

Na możliwość takiej wielowarstwowej struktury warstwy zawierającej azotki wskazują wyniki analiz metodą GXRD (niskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej) stali XC06 implantowanej azotem [50]. W pracy tej stwierdzono, że po implantacji azotu dawką 4×10^{17} N/cm² warstwa powierzchniowa o grubości ok. 40 nm składa się praktycznie tylko z azotku Fe₂N. Rejestrowany w teźże pracy sygnał CEMS wskazujący na obecność ponadto azotków typu ϵ_3 i struktury żelaza α (analogicznie jak w niniejszej pracy) pochodzi z warstw leżących głębiej od powierzchni. Prezentowane w pracy [38] dokładne wyniki pomiarów profili koncentracji azotu implantowanego do żelaza z energią 40 keV (¹⁵N⁺) dowiodły, że w zakresie dużych dawek $4-10 \times 10^{17}$ at.N/cm² grubość warstwy domieszkowanej azotem pozostaje stała i nie przekracza ~ 100 nm. Wynik ten, w połączeniu z przedstawionymi powyżej obserwacjami sekwencji zmian składu fazowego wskazuje, że wraz ze wzrostem dawki jonów dochodzi prawdopodobnie do przebudowy podwarstw (ich względnych grubości) zawierających różne fazy azotkowe w ramach warstwy azotowanej, której całkowita grubość pozostaje w przybliżeniu stała.

Pomimo wskazanych powyżej ograniczeń dotyczących oceny bezwzględnego udziału faz azotkowych w budowie warstwy azotowanej implantacyjnie, zastosowana metoda (CEMS) umożliwiła ocenę rodzaju powstających faz oraz sekwencji ich przekształceń w funkcji dawki implantowanych jonów azotu.

3.1.2. Wpływ wygrzewania poimplantacyjnego na ewolucje struktury żelaza domieszkowanego implantacyjnie azotem

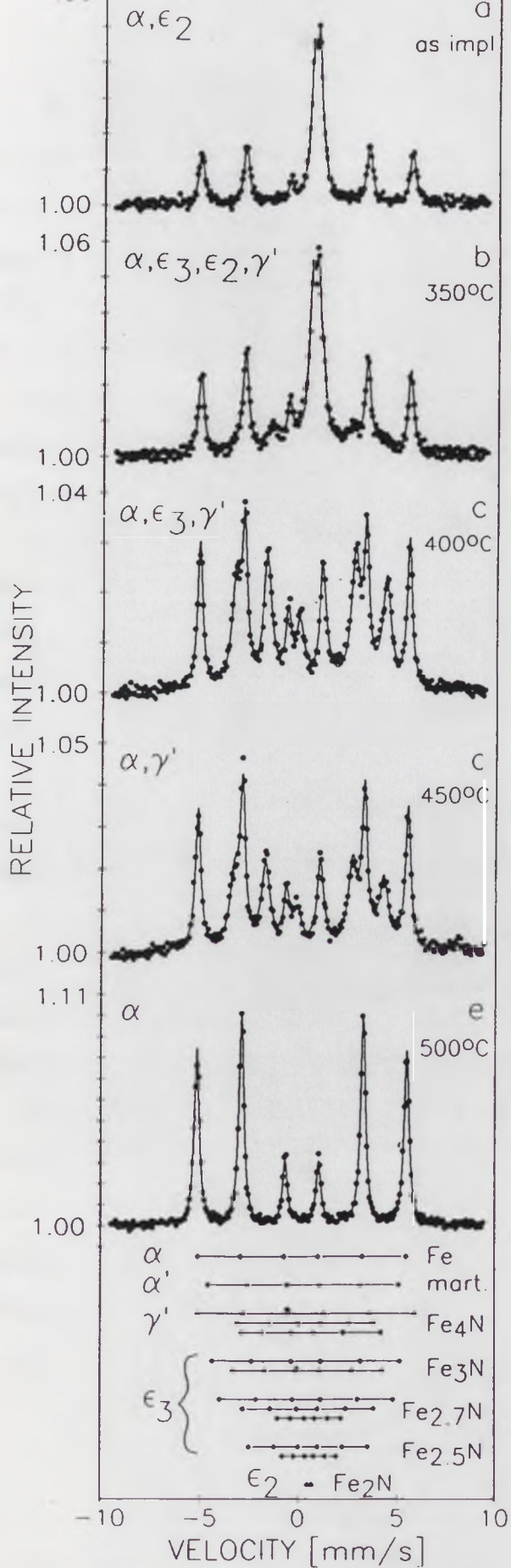
Opisane w poprzednim rozdziale wyniki badań zmian strukturalnych w żelazie w zależności od dawki implantowanego azotu posłużyły jako punkt wyjścia do badań wpływu temperatury na przemiany strukturalne układu żelazo-azot.

Wygrzewania prowadzono w komorze tarczowej implantatora jonów w temperaturach od 150°C do 500°C co 50°C w warunkach wysokiej próżni ($p \cong 1-5 \times 10^{-6}$ mbar) analogicznej jak podczas procesów implantacji jonów. Próbki nagrzewane były kontaktowo poprzez gorący uchwyt, a ich temperaturę kontrolowano przy pomocy termopary żelazo-konstantan. Dokładność odczytu temperatury wynosiła $\pm 1^\circ\text{C}$. Wahania temperatury w czasie wygrzewania były mniejsze niż $\pm 5^\circ\text{C}$. Studzenie próbki wraz z uchwytem przebiegało w czasie kilkudziesięciu minut w zależności od temperatury wygrzewania. Minimalny czas wygrzewania we wszystkich przypadkach wynosił 1h w danej, ustalonej temperaturze.

Przyjęta metodyka wygrzewania poimplantacyjnego stwarzała oryginalną, nie spotykaną dotychczas sytuację poddawania obróbce termicznej próbek żelaza azotowanych w procesach zachodzących w temperaturze poniżej 100°C.

W pierwszym etapie pracy próbki wygrzewano w temperaturach zwiększanych co 50°C utrzymując je w stałej temperaturze przez 1h. Po każdym kroku wygrzewania próbki studzono do temperatury pokojowej, a następnie analizowano metodą CEMS. Przykładowe widma mössbauerowskie próbek implantowanych jonami azotu dawką 6×10^{17} at.N/cm² i wygrzewanych w narastających temperaturach przedstawiono na rysunku Rys.3.5. Przedstawione wykresy ilustrują najbardziej charakterystyczne zmiany widm wywołane procesami wygrzewania.

Implantacja jonów dawką 6×10^{17} at.N/cm² prowadzi do powstania układu prawie dwufazowego gdzie obok czystego żelaza α rejestrowana jest praktycznie tylko jedna faza azotkowa ϵ_2 (Fe₂N) (Rys.3.5.a). Wygrzewanie w temperaturze 350°C powoduje pojawienie się składowej widmowej związanej z powstaniem fazy ϵ_3 (Fe₃N) (Rys.3.5.b). Zaobserwowano także powstanie fazy γ' .



Rys.3.5. Widma CEMS tarczy żelaznej implantowanej jonami azotu dawką 6×10^{17} at.N/cm² i wygrzewanych w temperaturach 350°C, 400°C, 450°C, 500°C

W temperaturze ok. 400°C zanika dublet kwadrupolowy charakterystyczny dla fazy ϵ_2 , natomiast znacznemu wzmocnieniu uległa składowa widmowa pochodząca od fazy ϵ_3 ($\text{Fe}_{3,2}\text{N}$) (Rys.3.5.c). Wygrzewanie w wyższych temperaturach powoduje zmniejszenie intensywności składowej widmowej związanej z fazą heksagonalną (ϵ_3) w 450°C (Rys.3.5.d) i całkowity zanik składowych widmowych związanych z fazami azotkowymi w temperaturze 500°C (Rys.3.5.e).

Zbiornicze wyniki analizy składu fazowego dla wszystkich analizowanych dawek jonów azotu i temperatur wygrzewania zebrano w tabeli Tab.3.2 oraz zaprezentowano na wykresach (Rys.3.6-3.12).

Analiza zaprezentowanych danych ukazuje zależne od dawki jonów cykle przemian fazowych zachodzące w funkcji postępującego wygrzewania w narastających temperaturach. We wszystkich przeprowadzonych eksperymentach cykl transformacji strukturalnych zachodzących wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania kończy się całkowitym rozkładem azotków i odbudową 100% fazy αFe .

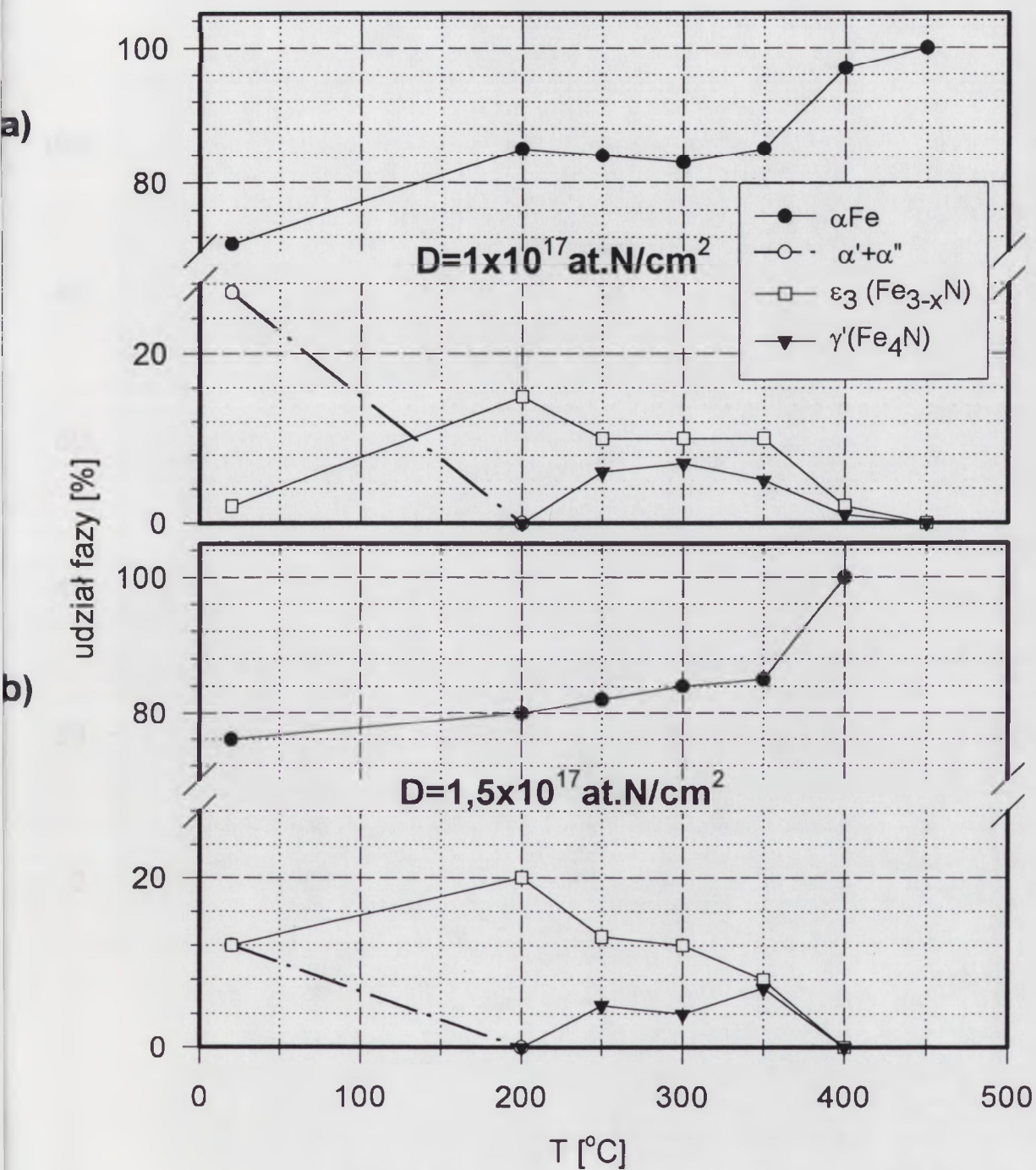
Całkowity rozkład azotków i odbudowa czystego żelaza zachodzi w temperaturach zwiększających się od 350°C do 500°C wraz ze wzrostem dawki jonów azotu odpowiednio od $0,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ (Rys. 3.6) do $6 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ (Rys. 3.12).

Przemiany faz dokonujące się pomiędzy temperaturą pokojową, a temperaturą całkowitego rozkładu azotków, zachodzą w sposób odmienny w różnych zakresach zastosowanych dawek jonów azotu. Powstające po implantacji jonów azotu fazy α' i α'' (dawki jonów poniżej $2,7 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$) zanikają w temperaturze 200°C (Rys.3.6-3.10).

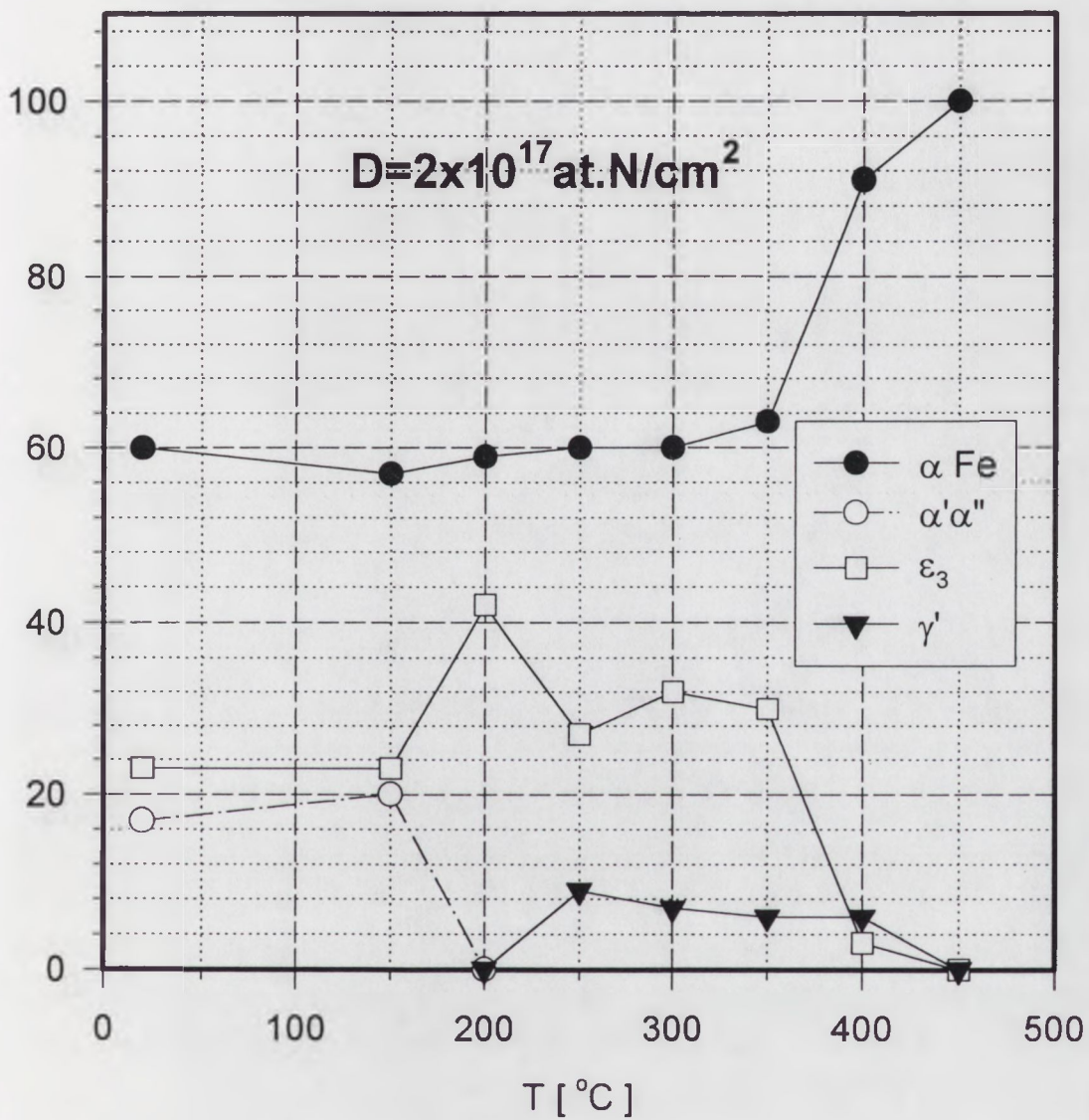
W przypadku najmniejszej dawki jonów $0,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ (Rys.3.6) po całkowitym rozkładzie faz α' i α'' w temperaturze 200°C zaobserwowano śladowe ilości nowej fazy ϵ_3 ($\text{Fe}_{3,2}\text{N}$). Wzrostowi udziału tej nowej fazy heksagonalnej ϵ towarzyszył odpowiedni spadek udziału w widmie CEMS składowej widmowej charakterystycznej dla fazy αFe . Wygrzewanie w temperaturze 350°C spowodowało zanik wszystkich faz azotkowych, a jedyną rejestrowaną fazą było żelazo α (Rys.3.6).

Tab.3.2 Fazowy diagram Fe-N przy różnych temperaturach i czasie wygrzewania (1h)

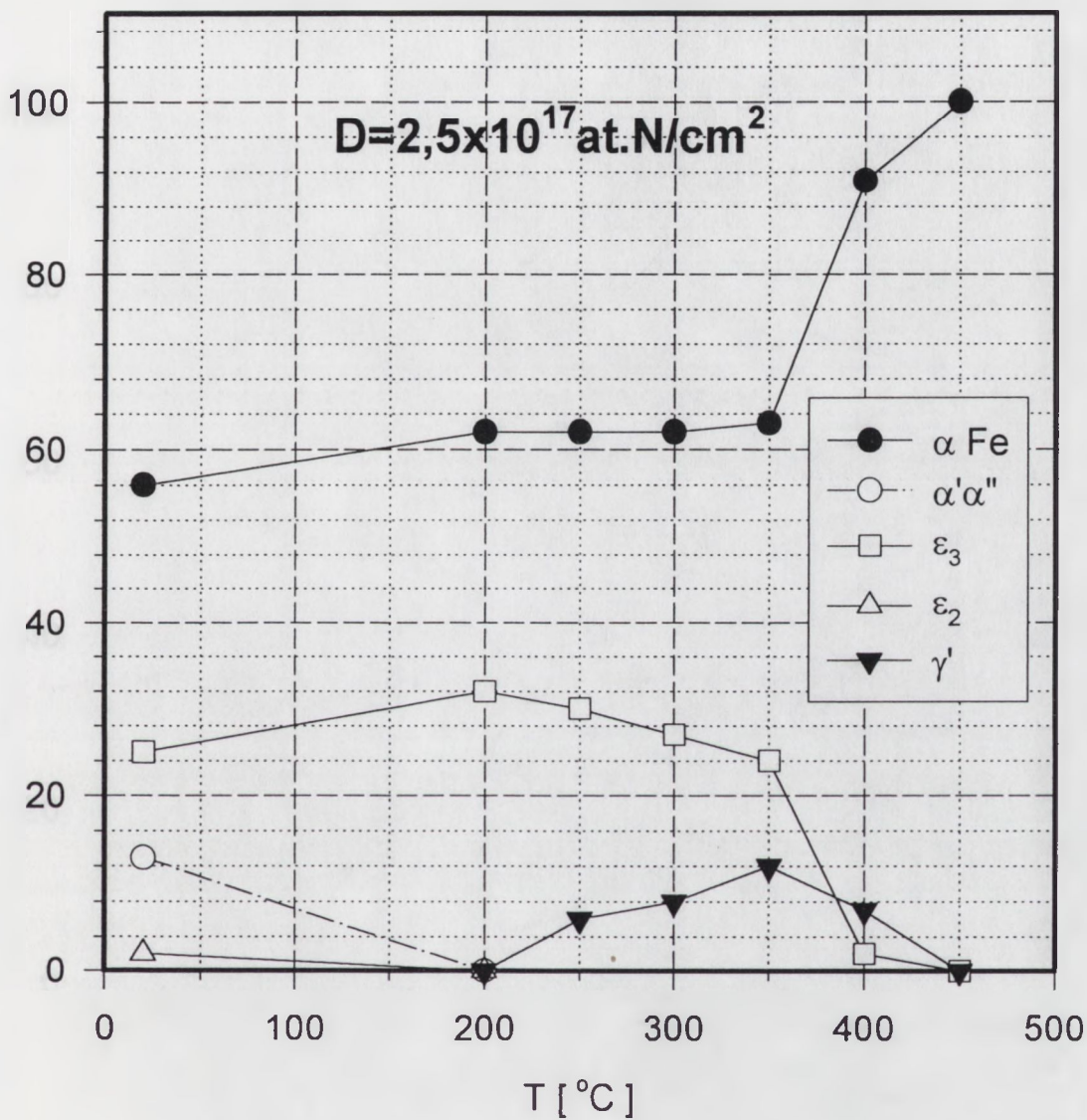
Dx10 ¹⁷ at.N/cm ²	fazy	po impl.	wygrzewanie (1h)							
			150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
			[%] at. Fe w fazie							
0,5	α Fe	74	95	98	96	97	100			
	α'+α"	26	5	2	1,4	-	-			
	ε ₃ (Fe _{3,2} N)	-	-	-	2,6	3	-			
1,0	α Fe	71		85	84	83	85	97	100	
	α'+α"	27		-	-	-	-	-	-	
	ε ₁ (Fe ₃ N)	-		10	-	1	1	-	-	
	ε ₃ (Fe _{3,2} N)	2		5	10	9	9	2	-	
	γ'(Fe ₄ N)	-		-	6	7	5	1	-	
1,5	α Fe	76		80	82	84	85	100		
	α'+α"	12		-	-	-	-	-	-	
	ε ₃ (Fe _{2,67} N)	12		-	-	-	-	-	-	
	ε ₃ (Fe ₃ N)	-		10	-	-	1	-	-	
	ε ₃ (Fe _{3,2} N)	-		10	13	12	7	-	-	
	γ'(Fe ₄ N)	-		-	5	4	7	-	-	
2,0	α Fe	60	57	59	60	60	63	91	100	
	α'+α"	17	20	-	-	-	-	-	-	
	ε ₃ (Fe _{2,5} N)	20	22	17	-	-	-	-	-	
	ε ₃ (Fe ₃ N)	-	-	25	20	1	-	-	-	
	ε ₃ (Fe _{3,2} N)	3	1	-	7	31	30	3	-	
	γ'(Fe ₄ N)	-	-	-	9	7	6	6	-	
2,5	α Fe	56		62	62	62	63	91	100	
	α'+α"	13		-	-	-	-	-	-	
	ε ₂ (Fe ₂ N)	2		-	-	-	-	-	-	
	ε ₃ (Fe _{2,67} N)	25		21	-	-	-	-	-	
	ε ₃ (Fe ₃ N)	-		11	4	2	-	-	-	
	ε ₃ (Fe _{3,2} N)	-		-	26	25	24	2	-	
2,7	α Fe	46			47	56	56	66	100	
	α'+α"	12			-	-	-	-	-	
	ε ₂ (Fe ₂ N)	12			13	-	-	-	-	
	ε ₃ (Fe _{2,5} N)	-			9	-	-	-	-	
	ε ₃ (Fe _{2,67} N)	30			11	-	-	-	-	
	ε ₃ (Fe ₃ N)	-			16	13	2	-	-	
3,0	α Fe	48	47	47	43	40	40	49	68	100
	ε ₂ (Fe ₂ N)	36	34	34	31	-	-	-	-	
	ε ₃ (Fe _{2,5} N)	-	-	-	-	29	25	-	-	
	ε ₃ (Fe _{2,67} N)	16	18	18	18	-	-	-	-	
	ε ₃ (Fe ₃ N)	-	-	-	-	-	-	3	9	
	ε ₃ (Fe _{3,2} N)	-	-	-	8	13	13	23	2	
3,3	α Fe	46			48	41	46	50	88	100
	ε ₂ (Fe ₂ N)	25			25	2	-	-	-	
	ε ₃ (Fe _{2,5} N)	-			-	20	11	-	-	
	ε ₃ (Fe _{2,67} N)	25			18	-	-	-	-	
	ε ₃ (Fe ₃ N)	4			6	-	-	-	-	
	ε ₃ (Fe _{3,2} N)	-			-	17	17	38	6	
4	α Fe	40		46	46	48	45	39		
	ε ₂ (Fe ₂ N)	49		38	36	-	-	-		
	ε ₃ (Fe _{2,5} N)	11		16	18	-	-	-		
	ε ₃ (Fe _{3,2} N)	-		-	-	49	50	48		
	γ'(Fe ₄ N)	-		-	-	3	5	13		
6	α Fe	49		42	44	41	42	43	53	100
	ε ₂ (Fe ₂ N)	49		55	54	37	28	-	-	
	ε ₃ (Fe _{2,5} N)	2		3	2	-	-	3	-	
	ε ₃ (Fe ₃ N)	-		-	-	22	22	5	8	
	ε ₃ (Fe _{3,2} N)	-		-	-	-	-	42	30	
	γ'(Fe ₄ N)	-		-	-	-	6	7	9	



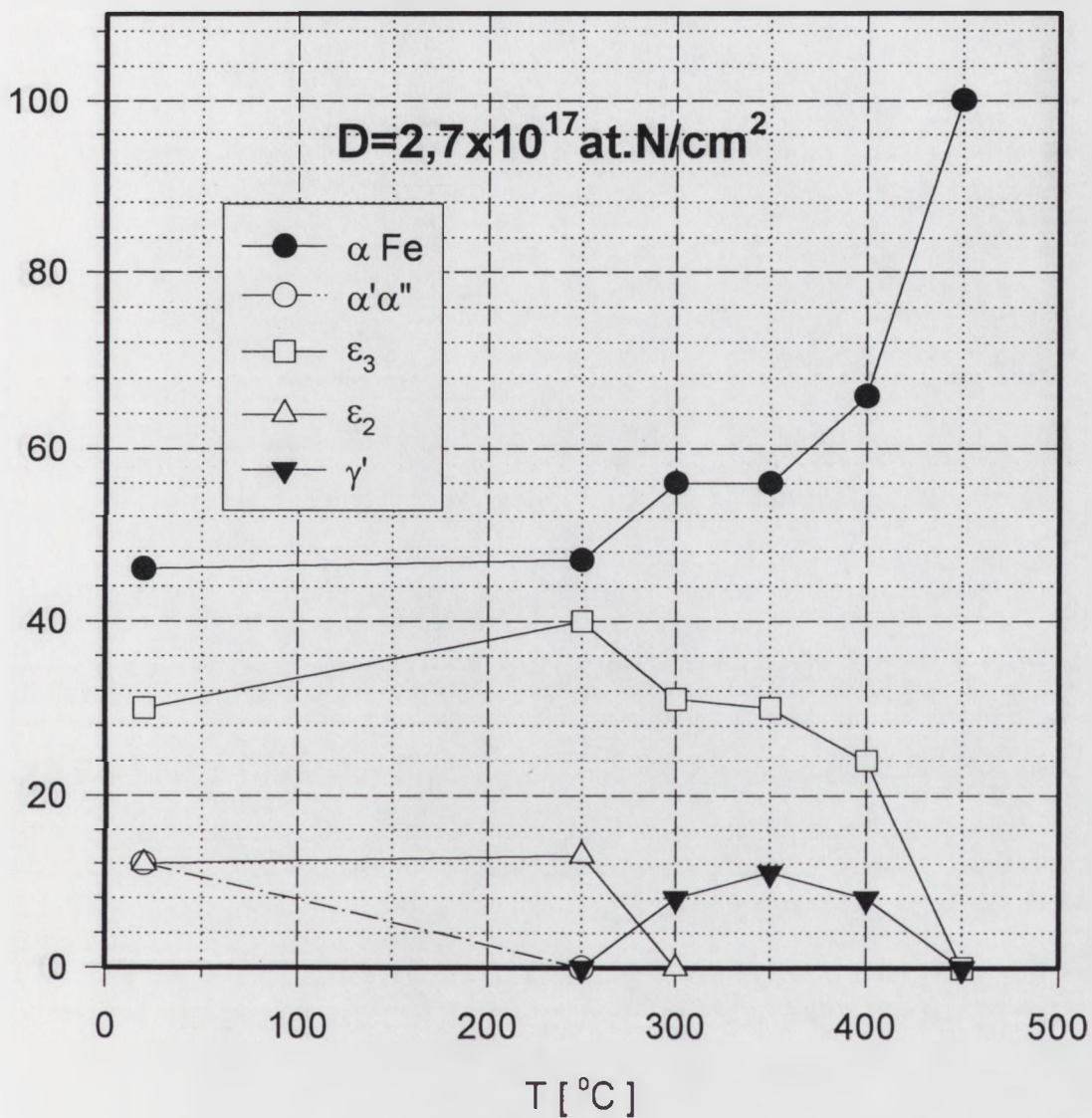
Rys.3.7. Zmiany składu fazowego tarczy żelaznej implantowanej jonami azotu dawkami: a) $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$; b) $1,5 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ w funkcji temperatury wygrzewania



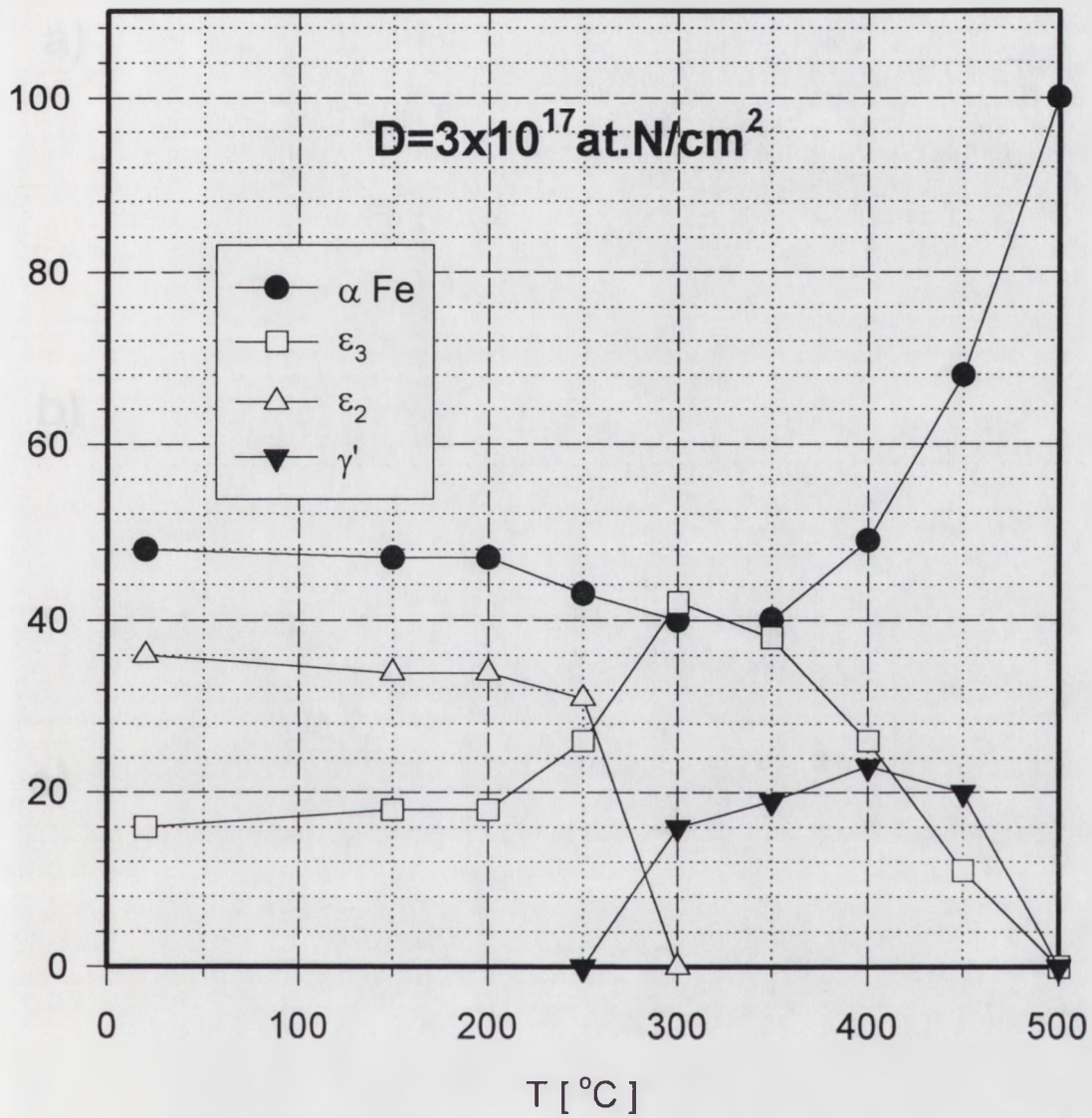
Rys.3.8. Zmiany składu fazowego tarczy żelaznej implantowanej jonami azotu dawką $2 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ w funkcji temperatury wygrzewania



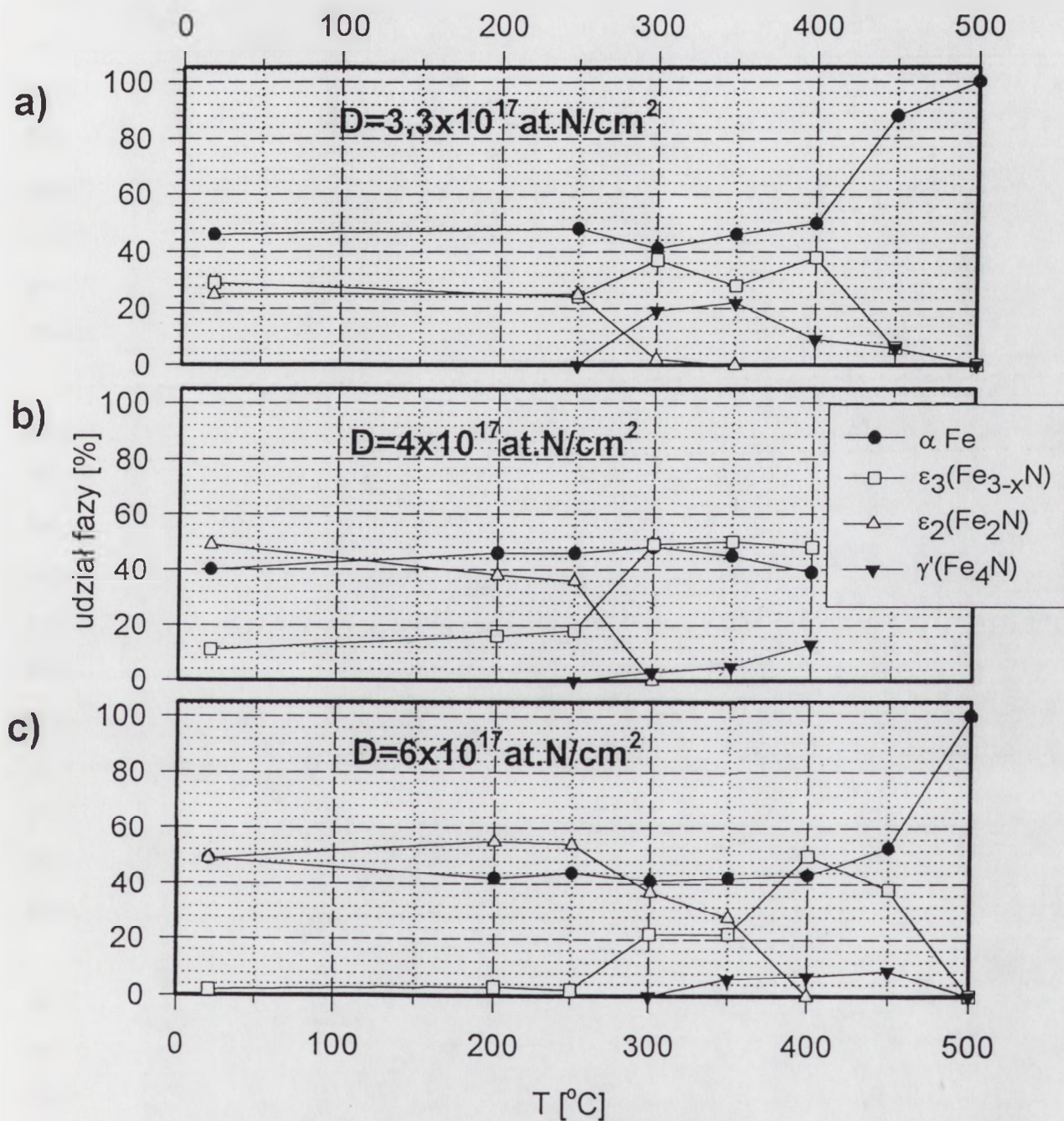
Rys.3.9. Zmiany składu fazowego tarczy żelaznej implantowanej jonami azotu dawką $2,5 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ w funkcji temperatury wygrzewania



Rys.3.10. Zmiany składu fazowego tarczy żelaznej implantowanej jonami azotu dawką $2,7 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ w funkcji temperatury wygrzewania



Rys.3.11. Zmiany składu fazowego tarczy żelaznej implantowanej jonami azotu dawką $2,7 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ w funkcji temperatury wygrzewania



Rys.3.12. Zmiany składu fazowego tarczy żelaznej implantowanej jonami azotu w funkcji temperatury wygrzewania. a) $D=3,3 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$; b) $D=4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$; c) $D=6 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$;

W próbkach implantowanych dawką jonów azotu 1×10^{17} at.N/cm² (Rys.3.7.a) rozkładowi faz α' i α'' w temperaturze 200°C towarzyszy pojawienie się fazy $\epsilon_3(\text{Fe}_{3+x}\text{N})$, której względny udział w widmie CEMS wynosi ok. 15%. Jednocześnie zaobserwowano wzrost udziału fazy αFe z ok. 70% po implantacji do ok. 85% po wygrzaniu. Po procesie wygrzewania w temperaturze 250°C zarejestrowano powstanie niewielkiej ilości nowej fazy $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ wnoszącej ok. 5% udział do widma CEMS. Jednocześnie odnotowano spadek udziału fazy heksagonalnej także o ok. 5% przy niezmiennym udziale fazy żelaza α (~85%). Obie fazy, $\epsilon_3(\text{Fe}_{3+x}\text{N})$ i $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$, obserwowane były do temperatury 400°C, powyżej której nastąpił ich całkowity rozkład i ucieczka azotu, pozostawiając czystą strukturę żelaza α .

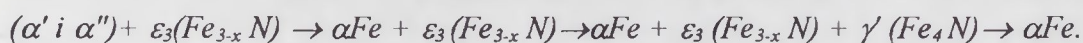
Implantacja jonów dawką $1,5 \times 10^{17}$ at.N/cm² (Rys. 3.7.b) spowodowała powstanie znaczącego udziału fazy $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ (~12%) obok martenzytu α' i α'' Fe_{16}N_2 . Wygrzewanie w 200°C spowodowało całkowity zanik faz α' i α'' . Skład fazy heksagonalnej $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ zmienił się z $\text{Fe}_{2,67}\text{N}$ na $\text{Fe}_{3,2}\text{N}$ przy niemal dwukrotnym wzroście udziału tej fazy w składzie fazowym. Jednocześnie odnotowano niewielki wzrost udziału żelaza α . Po wygrzewaniu w temperaturze 250°C pojawia się niewielka frakcja fazy γ' (~5%) o składzie Fe_4N z czym wiąże się pojawienie w widmie CEMS trzech sekstetów (Tab.3.1) przejawiające się między innymi powstaniem charakterystycznej asymetrii intensywności linii w widmie CEMS występujących przy prędkościach -3,5 mm/s i +3,5 mm/s. Udział fazy ϵ_3 zmniejsza się do ok 13%. Ten skład fazowy zachowuje stabilność do 350°C. Wygrzewanie w temperaturze 400°C powoduje zanik wszystkich faz azotkowych.

W przypadku implantacji dawką jonów 2×10^{17} at.N/cm² (Rys.3.8) obserwowano analogiczny cykl przemian fazowych, z tym, że udział fazy heksagonalnej $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ był po procesie implantacji jonów w przybliżeniu dwukrotnie wyższy niż poprzednio (Rys.3.7.b). Zaobserwowano również charakterystyczny, blisko dwukrotny wzrost udziału tej fazy w temperaturze 200°C po całkowitym rozkładzie faz α' i α'' , oraz spadek jej udziału w temperaturze 250°C. Wygrzewanie takich próbek w 300°C spowodowało przebudowę widma pochodzącego od fazy heksagonalnej ϵ_3 związaną ze

zmianą jej składu w kierunku mniejszej zawartości azotu. Faza $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ była stabilna do 350°C, a zanikła całkowicie w temperaturze 450°C. W 250°C zaobserwowano także początek powstawania fazy $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$. Faza ta okazała się stabilna do 400°C.

Przy dawce $2,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ (Rys.3.9) schemat transformacji powtarza się. Rozkładowi martenzytu α' i α'' w temperaturze 200°C towarzyszy wzrost udziału fazy $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$. Skład fazy $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ zmienia się w temperaturze ok. 400°C w kierunku uboższej w azot fazy ϵ_3 o składzie $\text{Fe}_{3,2}\text{N}$. Jej wkład do widma mössbauerowskiego wynosi w tej temperaturze ok. 24%. Faza $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ tworzy się powyżej 250°C osiągając maksimum udziału (~12%) w temperaturze 350°C. Powstała po implantacji jonów niewielka frakcja (~2%) fazy $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ zanika po wygrzaniu w temperaturze 200°C.

W omówionym zakresie dawek azotu ($0,5-2,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$) cykl transformacji faz azotkowych wywołany wygrzewaniem przebiega więc według schematu:



Wzrost dawki jonów do $2,7 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ (Rys.3.10) powoduje powstanie znacznej ilości (~12%) fazy $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ obok faz α' i α'' oraz fazy $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$. Wygrzewanie w temperaturze 250°C powoduje zanik faz α' i α'' oraz wzrost udziału fazy ϵ_3 , natomiast udział fazy ϵ_2 pozostaje stały. Składowa widmowa pochodząca od fazy ϵ_3 ulega rozbudowie i komplikacji związanej ze zmianą jej składu w kierunku mniejszych zawartości azotu. Przy wzroście temperatury wygrzewania o dalsze 50°C faza $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ ulega całkowitemu rozkładowi. Jednocześnie powstaje ok. 10% składowa widmowa odpowiadająca fazie $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$, a udział fazy αFe wzrasta o ok.10%. Transformacja ta przejawia się wyraźną zmianą widma mössbauerowskiego wywołaną zanikiem dubletu kwadrupolowego ($QS = 0,28 \text{ mm/s}$, $\delta = 0,42 \text{ mm/s}$) i pojawieniem się trzech sekstetów charakterystycznych dla fazy $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ (Tab.3.1). Fazy, zarówno $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ jak i $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$, pozostają stabilne do 400°C, aby w temperaturze 450°C całkowicie zaniknąć. Skład fazy $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ zmienia się wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, podobnie jak i przy mniejszych dawkach, do Fe_{3+x}N , gdzie $x \cong 0-0,2$.

Transformacje faz spowodowane wygrzewaniem próbek implantowanych dawkami $3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ i większymi (Rys.3.11, 3.12) mają odmienny przebieg. W tym zakresie dawek nie powstają po implantacji fazy α' i α'' . Udział fazy $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ ze wzrostem dawki jonów rośnie, a fazy $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ maleje.

Ze wzrostem dawki jonów od $3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ do $6 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ górna temperatura stabilności fazy $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ wzrasta odpowiednio z 250°C do 350°C (Rys.3.11, 3.12). Udział fazy $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ praktycznie nie ulega zmianom do temperatury 250°C . Powyżej tej temperatury obie fazy azotkowe $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ i $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ ulegają skomplikowanym transformacjom do fazy $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ i faz heksagonalnych $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ ($x \approx 0,5$) i $\epsilon_3(\text{Fe}_{3+x}\text{N})$ ($x \approx 0-0,2$). Jednocześnie, po wygrzewaniach w temperaturach od 250°C do 350°C obserwuje się niewielkie, ale systematyczne obniżenie udziału fazy αFe .

Dla dawek jonów $3-3,3 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ (Rys.3.11, 3.12.a) faza $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ ($x \approx 0,5$) rozkłada się w temperaturze 400°C czemu towarzyszy wzrost udziału faz $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ i $\epsilon_3(\text{Fe}_{3+x}\text{N})$ ($x \approx 0-0,2$). Faza $\epsilon_3(\text{Fe}_{3+x}\text{N})$ ($x \approx 0-0,2$) częściowo rozkłada się w temperaturze 450°C , po czym w 500°C zanika wraz z fazą γ' pozostawiając tylko strukturę αFe .

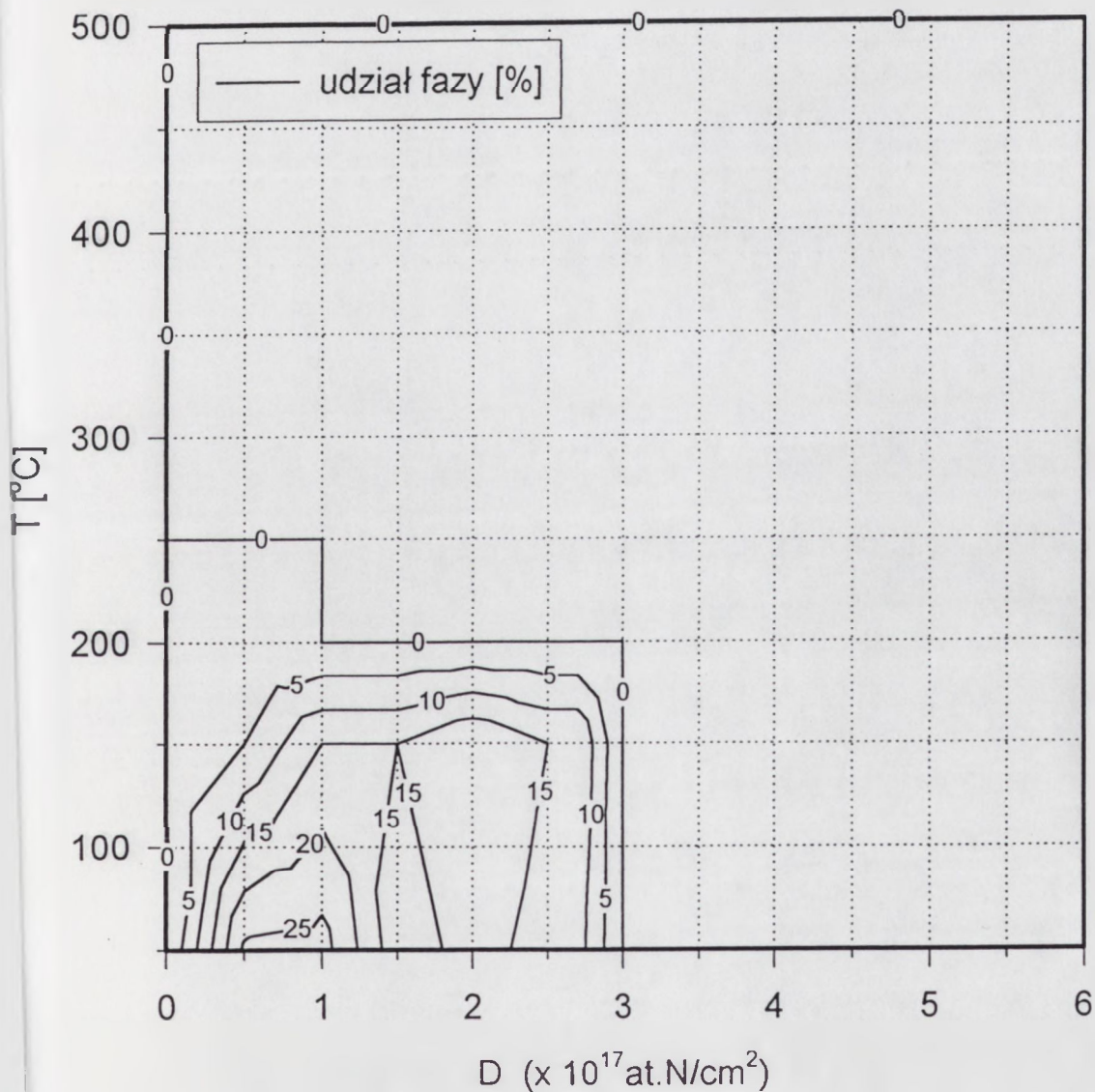
Implantacji dawką jonów $6 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ (Rys.3.5, 3.12.c) towarzyszy powstanie praktycznie tylko fazy $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$. Udział tej fazy do temperatury 250°C nie zmienia się w sposób istotny. W wyższych temperaturach jej udział zmniejsza się aby w temperaturze 400°C zaniknąć całkowicie. Od temperatury 250°C wzrasta udział fazy $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ do ok. 22% w 300°C . Po całkowitym rozkładzie fazy $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ w temperaturze 400°C udział fazy ϵ_3 wyraźnie wzrasta do ok. 48%. W wyniku wygrzewania w 450°C udział tej fazy zaczyna spadać aby zaniknąć całkowicie w 500°C . Niewielka frakcja fazy $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$, ok. 6-9%, pojawia się po wygrzewaniu w 350°C i zanika wraz z fazą heksagonalną w 500°C . Analogicznie jak w przypadku dawek 3 i $3,3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ transformacjom faz ϵ_2 i ϵ_3 towarzyszy niewielki spadek sygnału CEMS pochodzącego od struktury żelaza α .

W oparciu o przedstawione wyniki analiz CEMS (Tab.3.2) zbudowano diagramy udziału poszczególnych faz w układzie współrzędnych: dawka jonów azotu-temperatura wygrzewania (Rys. 3.13-3.17).

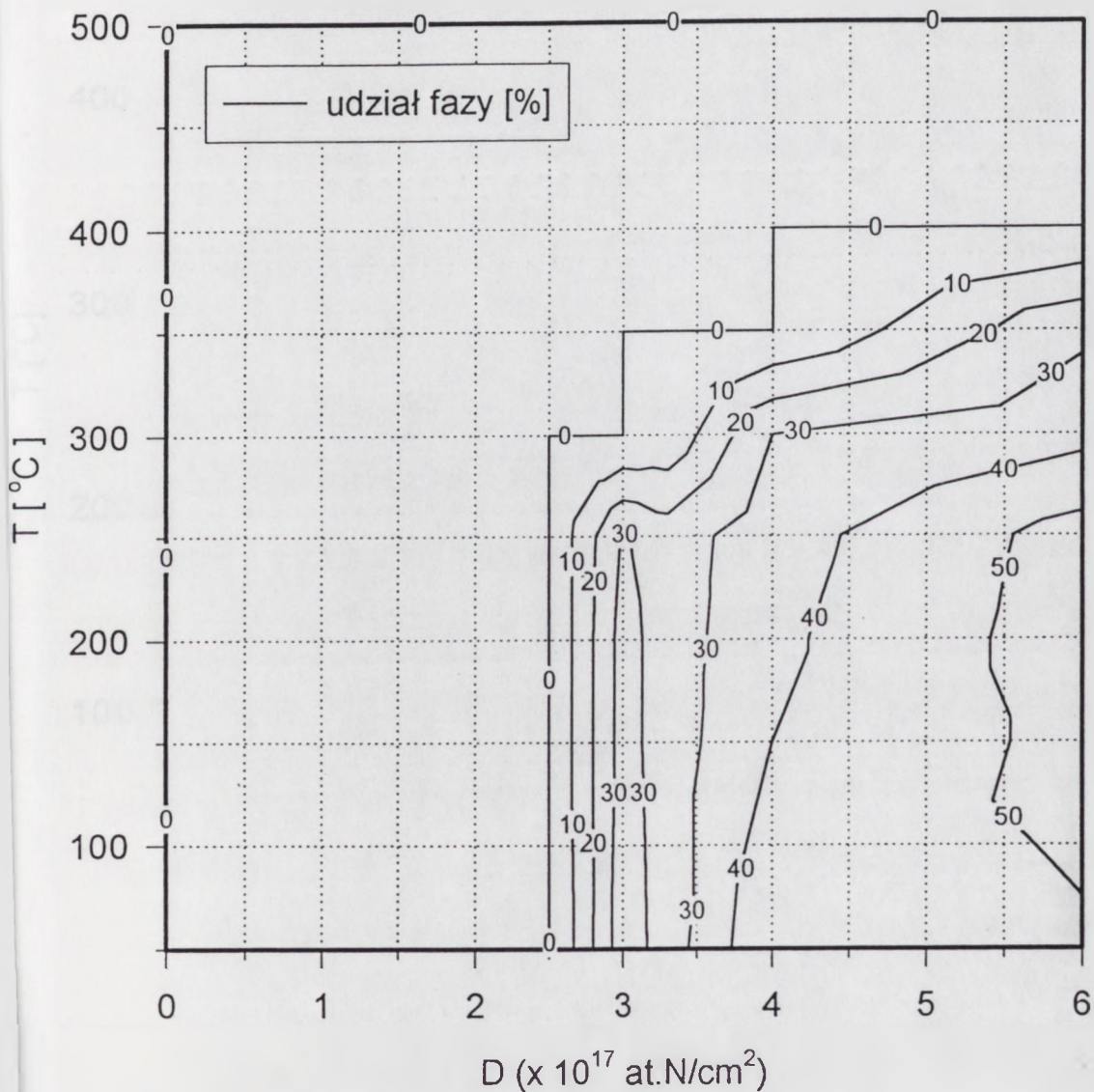
Przedstawione wykresy mają formę map na których liniami zaznaczono miejsca o jednakowym udziale danej fazy. Taka forma prezentacji wyników wizualizuje obszary występowania poszczególnych faz, zakresy ich stabilności oraz kierunki transformacji pomiędzy nimi. Charakterystyczną cechą przedstawionych wykresów jest wyraźne rozgraniczenie obszarów występowania faz α' i α'' (Rys.3.13), $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ (Rys.3.14) i $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ (Rys.3.15).

Fazy α' i α'' zarejestrowano w obszarze ograniczonym dawką ok. $2,7 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ i temperaturą ok. 200°C . Faza $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ powstaje przy dawkach powyżej $2,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$. Jej stabilność termiczna zależy od dawki jonów azotu i wzrasta od ok 300°C przy dawce $3 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ do ok. 400°C przy dawce $6 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$. Faza $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ nie była rejestrowana po implantacjach w temperaturze pokojowej (Rys.3.15). Fazę tę zaobserwowano po wygrzewaniu w temperaturach powyżej 200°C dla dawek jonów do $2,7 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ i powyżej 250°C dla dawek większych niż $2,7 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$. Odmienne przedstawia się obszar występowania fazy $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ (Rys.3.16). Faza ta występuje prawie w całym zbadanym obszarze dawek jonów i temperatur wygrzewania. Cechą charakterystyczną zaprezentowanego rozkładu koncentracji fazy ϵ_3 jest wyraźny wzrost jej udziału w obszarach granicznych pomiędzy fazami α' i α'' , $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ i $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$. Zjawisko to obserwuje się zarówno w funkcji dawki jonów jak i w funkcji temperatury wygrzewania. Obserwowany rozkład koncentracji fazy heksagonalnej ϵ_3 związany może być z transformacjami pomiędzy fazami ϵ_3 i ϵ_2 , gdzie uboższa w azot faza $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ towarzyszy bogatszej w azot fazie $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ od strony mniejszych dawek jonów azotu oraz od strony wysokotemperaturowej ucieczki azotu z implantowanej warstwy przypowierzchniowej.

martenzyt α' + α'' -Fe₁₆N₂

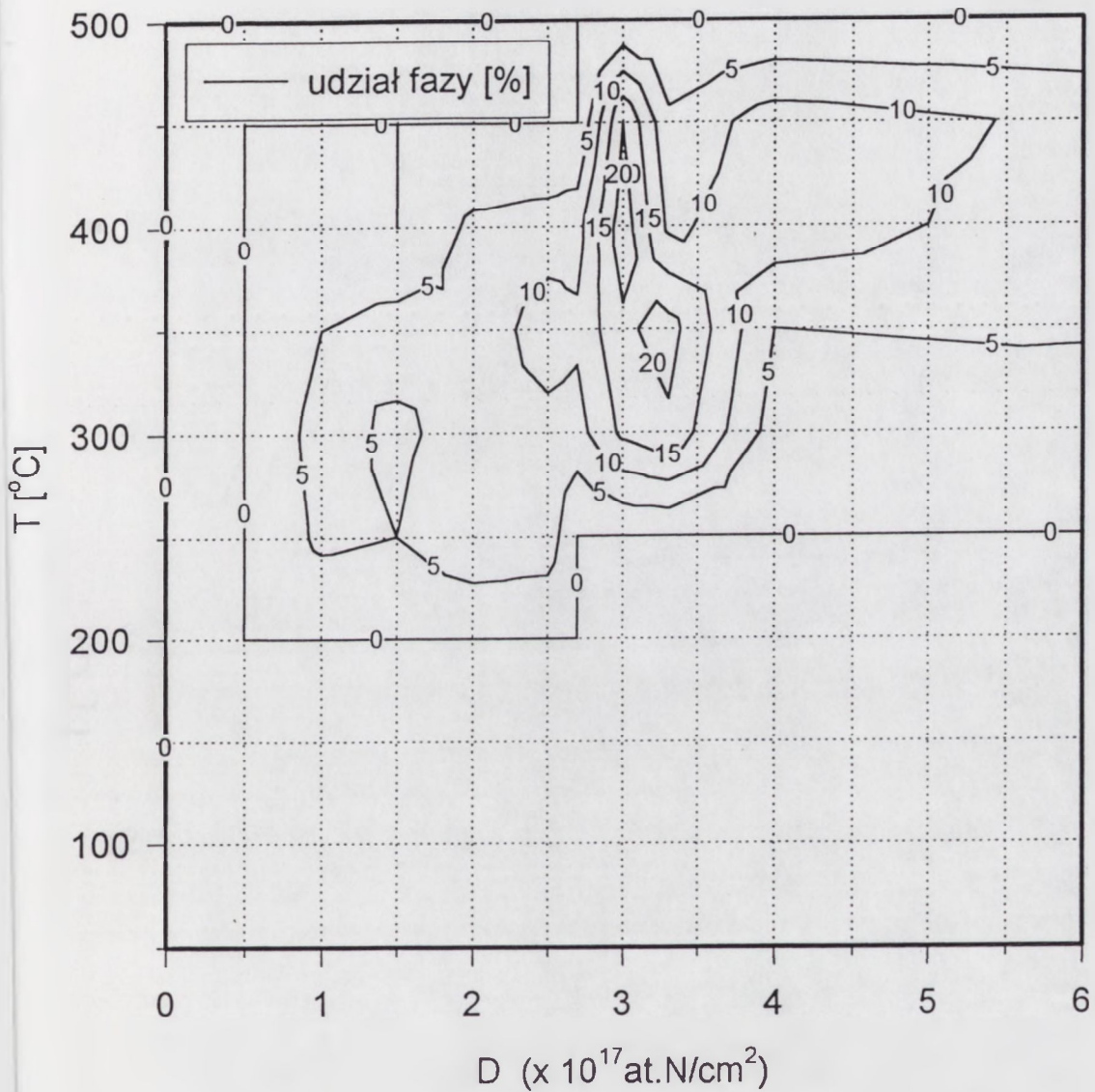


Rys.3.13. Diagram temperatura - dawka jonów (T-D) występowania faz α' i α'' w próbkach żelaznych implantowanych jonami azotu i wygrzewanych.

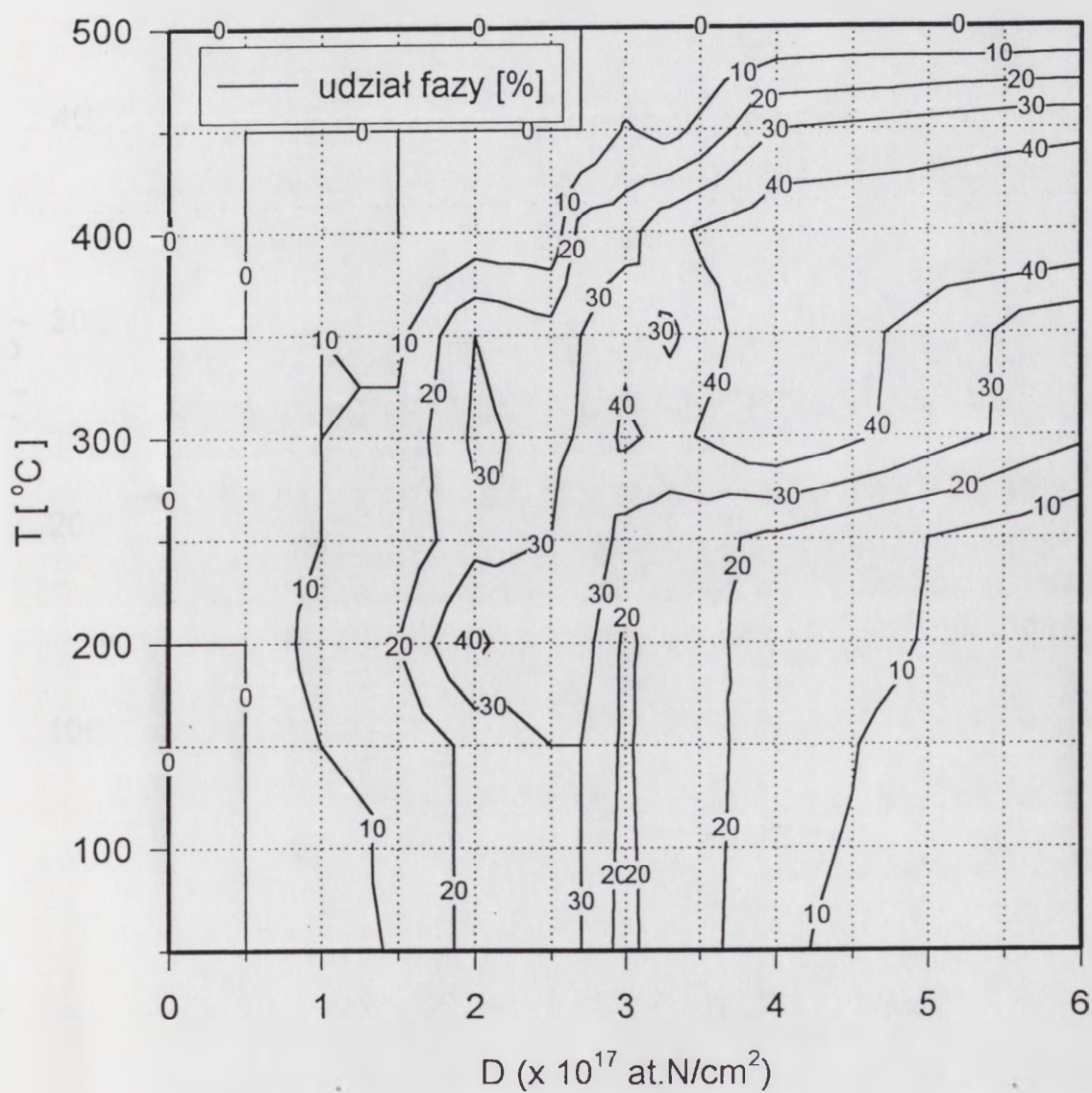
$\epsilon_2 - \text{Fe}_2\text{N}$ 

Rys.3.14. Diagram temperatura - dawka jonów (T-D) występowania fazy ϵ_2 (Fe_2N) w próbkach żelaznych implantowanych jonami azotu i wygrzewanych.

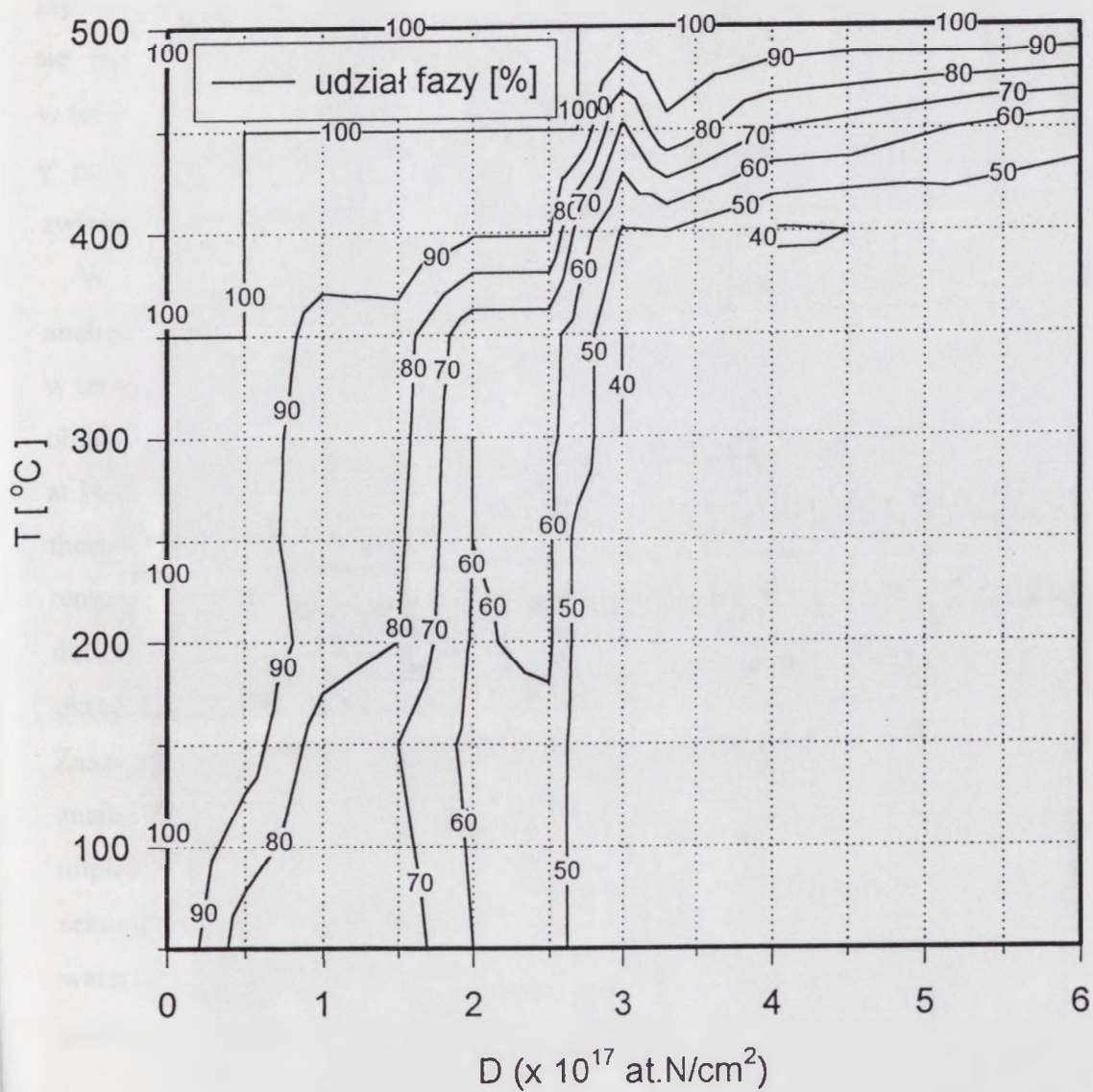
γ' -Fe₄N



Rys.3.15. Diagram temperatura - dawka jonów (T-D) występowania fazy γ' (Fe₄N) w próbkach żelaznych implantowanych jonami azotu i wygrzewanych.



Rys.3.16. Diagram temperatura - dawka jonów (T-D) występowania fazy ϵ_3 (Fe_{3-x}N) w próbkach żelaznych implantowanych jonami azotu i wygrzewanych.

α Fe

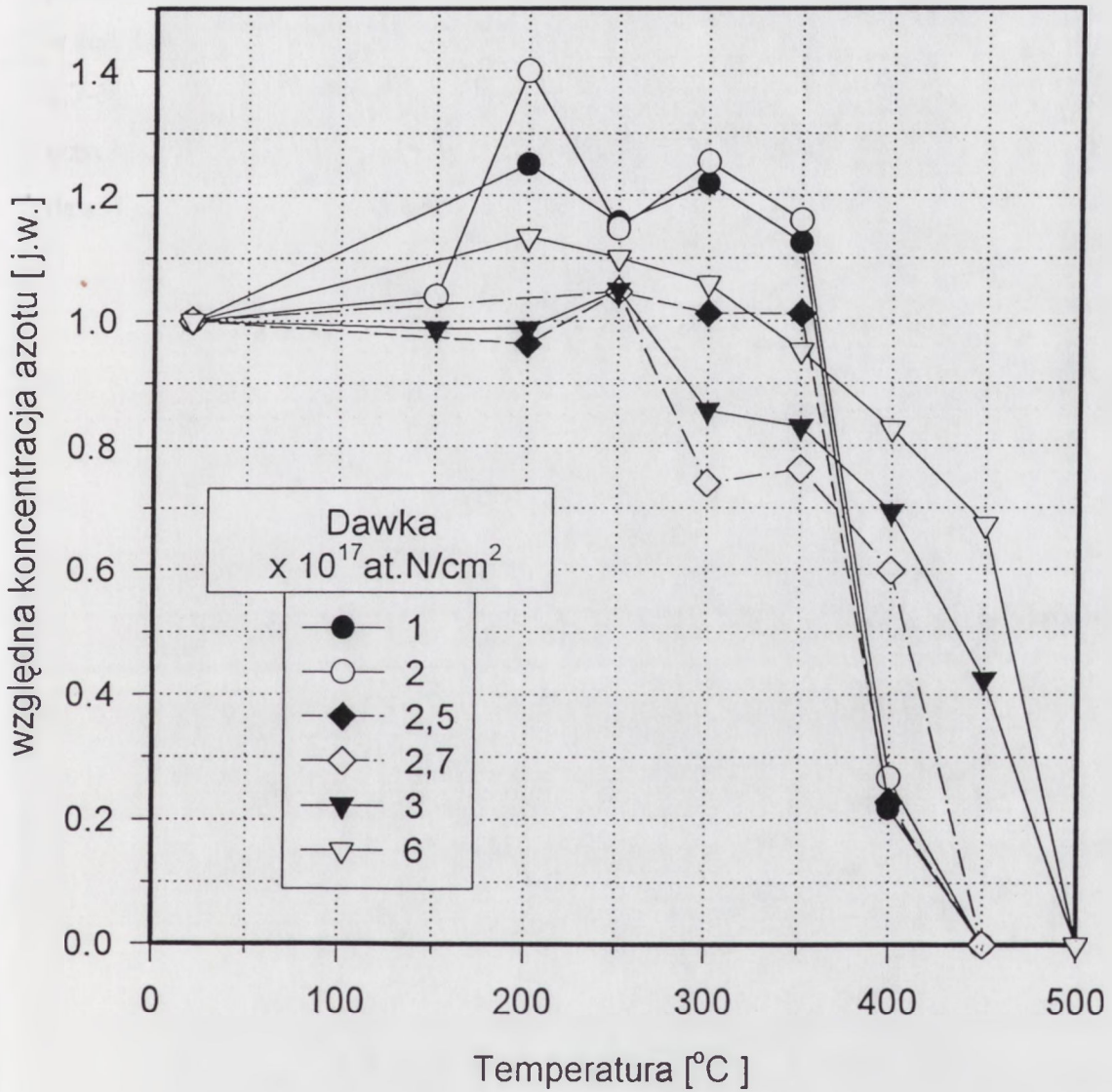
Rys.3.17. Diagram temperatura - dawka jonów (T-D) występowania fazy α Fe w próbkach żelaznych implantowanych jonami azotu i wygrzewanych.

Względne zmiany koncentracji azotu zawartego w azotkach w funkcji temperatury wygrzewania oszacowane na podstawie pomiarów CEMS przedstawiono na Rys.3.18. Przy wszystkich analizowanych dawkach jonów obserwuje się, powyżej temperatury 350°C, gwałtowny spadek koncentracji azotu wywołany rozkładem azotków i ucieczką azotu w głąb materiału

. W zakresie małych dawek jonów, do $2,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$, ucieczka azotu jest znacznie szybsza niż w zakresie dawek większych (powyżej $2,7 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$), gdzie obserwuje się powolny spadek koncentracji już od temperatury 250°C, a całkowity zanik w temperaturze 500°C, czyli o 50°C wyższej niż dla dawek mniejszych. Rozkład faz ϵ_3 i γ' podczas wygrzewania następuje, w przybliżeniu, przy tych samych temperaturach i związany jest z ucieczką azotu z warstwy przypowierzchniowej (Rys.3.15, 3.16).

W celu ograniczenia wpływu zjawisk dyfuzyjnych na obraz przemian fazowych analizowanego układu wykonano serię krótkich, 20 sekundowych wygrzewań w temperaturach takich samych jak przy wygrzewaniach jednogodzinnych. Badaniami objęto próbki żelaza implantowanego jonami azotu dawką $1 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ i $4 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$. Procesy termiczne wykonano metodą "szybkiego wygrzewania" RTP (rapid thermal processing) promiennikami halogenowymi w atmosferze argonowej, a temperaturę kontrolowano przy pomocy termopary Pt-PtRh. Czas wygrzewania 20s dobrano z uwagi na ograniczone możliwości kontroli przyrostu temperatury próbek o określonej pojemności cieplnej podczas szybkiego nagrzewania i studzenia ($\Delta T \sim 50^\circ\text{C/s}$). Zasadniczy cykl przemian fazowych po wygrzewaniach 20-to sekundowych przebiegał analogicznie jak po wygrzewaniach jednogodzinnych. Jedynie w próbkach implantowanych mniejszą dawką jonów ($1 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$) po wygrzewaniach 20-to sekundowych nie odnotowano tworzenia się fazy $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$. Zjawisko ucieczki azotu z warstwy przypowierzchniowej zaobserwowano przy tych samych temperaturach co podczas wygrzewań w czasie 1 godziny.

wygrzewanie 1h



Rys.3.18. Względne zmiany koncentracji azotu zawartego w azotkach w funkcji temperatury wygrzewania oszacowane na podstawie pomiarów CEMS.

Zaprezentowane diagramy (Rys.3.13-3.17) uwidaczniają ostrą granicę transformacji fazowych dokonujących się przy dawkach azotu około $2,7-3,3 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$. Temu zakresowi dawek towarzyszy, jak już wspomniano, zanik faz α' i α'' , wzrost udziału fazy $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ i stabilizacja udziału żelaza α . Obszar stabilności termicznej faz azotkowych powyżej dawki $2,7 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ wzrasta o ok. 50°C . Ponadto wygrzewanie w temperaturach $300^\circ\text{C}-400^\circ\text{C}$ próbek implantowanych jonami azotu w zakresie dawek $2,7-3,3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ prowadzi do znacznego, nie notowanego poza tym obszarem, wzrostu udziału fazy $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$. W tym też zakresie dawek postępujący, wraz ze wzrostem dawki jonów azotu, rozkład fazy $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$, ulega przejściowemu zahamowaniu.

3.1.3. Wpływ czasu wygrzewania na przemiany fazowe $\epsilon_3 \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha$

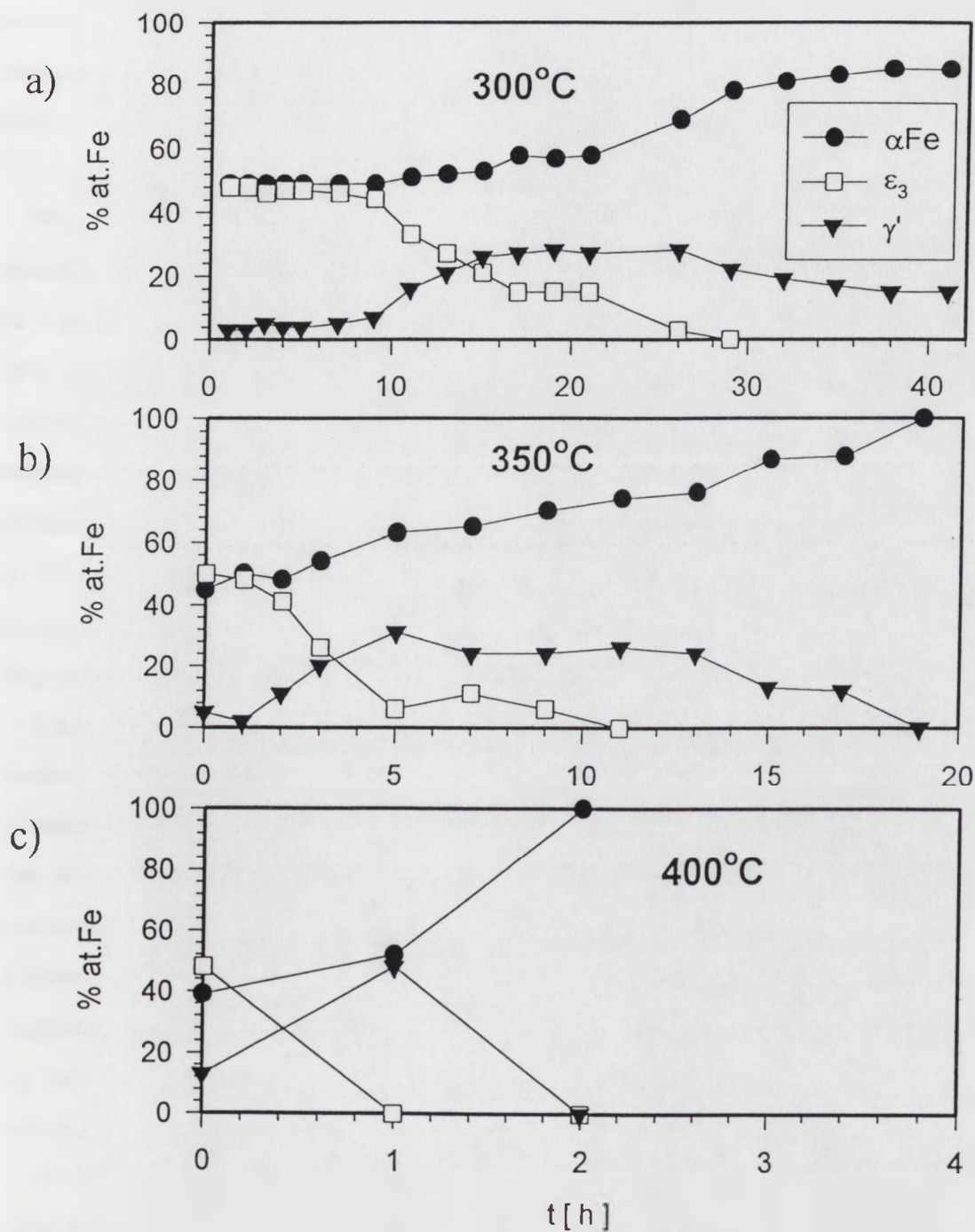
w żelazie implantowanym ionami azotu

Odnotowany w p.3.1.2. brak fazy γ' (Fe_4N) po krótkich, 20 sekundowych wygrzewaniach próbek implantowanych małą dawką jonów azotu wskazuje na istotną rolę czasu wygrzewania w tworzeniu tej fazy.

Obserwacje poczynione po procesach jednogodzinnego wygrzewania układu Fe-N w narastających temperaturach wskazują na powstawanie fazy γ' w wyniku wygrzewania w temperaturach powyżej 200°C - 250°C . We wszystkich odnotowanych przypadkach faza ta powstawała w obecności fazy heksagonalnej ϵ . Powstanie fazy γ' o składzie Fe_4N w obecności faz bogatszych w azot może przebiegać z udziałem procesów dyfuzyjnych, a więc powinno zależeć także od czasu wygrzewania.

Przeprowadzono eksperymenty polegające na wygrzewaniu próbek w stałej temperaturze i narastającym czasie. Do badań wybrano próbki implantowane azotem dawką $4 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$. Jak wykazano w poprzednich rozdziałach (p.3.1.1), dawce tej towarzyszy powstawanie tylko faz heksagonalnych $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ i $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$. W procesie wygrzewania w 300°C dochodzi do przemiany struktury faz typu ϵ do jednej tylko fazy ϵ_3 o składzie ($\text{Fe}_{3,2}\text{N}$) i niewielkich ilości fazy γ' (Fe_4N). Próbki poddano opisanym uprzednio procesom wygrzewania do temperatury 300°C zgodnie z procedurą jednogodzinnych wygrzewań w temperaturach 200°C , 250°C i 300°C . Analizy CEMS wykazały wytworzenie faz azotkowych $\epsilon_3(\text{Fe}_{3,2}\text{N})$ i γ' w ilościach odpowiednio $\sim 49\%$ i $\sim 3\%$ (Tab.3.2).

Transformacje $\epsilon \rightarrow \gamma'$ badano w trzech temperaturach: 300°C , 350°C i 400°C , w funkcji czasu wygrzewania. Całkowity czas wygrzewania w 300°C wynosił 41h. Badania próbek wykonywano co 1h wygrzewania przez pierwszych 5 godzin, następnie co 2 godziny i w końcu, powyżej 23 godziny wygrzewania co 3 godziny. W temperaturze 350°C całkowity czas wygrzewania wynosił 19h. Pierwsze trzy pomiary wykonywano co 1h wygrzewania, a następne co 2h. W 400°C proces prowadzono w czasie 2 godzin, a pomiary wykonano po pierwszej i po drugiej godzinie wygrzewania. Pomiary składu fazowego wykonywano metodą CEMS w temperaturze pokojowej po każdym kroku wygrzewania. Zbiorcze wyniki analiz fazowych przedstawiono na Rys.3.19.



Rys.3.19. Zmiany w czasie wygrzewania składu fazowego tarcz żelaznych implantowanych jonami azotu dawką 4×10^{17} at.N/cm².
 Temperatury wygrzewania: a) 300°C; b) 350°C ; c) 400°C

Przeprowadzone pomiary widm CEMS wykazały zanikanie w czasie 11h składowych widma charakterystycznych dla fazy heksagonalnej $\epsilon_3(\text{Fe}_{3,2}\text{N})$ i wzrost w czasie 5h składowej widma odpowiadającej fazie γ' (Fe_4N) (Rys.3.19.a). Charakterystyczną cechą widma CEMS tej fazy jest, między innymi, asymetria intensywności linii przy $-3,5 \text{ mm/s}$ i $+3,5 \text{ mm/s}$.

Wyrzewanie w temperaturze 300°C w czasie do 9 godzin nie wywołało żadnych znaczących zmian w obserwowanym składzie fazowym. Dalszemu wyrzewananiu w czasie od 9-tej godziny do 15-tej godziny towarzyszy wzrost udziału fazy γ' do wartości ok. 26%-28%. Jednocześnie, w czasie od 9-tej godziny do 17-tej godziny wyrzewanania udział fazy ϵ zmniejsza się do ok. 15% , a udział fazy żelaza α w niewielkim stopniu wzrasta. W czasie kolejnych 4 godzin (od 17-tej h do 21-ej h) wyrzewanania skład fazowy pozostaje niezmienny, po czym udział fazy heksagonalnej ϵ_3 zmniejsza się aż do całkowitego zaniku po 30 godzinach sumarycznego czasu wyrzewanania. Wraz z zanikiem fazy ϵ_3 rozpoczyna się spadek udziału fazy γ' . Transformacjom tym towarzyszy systematyczny wzrost udziału fazy αFe .

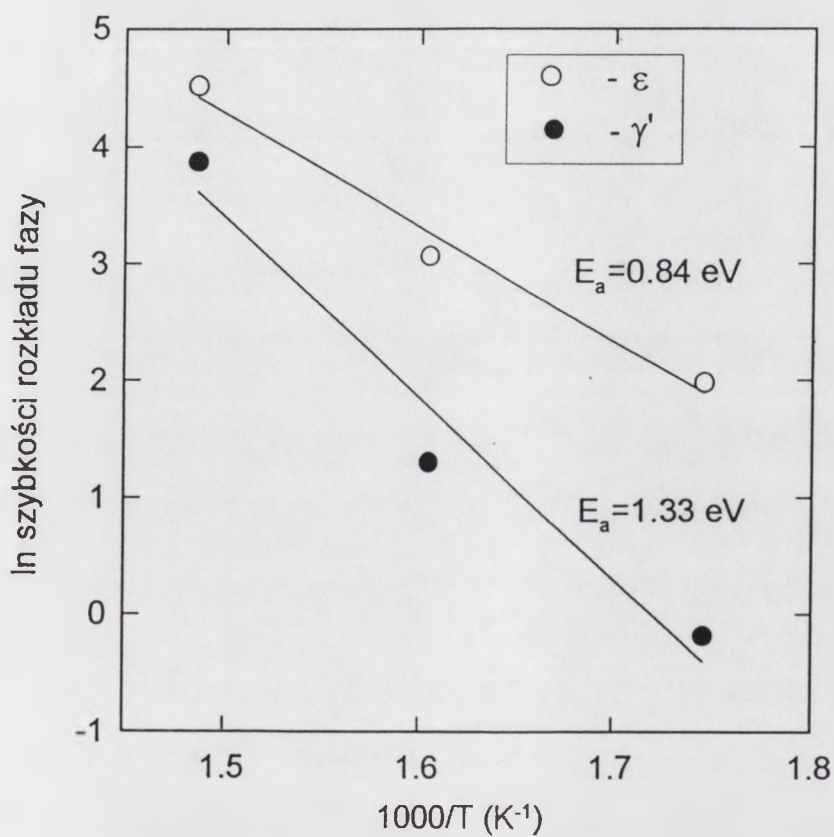
Transformacje fazowe w temperaturze 350°C przebiegają, w czasie wyrzewanania, według tego samego schematu z tym, że czasy w których zachodzą omówione zmiany są krótsze (Rys.3.19.b). Wzrost fazy γ' (do ok. 30%) i spadek udziału fazy heksagonalnej ϵ_3 (do ok. 10%) obserwuje się w czasie do 5-tej godziny wyrzewanania po 1 godzinie stanu ustalonego. Faza ϵ_3 rozpada się całkowicie po 10 godzinach od rozpoczęcia wyrzewanania. Zakres stabilizacji fazy γ' trwa do 13-tej godziny wyrzewanania. Po 19 godzinach wyrzewanania następuje całkowity rozkład faz azotkowych i jedyną rejestrowaną fazą staje się żelazo α . Tak jak i przy niższej temperaturze obserwuje się systematyczny wzrost udziału fazy αFe w czasie wyrzewanania.

W 400°C transformacje faz przebiegają na tyle szybko, że po 2 godzinach wyrzewanania jedyną rejestrowaną fazą było żelazo α . Kolejność przemian pozostaje jednak analogiczna jak przy niższych temperaturach. Po pierwszej godzinie wyrzewanania odnotowano zanik fazy ϵ_3 i wzrost udziału fazy γ' do ok. 50% (Rys.3.19.b)

W przedstawionych sekwencjach przemian fazowych w funkcji czasu można wyróżnić charakterystyczne etapy: (I)- początkowy okres stabilności wszystkich faz; (II)- częściowa dekompozycja fazy heksagonalnej ϵ_3 i przyrost fazy γ' ; (III)- okres stabilności fazy γ' i pozostałości fazy ϵ_3 , (IV)- rozpad fazy ϵ_3 ; (V)- postępujący rozkład fazy γ' do fazy αFe po zaniku fazy ϵ_3 .

Przyrost, w czasie wygrzewania, udziału fazy γ' zachodzi jednocześnie ze zmniejszaniem się udziału fazy ϵ_3 przy niewielkim tylko przyroście fazy αFe . Popiera to hipotezę o bezpośredniej przemianie fazy ϵ_3 w γ' . Pozostała, po okresie szybkiego spadku, część fazy ϵ_3 wykazuje takie same cechy strukturalne (zostają zachowane wartości parametrów widm CEMS) jak przed przemianą. Wydaje się prawdopodobne, że rozkład fazy ϵ_3 limitowany jest możliwością odprowadzenia azotu z granicy faz ϵ_3/α . Azot pozostający w roztworze w sieci żelaza w koncentracji zapewniającej równowagę z fazą azotkową stabilizuje ją. Taki mechanizm rozpadu limitowanego dyfuzją azotu może także wyjaśniać obserwowany początkowy okres stabilności składu azotków żelaza. Zatrzymanie rozkładu fazy ϵ_3 może być także wywołane przejściową równowagą pomiędzy fazami azotkowymi, a azotem uwolnionym z azotków do roztworu. Dalszemu rozpadowi fazy heksagonalnej towarzyszy wzrost udziału fazy αFe bez zmian fazy γ' . Charakterystyczne, że rozpad fazy γ' rozpoczyna się dopiero wraz z zanikiem fazy heksagonalnej ϵ_3 , stanowiącej prawdopodobnie źródło azotu stabilizującego fazę γ' . Wraz z zanikiem fazy mniej stabilnej ustaje dopływ azotu do roztworu i jego koncentracja obniża się dzięki dyfuzji w głąb materiału. Postępująca z czasem ucieczka azotu z warstwy wierzchniej umożliwia rozpad faz azotkowych aż do ich całkowitego zaniku.

Przedstawione transformacje czasowe faz azotkowych umożliwiają oszacowanie energii aktywacji obserwowanych procesów. Na Rys.3.20 przedstawiono wykres Arrheniusa szybkości rozkładu faz ($\ln(\Delta C/\Delta t)$ gdzie C-udział danej fazy) w funkcji odwrotności temperatury $1/T$ [K^{-1}]. Z nachylenia przedstawionych prostych obliczono energię aktywacji rozkładu fazy ϵ_3 oraz fazy γ' . W przypadku transformacji $\epsilon_3 \rightarrow \gamma'$ oszacowana w ten sposób energia aktywacji wynosi ok. 0,8 eV, natomiast energia aktywacji dekompozycji fazy γ' do żelaza α wynosi ok. 1,3 eV.



Rys.3.20. Wykres Arrheniusa szybkości rozkładu faz azotkowych ϵ i γ' w czasie wygrzewania poimplantacyjnego

Wartość 1,3 eV otrzymana dla rozkładu fazy γ' jest wyraźnie niższa od energii aktywacji 2,3 eV wyznaczonej w pracy [55] dla ciągłej warstwy γ' otrzymanej w procesie wysokoenergetycznej dwustopniowej implantacji jonów azotu. Różnice wartości energii aktywacji wyznaczonej w niniejszej pracy i w pracy [55] wynikają zapewne z odmiennej struktury wytworzonych warstw. Przedstawione wyniki analiz CEMS wykazują obecność ponad 50% fazy α Fe obok γ' . Tak wysoka zawartość żelaza α sugeruje, że faza γ' nie tworzy w prezentowanych doświadczeniach warstwy ciągłej lecz najprawdopodobniej warstwa azotowana zbudowana jest z wydzieleni obu faz. Obliczona energia aktywacji jest większa od przewidywanej dla procesu rozkładu ograniczonego dyfuzją azotu i wynoszącej 0.76 eV [136,137], jednocześnie jednak mniejsza niż wyznaczona dla warstwy ciągłej [55] gdzie wysoka energia aktywacji procesu rozkładu fazy γ' wiązana jest z powolnymi procesami zachodzącymi na granicy fazowej. Odnotowane różnice wartości energii aktywacji mogą wynikać z większego rozwinięcia powierzchni granicy fazowej γ'/α w warstwach wytworzonych w ramach niniejszej pracy co może ułatwiać transport atomów azotu poblizu tej granicy.

3.2. Wykres fazowy

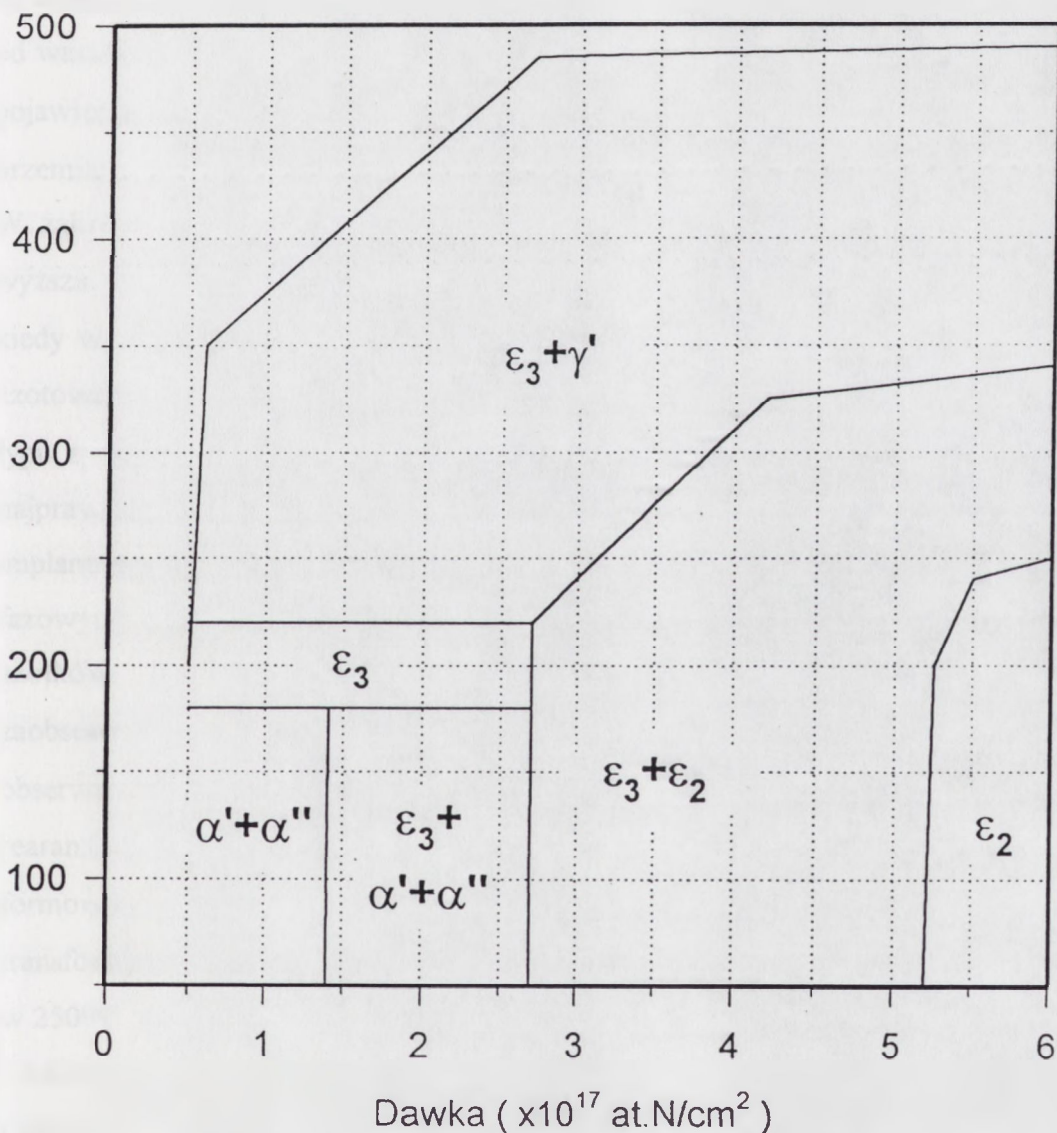
Przedstawione wyniki analiz składu fazowego żelaza implantowanego jonami azotu pozwalają na zbudowanie diagramu fazowego przedstawiającego zakresy dawek jonów i zakresy stabilności termicznej otrzymanych faz azotkowych (Rys.3.21). Znany z literatury wykres fazowy układu Fe-N opiera się na badaniach układów równowagowych [18]. W przypadku implantacji jonów uzyskuje się często struktury metastabilne, przesycone domieszką, odmienne od stanów równowagowych wytworzonych metodami konwencjonalnymi. Ponadto, warstwy wytwarzane metodą implantacji jonów są na tyle cienkie, że istotnym staje się uwzględnienie wpływu niedomieszkowanego podłoża na powstające struktury.

Przy tworzeniu naszego "wykresu fazowego" dla implantowanego układu Fe-N kierowano się następującymi przesłankami:

- z uwagi na niejednorodność profili koncentracji implantowanego azotu ograniczono się do podania tylko dawki jonów jako parametru kontrolowanego i powtarzalnego w eksperymentach zamiast koncentracji atomowej lub wagowej jak to jest powszechnie przyjęte w przypadku konwencjonalnych diagramów fazowych dla układów równowagowych.

- prezentowany wykres zbudowano w oparciu o wyniki jednogodzinnych wygrzewań w narastającej temperaturze. Należy zwrócić uwagę, że warstwy domieszkowane implantacyjnie charakteryzują się zarówno niejednorodnym profilem koncentracji jak i małą grubością rzędu 100 nm. Podniesienie temperatury uruchamia procesy dyfuzyjne powodujące zmiany profilu koncentracji prowadzące w rezultacie do postępującego odazotowania warstwy wierzchniej. W związku z tym podczas wygrzewania należy spodziewać się zarówno przemian związanych z indukowanymi termicznie transformacjami fazowymi jak i ze zmianami związanymi z dyfuzyjną ucieczką azotu do podłoża. Zatem, w ogólności, zmiany składu fazowego warstwy wierzchniej żelaza z implantowanym azotem zależą zarówno od temperatury jak i od czasu obróbki cieplnej. W świetle obserwowanej dynamiki przemian faz $\epsilon_3 \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha$ wybrany czas wygrzewania 1h nie musi być wystarczający do uzyskania pełnej transformacji niektórych faz (np. $\epsilon_3 \rightarrow \gamma'$ i $\gamma' \rightarrow \alpha$).

Fazy w układzie $\text{Fe-N}_{(\text{implantowany})}$
(wygrzewanie 1h)



Rys.3.21. Diagram występowania faz azotkowych w tarczy żelaznej, implantowanej jonami azotu, w funkcji dawki jonów i temperatury wygrzewania (dawki jonów azotu $0,5-6 \times 10^{17}$ at.N/cm²; temperatury wygrzewania do 500°C)

Z drugiej strony czas ten jest wystarczający do zarejestrowania temperatur początku przemiany. Ograniczenie czasu wygrzewania zmniejsza wpływ dyfuzyjnej ucieczki azotu z warstwy wierzchniej.

Zaprezentowany wykres posiada wiele cech wspólnych ze znanymi z literatury [18] wykresami stworzonymi dla żelaza azotowanego dyfuzyjnie w procesach równowagowych. Wraz ze wzrostem koncentracji azotu w żelazie w temperaturach poniżej 250°C powstają najpierw fazy typu α' i α'' (Fe_{16}N_2), a następnie pojawiają się fazy heksagonalne ϵ , najpierw ϵ_3 , a następnie ϵ_2 . W temperaturach powyżej ok. 250°C pojawia się faza γ' . W odróżnieniu od warstw azotowanych klasycznie w warstwach azotowanych implantacyjnie temperatura pojawienia się fazy γ' zależy od ilości azotu w warstwie. Przy małych dawkach azotu przemiana prowadząca do wydzielenia fazy γ' zachodzi już przy temperaturze ok. 250°C. W zakresie dużych dawek (powyżej $2.7 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$) temperatura ta jest o ok. 50°C wyższa. Powstawanie fazy γ' stwierdzono w całym zbadanym zakresie dawek azotu, nawet kiedy w temperaturze pokojowej jedyną fazą azotkową była faza ϵ_2 (Fe_2N). W warunkach azotowania dyfuzyjnego przy analogicznych koncentracjach azotu obserwuje się raczej fazy typu ϵ także w temperaturach przekraczających 500°C. Różnica ta spowodowana jest najprawdopodobniej postępującą wraz z wygrzewaniem ucieczką azotu z warstw implantowanych. To samo zjawisko dyfuzji azotu wpływa na dynamikę transformacji fazowych w temperaturach powyżej 200°C i wyznacza górną temperaturę występowania azotków w warstwach implantowanych. Przy małych dawkach jonów azotu zaobserwowano nie odnotowywaną poprzednio przemianę $\alpha'+\alpha'' \rightarrow \epsilon_3 \rightarrow \gamma'$. Zwykle obserwowana jest bezpośrednia przemiana $\alpha', \alpha'' \rightarrow \gamma'$ wymagająca tylko niewielkiej lokalnej rearanżacji struktury [48,94,106]. W pracy [93] odnotowano także możliwość niezależnego formowania się fazy γ' . Powstająca w warstwach implantowanych, podczas omawianej transformacji $\alpha'+\alpha'' \rightarrow \epsilon_3 \rightarrow \gamma'$, faza heksagonalna ϵ_3 jest stosunkowo niestabilna i już w 250°C znaczna jej część rozkłada się z wydzieleniem fazy γ' . Granice powstawania i dekompozycji poszczególnych faz mogą w obszarach granicznych wykresu fazowego częściowo pokrywać się ze względu na niejednorodny rozkład koncentracji azotu i związany z nim wielowarstwowy układ azotków w analizowanej warstwie.

Taka struktura warstwy azotowanej może doprowadzić do jednoczesnego występowania różnych azotków na różnych głębokościach w zależności od lokalnej koncentracji azotu w podwarstwach .

Zaproponowany w niniejszej pracy diagram fazowy układu Fe-N(implantowany) różni się zasadniczo od prezentowanego w pracy [17] . Opublikowany wcześniej "wykres fazowy" układu żelazo-(implantowany azot) [17] uzyskano na drodze analiz metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) cienkich folii żelaznych (50-200nm) wytworzonych metodą napyłania próżniowego. Specyficzna budowa cienkich warstw wytworzonych metodami próżniowymi (rozmiary ziaren, kolumnowy wzrost krystalitów, wysoki poziom naprężeń), oraz grubość porównywalna z zasięgiem jonów powodują, że uzyskane w cytowanej pracy wyniki mogą różnić się od struktur powstałych po implantacji jonów azotu do masywnego materiału wytworzonego w konwencjonalnych procesach metalurgicznych, po standartowej obróbce cieplnej i mechanicznej.

W pracy [17] stwierdzono, w strukturze badanych warstw, obecność fazy austenitycznej w całym zakresie zastosowanych dawek jonów azotu ($0,1-10 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$). Przedstawione obecnie wyniki nie potwierdzają tej obserwacji pomimo, że metoda CEMS umożliwia wykrycie śladowych ilości fazy austenitycznej γ w żelazie z uwagi na jej dobrze znane widmo mössbauerowskie składające się z pojedynczej linii. Faza $\epsilon(\text{Fe}_{2+x}\text{N})$ zgodnie z pracą [17] pozostawała stabilna do temperatury 400°C i była obserwowana aż do 600°C . Z kolei fazę γ' obserwowano w temperaturach poniżej 100°C . Faza ta zgodnie ze znanymi danymi eksperymentalnymi [48] pojawia się w temperaturach powyżej ok. 300°C . Przedstawione w pracy [55] dane bazujące na obliczeniach termodynamicznych określają dolną temperaturę stabilności fazy γ' na 310°C . Wyniki doświadczeń zaprezentowane w tej pracy [55] wskazują na powstawanie fazy γ' w temperaturach tuż poniżej 250°C dla małych dawek jonów azotu i powyżej temperatury ok. 250°C dla dużych dawek jonów. W prezentowanych obecnie doświadczeniach fazę tę stwierdzono po wygrzewaniach w temperaturze co najmniej 250°C co pozostaje w dobrej zgodności z przewidywaniami teoretycznymi i publikowanymi danymi [55]. Tak podstawowe różnice diagramu fazowego w porównaniu z pracą [17] wynikają najprawdopodobniej ze szczególnych cech strukturalnych cienkich (50-200nm) warstw żelaznych nanoszonych metodami

próżniowymi zastosowanych w pracy [17]. Wyższe temperatury stabilności faz azotkowych związane są z niewielką grubością zastosowanych próbek i ograniczoną możliwościami dyfuzji azotu w głąb materiału. Ucieczka azotu poprzez powierzchnię jest jak wykazano w pracach [12,13] znacznie mniej efektywna.

Zaproponowany w niniejszej pracy wykres fazowy żelaza domieszkowanego implantacyjnie azotem wykazuje znaczne pokrewieństwo z analogicznymi wykresami dla układu Fe-N wytworzonego w procesach dyfuzyjnych. Konstatacja ta otwiera perspektywę zastosowania klasycznych wyników do przypadku azotowania implantacyjnego z uwzględnieniem różnic wynikających z dardzo małej grubości warstwy azotowanej i jej niejednorodnego składu w funkcji odległości od powierzchni. Należy jednak zwrócić uwagę, że niektóre transformacje fazowe, jak np. przemiana $\epsilon_3 \rightarrow \epsilon_2$ zachodząca ze wzrostem dawki jonów lecz bez mierzalnego wzrostu zawartości azotu w warstwie azotowanej przebiegają w sposób specyficzny dla procesu implantacji jonów, gdzie oprócz przyrostu ilości domieszki występuje także między innymi przyrost defektów radiacyjnych związanych z hamowaniem jonów.

3.3. Wpływ domieszek metalicznych na stabilność azotków w żelazie implantowanym jonami azotu.

3.3.1. Założenia wstępne

Stosowane praktycznie stale zawierają zwykle elementy stopowe których obecność znacznie komplikuje ich strukturę i skład fazowy. W obróbce cieplno-chemicznej azot służy do utwardzenia powierzchniowego przedmiotów stalowych. Procesy dyfuzyjne prowadzi się w temperaturze ok. 500°C. Właściwe stale do azotowania zawierają zawsze aluminium i chrom, a ponadto mogą zawierać wanad, molibden albo tytan. Duże powinowactwo tych pierwiastków do azotu powoduje silne utwardzanie wydzieleniowe. W powszechnie stosowanych dyfuzyjnych procesach azotowania azot wnika do metalu tworzy przede wszystkim stabilne azotki aluminium, chromu i tytanu. Ponieważ w temperaturach do 500°C atomy tych pierwiastków na większe odległości przemieszczać się nie mogą, a wystarczającą ruchliwość mają tylko atomy azotu, wydzielające się azotki są niezmiernie drobne. Zwykle na powierzchni powstaje warstwa azotków z dominującą fazą heksagonalną ϵ , pod nią $\gamma'(Fe_4N)$, a jeszcze głębiej ferryt z wydzieleniami powstającymi podczas chłodzenia. W procesie implantacji jonów grubość warstwy azotowanej jest na tyle mała, że jak pokazano w poprzednich rozdziałach, niezbędne jest uwzględnienie ucieczki azotu z warstwy implantowanej do podłoża.

Złożoność zjawisk występujących w rzeczywistych stalach utrudnia badanie zjawisk towarzyszących implantacji jonów. Z tego względu rola poszczególnych domieszek stopowych w modyfikacji właściwości żelaza implantowanego jonami azotu jest wciąż mało zbadana. W celu określenia roli niektórych, powszechnie stosowanych w stalach, domieszek stopowych na powstawanie i stabilność azotków wytworzonych metodą implantacji jonów, przeprowadzono systematyczne badania czystego żelaza, którego warstwa wierzchnia została wstępnie zmodyfikowana przez implantację jednego z następujących pierwiastków metalicznych: Cr, Al, Ti, Mn, a następnie poddana implantacji jonów azotu [22,23,41]. Ponieważ ciepło tworzenia azotków chromu, aluminium, tytanu i manganu jest wyższe niż azotków żelaza (Tab.3.3) można oczekiwać, że wprowadzenie tych pierwiastków do struktury żelaza zwiększy stabilność azotków wytworzonych w procesie implantacji jonów.

Tabela. 3.3 Ciepło tworzenia azotków w temperaturze pokojowej [144]

związek	$-\Delta H_{289}$ (kcal)
AlN	76,5
CrN	29,4
Cr ₂ N	27,4
TiN	80,4
Mn ₄ N	30,3
Mn ₅ N ₂	48,2
Fe ₄ N	2,6
Fe ₂ N	0,9

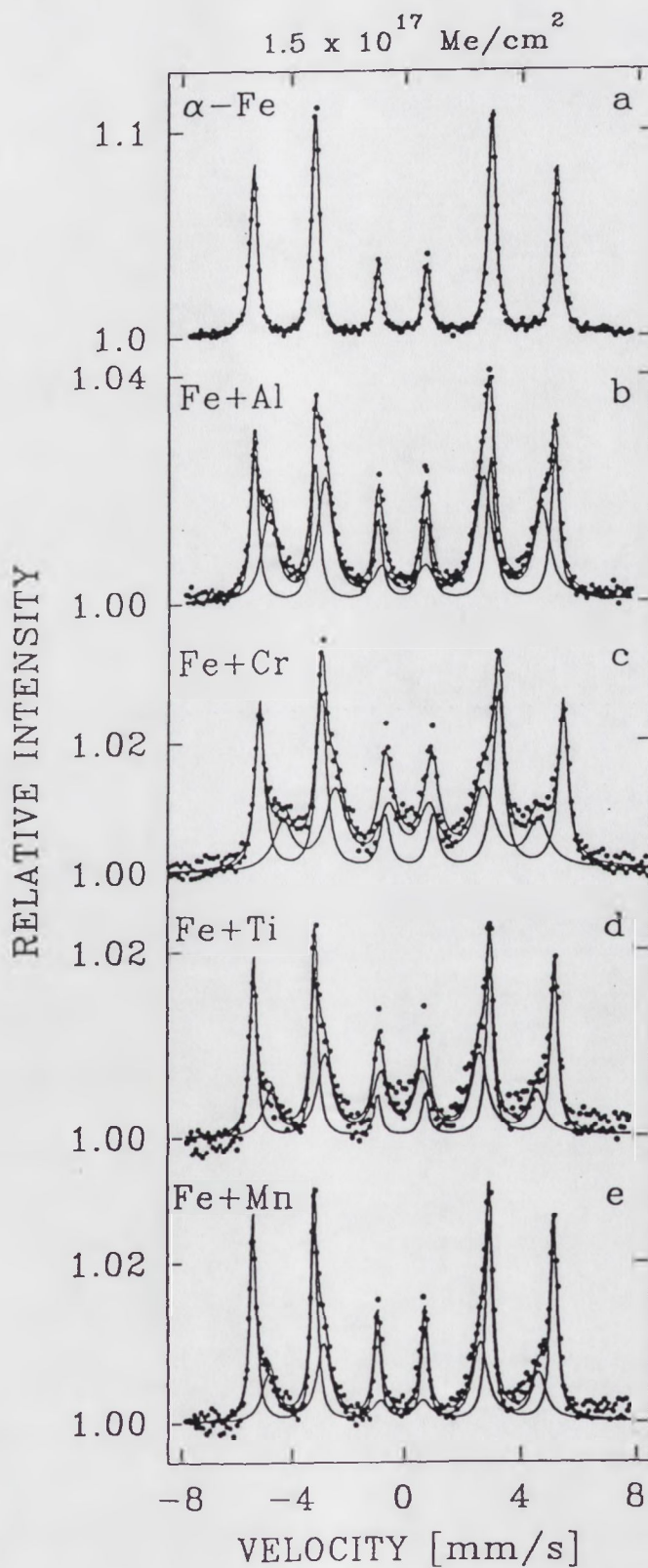
Do badań wykorzystano próbki z żelaza ARMCO wstępnie implantowane jonami wybranego metalu dawkami: małą - $3 \times 10^{16} \text{at.Me/cm}^2$, lub dużą - $1,5 \times 10^{17} \text{at.Me/cm}^2$ (gdzie Me - to jeden z metali: Al, Cr, Ti, Mn). Następnie próbki zawierające zarówno małą jak i dużą dawkę domieszki metalicznej implantowano jonami azotu dawkami $1 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ lub $4 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$. Energia jonów azotu N_2^+ wynosiła, tak jak w eksperymentach z czystym żelazem (rozdział 3.), 100keV. Energie jonów metalicznych Cr^+ , Ti^+ i Mn^+ -150keV oraz Al^+ - 95keV, dobrano tak aby ich zasięgi w przybliżeniu odpowiadały zasięgowi jonów azotu. Temperaturę próbek podczas implantacji utrzymywano poniżej 50°C. Prąd wiązki jonów wynosił ok. $1 \mu\text{A/cm}^2$.

Po implantacji próbki wygrzewano w próżni ($p \leq 2 \times 10^{-6} \text{mbar}$) zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.1.2 w temperaturach od 200°C do 550°C zwiększanych co 50°C. Czas wygrzewania w określonej, ustalonej temperaturze wynosił za każdym razem 1 godzinę. Analizy próbek metodą CEMS wykonywano po implantacji i po każdym kroku wygrzewania po ostudzeniu do temperatury pokojowej. Do analizy widm mössbauerowskich wykorzystano parametry charakterystycznych faz azotkowych zebrane w tabeli Tab.3.1. Parametry widm otrzymanych implantacyjnie stopów FeCr, FeAl, FeTi oraz FeMn określono na podstawie widm CEMS uzyskanych dla próbek żelaza implantowanych jonami danego metalu.

3.3.2. Implantacja jonów metali Al, Cr, Ti, Mn.

Próbki z żelaza ARMCO implantowano jonami metali (Al^+ , Cr^+ , Ti^+ , Mn^+) dwiema dawkami: małą - $3 \times 10^{16} \text{at.Me/cm}^2$ i dużą - $1,5 \times 10^{17} \text{at.Me/cm}^2$. Typowe widma mössbauerowskie żelaza implantowanego większą dawką jonów metali przedstawiono na Rys.3.22. Zaobserwowano, oprócz typowego dla czystego żelaza sekstetu z polem nadsubtelnym $H=32,95 \text{ T}$, nową składową widmową. We wszystkich przypadkach nowa składowa widmowa składająca się z poszerzonego sekstetu z polem nadsubtelnym mniejszym od charakterystycznego dla $\alpha\text{-Fe}$ pochodzi od faz typu *rpc*: $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ [141], $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ [142], $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x$ [143], $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$. Skład tych faz zależy od dawki jonów. Nominalna koncentracja domieszek metalicznych w przypadku implantacji małą i dużą dawką wynosi odpowiednio ok. 3% i ok. 15% at.

Implantacja jonów aluminium Al^+ spowodowała powstanie fazy magnetycznej FeAl z widmem mössbauerowskim charakteryzującym się polem nadsubtelnym $H=29,6 \text{ T}$ i przesunięciem izomerycznym $\delta= 0,05 \text{ mm/s}$ dla dużej dawki jonów (Rys.3.22.b) lub $H=30,4 \text{ T}$ i $\delta= 0,07 \text{ mm/s}$ dla małej dawki jonów. Wyniki te są zgodne z pracą [141]. Po implantacji jonów chromu dużą dawką (Rys.3.22.c) zaobserwowano w widmie CEMS szeroki sekstet z polem nadsubtelnym $H=28\text{T}$ i $\delta= -0,01 \text{ mm/s}$ odpowiadający fazie $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$, gdzie $x \approx 0,15$ [142]. Po implantacji jonów tytanu powstała nowa faza (Rys.3.22.d), której parametry $H=28,7 \text{ T}$ i $\delta= 0,02 \text{ mm/s}$ odpowiadają fazie *rpc* FeTi [143]. Analogiczne wyniki otrzymano po implantacji manganu. Przy mniejszych dawkach jonów wyniki były podobne z tym, że udział faz $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x$ (Me: Al, Cr, Ti, Mn) był mniejszy, a ich skład uboższy (mniejsze wartości x).



Rys.3.22. Widma CEMS żelaza implantowanego jonami metali Al⁺, Cr⁺, Ti⁺, Mn⁺;
Dawka jonów jednakowa dla wszystkich jonów $D=1,5 \times 10^{17} \text{ at./cm}^2$

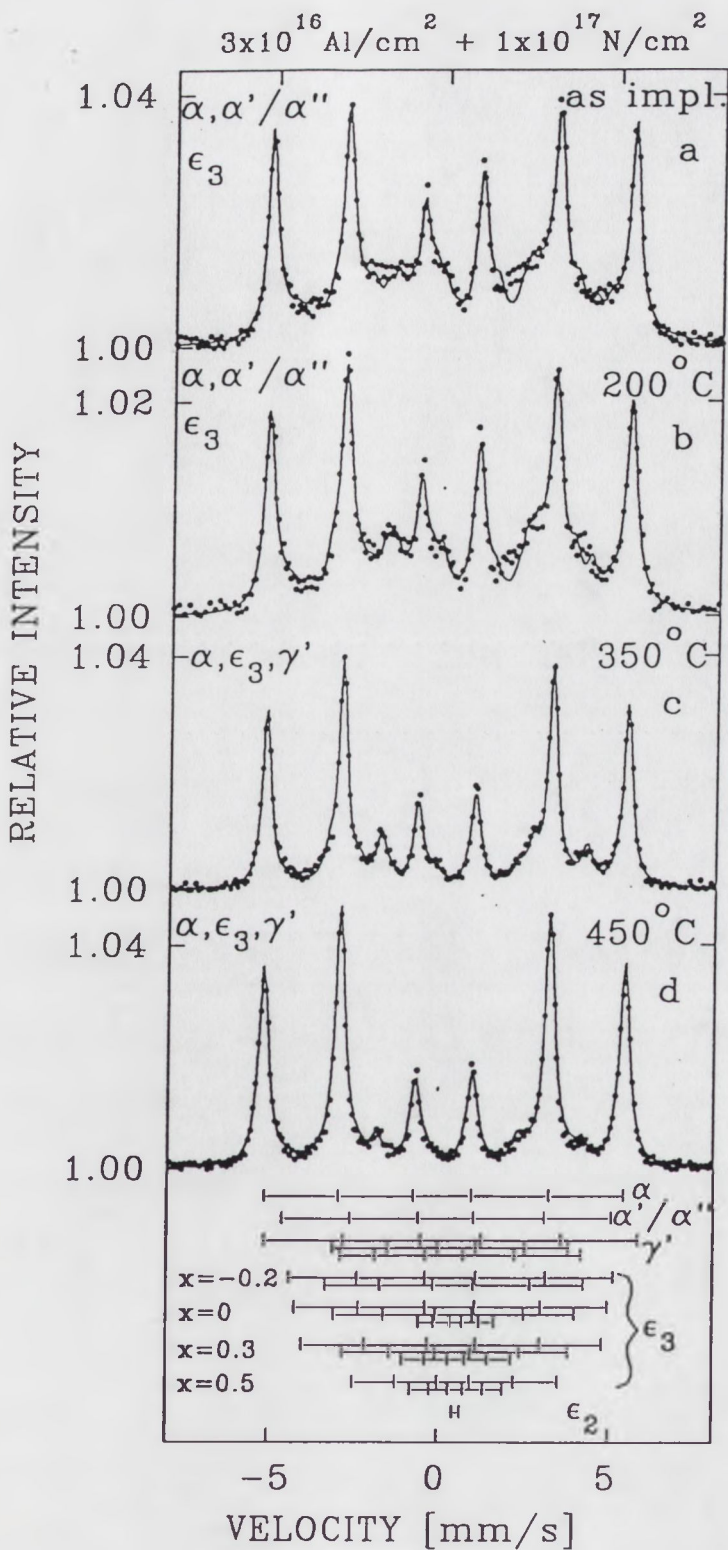
3.3.3. Implantacja jonów azotu do żelaza wstępnie implantowanego jonami metali

Implantację jonów azotu wykonano dwiema dawkami: $1 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ i $4 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$. Jak pokazano w rozdziale 3.1.1, przy mniejszej dawce jonów w czystym żelazie tworzą się głównie fazy typu martenzytu azotowego α' i $\text{Fe}_{16}\text{N}_2\text{-}\alpha''$, a przy większej dawce jonów powstają głównie fazy heksagonalne, przy czym dominuje faza ϵ_2 (Fe_2N).

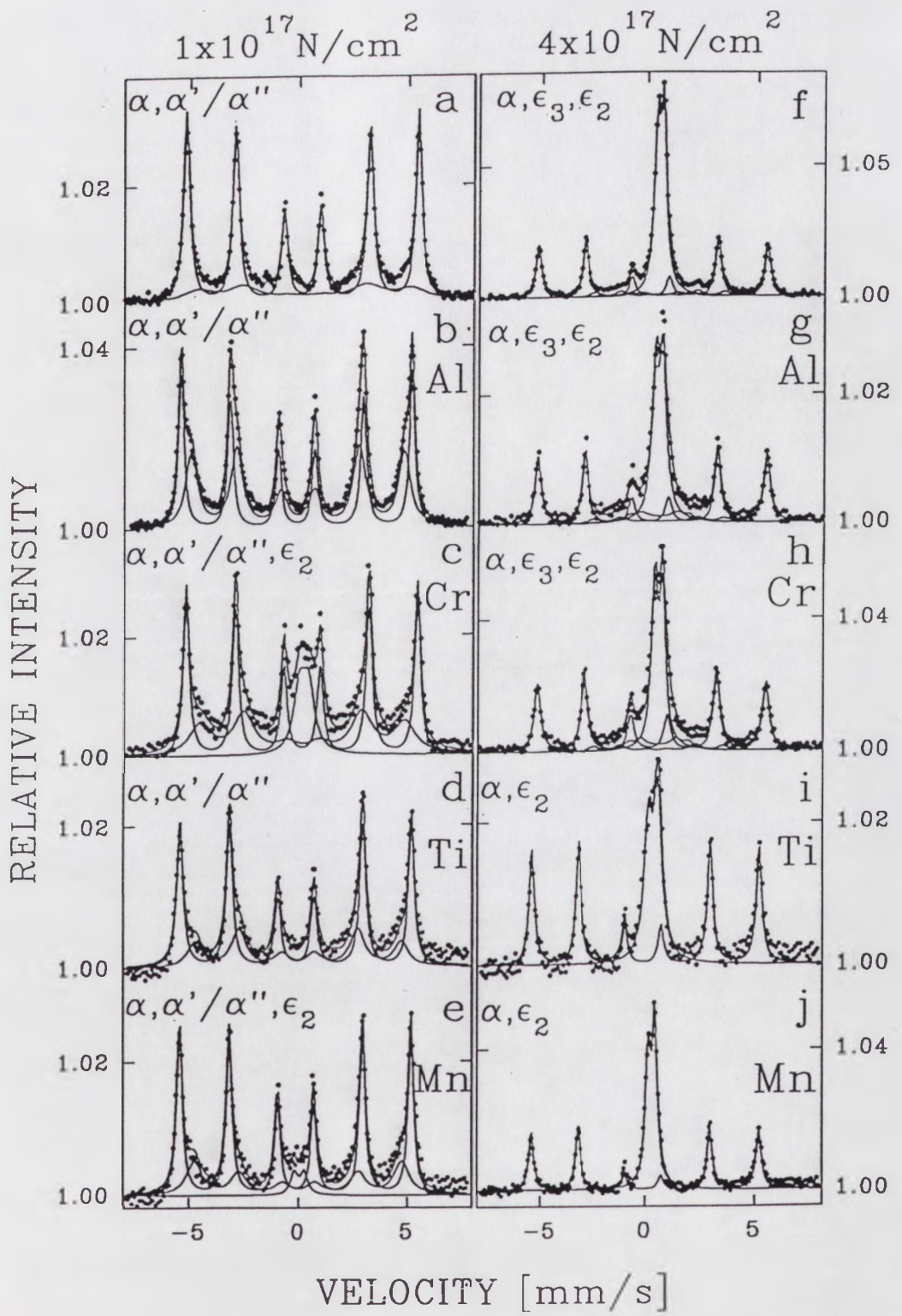
Wstępna implantacja jonów pierwiastków metalicznych modyfikuje powstające fazy azotkowe, a zakres zmian zależy zarówno od rodzaju implantowanego metalu jak i od zastosowanej kombinacji dawek jonów metalu i azotu.

W przypadku małej dawki jonów metalu i małej dawki jonów azotu, największe różnice w stosunku do implantacji tylko jonami azotu zaobserwowano dla implantacji jonów aluminium. Obok faz α' i α'' , których udział wyniósł ok. 25%, zarejestrowano także znaczny udział (~25%) fazy ϵ_3 (Fe_{3-x}N) (Rys.3.23). Przy tych samych dawkach jonów pozostałych metali i azotu zarejestrowano widma CEMS odpowiadające fazom azotkowym o charakterze martenzytu : α' -FeCrN, α' -FeTiN, α' -FeMnN. W tym przypadku składają się one z sekstetu, którego parametry $H=32,95\text{T}$ i $\delta=0,00 \text{ mm/s}$ odpowiadają fazie αFe , oraz z szerokiego sekstetu z polem nadsubtelnym $H \cong 30\text{T}$, odpowiadającego fazie martenzytycznej (udział ~25%-30%). Obecność dodatków stopowych zwiększa udział fazy martenzytycznej w stosunku do czystego żelaza. Efekt ten jest szczególnie wyraźny w przypadku dodatku chromu lub manganu.

Zwiększenie dawki jonów metali do $1,5 \times 10^{17} \text{at.Me/cm}^2$ przy małej dawce jonów azotu wywołuje znaczący wzrost udziału faz typu martenzytu α' , zwłaszcza dla implantacji jonów chromu i aluminium (Rys.3.24). W próbkach implantowanych jonami aluminium udział zawierającej aluminium fazy martenzytycznej przekracza 50% (Rys.3.24.b). W przypadku implantacji jonów chromu widmo CEMS składa się oprócz sekstetu z polem nadsubtelnym $H = 29 \text{ T}$ i $\delta = 0,03 \text{ mm/s}$, charakterystycznego dla zawierającego chrom martenzytu, także z dubletu kwadrupolowego ($QS = 0,42 \text{ mm/s}$, $\delta = 0,10 \text{ mm/s}$) świadczącego o obecności paramagnetycznej fazy heksagonalnej o składzie $(\text{FeCr})_2\text{N}$ (Rys.3.24.c).



Rys.3.23. Widma CEMS żelaza implantowanego jonami aluminium Al⁺ dawką $0,3 \times 10^{17} \text{ at. Al/cm}^2$ i azotu dawką $1 \times 10^{17} \text{ at. N/cm}^2$; wygrzewanego w temperaturach 200°C, 350°C, 450°C;



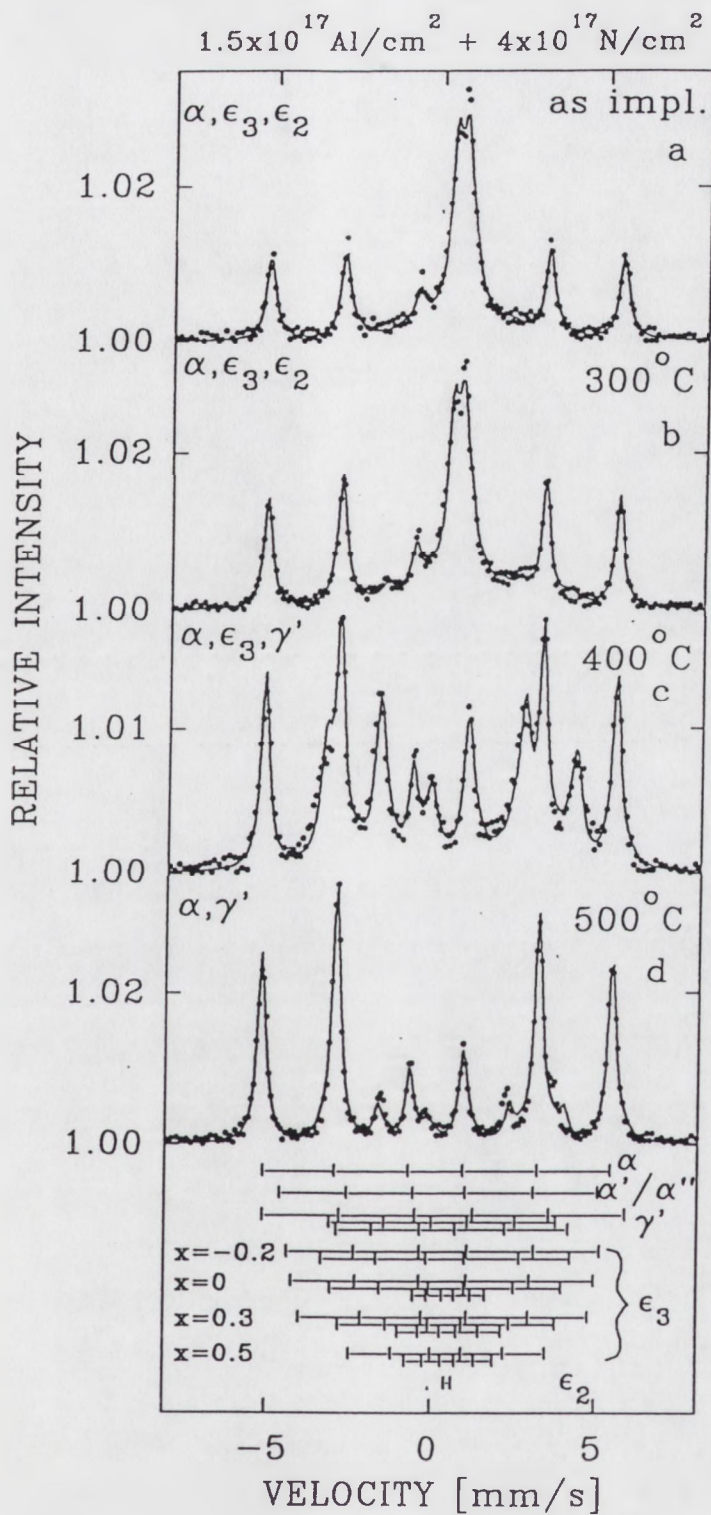
Rys.3.24. Widma CEMS żelaza implantowanego jonami metali Al^+ , Cr^+ , Ti^+ , Mn^+ dawką $1,5 \times 10^{17} \text{ at./cm}^2$ i azotu dawkami $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ lub $4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$,

Widma CEMS próbek implantowanych dużymi dawkami jonów zarówno metali jak i azotu (Rys.3.24.f-j) są zbliżone do siebie. W tych warunkach powstają fazy azotkowe typu $\epsilon_3\text{-(FeMe)}_{3-x}\text{N}$ i $\epsilon_2\text{-(FeMe)}_2\text{N}$, a ich udział wynosi odpowiednio 15% i 38%. Obecność chromu w strukturze materiału modyfikuje parametry centralnego dubletu kwadropolowego fazy typu $\epsilon_2\text{-(FeMe)}_2\text{N}$ ($QS = 0,35 \text{ mm/s}$, $\delta = 0,42 \text{ mm/s}$), wskazując na powstanie bogatej w żelazo fazy heksagonalnej o składzie $\text{(FeCr)}_2\text{N}$ (Rys.3.24.h). W żelazie z tytanem lub manganem implantacja dużej dawki jonów azotu powoduje powstanie tylko paramagnetycznej fazy azotkowej typu $\epsilon_2\text{-(FeMe)}_2\text{N}$ (Rys.3.24.i-j). Udział tej fazy wynosi ok. 45% w obu przypadkach.

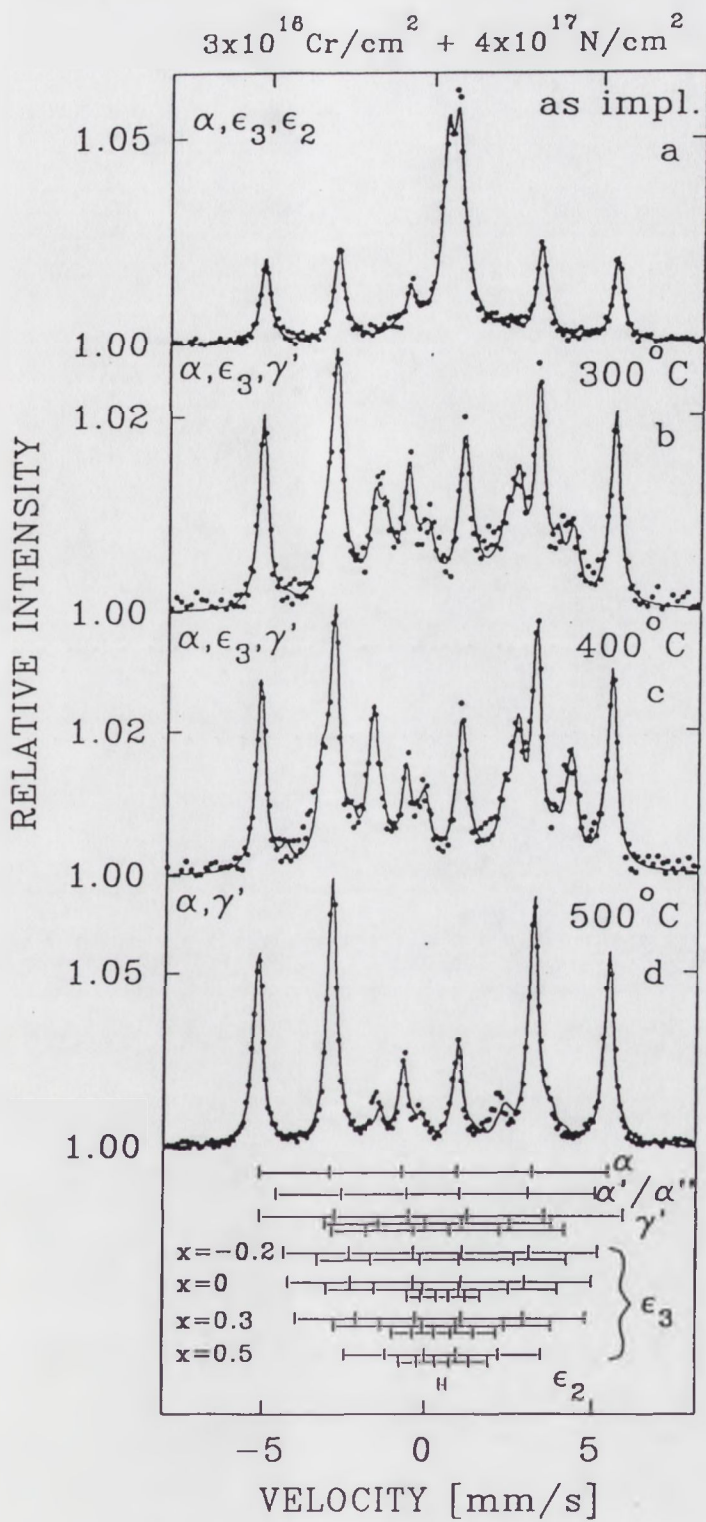
Implantacja dużej dawki jonów azotu ($4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$) po implantacji małej dawki jonów metali powoduje powstanie faz azotkowych analogicznych jak w przypadku implantacji jonów azotu taką samą dawką do czystego żelaza (rozdział 3.1). Wpływ 3% domieszki Me jest widocznie zbyt mały aby wpłynąć w istotny sposób na powstające fazy azotkowe.

3.3.4. Stabilność termiczna azotków w żelazie implantowanym jonami metali i azotu.

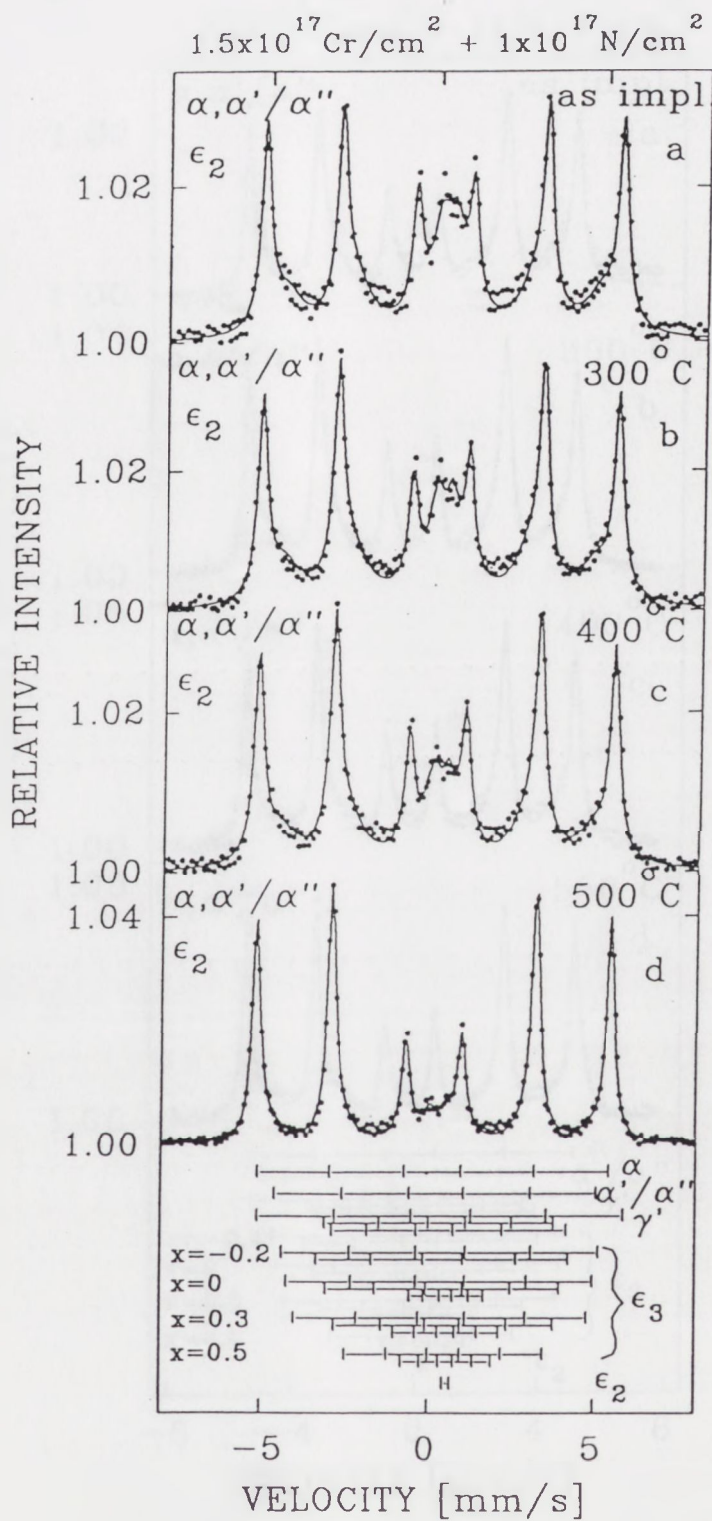
Procesy wygrzewania poimplantacyjnego żelaza implantowanego jonami metali i azotu wywołują przemiany faz azotkowych wykazujące w niektórych przypadkach istotne zmiany w stosunku do obserwowanych dla czystego żelaza implantowanego azotem (rozdz.3.1). Obserwowane przemiany zależą od rodzaju implantowanego metalu oraz od kombinacji dawek jonów metalu i azotu. Charakterystyczne widma CEMS otrzymane po wygrzewaniach próbek implantowanych różnymi kombinacjami jonów metali i azotu przedstawiono na rysunkach Rys.3.23, 3.25-3.29. Zbiorcze wyniki analiz składów fazowych badanych próbek zebrano na wykresach Rys.3.30-3.33



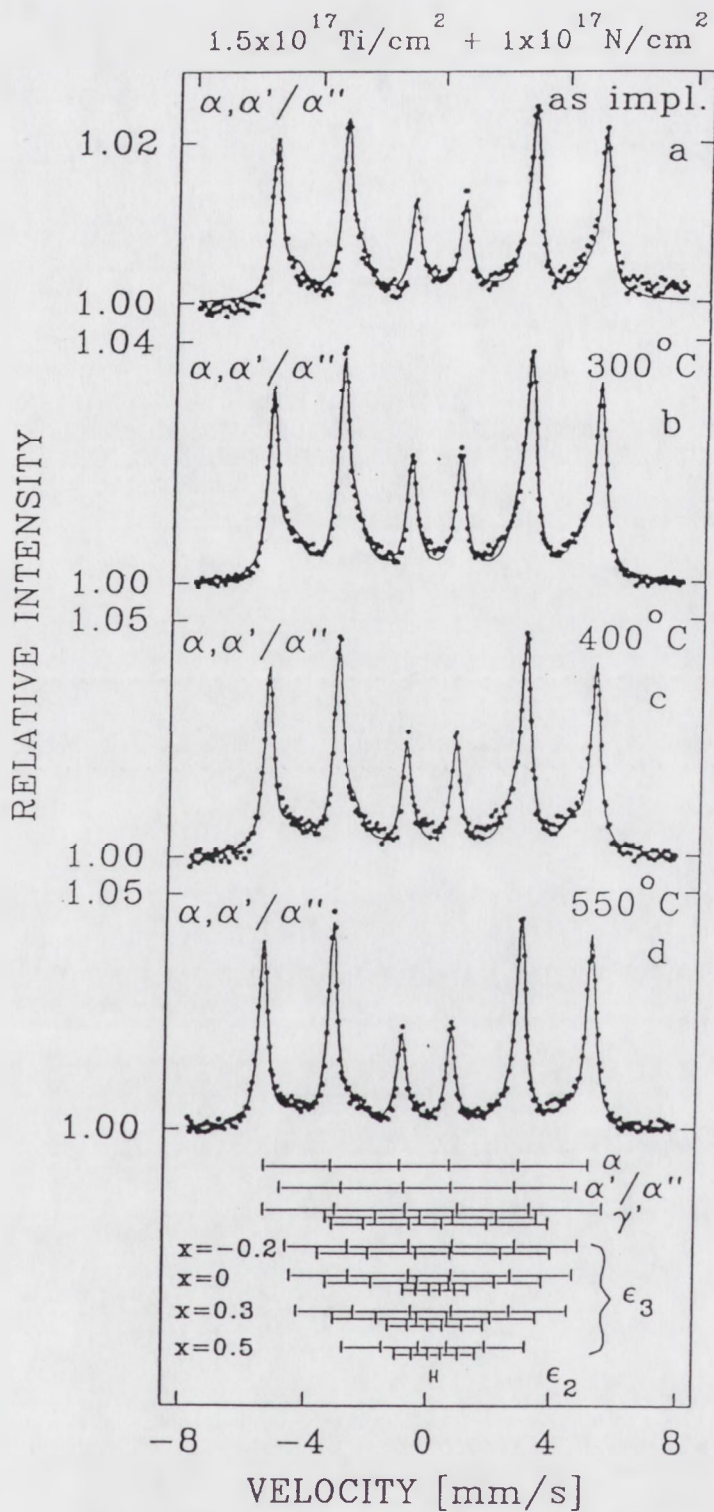
Rys.3.25. Widma CEMS żelaza implantowanego jonami aluminium Al^+ dawką $1,5 \times 10^{17} \text{ at. Al/cm}^2$ i azotu dawką $4 \times 10^{17} \text{ at. N/cm}^2$; wygrzewanego w temperaturach 300°C, 400°C, 500°C;



Rys.3.26. Widma CEMS żelaza implantowanego jonami chromu Cr^+ dawką $0,3 \times 10^{17} \text{at. Cr/cm}^2$ i azotu dawką $4 \times 10^{17} \text{at. N/cm}^2$; wygrzewanego w temperaturach 300°C, 400°C, 500°C;

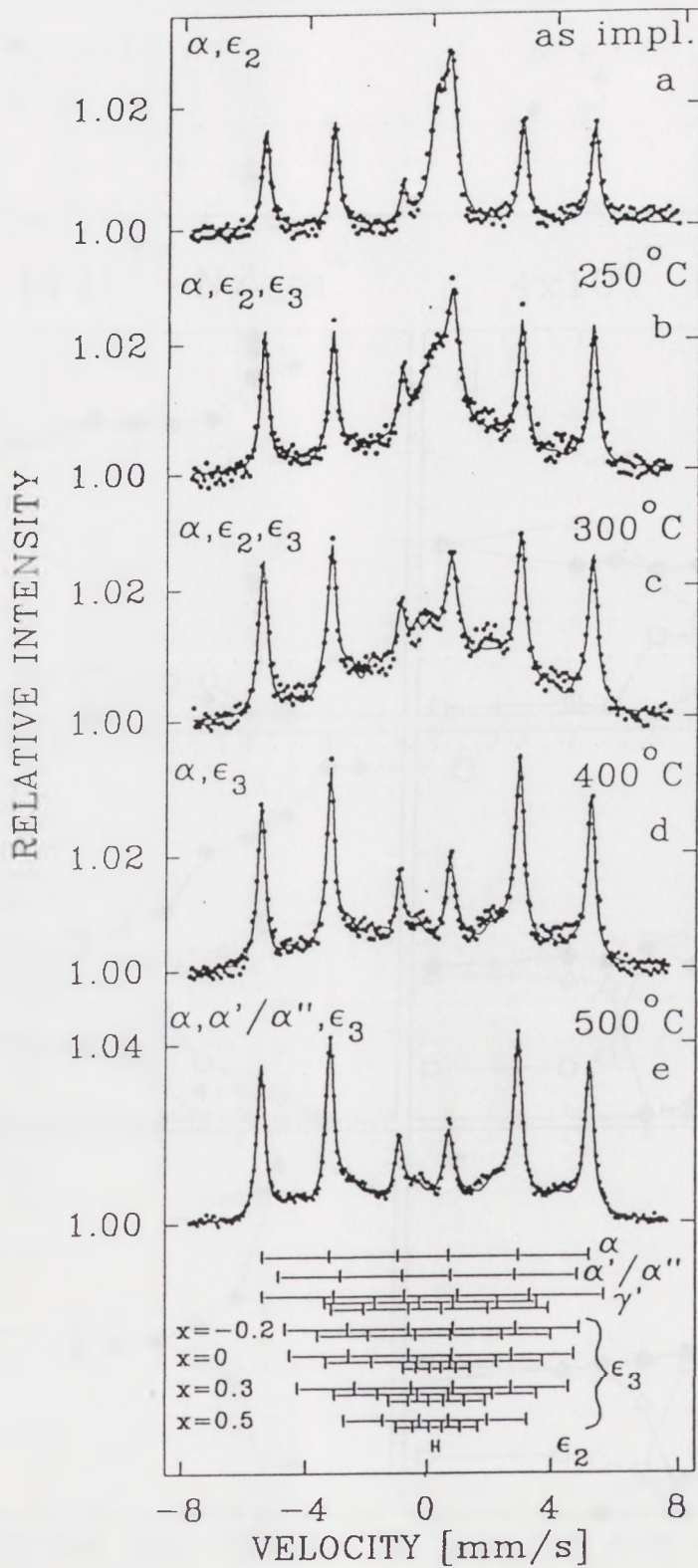


Rys.3.27. Widma CEMS żelaza implantowanego jonami chromu Cr^+ dawką $1,5 \times 10^{17} \text{ at. Cr/cm}^2$ i azotu dawką $1 \times 10^{17} \text{ at. N/cm}^2$; wygrzewanego w temperaturach 300 °C, 400 °C, 500 °C;

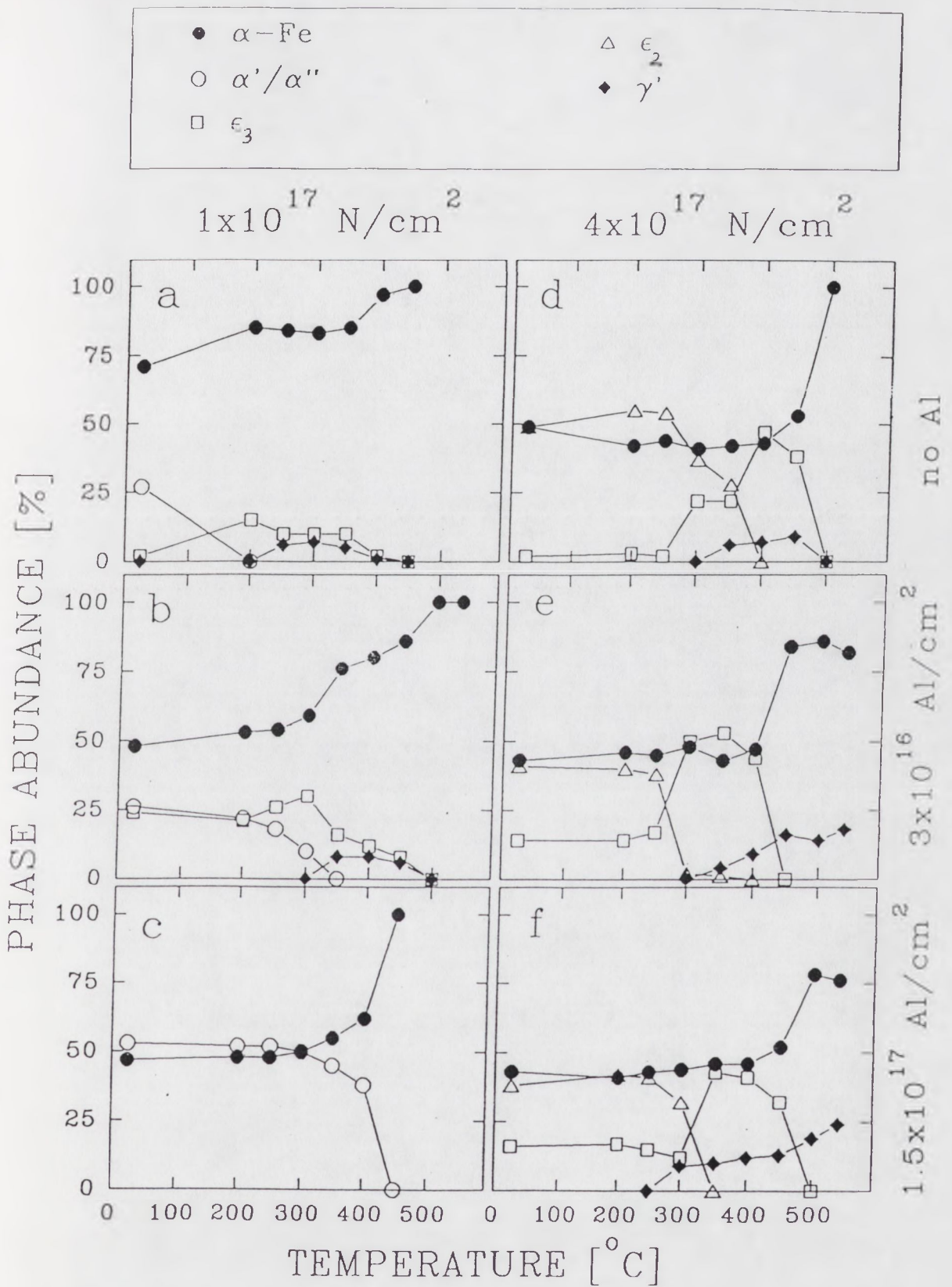


Rys.3.28. Widma CEMS żelaza implantowanego jonami tytanu Ti^+ dawką $1,5 \times 10^{17} \text{ at. Ti/cm}^2$ i azotu dawką $1 \times 10^{17} \text{ at. N/cm}^2$, wygrzewanego w temperaturach 300°C , 400°C , 550°C ;

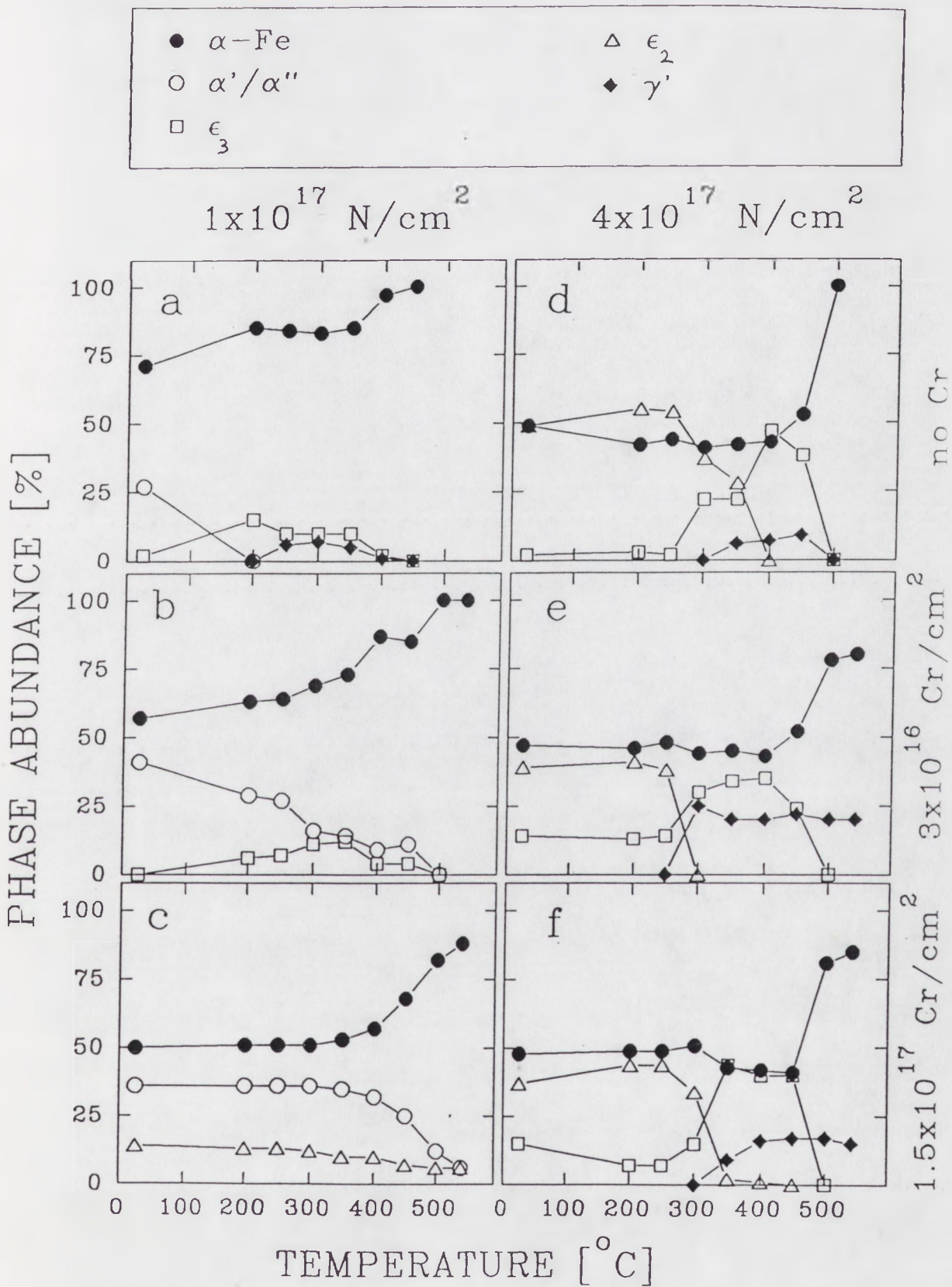
$1.5 \times 10^{17} \text{ Ti/cm}^2 + 4 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$



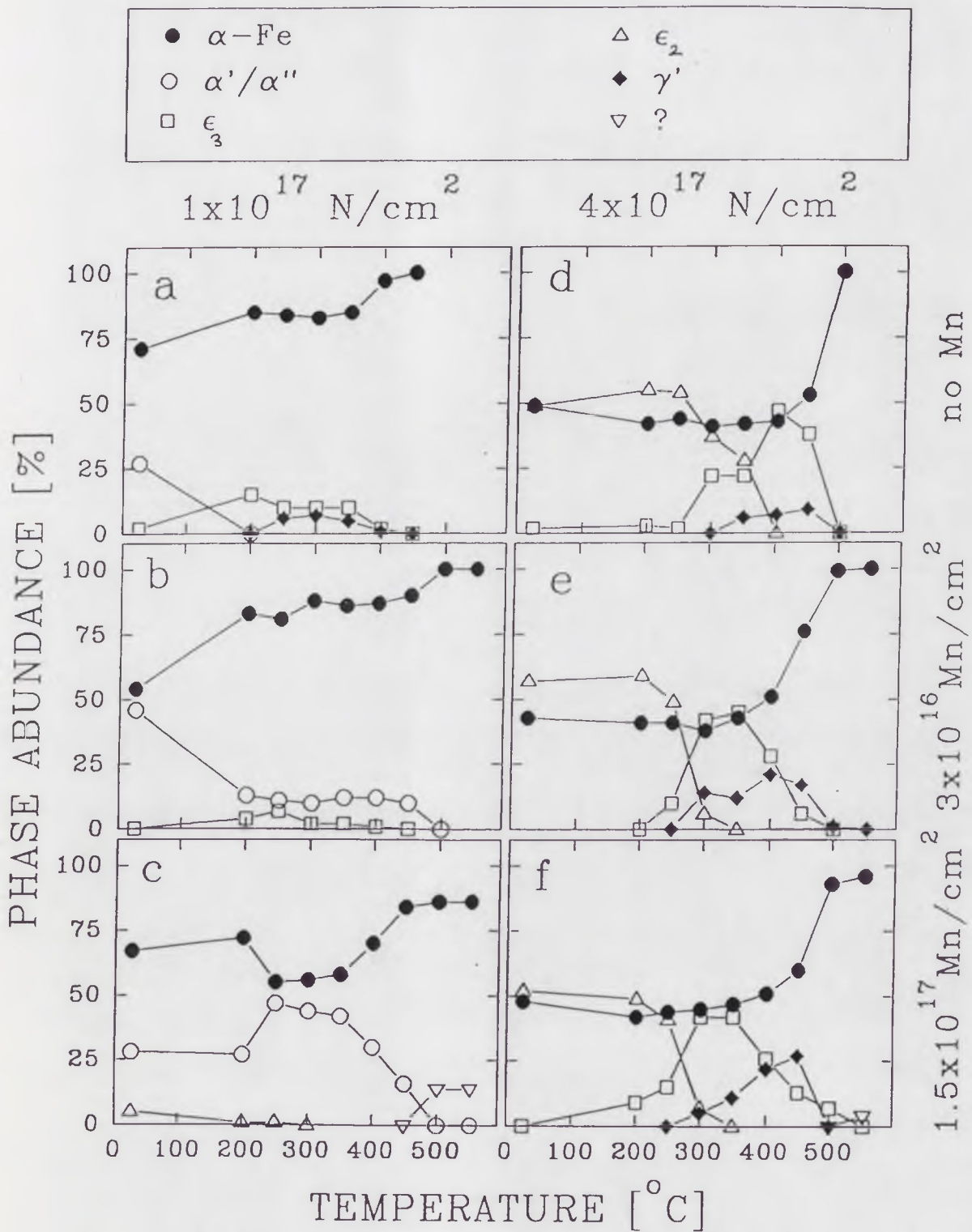
Rys.3.29. Widma CEMS żelaza implantowanego jonami tytanu Ti^+ dawką $1,5 \times 10^{17} \text{ at. Ti/cm}^2$ i azotu dawką $4 \times 10^{17} \text{ at. N/cm}^2$; wygrzewanego w temperaturach 250 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C,



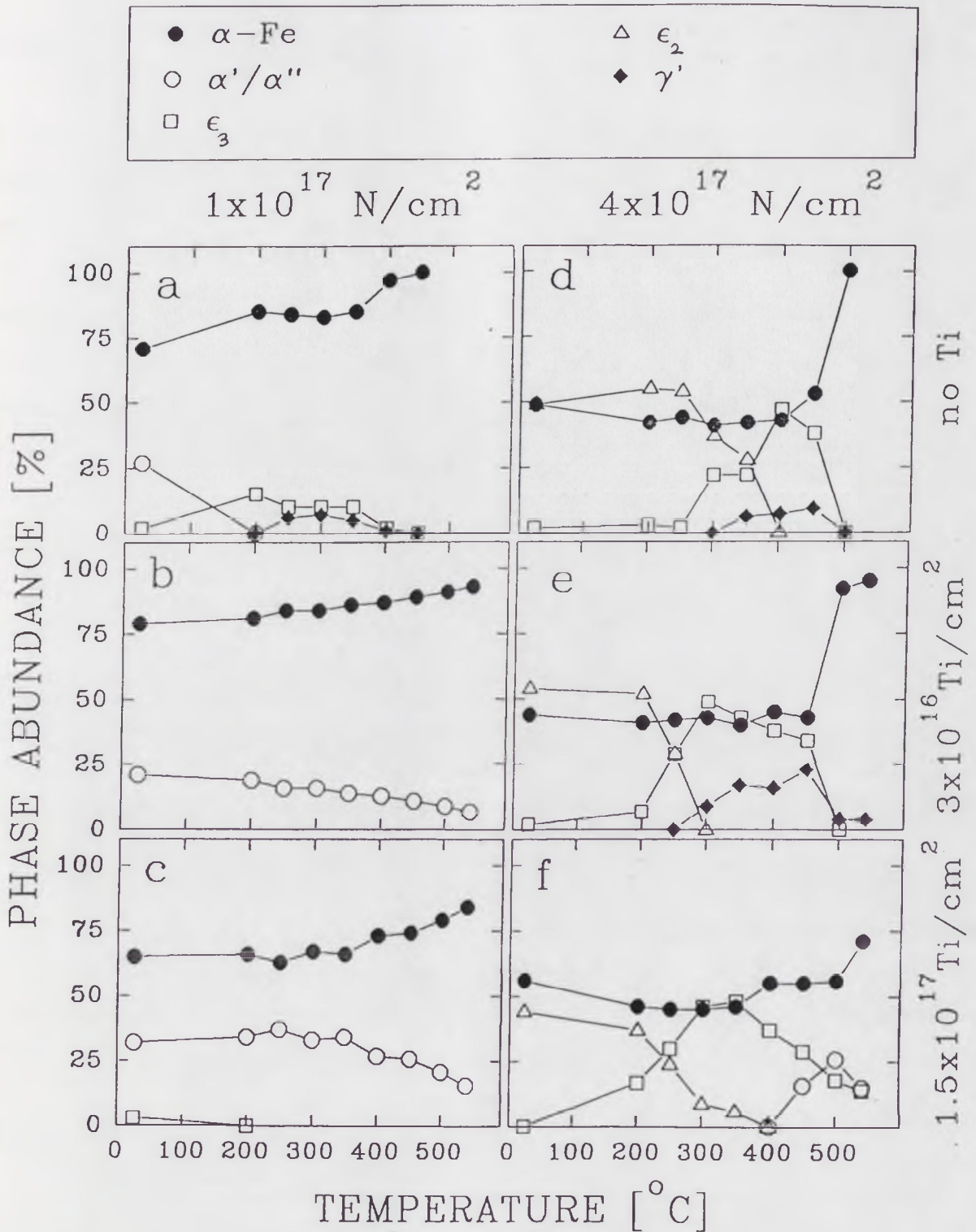
Rys.3.30. Zmiany, w funkcji temperatury wygrzewania, składu fazowego tarcz żelaznych implantowanych jonami Al^+ i azotu ; a) $0 \text{ Al}^+/\text{cm}^2$; $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$; b) $0,3 \times 10^{17} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$; $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$; c) $1,5 \times 10^{17} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$; $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$; d) $0 \text{ Al}^+/\text{cm}^2$; $4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$; e) $0,3 \times 10^{17} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$; $4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$; f) $1,5 \times 10^{17} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$; $4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$,



Rys.3.31. Zmiany, w funkcji temperatury wygrzewania, składu fazowego tarcz żelaznych implantowanych jonami Cr^+ i azotu ; a) $0 \text{ Cr}^+/\text{cm}^2$; $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$; b) $0,3 \times 10^{17} \text{ Cr}^+/\text{cm}^2$; $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$; c) $1,5 \times 10^{17} \text{ Cr}^+/\text{cm}^2$; $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$; d) $0 \text{ Cr}^+/\text{cm}^2$; $4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$; e) $0,3 \times 10^{17} \text{ Cr}^+/\text{cm}^2$; $4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$; f) $1,5 \times 10^{17} \text{ Cr}^+/\text{cm}^2$; $4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$;



Rys.3.32. Zmiany, w funkcji temperatury wygrzewania, składu fazowego tarcz żelaznych implantowanych jonami Mn⁺ i azotu; a) 0 Mn⁺/cm²; 1x10¹⁷at.N/cm²; b) 0,3x10¹⁷ Mn⁺/cm²; 1x10¹⁷at.N/cm²; c) 1,5x10¹⁷ Mn⁺/cm²; 1x10¹⁷at.N/cm²; d) 0 Mn⁺/cm²; 4x10¹⁷at.N/cm²; e) 0,3x10¹⁷ Mn⁺/cm²; 4x10¹⁷at.N/cm²; f) 1,5x10¹⁷ Mn⁺/cm²; 4x10¹⁷at.N/cm²;



Rys.3.33. Zmiany, w funkcji temperatury wygrzewania, składu fazowego tarcz żelaznych implantowanych jonami Ti⁺ i azotu; a) 0 Ti⁺/cm²; 1x10¹⁷at.N/cm²; b) 0,3x10¹⁷ Ti⁺/cm²; 1x10¹⁷at.N/cm²; c) 1,5x10¹⁷ Ti⁺/cm²; 1x10¹⁷at.N/cm²; d) 0 Ti⁺/cm²; 4x10¹⁷at.N/cm²; e) 0,3x10¹⁷ Ti⁺/cm²; 4x10¹⁷at.N/cm²; f) 1,5x10¹⁷ Ti⁺/cm²; 4x10¹⁷at.N/cm²;

Dawka jonów azotu 1×10^{17} at.N/cm²

W przypadku implantacji małej dawki jonów azotu (1×10^{17} at.N/cm²) najbardziej widocznym efektem wstępnej implantacji jonów metali jest stabilizacja fazy martenzytycznej. W czystym żelazie implantowanym jonami azotu, w temperaturze ok. 200°C faza ta rozkłada się, a narasta faza $\epsilon_3\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$. Powyżej temperatury 250°C pojawia się faza $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$. W temperaturze powyżej 400°C fazy azotkowe w czystym żelazie ulegają całkowitemu rozkładowi (rozdział 3.1.2).

Dodatek jonów metali stabilizuje fazę martenzytyczną α' . Faza ta jest obserwowana po wygrzewaniach w temperaturach powyżej 300°C dla małej dawki jonów Al^+ (Rys.3.23, 3.30b) powyżej 400°C dla małej dawki jonów Cr^+ (Rys.3.31b) i Mn^+ (Rys.3.32b) oraz powyżej 550°C dla małej dawki jonów Ti^+ (Rys.3.33b).

Ze wzrostem dawki jonów metali wzrasta termiczna stabilność fazy martenzytycznej (Rys.3.27, 3.28, 3.30.c-3.33.c). Wzrostowi stabilności fazy α' towarzyszy wzrost jej udziału w składzie fazowym. Jednocześnie obserwuje się spadek udziału fazy $\epsilon_3\text{-(FeMe)}_{3-x}\text{N}$. Przy dużej dawce jonów metali fazy tej nie zarejestrowano. Po implantacji dużej dawki jonów chromu i manganu odnotowano powstanie paramagnetycznej fazy typu $\epsilon_2\text{-(FeMe)}_2\text{N}$, której stabilność dla układu Fe-Cr przekracza 550°C (Rys.3.27, 3.31c, 3.32c).

W próbkach zawierających mangan stwierdzono po wygrzewaniu w temperaturze 550°C obecność nowej fazy paramagnetycznej, której widma CEMS (dublet QS = 0,49mm/s, δ = 0,15mm/s) nie udało się skorelować z jakąkolwiek znaną fazą mogącą powstać w układzie Fe-Mn-N podczas wygrzewania. Dublet ten obserwowany był w widmach CEMS tylko w próbkach zawierających mangan i tylko po wygrzewaniu w wysokiej temperaturze.

Dawka jonów azotu 4×10^{17} at.N/cm²

Transformacje fazowe podczas wygrzewania układu żelazo-domieszka metaliczna implantowanego dużą dawką jonów azotu (4×10^{17} at.N/cm²) przebiegają w sposób odmienny niż dla dawki jonów 1×10^{17} at.N/cm². Niezależnie od rodzaju i koncentracji domieszki stopowej przemiany fazowe przebiegają w sposób w zasadzie analogiczny jak w czystym

żelazie implantowanym dawką jonów azotu $4 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ (Rys.3.31-3.33). Stabilność fazy γ' wzrasta, a ponadto zakres jej występowania poszerza się także w kierunku niższych temperatur w związku z wcześniejszym rozkładem fazy heksagonalnej ϵ_2 (FeMe) $_2$ N.

Przy dużej dawce jonów domieszek metalicznych ($1,5 \times 10^{17} \text{at.Me/cm}^2$) poszerzeniu ulega zakres stabilności fazy heksagonalnej ϵ_3 (FeMe) $_{3-x}$ N do temperatury ponad 550°C w przypadku implantacji jonów manganu (Rys.3.32f) i tytanu (Rys.3.33f). Stabilność termiczna fazy ϵ_2 (FeMe) $_2$ N ulega, jak i przy mniejszej dawce jonów metali, niewielkiemu zmniejszeniu. W przypadku domieszek aluminium (Rys.3.30f) i chromu (Rys.3.31f) faza γ' pojawia się wraz z rozkładem fazy ϵ_2 (FeMe) $_2$ N i pozostaje stabilna do najwyższej zastosowanej temperatury wygrzewania 550°C . Wpływ tytanu na stabilizację fazy ϵ_3 okazał się na tyle znaczący, że przy dużej dawce tej domieszki nie zaobserwowano powstawania fazy γ' po procesach wygrzewania (Rys.3.33f). Natomiast po wygrzewaniu w temperaturze 400°C zaobserwowano w widmach CEMS obecność szerokiego sekstetu, którego parametry widmowe mogą odpowiadać silnie nieuporządkowanej, zawierającej azot fazie zbliżonej do martenzytu α' . Biorąc pod uwagę znaczne zwiększenie stabilności termicznej fazy martenzytycznej po implantacji małej dawki tytanu można przypuszczać, że azot uwolniony z rozkładu fazy ϵ_3 tworzy raczej fazę α' niż γ' .

Podsumowując wyniki można stwierdzić, że przy małej dawce jonów azotu domieszki metaliczne silnie zmieniają termiczne transformacje faz azotkowych w stosunku do sytuacji obserwowanej w czystym żelazie implantowanym azotem. Najbardziej wyraźnym efektem jest znaczne zwiększenie stabilności termicznej fazy martenzytycznej typu α' .

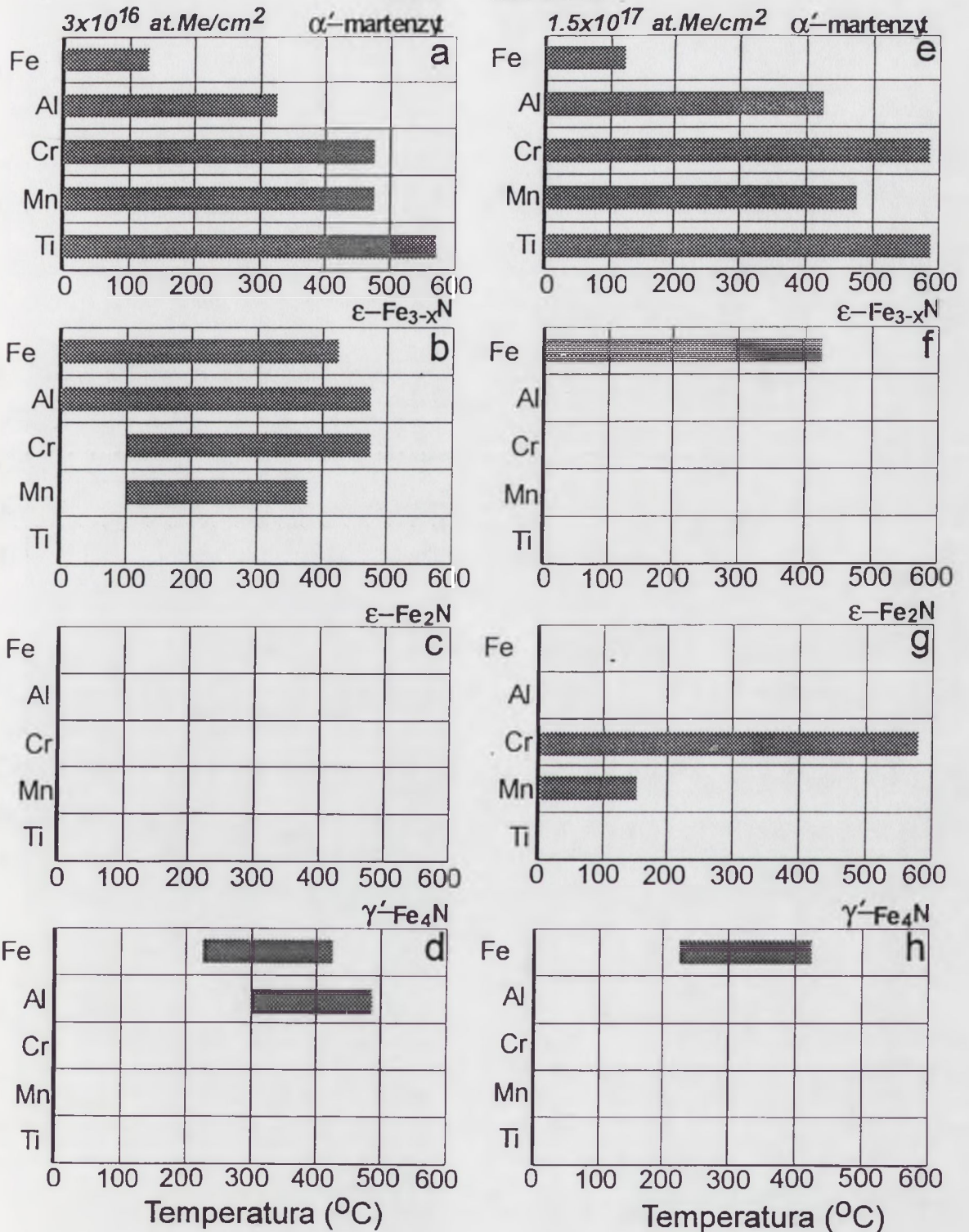
Transformacje fazowe azotków wytworzonych przez implantację dużej dawki jonów azotu przebiegają w sposób zbliżony tak w czystym żelazie jak i w żelazie z domieszkami metalicznymi. Modyfikacji ulegają zakresy stabilności termicznej faz azotkowych: stabilność fazy ϵ_2 lekko się zmniejsza, a faz ϵ_3 i γ' przeważnie wzrasta. Zwłaszcza widoczny jest stabilizujący wpływ aluminium i chromu na fazę γ' .

3.3.5. Podsumowanie wyników implantacji jonów metali i azotu do żelaza.

Prezentowane wyniki otrzymano dla próbek czystego żelaza wstępnie implantowanych dwoma dawkami jonów czterech różnych dodatków stopowych, a następnie implantowanych dwoma dawkami jonów azotu. Razem z próbkami z czystego żelaza implantowanymi tylko jonami azotu badaniom poddano 18 kombinacji różniących się rodzajem implantowanych domieszek i ich dawkami. W celu zobrazowania najbardziej charakterystycznych zmian składu fazowego otrzymane wyniki zaprezentowano na Rys.3.34, 3.35, gdzie ukazano zakresy występowania poszczególnych faz w funkcji temperatury wygrzewania dla 2 dawek jonów różnych domieszek metalicznych i 2 dawek jonów azotu. Zaproponowana forma prezentacji wyników nie informuje o względnych udziałach poszczególnych faz azotkowych jednak umożliwia porównanie zakresów ich stabilności. Na Rys.3.34 przedstawiono wyniki uzyskane dla próbek implantowanych małą dawką jonów azotu ($1 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$), a na rysunku Rys.3.35 wyniki dla próbek implantowanych dużą dawką jonów azotu ($4 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$).

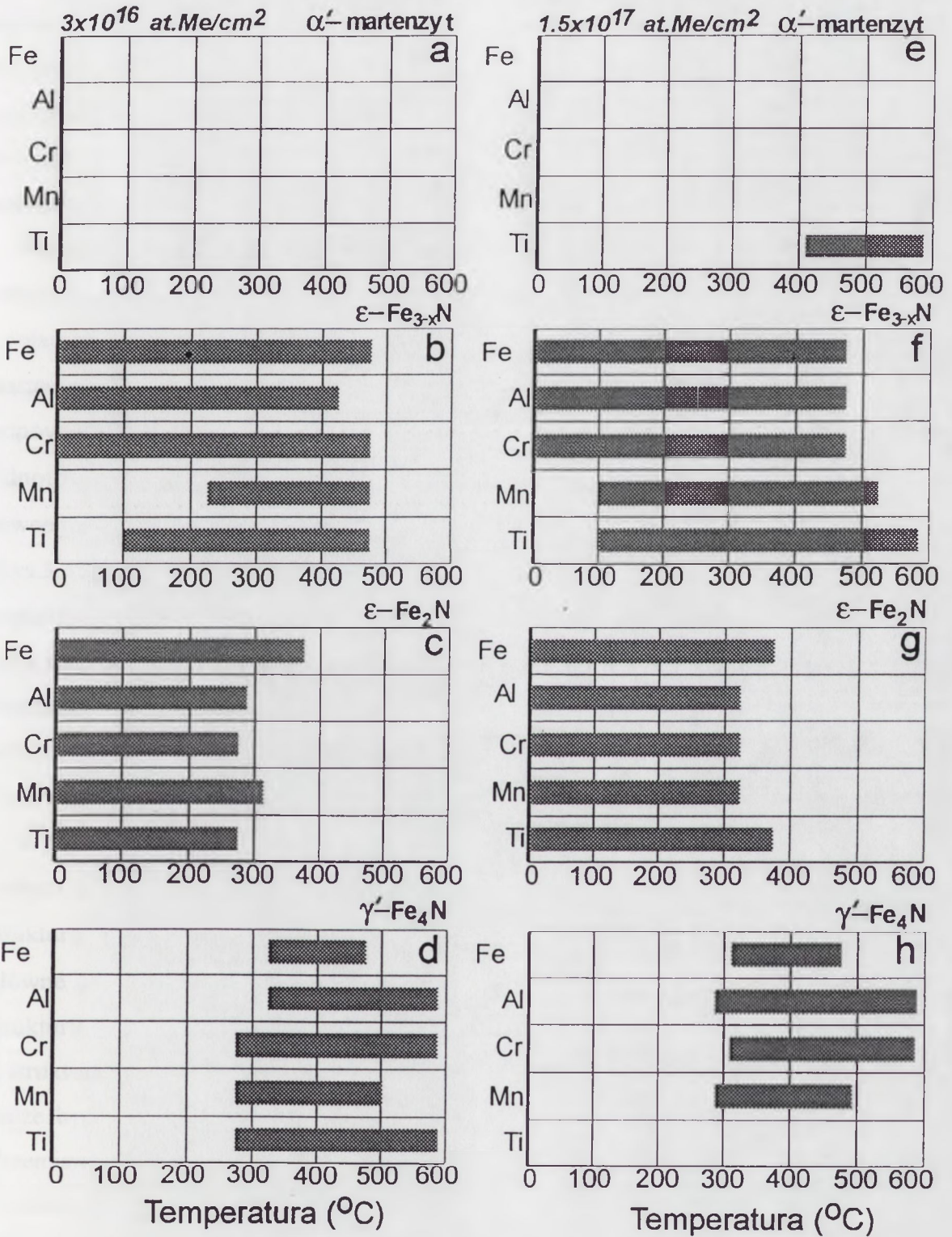
Mała dawka jonów azotu ($1 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$) powoduje w czystym żelazie powstanie fazy martenzytycznej α' , która rozkłada się w temperaturze 200°C . Na jej miejsce powstaje faza $\epsilon_3\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ rozkładająca się częściowo przy wyższych temperaturach wygrzewania z wydzieleniem fazy $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (Rys.3.10b). Najbardziej charakterystycznym skutkiem dodania składników stopowych jest znaczne poszerzenie zakresu termicznej stabilności fazy martenzytycznej (Rys.3.34a), która po dodaniu tytanu nie znikła nawet po wygrzaniu w najwyższej z zastosowanych temperatur 550°C . Bezpośrednim skutkiem podwyższenia stabilności fazy martenzytycznej jest obniżenie koncentracji fazy $\epsilon_3\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ dla małej dawki jonów metali i całkowity zanik tej fazy dla dużej dawki jonów dodatków stopowych (Rys.3.34b,f). Stabilizujące działanie tytanu na fazę martenzytyczną okazało się na tyle silne, że nawet przy małej dawce jonów tego metalu nie powstała podczas wygrzewania faza heksagonalna $\epsilon_3\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ (Rys.3.34b,f). Ponadto dodatek jonów metali spowodował zablokowanie powstawania fazy $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (Rys.3.34d,h). Fazę tę obserwowano tylko w przypadku małej dawki jonów aluminium (Rys.3.34d).

1×10^{17} at.N/cm²



Rys.3.34. Zakresy temperatur stabilności faz azotkowych w żelazie z domieszkami metalicznymi implantowanym jonami azotu dawką 1×10^{17} at.N/cm²

4×10^{17} at.N/cm²



Rys.3.35. Zakresy temperatur stabilności faz azotkowych w żelazie z domieszkami metalicznymi implantowanym jonami azotu dawką 4×10^{17} at.N/cm²

W odróżnieniu od czystego żelaza, odnotowano powstawanie fazy $\epsilon_2\text{-Fe}_2\text{N}$ w próbkach implantowanych dużą dawką jonów chromu i manganu (Rys.3.34g). W próbkach zawierających chrom fazę tę obserwowano w całym zakresie zastosowanych temperatur wygrzewania. Ustabilizowana dużą dawką jonów dodatków stopowych faza martenzytyczna rozkłada się w podwyższonych temperaturach bezpośrednio do żelaza α . Procesowi temu towarzyszy prawdopodobnie ucieczka azotu z warstwy wierzchniej w głąb materiału.

Implantacja dużej dawki jonów azotu ($4 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$) do czystego żelaza powoduje powstanie głównie fazy azotkowej $\epsilon_2\text{-Fe}_2\text{N}$. Faza ta, na skutek wygrzewania zanika, a pojawia się faza $\epsilon_3\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$. Powyżej ok. 250°C pojawia się faza $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Faza martenzytyczna nie powstaje w całym zakresie temperatur wygrzewania. Dodatek elementów stopowych nie zmienił zasadniczo tego obrazu przekształceń faz azotkowych (Rys.3.35). Odnotowano jedynie podwyższenie górnej temperatury stabilności fazy $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ przy małej dawce jonów metali (Rys.3.35d), oraz faz $\epsilon_3\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ i $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ przy dużej dawce jonów metali (Rys.3.35f,h). Natomiast zakres temperatur stabilności fazy $\epsilon_2\text{-Fe}_2\text{N}$ w materiale implantowanym jonami metali zmniejszył się (Rys.3.35c,g). W próbkach implantowanych dużą dawką jonów tytanu stwierdzono po wygrzewaniu w temperaturach powyżej 400°C obecność nowej, trudnej do określenia fazy. Podobieństwo widma CEMS tej nowej fazy do widma obserwowanego dla martenzytu azotowego skłania do przypuszczenia, że obserwowana faza jest zbliżona do fazy martenzytycznej (Rys.3.35e).

Wpływ dodatków stopowych na stabilność azotków jest szczególnie wyraźny w zakresie małych dawek jonów azotu gdzie główne powstające fazy azotkowe typu martenzytu α' mają strukturę *rpc* bardzo bliską strukturze czystego żelaza α . Przy dużej dawce jonów azotu główne powstające fazy azotkowe ϵ mają strukturę heksagonalną, znacznie różniącą się od struktury żelaza. Wskazuje to na wbudowywanie domieszek stopowych głównie do azotków o strukturze *rpc* zbliżonej do żelaza. Wzrost stabilności azotków z domieszkami stopowymi może być wyjaśniony ich większą entalpią tworzenia w porównaniu do czystego żelaza. Przemiany fazowe w czystym żelazie podczas wygrzewania związane są w znacznym stopniu z ucieczką azotu w głąb materiału i zmniejszaniem jego koncentracji w warstwie przypowierzchniowej (rozd.3.1.2, 3.1.3). Obecność domieszek stopowych może zatem

zwiększać stabilność azotków poprzez zwiększenie energii wiązania i opóźnienie ich rozpadu oraz tworzyć pułapki wiążące azot uwolniony z rozkładających się azotków.

Podsumowując przedstawione wyniki eksperymentów można stwierdzić, że dodatek metali stopowych do czystego żelaza zwiększa stabilność faz azotkowych. Dotyczy to faz typu martenzytycznego dla małej dawki jonów azotu i faz typu γ' dla dużej dawki jonów azotu. Tytan w żelazie stabilizuje fazę heksagonalną typu $\epsilon_3\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ w stopniu uniemożliwiającym powstanie fazy typu γ' . W konsekwencji faza martenzytyczna α' rozkłada się bezpośrednio do żelaza α podczas gdy w czystym żelazie rozkładowi tej fazy towarzyszy powstanie faz $\epsilon_3\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$, a następnie γ' zanim odtworzona zostanie struktura żelaza α na skutek całkowitej ucieczki azotu z warstwy przypowierzchniowej.

Przedstawione wyniki wskazują na skomplikowany charakter zmian struktury fazowej implantowanych azotem stopów żelaza wywołanych domieszkami stopowymi. Z praktycznego punktu widzenia istotne znaczenie ma zjawisko stabilizacji termicznej azotków w stopach żelaza. Można oczekiwać, że stale zawierające jako składniki stopowe omówione metale będą zachowywać nabyte w procesie implantacji jonów azotu nowe właściwości w większym zakresie temperatur niż stale bez dodatków stopowych lub zawierające bardzo małe ich ilości.

4. Podsumowanie i wnioski

Przedstawione wyniki badań ukazują przemiany strukturalne zachodzące w żelazie implantowanym jonami azotu. Zidentyfikowane fazy azotkowe powstające w wyniku implantacji jonów azotu do żelaza w temperaturze pokojowej ($T \leq 50^\circ\text{C}$) to fazy heksagonalne ε o składzie Fe_2N , Fe_{3-x}N i fazy typu *rpc* α' (martenzyt azotowy) i α'' Fe_{16}N_2 . Wraz z przyrostem dawki implantowanych jonów azotu od $0,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ do $5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ obserwuje się przemiany powstających w żelazie faz azotkowych od najuboższych w azot faz α' i α'' poprzez fazę heksagonalną ε (Fe_{3-x}N), aż do najbogatszej w azot fazy Fe_2N .

Z uwagi na powstające charakterystyczne fazy azotkowe można wyróżnić następujące zakresy dawek jonów azotu:

- zakres dawek jonów azotu do ok. $2,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ przy których obserwuje się powstawanie faz azotkowych typu *rpc* α' i α'' ; powyżej tej dawki faz azotkowych o strukturze *rpc* nie zaobserwowano.

- zakres dawek jonów azotu od ok. $2,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ do ok. $5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$; w zakresie tym obserwuje się tylko fazy azotkowe o strukturze heksagonalnej; udział fazy paramagnetycznej o składzie Fe_2N wzrasta a fazy o składzie Fe_{3-x}N zmniejsza się wraz ze wzrostem dawki jonów;

- zakres dawek jonów azotu powyżej ok. $5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$; w tym zakresie dawek skład fazowy warstwy implantowanej azotem nie zmienia się, a praktycznie jedyną fazą azotkową jest faza o składzie Fe_2N .

Obserwacje przemian składu fazowego żelaza implantowanego jonami azotu wskazują na przebudowę struktury badanych warstw w zakresie dawek jonów azotu $2,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ - $2,7 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ charakteryzującą się szybkim zanikiem faz typu *rpc* oraz pojawieniem się i szybkim wzrostem fazy heksagonalnej o składzie Fe_2N . Prawdopodobnie przyczyną obserwowanej przemiany jest, zgodnie z pracami [28,50], wzrost naprężeń w azotowanej warstwie wywołany wzrostem dawki implantowanych jonów.

Dla dawek jonów azotu powyżej $5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ (układ w praktyce dwufazowy: Fe_2N - αFe) można oszacować zawartość fazy αFe w fazie azotkowej na kilkanaście %. Oznacza to, że żelazo nie tworzy najprawdopodobniej fazy ciągłej lecz izolowane wydzielienia w osnowie azotkowej. W rozpatrywanym zakresie dawek jonów azotu jego ilość w warstwie implantowanej nie zmienia się, a cały dodatkowo wprowadzony implantacyjnie azot jest

efektywnie usuwany z warstwy nie wiążąc się z żelazem w azotki. Stabilizacja budowy warstwy azotkowej składającej się z azotku Fe_2N z wytrąceniami żelaza α stanowi charakterystyczną cechę warstw żelaznych implantowanych jonami azotu. Mechanizm prowadzący do krystalizacji wydzielen czystego żelaza podczas implantacji jonów azotu do warstwy azotku Fe_2N nie został dotychczas wyjaśniony.

Wyrzwanie w zakresie temperatur od $150^{\circ}C$ do $500^{\circ}C$ żelaza implantowanego jonami azotu prowadzi do przebudowy składu fazowego prowadzącej ostatecznie do całkowitego rozkładu wszystkich faz azotkowych i odbudowy struktury żelaza α . W sekwencji wzbudzonych cieplnie przekształceń faz azotkowych odnotowano pojawienie się fazy γ' o składzie Fe_4N po przekroczeniu temperatury $200^{\circ}C$ dla dawek jonów azotu poniżej $2,5 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ i temperatury $250^{\circ}C$ dla wyższych dawek jonów. Wynik ten pozostaje w dobrej zgodności z danymi otrzymanymi dla azotowania dyfuzyjnego [18] i obliczeniami termodynamicznymi [55]. Nowym, odnotowanym w przypadku implantacji jonów efektem jest pojawienie się fazy heksagonalnej ϵ jako fazy pośredniej, powstającej wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, pomiędzy rozkładem faz typu *rpc* α' i α'' , a utworzeniem fazy γ' . Preferencyjne formowanie fazy ϵ , w świetle wyników prac [70-72], można przypisać zwiększonej ilości wakansów generowanych w materiale podczas implantacji jonów.

W temperaturach wygrzewania powyżej $250^{\circ}C$ zaobserwowano postępujący rozkład azotków i dyfuzyjną ucieczkę azotu z warstwy przypowierzchniowej. Prowadzi to do przebudowy azotków do faz zawierających coraz mniej azotu. Transformacje azotków zachodzą zarówno w funkcji wzrastającej temperatury jak i czasu wygrzewania co wskazuje, że istotną przyczyną obserwowanych przemian fazowych w warstwie implantowanej jest obniżanie koncentracji azotu wywołane jego dyfuzją. Zbadano kinetykę transformacji faz $\epsilon \rightarrow \gamma'$ i $\gamma' \rightarrow \alpha$ oraz wyznaczono energię aktywacji tych przemian.

Przeprowadzone badania umożliwiły zbudowanie wykresu występowania faz azotkowych w układzie żelazo - implantowany azot w funkcji dawki jonów azotu i temperatury wygrzewania poimplantacyjnego. Przedstawiony wykres stanowi pierwszą i dotychczas najpełniejszą próbę stworzenia diagramu fazowego żelazo - azot w warunkach implantacji jonów azotu do masywnego, czystego żelaza. Zaprezentowany wykres nie jest wykresem równowagowym lecz obrazuje kierunki przemian fazowych podczas implantacji jonów azotu i wygrzewania poimplantacyjnego w określonych warunkach. Zmiana warunków wygrzewania może przesunąć niektóre granice występowania faz azotkowych. Przemiany fazowe zachodzące w funkcji dawki implantowanych jonów w temperaturze

pokoju są niezależne od wygrzewania poimplantacyjnego. Także najniższa temperatura przy której pojawia się faza γ' powinna być niezależna od warunków wygrzewania [55]. Natomiast temperatury rozkładu faz azotkowych w zakresie temperatur powyżej 250°C mogą zmieniać się w zależności od czasu wygrzewania z uwagi na związek tych przemian z dyfuzyjną ucieczką azotu z warstwy implantowanej.

Z literatury znane są prace łączące implantację jonów azotu z dyfuzyjnym poszerzaniem warstwy azotowanej [45-49,55]. Zaprezentowana metoda poszerzania warstwy azotowanej poprzez implantację jonów azotu w podwyższonej temperaturze [45-49] okazała się skuteczna w odniesieniu do stali austenitycznych. Brak jednak danych o praktycznych rezultatach zastosowania tej metody w odniesieniu do stali o strukturze *rpc*. Zaprezentowane w niniejszej pracy wyniki wskazujące na rolę dyfuzji azotu w przekształceniach fazowych w warstwie implantowanej mogą posłużyć do zaprojektowania przyszłych eksperymentów zmierzających do poszerzenia warstwy azotków o wymaganej strukturze także w czystym żelazie lub stalach o strukturze *rpc*. W pracy [55] przedstawiono metodę poszerzania warstw azotkowych w żelazie poprzez implantację jonów azotu do uformowanej wcześniej warstwy azotkowej. Zastosowany cykl technologiczny zakłada preimplantację jonów azotu, formowanie warstwy azotków i wtórną implantację jonów azotu. Dane dotyczące transformacji fazowych w żelazie implantowanym jonami azotu mogą stanowić cenną pomoc przy rozwoju proponowanej w pracy [55] technologii.

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań faz azotkowych w czystym żelazie implantowanym jonami azotu posłużyły jako dane odniesienia do analizy wpływu składników stopowych na strukturę układów potrójnych żelazo - metal (Cr, Ti, Al, Mn) - implantowany azot. Przy małej dawce jonów azotu (1×10^{17} at.N/cm²) stwierdzono większą stabilność termiczną faz *rpc* α' i α'' i ograniczenie tworzenia faz heksagonalnych typu Fe₂N i Fe_{3-x}N oraz fazy typu γ' . Transformacje fazowe podczas wygrzewania przebiegają z bezpośrednim rozkładem faz α' i α'' do czystego żelaza. Cykl przekształceń fazowych jest zatem w tym przypadku odmienny niż dla układu żelazo-implantowany azot gdzie rozkładowi faz *rpc* towarzyszy powstanie faz ϵ i γ' , których rozkład prowadzi dopiero do odtworzenia struktury czystego żelaza. Jedynie przy małej dawce jonów azotu i małej dawce jonów chromu lub manganu stwierdzono stabilizację azotku typu Fe₂N. Przy dużej dawce jonów azotu (4×10^{17} at.N/cm²) stabilność termiczna azotku typu Fe₂N lekko zmniejsza się, a fazy γ' wzrasta. Zasadniczo jednak obraz przekształceń faz azotkowych podczas wygrzewania układów potrójnych implantowanych dużą dawką jonów azotu jest analogiczny

jak układu żelazo-implantowany azot. Stwierdzono, że największy wpływ na wzrost stabilności azotków ma obecność tytanu, a najmniejszy manganu.

Odnotowany wpływ domieszek metalicznych na stabilność azotków pozwala lepiej zrozumieć dotychczasowe rezultaty badań struktury stali implantowanych azotem. Między innymi potwierdza rolę chromu w stabilizacji azotków o strukturze *rpc*. Przykładowo, w pracy [16] obserwowano metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej powstawanie przede wszystkim wydzielen wzbogaconego chromem azotku typu $Fe_{16}N_2$ po implantacji jonów azotu do stali zawierającej 12% chromu.

Wyniki badań wpływu składników stopowych na stabilność termiczną azotków mają znaczenie praktyczne. Stale zawierające takie składniki zachowują w wyższych temperaturach korzystne właściwości uzyskane w wyniku implantacji jonów.

Jednocześnie, należy zwrócić uwagę, że w przypadku stosowanych praktycznie stali obecność węgla może w sposób istotny zmienić rodzaje powstających azotków. Przykładowo, obecność węgla sprzyja powstawaniu azotków typu ϵ , a utrudnia powstanie azotku typu γ' . Dodatkową komplikacją może być także jednoczesna obecność kilku domieszek stopowych w strukturze stali. W zakresie małych dawek jonów azotu tytan stabilizuje fazy azotkowe typu *rpc* w stopniu utrudniającym powstawanie innych faz azotkowych, podczas gdy obecność chromu sprzyja stabilizacji także fazy heksagonalnej typu ϵ , a dodatek aluminium może wpłynąć stabilizująco na fazę typu γ' .

Podsumowując można stwierdzić, że w wyniku przeprowadzonych badań poznano rodzaje faz azotkowych powstających w żelazie implantowanym jonami azotu oraz ich przemiany w podwyższonych temperaturach w całym zakresie dawek i temperatur gdzie zmiany składu fazowego zachodzą. Stwierdzono zbieżność obserwowanych przemian fazowych ze znanymi z azotowania dyfuzyjnego. Wykazano wpływ dyfuzyjnej ucieczki azotu z warstwy implantowanej na przemiany fazowe azotków podczas wygrzewania poimplantacyjnego. Zaobserwowano nowe zjawiska, charakterystyczne dla implantacji jonów azotu takie jak transformacja faz α' i α'' do fazy γ' z pośrednictwem fazy ϵ , oraz wytworzenie stanu równowagi pomiędzy fazą azotkową Fe_2N , a wydzieleniami czystego żelaza α w zakresie bardzo dużych dawek jonów azotu. A także rozpoznano wpływ niektórych domieszek stopowych na stabilność faz azotkowych powstających po implantacji jonów azotu.

LITERATURA

1. P.Sioshansi, Nucl.Instr.Meth. in Phys.Res. **B37/38** (1989) 667
2. G.Dearnaley, Nucl.Instr.Meth. in Phys.Res. **B50** (1990) 358
3. J.K.Hirvonen, Mat.Sci.Eng., **A116** (1989) 167
4. J.K.Hirvonen, J.Vac.Sci.Technol. **A3** (1985) 2691
5. A.Witkower, J.K.Hirvonen, Nucl.Instr.Meth. in Phys.Res. **B6** (1986) 78
6. A.S.Denholm, A.B.Witkower, Nucl.Instr.Meth. in Phys.Res. **B6** (1985) 88
7. B.R.Nielsen, P.Abrahamsen, S.Eriksen, Mat.Sci.Eng. **A116** (1989) 193
8. G.Gawlik, J.Jagielski, A.Podgórski, Phys.Stat.Sol. **a 95** (1986) 453-458
9. A.Podgórski, G.Gawlik, J.Jagielski, Postępy Technologii Maszyn i Urządzeń 1-2 (1985) 75
10. G.Gawlik, J.Jagielski and A.Podgórski, Phys. Res., **8** (1988) 216
11. J.Korycki, A.Podgórski, G.Gawlik, J.Jagielski, A.Turos, A.Dygo, R.Pietrak, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej Nr 36 / Mechanika z.15/ (1987) 53
12. J.Jagielski, G.Gawlik, A.Podgórski, A.Turos, N.Madi, Nucl.Instr.Meth. **B47** (1990) 474
13. J.Jagielski, G.Gawlik, A.Podgórski, A.Turos, A.Dygo, N.Madi, Phys.Stat.Sol. **a 112** (1989)343
14. A.Podgórski, G.Gawlik, J.Jagielski, A.Turos, A.Dygo, R.Pietrak, J.Korycki, U.Kulesza, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej Nr 36 / Mechanika z.15/ (1987) 15
15. J.Korycki, A.Dygo, R.Pietrak, A.Turos, G.Gawlik, J.Jagielski, Nucl.Instr.Meth. **B19-20** (1987) 177
16. J.A.Kozubowski, W.Zieliński, G.Gawlik, J.Jagielski, A.Podgórski, J.Lunarski, Mat.Sci.Eng. **100** (1988) 161
17. B.Rauschenbach, A.Kotlisch, K.Hohmuth, Phys.Stat.Sol. **A80** (1983) 471
18. H.A.Wriedt, N.A.Gocken, R.H.Hafzinger, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **8** (1987) 355
19. D.L.Williamson, Li Wang, R.Wei, P.J.Wilbur, Materials Lett. **2** (1990) 302
20. M.Kopcewicz, J.Jagielski, G.Gawlik, Nucl.Instr.Meth. **B95** (1995) 208
21. M.Kopcewicz, J.Jagielski, G.Gawlik, Nucl.Instr.Meth. **B68** (1992) 417
22. M.Kopcewicz, J.Jagielski, A.Turos, G.Gawlik, Nucl.Instr.Meth. **B80-81** (1993) 327
23. M.Kopcewicz, J.Jagielski, G.Gawlik, A.Grabias, J.Appl.Phys. **78** (1995) 1312
24. M. Kopcewicz, J. Jagielski, G. Gawlik and A.Grabias, "Phase transformations in N-implanted α -Fe", Proceedings of Fourth Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy in press,
25. V.M.Drako, G.A.Gumanskij, Radiat.Eff. **66** (1982) 101
26. B.Rauschenbach, Nucl.Instr.Meth. **B15** (1986) 756
27. B.Rauschenbach, Phys.Stat.Sol. **A85** (1984) 473
28. B.Rauschenbach, Nucl.Instr.Meth. **B18** (1986) 34
29. B.Rauschenbach, A.Kotlisch, Phys.Stat.Sol. **A80** (1983) 211
30. B.Rauschenbach, K.Hohmuth, G.Kästner, Nucl.Instr.Meth. **B23** (1987) 316
31. A.Barcz, A.Turos, L.Wieluński, J.Radioanal.Chem. **31** (1976) 227
32. T.Barnavon, H.Jaffrezic, G.Marest, N.Moncoffre, J.Tousset, S.Fayeulle, Mat.Sci.Eng. **69** (1985)531
33. G.Marest, Defect Diff. Forum **57-58** (1988) 273
34. N.Moncoffre, Mat.Sci.Eng. **90** (1987) 99-109
35. N.Moncoffre, G.Hollinger, H.Jaffrezic, G.Marest, J.Tousset, Nucl.Instr.Meth. **B7-8** (1985) 177
36. N.Moncoffre, G.Marest, S.Hiadi, J.Tousset, Nucl.Instr.Meth. **B15** (1986) 620
37. N.Moncoffre, M.Brunel, P.Deyolier, J.Tousset, Surf.Interface Anal. **9** (1986) 139
38. T.Barnavon, J.Tousset, S.Fayeulle, P.Guiraldenq, D.Treheux, M.Robelet, Rad.Eff. **77** (1983)249
39. G.Terwagne, M.Piette, P.Bertrand, F.Bodart, Mat.Sci.Eng. **B2** (1989) 195
40. M.Kopcewicz, J.Jagielski, A.Turos, D.L.Williamson, J.Appl.Phys. **71** (1992) 4217
41. M.Kopcewicz, J.Jagielski, A.Turos, D.L.Williamson, Mat.Res.Soc. Symp.Proc. **235** (1992) 509
42. G.Longworth, N.E.W.Hartley, Thin Solid Films **48** (1978) 95
43. G.Marest, C.Skoutarides, Th.Barnavon, J.Tousset, S.Fayeulle, M.Robelet, Nucl.Instr.Meth. **209-210** (1983) 259
44. C.A.dos Santos, B.A.S.de Barros, J.P.de Souza, I.J.R.Baumvol, Appl.Phys.Lett. **41** (1982) 237
45. R.Wei, P.J.Wilbur, W.S.Sampath, D.L.Williamson, Y. Qu, Journal of Tribology **112** (1990)27
46. R.Wei, P.J.Wilbur, O.Oztruk, D.L.Williamson, Nucl.Instr.Meth. **B59-60** (1991) 731
47. R.Wei, P.J.Wilbur, W.S.Sampath, D.L.Williamson, Li Wang, Journal of Tribology **113** (1991) 166
48. D.L.Williamson, O.Oztruk, S.Glick, R.Wei, P.J.Wilbur, Nucl.Instr.Meth. **B59-60** (1991) 737
49. D.L.Williamson, Yi Qu, R.Wei, W.S.Sampath, P.J.Wilbur, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. **128** (1989)409
50. J.Jagielski, S.Fayeulle, G.Marest, N.Moncoffre, Mat.Sci.Eng. **A196** (1995) 213

51. A.M. Vredenberg, F.Z. Cui, F.W. Saris, N.M. van der Pers, P.F. Colijn, *Mat.Sci.Eng.* **A115** (1989) 297
52. I.L.Singer, *Appl.Surf.Sci.* **18** (1984) 28
53. J.F.Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *Stopping and Ranges of Ions in Solids*, vol 1, ed. J.F. Ziegler, (Pergamon, New York, 1985)
54. G.Terwagne, M.Piette, F.Bodart, W.Möller, *Mat.Sci.Eng.* **A115** (1989) 25
55. A.M. Vredenberg, C.M.Perez-Martin, J.S.Custer, D.O.Boerma, L.de Wit, F.W.Saris, N.M. Van der Pers, Th.H.de Keijser, E.J.Mitteмейer, *J.Mater.Res.* **7** (1992) 2689
56. K.S.Grabowski, N.E.W.Hartley, C.R.Gossett, I.Manning, *Ion Implantation and Ion Beam Processing of Materials*, Materials Research Society Symp. Proc., Boston, MA, November 14-17, 1983, **27** Elsevier, N. York (1984) 615
57. K.S.Grabowski, N.E.W.Hartley, C.R.Gossett, I.Manning, *Ion Implantation and Ion Beam Processing of Materials*, Materials Research Society Symp. Proc., Boston, MA, November 14-17, 1983, **27** Elsevier, N. York (1984) 615
58. M.Piette, G.Terwagne, W.Möller, F.Bodart, *Mater.Sci.Eng.* **B2** (1989) 189
59. J.Jagielski, N.Moncoffre, G.Marest, L.Thome, A.J.Barcz, G.Gawlik, W.Rosiński, *J.Appl.Phys.* **75** (1994) 153
60. G.Principi, P.Mateazi, E.Ramos, G.Longworth, *J.Mater.Sci.* **15** (1980) 2665
61. P.D.Goode, I.J.R.Baumvol, *Nucl.Instr.Meth.* **198** (1981) 161
62. Y.Kun, L.Heng-De, Z.Xiao-Zhong, T.Jia-He, *Nucl.Instr.Meth.* **209-210** (1983) 1063
63. E.Ramons, G.Principi, L.Giordano, S.LoRusso, G.Tosello, *Thin Solid Films* **102** (1983) 97
64. D.M.Folsteadt, J.A.Knapp, S.T.Picraux, *Appl.Phys.Lett.* **37** (1980) 330
65. P.D.Goode, I.J.R.Baumvol, *Nucl.Instr.Meth.* **B12** (1985) 359
66. C.A.dos Santos, M.Bahr, I.J.R.Baumvol, *J.Phys.* **D17** (1984) 551
67. Ling Guowei, Zhang Xiaozhong, Li Hengd, *Nucl.Instr.Meth.* **B22** (1987) 504
68. J.Jagielski, G.Gawlik, A.Podgórski, W.Zieliński, *Phys. Res.*, **8** (1988) 213
69. M.L.Swanson, L.M.Howe, J.A.Jackman, T.E.Jackman, K.Griffiths, A.F.Quenneville, *Nucl.Instr.Meth.* **B7-8** (1985) 85
70. M.Rangaswamy, D.Farkas, H.I.Sobel, *Nucl.Instr.Meth.* **B19-20** (1987) 196
71. M.Behr, P.J.Viccaro, M.T.X.Silva, A.Vasquez, C.A.dos Santos, F.C.Zawislak, *Nucl.Instr.Meth.* **B19-20** (1987) 132
72. G.L.Zhang, W.X.Hu, J.H.Wang, L.F.Liu, W.N.Zhou, *Hyperfine Interactions* **41** (1988) 741
73. A.S.Keh, H.A.Wriedt, *Trans.Metall.Soc.of AIME* **224** (1962) 560
74. Y.Tanaka, A.Sato, T.Mori, *Acta Metall.* **26** (1978) 529
75. P.Ferguson, K.H.Jack, *Philos. Mag.* **A50** (1984) 221
76. W.T.M.Strawer, H.C.F.Rozendaal, E.J.Mitteмейer, *Metall.Trans.* **15A** (1984) 627
77. E.P.Eer Nisse, S.T.Picraux, *J.Appl.Phys.* **48** (1977) 9
78. P.B.Madakson, *J.Phys.* **D18** (1985) 531
79. B.Rauschenbach, *Nucl.Instr.Meth.* **B53** (1991) 35
80. Y.Okabe, M.Iwaki, K.Takahashi, *Mat.Sci.Eng.* **90** (1987) 223-227
81. M.Iwaki, S.Namba, K.Yoshida, N.Soda, T.Sato, K.Yukawa, *J.Vac.Sci.Technol.* **15** (1978) 1089
82. I.L.Singer, *J.Vac.Sci.Technol.* **A1** (1983) 419
83. I.L.Singer, *Vacuum* **34** (1984) 853
84. J.Jagielski, G.Gawlik, A.Podgórski and A.Turos, "Migration of nitrogen implanted into iron; the role of temperature and alloying elements" *Proceedings of Ion Implantation and Ion Beam Equipment I3BE Int. Conf.*, Elenite, Bulgaria 1990 eds. D.S. Karpuzov, I.V. Katardjiev and S.S. Todorov, World Scientific Press, Singapore 1991, p. 365
85. S.Fayeulle, D.Treheux, C.Esnouf, *Radiat.Eff.* **83** (1984) 279-289
86. S.Fayeulle, D.Treheux, C.Esnouf, *Nucl.Instr.Meth.* **B7-8** (1985) 171-176
87. I.L.Singer, C.A.Carosella, J.R.Reed, *Nucl.Instr.Meth.* **182-183** (1981)
88. P.Sioshansi, J.J.Au, *Mater.Sci.Eng.* **69** (1985) 161
89. M.Iwaki, *Mat.Sci.Eng.* **90** (1987) 263-271
90. M.A.El Khakani, H.Jaffrezic, G.Marest, N.Moncoffre, J.Tousset, *Mater.Sci.Eng.* **A114** (1989) 37
91. M.A.El Khakani, H.Jaffrezic, G.Marest, N.Moncoffre, J.Tousset, *Nucl.Instr.Meth.* **B50** (1990) 406
92. K.H.Jack, *Proc.R.Soc.London* **A208** (1951) 200
93. G.R.Booker, J.Norbury, A.L.Sutton, *Iron and Steel Inst.* **187** (1957) 205
94. D.H.Jack, K.H.Jack, *Mat.Sci.Eng.* **11** (1973) 1
95. J.Bainbridge, D.A.Channing, W.H.Whitlow, R.E.Pandlebury, *J.Phys.Chem.Solids* **34** (1973) 1579
96. M.Corbucchio, L.Bardani, S.Tosto, *J.Appl.Phys.* **52** (1981) 4589
97. K.H.Jack, *Acta Cryst.* **5** (1952) 404
98. K.H.Jack, *Acta Cryst.* **3** (1950) 392

99. A.Fry, Stahl u.Eisen **42** (1922) 1656
100. A.Fry, Stahl u.Eisen **42** (1922) 1656
101. F.Lehrer, Z.f.Electrochem **46** (1930) 383
102. H.Benck, O.Rudiger, Arch.f.d.Eisenhuttenwes. **18** (1944) 61
103. H.J.Eckstein,
Wärmbehandlung von Stahl, VEB-Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1969).
104. D.N.Beshers, Diffusion, Chapter 8., American Soc. for Metals, (1973) 209
105. W.Schröter, Zu einigen Beziehungen zwischen den Systemen Fe-C und Fe-N. Diskussion über ein stabiles Zustandssystem Fe-N. Wiss.Z.d. TH Karl-Marks-Stadt **24** (1982) 795
106. F.Kubalek, Harterei Tech. Mitt. **23** (1968) 177
107. C.F.Floe, US-Patent 2.437.249, (1948)
108. D.L.Williamson, F.M.Kustas, D.F.Fobare, M.S.Misra, J.Appl.Phys. **60** (1986) 1493
109. J.Lindhard, M. Scharff, H.E.Schiott, Kgl.Danske Vid. Selsk., Matt-Fys. Medd. **33** no.14 (1963)
110. J.P.Biersack, L.G.Haggmark, Nucl.Instr.Meth. **174** (1980) 257
111. J.Lindhard, Kgl.Danske Vid. Selsk., Matt-Fys. Medd. **28** no. 8 (1954)
112. N.Bohr, J.Lindhard, Kgl.Danske Vid. Selsk., Matt-Fys. Medd. **28** no.17 (1954)
113. Lindhard J., M. Scharff, Phys.Rev., **124** (1961)128
114. Schiott H.E., Rad.Eff. **6** (1970) 107
115. J.P.Biersack, J.F. Ziegler, Nucl.Instr.Meth. **194** (1982) 93
116. R.Kelly, Proc.Int.Conf.IBMM 3ed.by J.Gyulay,T.Lohner,E.Pasztor,Budapest,Hungary (1979) 1465
117. R.A.Weller,T.A.Tombrello, Rad.Eff. **37** (1978) 83
118. G.Dearnaley,J.H.Ereeman,R.S.Nelson,J.Stephen,
„Ion Implantation” North Holland Publishing Company, Inc.-New York 1973.
119. O.Almen,G.Bruce, Nucl.Instr.Meth. **11** (1961) 279
120. O.Almen,G.Bruce, Nucl.Instr.Meth. **11** (1961) 257
121. H.H.Andersen, H.L.Bay,Rad.Effects, **19** (1973) 139
122. Z.L.Lian,J.W.Mayer, J.Vac.Sci.Technol. **15** (1978) 1629
123. F.A.Smidt, B.D.Sartwell, S.N.Bunker, Mat.Sci.Eng. **90** (1987) 385
124. J.M.Poate,W.L.Brown, R.Homer, W.M.Augustyniak, J.W.Mayer,K.N.Tu,F.W.Van der Weg,
Nucl.Instr.Meth. **132** (1976) 450
125. M.Kopcewicz, „Mössbauer Effect” Encyclopedia of Applied Physics, **11** (1994) 1
126. F.A.Deeney, P.J.McCarthy,Nucl.Instr.Meth. **166** (1979) 491
127. D.Liliequist, T.Ekdahl, U.Bäwerstam, Nucl.Instr.Meth. **155** (1978) 529
128. L.H.Bennett, R.E.Watson, "Magnetic Multilayers", World Scientific Publishing 1994,
Singapore, New Jersey, London, Hong Kong
129. N.DoCristofaro, R.Kaplow, Metal.Trans. **A8** (1977) 35
130. Q.M.Chen,N.K.Jaggi,J.B.Butt,E.B.Yeh,L.H.Schwartz, J.Pchys.Chem. **87** (1983) 5326
131. M.J.Clauser, Solid State Commun. **8** (1970) 781
132. K.H.Eickel,W.Pitsch, Phys.Stat.Sol. **39** (1970) 121
133. A.J.Nozik,J.C.Wood Jr.,G.Haacke, Solid State Commun. **7** (1969) 1677
134. R.Rochegude,J.Foct, Phys.Stat.Sol. **A98** (1986) 51
135. F.Bodart, G.Terwagne, M.Piette, Mater.Sci.Eng. **90** (1987) 111
136. J.R.G.da Silva, R.B.McLean, Mat.Sci.Eng. **26** (1976) 83
137. J.D.Fast, M.B.Verrijp, J.Iron Steel Inst. **177** (1955) 337
138. H.H.Andersen, H.L.Bay,J.Appl.Phys. **46** (1975) 2416
139. H.Herman,"Ion Implantation into Metals" ed. by V.Ashworth, W.A.Grant, R.P.M.Procter,
Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, (198?) 103-110
140. I.L.Singer, Mater.Res.Soc.Symp.Proc. **27** (1984) 585
141. H.Reuther, Nucl.Instr.Meth. **B53** (1991) 167
142. H.Yamamoto, Jpn.J.Appl.Phys. **3** (1964) 745
143. S.H.Liou, C.L.Chien, J.Appl.Phys. **55** (1984) 1820
144. Metals Reference Books. ed. by C.J.Smithells, Butterworths, London (1976)