

INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH

# PRACE ITME

**GRZEGORZ GAWLIK**

## **WPLYW WARUNKÓW IMPLANTACJI I OBRÓBKI CIEPLNEJ NA STRUKTURĘ STOPÓW ŻELAZA**

**1997**

**Zeszyt 50**

## KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (redaktor naczelny)

doc. dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)

prof. dr hab. inż. Andrzej JAKUBOWSKI, doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK

doc. dr Zdzisław LIBRANT, dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI

doc. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ, prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK

prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI, mgr Eleonora JABRZEMSKA (sekretarz redakcji)

## Adres Redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, email: itme4@atos.warman.com.pl

WWW - <http://www.itme.edu.pl>

tel. 835 44 16 lub 35 30 41 w. 454	- redaktor naczelny
835 30 41 w. 164	- z-ca redaktora naczelnego
835 30 41 w. 129	- sekretarz redakcji

PL ISSN 0209 - 0066



INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

**Grzegorz Gawlik**

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

WARSZAWA ITME 1997

<http://rcin.org.pl>

**Od Redakcji**

**Praca jest skrótem rozprawy doktorskiej autora, obronionej przed Radą Naukową Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w dniu 23 kwietnia 1997 r.**

# SPIS TREŚCI

---

1. WSTĘP.....	8
1.1. AZOT W ŻELAZIE .....	10
1.2. AZOTOWANIE ŻELAZA I JEGO STOPÓW .....	11
2. METODY DOŚWIADCZALNE .....	12
2.1. IMPLANTACJA JONÓW .....	12
2.1.1. Rozpylanie jonowe .....	13
2.1.2. Temperatura tarczy w czasie implantacji jonów .....	14
2.1.3. Technika implantacji jonów .....	14
2.2. EFEKT MÖSSBAUERA .....	16
2.2.1. Oddziaływania nadsubtelne .....	16
2.2.2. Technika eksperymentów mössbauerowskich .....	18
2.3. WARUNKI EKSPERYMENTU .....	20
3. WYNIKI.....	21
3.1 SKŁAD FAZOWY ŻELAZA IMPLANTOWANEGO JONAMI AZOTU .....	22
3.1.1. Wpływ dawki jonów na skład fazowy żelaza implantowanego azotem .....	22
3.1.2. Wpływ wygrzewania poimplantacyjnego na ewolucję struktury żelaza domieszkowanego implantacyjnie azotem .....	28
3.1.3. Wpływ czasu wygrzewania na przemiany fazowe $\epsilon_3 \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ w żelazie implantowanym jonami azotu .....	42
3.2. WYKRES FAZOWY .....	45
3.3. WPŁYW DOMIESZEK METALICZNYCH NA STABILNOŚĆ AZOTKÓW W ŻELAZIE IMPLANTOWANYM JONAMI AZOTU .....	48
3.3.1. Założenia wstępne .....	48
3.3.2. Implantacja jonów metali Al, Cr, Ti, Mn .....	50

3.3.3. Implantacja jonów azotu do żelaza wstępnie implanto-	
wanego jonami metali .....	51
3.3.4. Stabilność termiczna azotków w żelazie implantowanym	
jonami metali i azotu .....	54
3.3.4.1. Dawka jonów azotu $1 \times 10^{17}$ at.N/cm <sup>2</sup> .....	54
3.3.4.2. Dawka jonów azotu $4 \times 10^{17}$ at./Ncm <sup>2</sup> .....	62
4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....	64
BIBLIOGRAFIA .....	66



# WPLYW WARUNKÓW IMPLANTACJI I OBRÓBKII CIEPLNEJ NA STRUKTURĘ STOPÓW ŻELAZA

Tekst dostarczono: 18.11.1997

Przyjęto do druku: 17.12.1997

Przedmiotem pracy było zbadanie transformacji faz powstałych w czystym, otrzymanym w klasycznych procesach metalurgicznych, żelazie implantowanym jonami azotu w funkcji dawki jonów i czasu wygrzewania. Ponadto rozpoznano wpływ niektórych domieszek metalicznych (Al, Ti, Mn, Cr) na stabilność faz azotkowych. Jony azotu  $N_2^+$  o energii 100 keV implantowano do żelaza ARMCO dawkami od  $0,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  do  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Temperatura tarczy w czasie implantacji jonów była nie wyższa niż  $50^\circ\text{C}$ . Wygrzewania implantowanych próbek wykonywano w próżni ( $p \cong 2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ). Temperatury wygrzewania zmieniano w zakresie od  $150^\circ\text{C}$  do  $500^\circ\text{C}$  z krokiem  $50^\circ\text{C}$ . Badania faz azotkowych w warstwie żelaza implantowanej jonami azotu wykonano metodą mössbauerowskiej spektroskopii elektronów konwersji (CEMS). W pracy wykorzystano urządzenia technologiczne (implantator jonów, piec do obróbki termicznej) oraz stanowisko do pomiarów CEMS znajdujące się na terenie ITME.

W ramach pracy określono kolejność powstawania i przemian azotków żelaza w funkcji dawki jonów azotu. Stwierdzono, że w miarę zwiększania dawki jonów azotu powstają azotki coraz bogatsze w azot:  $\alpha'$  (martenzyt) +  $\alpha'' \text{Fe}_{16}\text{N}_2 \rightarrow \epsilon \text{Fe}_{3-x}\text{N} \rightarrow \epsilon \text{Fe}_2\text{N}$ . Zbadano przemiany wytworzonych implantacyjnie azotków w podwyższonych temperaturach, aż do ich całkowitego rozpadu i odbudowy struktury żelaza  $\alpha$ . Stwierdzono powstawanie fazy azotkowej  $\gamma \text{Fe}_4\text{N}$  w temperaturach powyżej  $250^\circ\text{C}$ - $300^\circ\text{C}$ . Oszacowano dynamikę przemian fazowych  $\epsilon$ - $\gamma$ - $\alpha$  w układzie Fe-N(implantowany). Dokonano oceny wpływu zjawisk dyfuzyjnych na przemiany fazowe w układzie Fe-N(implantowany). Dokonano próby usystematyzowania otrzymanych wyników w postaci wykresu fazowego żelazo implantowany azot. Doświadczalnie określono wpływ domieszek metalicznych (Al, Ti, Mn, Cr) na stabilność faz azotkowych. Stwierdzono stabilizację temperaturową faz azotkowych  $\alpha'$  (martenzyt) +  $\alpha'' \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  powstających po implantacji małej dawki jonów azotu ( $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) i stabilizację fazy  $\gamma \text{Fe}_4\text{N}$  po implantacji dużej dawki jonów azotu ( $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ). Zaobserwowano także różnice w oddziaływaniu poszczególnych domieszek metalicznych na stabilność pozostałych faz azotkowych.

Zaprezentowane wyniki w sposób systematyczny ukazują wpływ dawki implantowanych jonów azotu na syntezę azotków żelaza oraz ich przemiany w podwyższonych temperaturach. Wpływ domieszek metalicznych na stabilność azotków żelaza wskazuje na możliwości zastosowania implantacji jonów azotu do obróbki stali stopowych.



## 1. WSTĘP

Zapoczątkowane w latach siedemdziesiątych prace eksperymentalne nad implantacją jonów do metali, wykazały realne możliwości modyfikowania tą metodą odporności na ścieranie, odporności zmęczeniowej, twardości oraz odporności korozyjnej. Znaczna koncentracja prac badawczych doprowadziła w latach osiemdziesiątych do opracowania technologii poprawy odporności na ścieranie powierzchni różnych gatunków stali metodą implantacji jonów azotu [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.

Od roku 1981 podjęto w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych badania nad zastosowaniem implantacji jonów do poprawy właściwości eksploatacyjnych powierzchni metali. W trakcie prac potwierdzono możliwość poprawy właściwości zmęczeniowych [8,9] oraz trybologicznych [10,11] różnych gatunków stali poprzez implantację jonów azotu. W trakcie badań zaobserwowano zjawisko dyfuzyjnej redystrybucji implantowanego azotu wywołane nagrzewaniem implantowanych detali podczas 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].

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  $\gamma'$  uzyskano w temperaturze zbliżonej do pokojowej), że niezbędna stała się weryfikacja badań z użyciem jako materiału podłożowego grubych próbek wykonanych z czystego polikrystalicznego żelaza  $\alpha$  wytworzonego w klasycznych procesach metalurgicznych.

Znany z literatury [18] wykres fazowy układu żelazo-azot przedstawia zakresy wy-



stępowania 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 znacznie poniżej  $1\mu\text{m}$ . 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.

Przedmiotem 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 zbadanie warunków powstawania poszczególnych faz azotkowych w żelazie implantowanym jonami azotu oraz wyznaczenie na tej podstawie zakresów dawek i temperatur występowania faz w układzie żelazo-implantowany azot, a także wyznaczenie zakresów stabilności azotków w układach potrójnych żelazo-metal-implantowany azot. Otrzymane wyniki posłużyły do zbudowania diagramu występowania faz azotkowych w układzie współrzędnych (dawka jonów - temperatura wygrzewania). Wykres ten stwarzał podstawy do porównań skutków implantacji jonów azotu z dyfuzyjnymi technologiami azotowania. Zamieszczone w prezentowanej pracy wyniki stanowiły pierwszą próbę zbudowania diagramu fazowego układu żelazo-implantowany azot, gdzie implantowanym podłożem jest masywne, otrzymane w procesach metalurgicznych polikrystaliczne żelazo  $\alpha$ . Częściowe wyniki uzyskiwane w trakcie badań, a stanowiące przedmiot niniejszej pracy, prezentowano w ubiegłych latach w formie publikacji [12, 13, 19, 20, 21, 22, 23].



## 1.1. 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  $\gamma$  o strukturze *rsc*, a powyżej temperatury 1390°C występuje odmiana żelaza o strukturze *rpc* oznaczana  $\alpha$ , lub  $\delta$ . W sieci żelaza  $\alpha$  oraz  $\gamma$  występują dwa rodzaje luk: o koordynacji tetraedrycznej i oktaedrycznej, zwane lukami tetraedrycznymi i oktaedrycznymi.

Atomy azotu są około dwukrotnie mniejsze niż atomy żelaza. Zatem mogą one zajmować luki w sieci żelaza, przy czym ze względu na wymiary i rozmieszczenie luk azot zajmuje głównie luki oktaedryczne, zarówno w żelazie  $\alpha$  jak i  $\gamma$ .

Publikowany w literaturze, [18] wykres fazowy układu żelazo-azot (Rys.1.1) 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.

Azot tworzy z żelazem następujące fazy (Rys.1.1):

1) roztwór stały w  $\alpha$  Fe zawierający najwyżej 0,4% at. azotu w temperaturze 590°C [24];

2) roztwór stały w żelazie  $\gamma$  zawierający najwyżej 10,3% at. azotu w temperaturze 650°C;

3) fazę regularną, odpowiadającą azotkowi  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ ) o zakresie jednorodności od 19,4% at. do 20,6% at. azotu [25-28]. Atomy żelaza tej fazy tworzą sieć *rsc*, a atomy azotu zajmują luki oktaedryczne w środku komórki elementarnej. Faza ta istnieje do temperatury 680°C, powyżej której przechodzi w fazę heksagonalną  $\epsilon$ ;

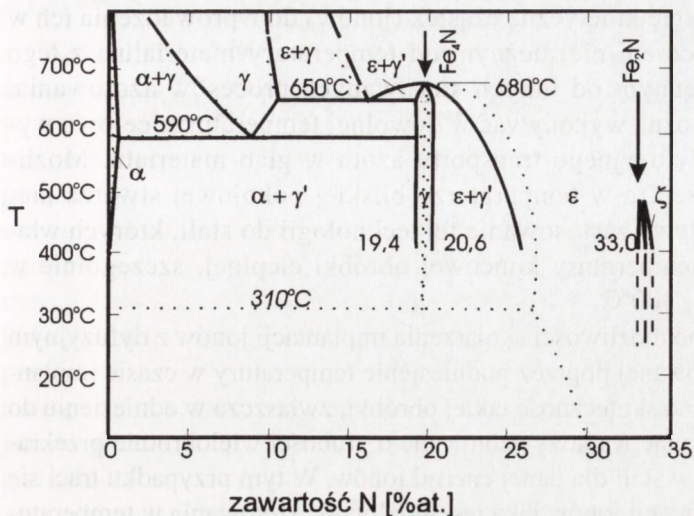
4) fazę heksagonalną  $\epsilon$  o bardzo szerokim zakresie jednorodności do 33% at. azotu. Atomy żelaza tworzą sieć heksagonalną zwartą, a atomy azotu zajmują luki oktaedryczne, przy czym rozmieszczone są tak, aby odległości pomiędzy nimi były jak największe [26, 27, 29];

5) fazę rombowa  $\xi$  o bardzo wąskim zakresie jednorodności, odpowiadającym  $\text{Fe}_2\text{N}$ . 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  $\sim 450^\circ\text{C}$  [26, 27];

6) fazę  $\alpha''$  o składzie  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  [29, 30]. Jej sieć określić można jako nadstrukturę żelaza  $\alpha$ , gdzie jeden atom azotu przypada na 4 komórki elementarne. 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  $\gamma'$  [25, 28].



Azotki żelaza wykazują odchylenia od składu stechiometrycznego, ponieważ



**Rys. 1.1.** Wykres równowagi metastabilnej stopów żelazo-azot, linie ciągłe - dane eksperymentalne [18], linie punktowe - dane obliczeniowe [55].

**Fig. 1.1.** Fe-N phase diagram; solid lines - measured [18]; dotted lines - calculated [55].

część pozycji azotu może być pusta. Rozległe studia nad strukturą i transformacjami azotków żelaza zaprezentowano w pracy [25].

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.

## 1.2. AZOTOWANIE ŻELAZA I JEGO STOPÓW

Azotowane dyfuzyjnie stopy żelaza wykazują złożoną budowę warstw podpowierzchniowych. Zwykle wyróżnia się dwie charakterystyczne podwarstwy: warstwę azotków i warstwę zwaną dyfuzyjną. W zależności od parametrów środowiska będącego źródłem dyfuzji powstają w warstwie przypowierzchniowej azotki typu  $\epsilon$  lub  $\gamma'$ . 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 [31].

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  $\alpha''$  lub  $\gamma'$  w zależności od szybkości studzenia i późniejszej obróbki cieplnej [32].



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 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 w czasie implantacji jonów [33-38]. 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 temperaturze 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.

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 [39, 40] do opisu spodziewanego rozkładu koncentracji implantowanych domieszek i uwzględnienia zjawisk towarzyszących implantacji. W tym celu zastosowano program obliczeniowy TRIM wykorzystujący założenia teoretyczne oraz półempiryczne wzory opracowane przez Zieglera, Biersacka i Littmarka [39, 41]. Precyzja i zgodność z doświadczeniami dostępnymi metod obliczeniowych, aczkolwiek wciąż niedoskonałe, wykraczają daleko poza potrzeby niniejszej pracy. Profile koncentracji domieszek implantowanych w zakresie bardzo dużych dawek do tarcz metalicznych są przeważnie znacznie zniekształcone w stosunku do przewidywań teoretycznych przez inne zjawiska fizyczne takie jak: rozpylanie jonowe powierzchni, dyfuzja, pułapkowanie



implantowanych jonów przez defekty strukturalne i syntezę związków chemicznych.

### 2.1.1. 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 [42], 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 [42-43], energii jonów [44], ich masy oraz masy atomów tarczy [45-48], 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 [49]. W ogólności współczynnik trawienia zależy także od kąta padania jonów na powierzchnię i zgodnie z danymi pracy [48] 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 resztkowych i par oleju w atmosferze komory tarczowej (utlenianie powierzchni, jej nawęglanie, lub osadzanie cienkiej warstwy węglowej) [48, 50].

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  $\sim 2 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> [51-52], podczas gdy wyliczona teoretycznie na podstawie pomiarów współczynnika trawienia ( $S = 0,77$ ) powinna wynosić  $\sim 5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> [51]. Wynik ten wskazuje na dominujący wpływ innych niż trawienie jonowe zjawisk ograniczających ilość atomów azotu zatrzymywanych w żelazie.

### 2.1.2. 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  $10^{17}/\text{cm}^2$  o energii 100 keV ilość wydzielającego się w tarczy ciepła jest nie mniejsza niż kilka  $\text{kJ}/\text{cm}^2$ . Zwiększenie prądu wiązki jonów prowadzi do skrócenia czasu implantacji, równocześnie jednak przy ograniczonych możliwościach odprowadzania ciepła prowadzi to do wzrostu temperatury tarczy.

W warunkach wysokiej próżni ciepło może być odprowadzone poprzez promieniowanie lub bezpośredni kontakt cieplny [53]. Chłodzenie kontaktowe w wysokiej próżni silnie zależy od jakości kontaktu cieplnego pomiędzy stykającymi się powierzchniami. Poprawę kontaktu cieplnego można uzyskać przez wzajemny docisk obu powierzchni [48]. Zatem konstrukcja komory tarczowej i sposób mocowania próbek może mieć, obok mocy wiązki jonów, decydujący wpływ na ich temperaturę podczas procesu implantacji jonów.

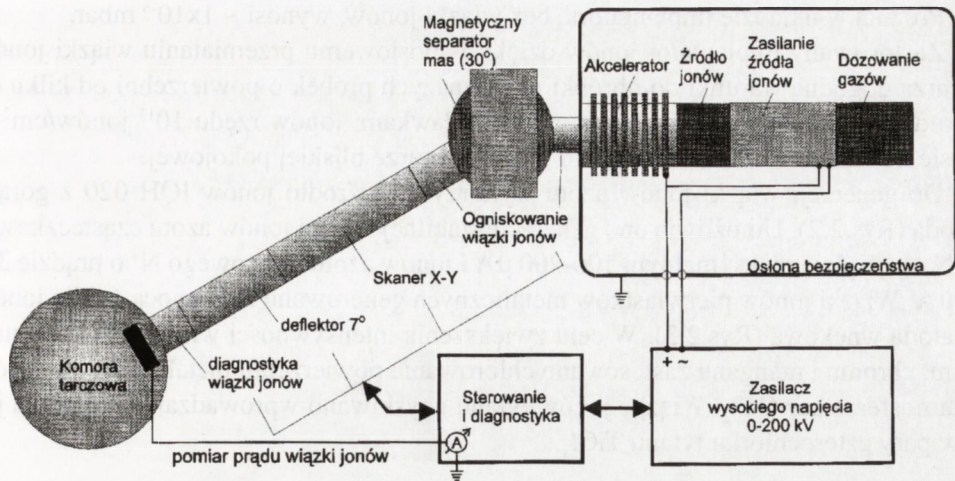
Wzrost temperatury tarczy jest zjawiskiem ubocznym towarzyszącym implantacji jonów. Temperatura tarczy może jednak mieć wpływ na modyfikację skutków implantacji poprzez uruchomienie zjawisk dyfuzyjnych, aktywację tworzenia związków chemicznych lub zmiany struktury defektowej materiału poddanego implantacji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

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  $50^\circ\text{C}$ . Zastosowanie wiązki jonów o małej gęstości mocy gwarantuje wysoką powtarzalność warunków termicznych procesu implantacji w niewielkim tylko stopniu zależnych od przewodności cieplnej kontaktu próbka-uchwyty.

### 2.1.3. Technika implantacji jonów

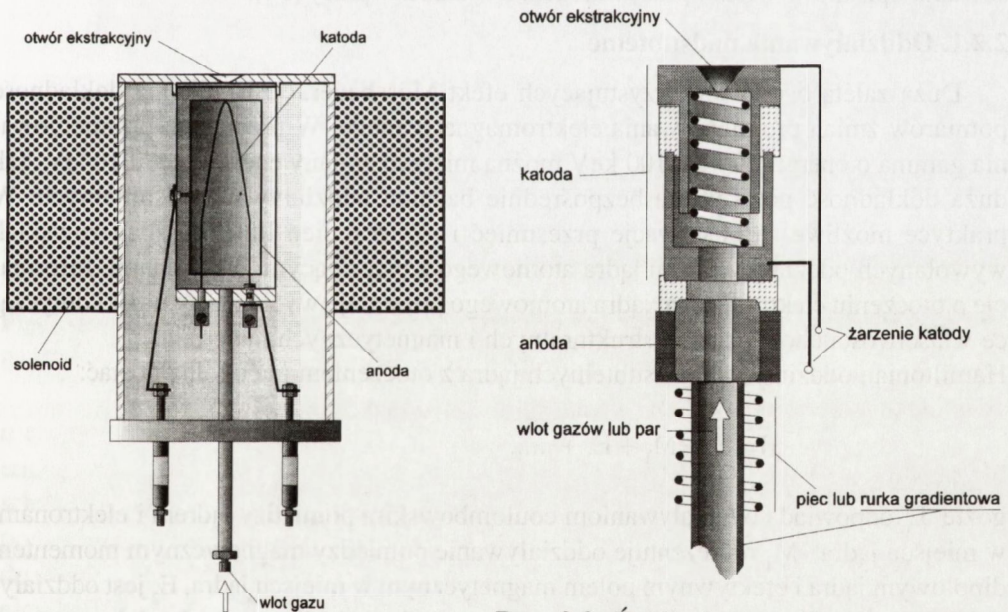
Prezentowane w niniejszej pracy eksperymenty wykonano, wykorzystując znajdujący się w ITME implantator jonów typu MPB 202 RP f-my Balzers. Jest to niskoprądowy implantator jonów, oferujący wiązki jonów o prądzie nie przekraczającym  $200 \mu\text{A}$ . Zaopatrzony jest on w elektrostatyczny akcelerator z napięciem przyspieszającym regulowanym w zakresie od 0 do 200 kV i magnetyczny separator mas pomiędzy akceleratorem i komorą tarczową ( kąt odchylenia wiązki jonów w separatorze -  $30^\circ$ ) (Rys.2.1). Ogniskowanie wiązki jonów na wejściu i wyjściu separatora mas zapewniają dwie elektrostatyczne soczewki kwadrupolowe. Wiązka jonów w płaszczyźnie tarczy ma średnicę kilku centymetrów. Jednorodność domieszki powierzchni (maksymalnie  $76 \text{ mm} \times 76 \text{ mm}$ ) uzyskuje się przez przemieszczanie wiązki po implantowanej powierzchni w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach z częstotliwościami kilkuset Hz w jednym kierunku i kilku kHz w drugim. Implantator zaopatrzony jest w wymienne źródła jonów: IQC 020 - typu Penninga z zimną katodą, IQH 020 - typu Nielsena z gorącą katodą (Rys.2.2) i dwa warianty źródła jonów typu Sideniusa z katodą wnątkową (Rys.2.3). Ten zestaw źródeł umożliwia generację wiązek jonów większości pierwiastków.





Rys. 2.1. Implantator jonów firmy Balzers MPB 202 RP (schemat).

Fig. 2.1. Block diagram of an ion implanter Balzers MPB 202 RP.



Rys. 2.2. Źródło jonów z gorącą katodą.

Fig. 2.2. The hot cathode ion source.

Rys. 2.3. Źródło jonów z katodą wnątkową (Sidenius).

Fig. 2.3. The hollow cathode ion source.

<http://rcin.org.pl>

Próżnia w układzie implantatora, bez wiązki jonów, wynosi  $\sim 1 \times 10^{-6}$  mbar.

Zastosowany implantator jonów dzięki dwuosiołowemu przemiataciu wiązki jonów stwarza dogodne warunki do obróbki pojedynczych próbek o powierzchni od kilku do kilkudziesięciu centymetrów kwadratowych dawkami jonów rzędu  $10^{17}$  jonów/cm<sup>2</sup> w czasie od kilku do kilkunastu godzin w temperaturze bliskiej pokojowej.

Do generacji wiązki jonów azotu wykorzystano źródło jonów IQH 020 z gorącą katodą (Rys.2.2). Umożliwia ono generację stabilnej wiązki jonów azotu cząsteczkowego N<sub>2</sub><sup>+</sup> o prądzie maksymalnym 100-200  $\mu$ A i jonów azotu atomowego N<sup>+</sup> o prądzie 30-50  $\mu$ A. Wiązki jonów pierwiastków metalicznych generowano za pomocą źródła jonów z katodą wnąkową (Rys.2.3). W celu zwiększenia intensywności wiązek jonów aluminium, chromu i manganu zastosowano chlorowanie powierzchni metali w źródle jonów w atmosferze par CCl<sub>4</sub>. Wiązkę jonów tytanu uzyskiwano wprowadzając do źródła jonów pary czterochloru tytanu TiCl<sub>4</sub>.

## 2.2. EFEKT MÖSSBAUERA

Główną metodą badawczą zastosowaną w niniejszej pracy jest spektroskopia mössbauerowska. Odkryty przez R.L.Mössbauera w 1958 r. efekt rezonansowej absorpcji promieniowania gamma polega na bezodrzutowej emisji i absorpcji kwantów  $\gamma$  przez niektóre jądra atomów związanych w ciele stałym. Efekt ten, wraz z przykładami zastosowania opisano w wielu opracowaniach, a ostatnio w pracy [54].

### 2.2.1. Oddziaływania nadsuptylne

Dużą zaletą badań wykorzystujących efekt Mössbauera jest unikalna dokładność pomiarów zmian promieniowania elektromagnetycznego. W przypadku promieniowania gamma o energii 10 keV-100 keV można mierzyć zmiany energii rzędu  $10^{-8}$ eV. Tak duża dokładność pozwala na bezpośrednie badania oddziaływań nadsuptylnych. 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 nadsuptylnych jądra z otoczeniem ma ogólną postać:

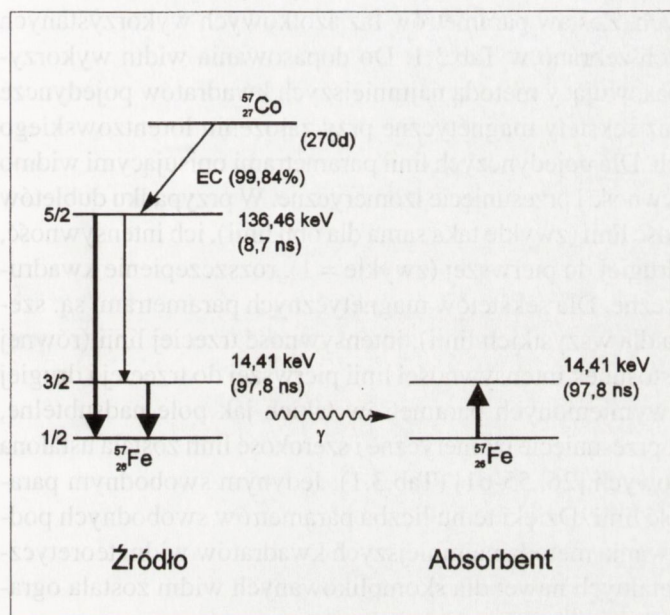
$$H = E_0 + M_1 + E_2 + \dots$$

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.

*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 absorber zawierający takie same izotopy w stanie podstawowym. Przy badaniach żelaza zarówno absorberem jak i źródłem promieniowania są atomy żelaza  $^{57}\text{Fe}$ . Stan wzbudzony izotopu  $^{57}\text{Fe}$  otrzymuje się jako produkt rozpadu jądra izotopu kobaltu



**Rys. 2.4.** Schemat emisji i absorpcji promieniowania  $\gamma$  przez izotop  $^{57}\text{Fe}$ .

**Fig. 2.4.** Decay scheme for  $^{57}\text{Fe}$  and absorption of 14.4 keV gamma radiation by  $^{57}\text{Fe}$  isotope.

o energii 14,4 keV. Technika CEMS wykorzystuje zjawisko oddziaływania kwantu  $\gamma$  o energii 14,4 keV reemitowanego przez wzbudzony w absorbencie atom  $^{57}\text{Fe}$  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

$^{57}\text{Co}$  (Rys.2.4). Wychwył elektronu przez  $^{57}\text{Co}$  powoduje jego rozpad do stanu wzbudzonego żelaza  $^{57}\text{Fe}$  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  $^{57}\text{Fe}$  do stanu podstawowego towarzyszy emisja kwantu  $\gamma$  o energii 14,4 keV. Absorpcja tego promieniowania wzbudza atomy  $^{57}\text{Fe}$  znajdujące się w absorbencie do stanu o energii 14,4 keV. Z kolei wzbudzone atomy  $^{57}\text{Fe}$  absorbenta w procesie deekscytacji reemitują kwant  $\gamma$



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  $^{57}\text{Fe}$  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.

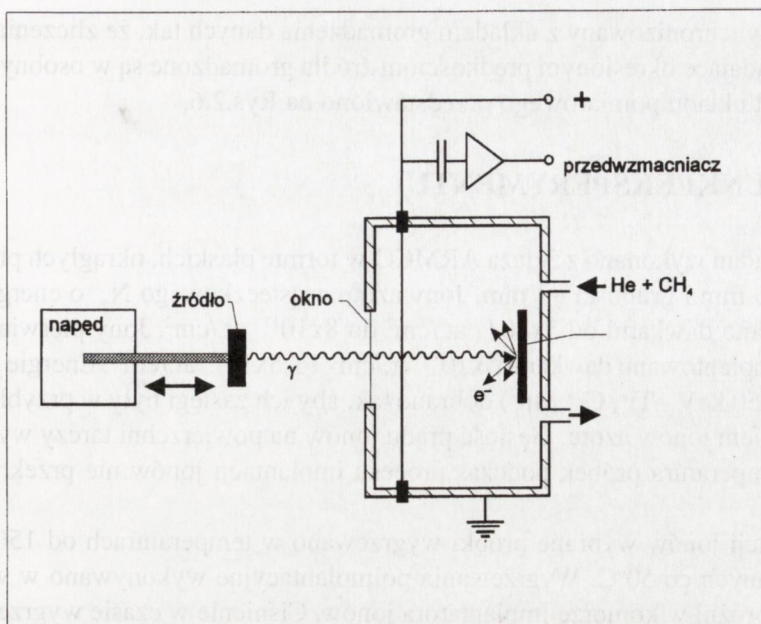
W ramach niniejszej pracy interpretacji widm mössbauerowskich dokonano poprzez dopasowanie widm przewidywanych faz azotkowych o znanych parametrach [26, 55-61] do widm eksperymentalnych. Zestaw parametrów faz azotkowych wykorzystanych w procedurach dopasowujących zebrano w Tab.3.1. Do dopasowania widm 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  $\Gamma$ , 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 [26, 55-61] (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  $\sim 50$  do  $\sim 10$ .

### 2.2.2. Technika eksperymentów mössbauerowskich

Pomiary CEMS wykonano w układzie wstecznego rozpraszania. Zliczanie elektronów konwersji zrealizowano za pomocą licznika elektronów z przepływem gazu, wykorzystując jonizację mieszaniny  $\text{He} + 6\% \text{CH}_4$ . Badaną próbkę umieszczono wewnątrz licznika dzięki czemu kąt bryłowy detekcji elektronów konwersji wynosi  $2\pi$  (Rys.2.5), co zapewnia wysoką wydajność zliczania emitowanych elektronów. Badanie poziomów energetycznych jądra mössbauerowskiego wymaga modulacji energii padającego promieniowania  $\gamma$  w pobliżu energii rezonansowej.

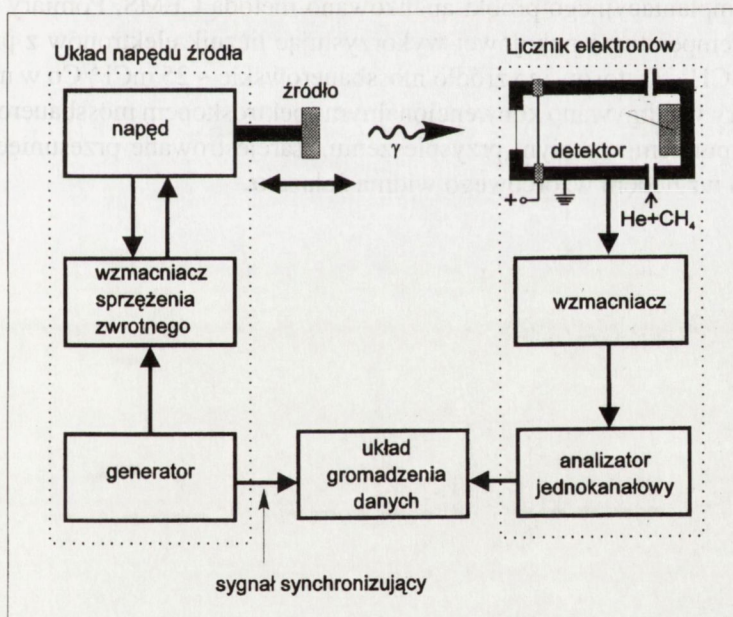
W przeprowadzonych eksperymentach zastosowano układ z oscylującym ruchem źródła promieniowania zapewniając tym samym skaning energetyczny promieniowania analizującego. Rozdzielczość energetyczna zastosowanej metody zależy bezpośrednio od precyzji kontroli i pomiaru ruchu źródła. Istotną częścią układu pomiarowego jest zatem system napędu i monitorowania ruchu źródła. Generator napędu źródła promie-





Rys. 2.5. Licznik elektronów (schemat blokowy).

Fig. 2.5. Block diagram of a detector used in experiments.



Rys. 2.6. Schemat blokowy układu do pomiaru widm CEMS.

Fig. 2.6. Block diagram of a Mössbauer spectrometer.





### 3. WYNIKI

#### 3.1 SKŁAD FAZOWY ŻELAZA IMPLANTOWANEGO JONAMI AZOTU

##### 3.1.1. Wpływ dawki jonów na skład fazowy żelaza implantowanego azotem

Skład fazowy żelaza implantowanego jonami azotu zależy od dawki implantowanych jonów. W ramach niniejszej pracy przeanalizowano wpływ dawki jonów azotu  $N_2^+$  o energii 100 keV w zakresie od  $0,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> - do  $8 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> 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 [26, 55-57, 59-61]. Przyjęte w dalszych analizach wartości tych parametrów zamieszczono w 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 Tab.3.1 wybrano uwzględniając ich zgodność z większością dostępnych danych eksperymentalnych.

W pracy przyjęto oznaczenie fazy heksagonalnej o składzie  $Fe_2N$  jako  $\epsilon_2$ , natomiast fazę heksagonalną o zmiennym składzie opisywaną zwykle wzorem  $Fe_{3\pm x}N$ ,  $Fe_{2+x}N$  lub  $Fe_{3-x}N$  przyjęto oznaczać jako  $\epsilon_3$ . 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  $\alpha'$ -martenzycie i  $\alpha''$ - $Fe_{16}N_2$  jest bardzo podobna [17, 62], a widma mössbauerowskie tych faz są na tyle zbliżone, że odróżnienie ich metodą CEMS jest mało wiarygodne. Obecność fazy  $\alpha''$ - $Fe_{16}N_2$  w stopach żelaza implantowanych jonami azotu została w ubiegłych latach udokumentowana w wielu pracach, np. [16-17, 62].

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

Fazy heksagonalna  $\epsilon_2$  i ortorombowa  $\zeta$  o składzie  $Fe_2N$  są w zasadzie nieodróżnialne metodą CEMS ponieważ zarówno ich rozszczepienie kwadropolowe jak i przesunięcie izomeryczne są niemal identyczne [26, 56]. Opublikowane wyniki analiz komplementarnymi metodami CEMS i metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), żelaza implantowanego azotem [37], pozwoliły stwierdzić powstawanie ortorombowej fazy  $\zeta$  po procesach prowadzonych w podwyższonej temperaturze. Jednakże w wielu pracach [61, 63-65] obserwowane widma charakterystyczne dla  $Fe_2N$  przypisywane są raczej fazie heksagonalnej  $\epsilon$ . Biorąc pod uwagę, bardzo wąski zakres stabilności fazy ortorombowej  $\zeta$  w funkcji koncentracji azotu odpowiadający niemal dokładnie składowi stechiometrycznemu  $Fe_2N$ , przyjęto w dal-



**Tabela 3.1.** Parametry widm mössbauerowskich wybranych azotków żelaza. H- pole magnetyczne,  $\delta$  - przesunięcie izomeryczne względem  $\alpha\text{Fe}$ , QS- rozszczepienie kwadrupolowe,  $\Gamma$  - szerokość linii, A - względny udział.

**Table 3.1.** Mössbauer spectra parameters for iron nitrides: H - magnetic field,  $\delta$  - isomeric shift with respect to  $\alpha\text{Fe}$ , QS - quadrupol splitting,  $\Gamma$  - line width, A - percentage of contribution.

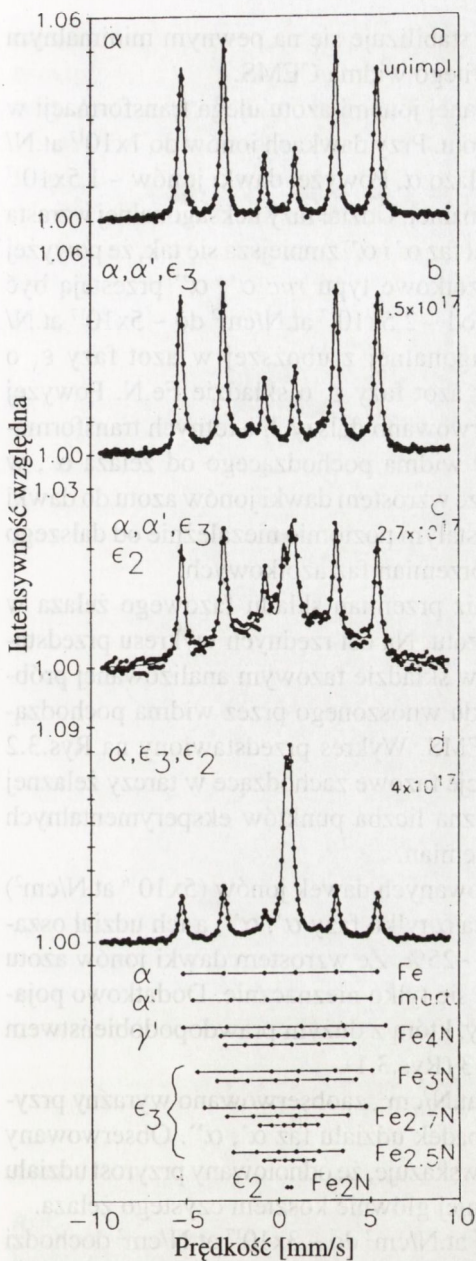
Faza	typ widma	H (T)	$\delta$ (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A %	Literatura	
$\alpha'$ -martenzyt	)*	30,4	0,08	-	$\approx$ 1,5	100	[61]	
$\alpha$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	trzy	39,9	0,14	-0,09	-	25	[55]	
	sekstety	31,4	0,17	0,09	-	50		
		28,8	0,08	-0,17	-	25		
$\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$	QS dublet	-	0,42	0,28	0,4	100	[56]	
$\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$	QS dublet	-	0,41	0,28	0,4	100	[26]	
$\epsilon$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{N}$ x=0,53	dwa sekstety	18,6	0,35	-	0,7	52	[56]	
		8,4	0,41	-	0,7	48		
	trzy sekstety	27,3	0,26	-	$\approx$ 3	[56]		
		20,5	0,34	-	0,7			$\approx$ 61
		9,95	0,40	-	0,7			36
$\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$	trzy	28,57	0,21	-	0,4	11,5	[60]	
	sekstety	21,83	0,33	-	0,6	77		
		7,0	-	-	-	11,5		
$\epsilon$ - $\text{Fe}_{3,2}\text{N}$	dwa	29,7	0,24	-	0,4	12	[58]	
	sekstety	23,6	0,33	-	0,4	88		
$\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$	trzy	34,0	0,24	0,00	0,4	25	[57]	
	sekstety	21,55	0,30	0,22	0,4	50	[59]	
			21,9	0,30	-0,43	0,4	25	

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

szych analizach, jako bardziej prawdopodobne, powstawanie fazy heksagonalnej  $\epsilon_2$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ . Założenie to nie wyklucza możliwości syntezy także fazy ortorombowej  $\zeta$ . W dalszych rozważaniach obecność fazy  $\zeta$ , jako niemożliwej do wyróżnienia metodą CEMS, nie została zasygnalizowana w zapisie składu fazowego.

Typowe widma CEMS dla dawek  $0, 1,5 \times 10^{17}, 2,7 \times 10^{17}, 4 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> przedstawiono na Rys.3.1. Liniją ciągłą zaznaczono wyniki dopasowania do danych eksperymentalnych (punkty na wykresach Rys.3.1.a-d), teoretycznych widm CEMS, uwzględniających znane fazy azotkowe (Tab.3.1.). W dolnej części wykresu (Rys.3.1) zamieszczono diagramy wskazujące położenie linii widmowych dla poszczególnych faz azotkowych. Przedstawio-





**Rys. 3.1.** Widma CEMS żelaza implantowanego jonami azotu. Dawki azotu: 0; 1,5; 2,7; 4; ( $\times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>).

**Fig. 3.1.** CEMS spectra of iron implanted with 0; 1,5; 2,7; 4; ( $\times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>).

ne dane wskazują, że już dla małych dawek poniżej  $2,7 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> widoczne są zmiany zarejestrowanego widma mössbauerowskiego spowodowane pojawieniem się szerokiego sekstetu z polem nadsubtelnym  $H \approx 30,4$  T (Rys.3.1.b). Tę nową składową widmową utożsamiono z obecnością faz azotkowych typu *rpc*  $\alpha'$  i  $\alpha''$ .

Ze wzrostem dawki jonów azotu powyżej  $1 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>, 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  $\epsilon_3$  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  $\sim 2,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>.

Przy dużych dawkach jonów azotu, powyżej  $\sim 2,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>, charakter widma CEMS ulega głębokiej zmianie (Rys.3.1.c). W tym zakresie dawek jonów azotu pojawia się silnie zaznaczony dublet kwadrupolowy  $QS = 0,28$  mm/s z przesunięciem izomerycznym  $\delta = 0,42$  mm/s. Parametry te są charakterystyczne dla widma paramagnetycznej fazy heksagonalnej  $\epsilon_2$  o składzie  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Wraz ze wzrostem dawki jonów azotu do  $\sim 5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> udział tej składowej widmowej wzrasta, a następnie, w zakresie większych dawek, stabilizuje się na stałym poziomie.

Udział składowej widmowej pochodzącej od fazy heksagonalnej  $\epsilon_3$  po przekroczeniu dawki jonów  $\sim 2,7 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> zmniejsza się (Rys.3.1.d) aż do wartości minimalnej przy dawkach jonów  $5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> i większych. Należy zwrócić uwagę, że składowa widmowa przypisywana fazie heksagonalnej  $\epsilon_3$  nie znika całkowicie w zakresie



dużych dawek powyżej  $5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>, lecz stabilizuje się na pewnym minimalnym poziomie i wynosi ~ 2%-3% wkład do całkowitego widma CEMS.

Zatem struktura tarczy żelaznej implantowanej jonami azotu ulega transformacji w zależności od dawki implantowanych jonów azotu. Przy dawkach jonów do  $1 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> dominują fazy o strukturze *rpc*:  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  i żelazo  $\alpha$ . Powyżej dawki jonów  $\sim 1,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> pojawiają się fazy o strukturze heksagonalnej. Udział fazy heksagonalnej wzrasta wraz ze wzrostem dawki jonów, natomiast udział faz  $\alpha'$  i  $\alpha''$  zmniejsza się tak, że powyżej dawki jonów azotu  $2,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> fazy azotkowe typu *rpc*  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  przestają być obserwowane. W zakresie dawek jonów azotu od  $\sim 2,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> do  $\sim 5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> obserwuje się transformację fazy heksagonalnej z uboższej w azot fazy  $\epsilon_3$  o przybliżonym składzie Fe<sub>2,67</sub>N do bogatszej w azot fazy  $\epsilon_2$  o składzie Fe<sub>2</sub>N. Powyżej dawki jonów azotu  $\sim 5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> nie obserwowano dalszych istotnych transformacji składu fazowego badanych próbek. Udział widma pochodzącego od żelaza  $\alpha$ , w ogólnym widmie CEMS, monotonicznie spada ze wzrostem dawki jonów azotu do dawki  $\sim 3,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>, po czym stabilizuje się na stałym poziomie niezależnie od dalszego wzrostu dawki jonów i towarzyszących temu przemian faz azotkowych.

Rys.3.2 przedstawia 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. Udziały te oszacowano na podstawie wkładu wnoszonego przez widma pochodzących od tych faz do sumarycznego widma 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 ( $5 \times 10^{16}$  at.N/cm<sup>2</sup>) w badanym układzie stwierdzono oprócz żelaza  $\alpha$  tylko fazy  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ , a ich udział oszacowano na podstawie analizy widm CEMS na ~25%. Ze wzrostem dawki jonów azotu do  $1 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> udział faz  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  zmienia się tylko nieznacznie. Dodatkowo pojawiają się śladowe ilości (około 2%) nowej fazy, którą z dużym prawdopodobieństwem zidentyfikowano jako  $\epsilon_3$  Fe<sub>3-x</sub>N, gdzie  $x \cong 0,33$  (Rys.3.1).

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

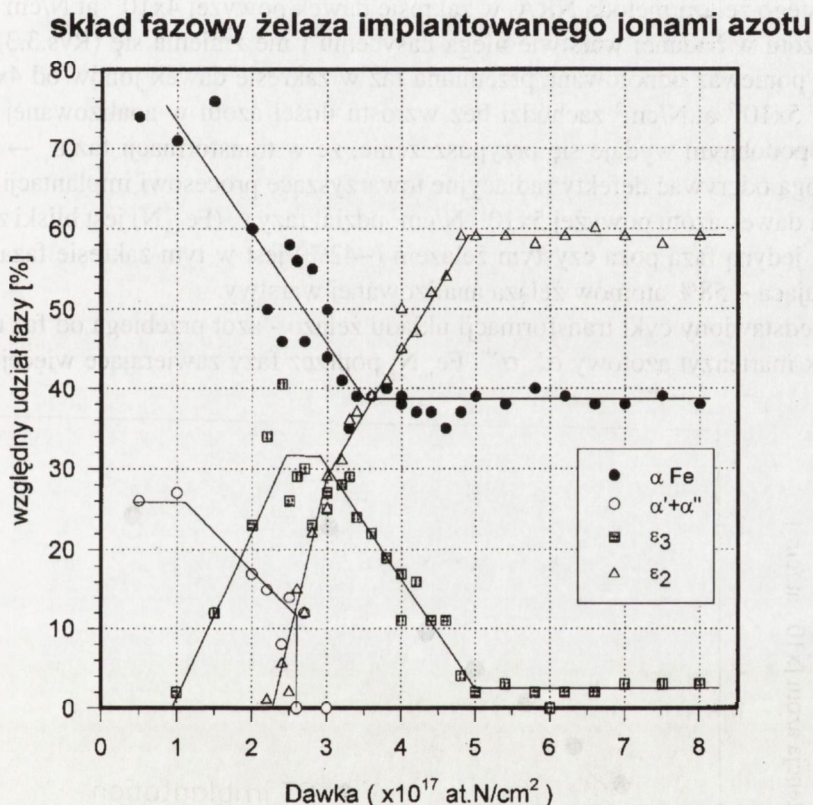
W zakresie dawek jonów azotu od  $\sim 2 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> do  $\sim 3 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> dochodzi do znacznej przebudowy składu fazowego. Obserwuje się zanik faz  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ , natomiast pojawia się nowa faza  $\epsilon_2$  (Fe<sub>2</sub>N) przejawiająca się obecnością dubletu kwadropolowego (QS = 0,42 mm/s i  $\delta$  = 0,28 mm/s) w widmach mössbauerowskich (Rys.3.1.c). Udział fazy  $\epsilon_3$  (Fe<sub>3-x</sub>N) osiąga dla dawek w zakresie  $2,2-2,7 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> swoje maksimum i przy dalszym wzroście dawki zaczyna zmniejszać się (Rys.3.2). Zanik faz  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  przebiega dość gwałtownie i powyżej dawki jonów  $2,7 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> faza ta nie była rejestrowana. Wraz z całkowitym zanikiem faz  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  pojawia się nowa faza  $\epsilon_2$  (Fe<sub>2</sub>N) nie



rejestrwana dla dawek poniżej  $2,4 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>. Ze wzrostem dawki jonów udział tej nowej fazy szybko wzrasta. Po całkowitym rozpadzie faz  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  tworzenie fazy  $\epsilon_2$  (Fe<sub>2</sub>N) odbywa się częściowo kosztem fazy  $\epsilon_3$  (Fe<sub>3-x</sub>N), a częściowo kosztem żelaza  $\alpha$  (Rys.3.2).

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

W zakresie dawek jonów azotu od  $3 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> do  $3,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> udział fazy  $\epsilon_3$  (Fe<sub>3-x</sub>N) osiąga maksimum, a udział widma pochodzącego od fazy  $\alpha$ Fe w widmie CEMS spada do ~ 40%, po czym stabilizuje się. Udział fazy  $\epsilon_2$ (Fe<sub>2</sub>N) nadal wzrasta wraz ze wzrostem dawki jonów azotu.



**Rys. 3.2.** Zależność składu fazowego żelaza implantowanego jonami azotu od dawki jonów. (Dawki jonów azotu  $0,5 - 8 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>).

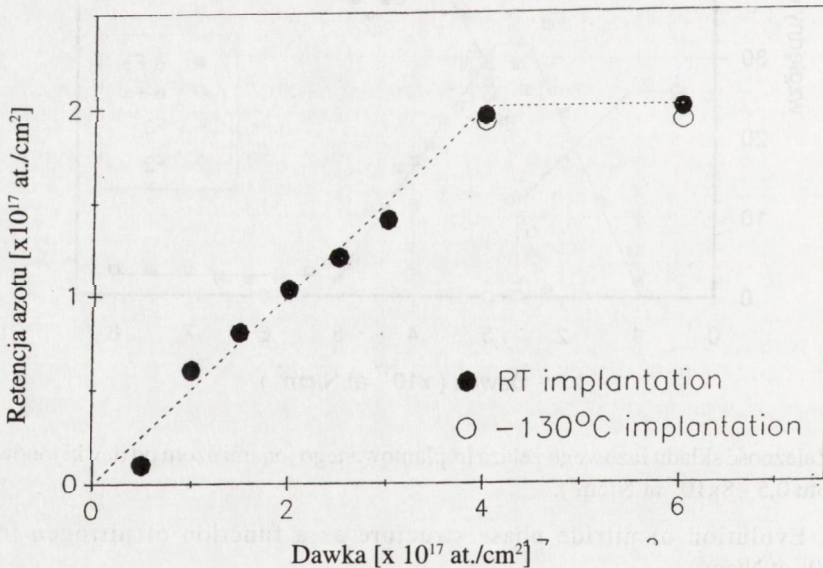
**Fig. 3.2.** Evolution of nitride phase structure as a function of nitrogen ion dose, ( $0,5 - 8 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>).

Wraz ze wzrostem dawki jonów powyżej  $3 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> skład fazy  $\epsilon_3$  (Fe<sub>3-x</sub>N) zmienia się od  $x=0,3$  dla dawki  $3 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> do  $x=0,5$  dla dawek jonów  $4-6 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>.

Powyżej dawki jonów azotu  $3,6 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> udział fazy  $\alpha$ Fe pozostaje stały i wynosi  $\sim 40\%$ . Udział fazy  $\epsilon_2$  ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) 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  $\epsilon_3$  ( $\text{Fe}_{3-x}\text{N}$ ) jest równy przyrostowi fazy  $\epsilon_2$  ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ). Wydaje się zatem uzasadnione przypuszczenie, że w tym zakresie dawek przyrost udziału fazy  $\epsilon_2$  ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) odbywa się tylko kosztem fazy  $\epsilon_3$  ( $\text{Fe}_{3-x}\text{N}$ ). W zakresie dawek mniejszych, faza  $\epsilon_2$  ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) powstaje prawdopodobnie także kosztem fazy  $\alpha$ Fe dzięki czemu jej przyrosty w funkcji dawki jonów mogą być większe. Zgodnie z wynikami pomiarów całkowitej zawartości azotu implantowanego do czystego żelaza metodą NRA, w zakresie dawek powyżej  $4 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> ilość atomów azotu w badanej warstwie ulega nasyceniu i nie zmienia się (Rys.3.3) [58, 21]. Zatem, ponieważ odnotowana przemiana faz w zakresie dawek jonów od  $4 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> do  $5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> 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  $5 \times 10^{17}$  N/cm<sup>2</sup> udział fazy  $\epsilon_3$  ( $\text{Fe}_{3-x}\text{N}$ ) jest bliski zeru. Praktycznie jedyną fazą poza czystym żelazem ( $\sim 42\%$ ) jest w tym zakresie faza  $\epsilon_2$  ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) zawierająca  $\sim 58\%$  atomów żelaza analizowanej warstwy.

Przedstawiony cykl transformacji układu żelazo - azot przebiega od faz ubogich w azot jak martenzyt azotowy  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  poprzez fazy zawierające więcej azotu -  $\epsilon_3$



**Rys. 3.3.** Zależność retencji azotu w tarczy żelaznej od dawki implantowanych jonów azotu ( $D=0,5 - 6 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>) [52].

**Fig. 3.3.** Remaining nitrogen concentration versus nitrogen ion dose ( $D=0,5 - 6 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>) [52].



( $\text{Fe}_{3-x}\text{N}$ ) do najbogatszej w azot fazy  $\epsilon_2$  ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ), stanowiącej przy dużych dawkach praktycznie jedyną fazę azotkową. Także skład fazy  $\epsilon_3$  ( $\text{Fe}_{3-x}\text{N}$ ) zmienia się wraz ze wzrostem dawki azotu od uboższych w azot faz  $\text{Fe}_3\text{N}$  i  $\text{Fe}_{2,7}\text{N}$  do bogatszej w azot fazy  $\epsilon_3$  ( $\text{Fe}_{2,5}\text{N}$ ). Wraz ze wzrostem dawki jonów azotu zmniejsza się udział fazy żelaza  $\alpha$  w analizowanym układzie do  $\sim 40\%$ . Fakt nasycenia koncentracji fazy  $\alpha\text{Fe}$  przy dużych dawkach na niezerowym poziomie przy zachodzących jednocześnie przemianach faz azotkowych dowodzi powstania stanu równowagi pomiędzy fazami azotkowymi, a resztkową pozostałością struktury żelaza.

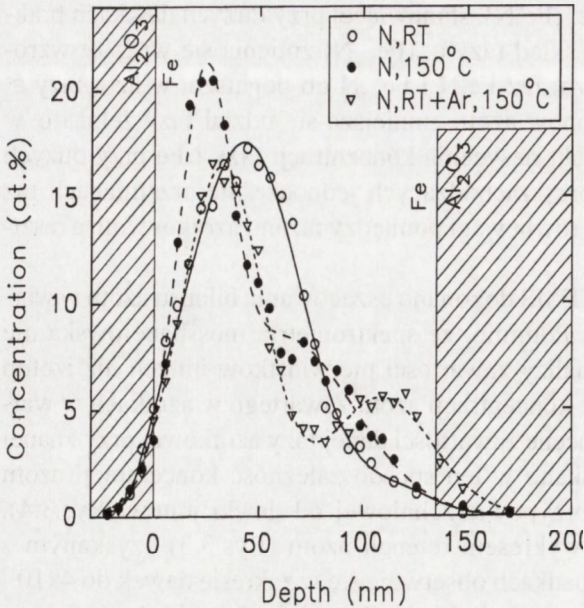
Bazując na wynikach pomiarów CEMS dokonano oszacowania bilansu azotu w warstwach azotowanych implantacyjnie. Pomimo, że spektrometria mössbauerowska nie jest w zasadzie metodą ilościowej analizy zawartości pierwiastków innych niż izotop żelaza  $^{57}\text{Fe}$  możliwe jest oszacowanie koncentracji 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  $4 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> 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.

Tak złożona budowa warstwy azotowanej utrudnia właściwą ocenę rzeczywistej koncentracji faz azotkowych w poszczególnych warstwach za pomocą tylko metodą CEMS.

Na możliwość takiej wielowarstwowej struktury warstwy zawierającej azotki wskazują wyniki analiz metodą *niskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej* (GXRD) stali XC06 implantowanej azotem [85]. W pracy tej stwierdzono, że po implantacji azotu dawką  $4 \times 10^{17}$  N/cm<sup>2</sup> warstwa powierzchniowa o grubości  $\sim 40$  nm składa się praktycznie tylko z azotku  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Rejestrowany w tejże pracy sygnał [85] CEMS wskazujący na obecność ponadto azotków typu  $\epsilon_3$  i struktury żelaza  $\alpha$  (analogicznie jak w niniejszej pracy) pochodzi z warstw leżących głębiej od powierzchni. Prezentowane w pracy [51] dokładne wyniki pomiarów profili koncentracji azotu implantowanego do żelaza z energią 40 keV ( $^{15}\text{N}^+$ ) dowiodły, że w zakresie dużych dawek  $4-10 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> grubość warstwy domieszkowanej azotem pozostaje stała i nie przekracza  $\sim 100$  nm. Wynik ten, w połączeniu z przedstawionymi powyżej obserwacjami sekwencji zmian składu fazowego





**Rys. 3.4.** Zależność zawartości azotu (związanego w azotkach) w tarczy żelaznej od dawki implantowanych jonów azotu ( $D = 0,5 - 6 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ).

**Fig. 3.4.** Percentage of nitrogen atoms bonded in iron nitrides versus nitrogen ion dose ( $D = 0.5 - 6 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ).

do 500°C co 50°C w warunkach wysokiej próżni analogicznie jak podczas procesów implantacji jonów. Próbkę nagrzewano kontaktowo poprzez gorący uchwyt, a ich temperaturę kontrolowano termoparą 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 kilkadziesiąt minut w zależności od temperatury wygrzewania. Minimalny czas wygrzewania we wszystkich przypadkach wyniósł 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  $6 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$  i wygrzewanych w narastających temperaturach przedstawiono na Rys.3.5. Przedstawione wykresy ilustrują najbardziej charakterystyczne zmiany widm wywołane procesami wygrzewania.

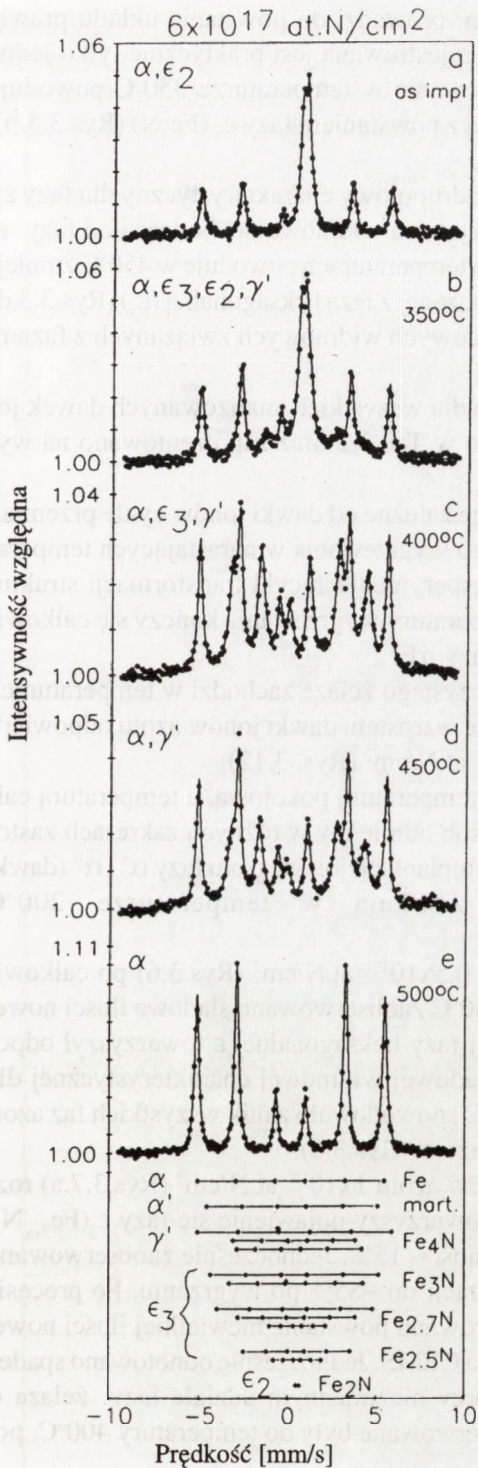
wskazuje, że wraz ze wzrostem dawki jonów dochodzi prawdopodobnie do przebudowy podwarstw (ich względnych grubości) zawierających różne fazy azotkowe w ramach warstwy azotowanej, której całkowita grubość pozostaje w przybliżeniu stała.

### 3.1.2. Wpływ wygrzewania poimplantacyjnego na ewolucję struktury żelaza domieszkowanego implantacyjnie azotem

Opisane w poprzednim rozdziale wyniki badań zmian strukturalnych w żelazie w zależności od dawki implantowanego azotu posłużyły autorowi 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





**Rys. 3.5.** Widma CEMS tarczy żelaznej implantowanej jonami azotu dawką  $6 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> i wygrzewanych w temperaturach 350°C, 400°C, 450°C, 500°C.

**Fig. 3.5.** CEMS spectra of iron targeted implanted with  $6 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> and annealed at 350°C, 400°C, 450°C, 500°C.

Implantacja jonów dawką  $6 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> prowadzi do powstania układu prawie dwufazowego, gdzie obok czystego żelaza  $\alpha$  rejestrowana jest praktycznie tylko jedna faza azotkowa  $\epsilon_2$  (Fe<sub>2</sub>N) (Rys.3.5.a). Wygrzewanie w temperaturze 350°C powoduje pojawienie się składowej widmowej związanej z powstaniem fazy  $\epsilon_3$  (Fe<sub>3</sub>N) (Rys.3.5.b). Zaobserwowano także powstanie fazy  $\gamma'$ .

W temperaturze  $\sim 400^\circ\text{C}$  zanika dublet kwadrupolowy charakterystyczny dla fazy  $\epsilon_2$ , natomiast znacznemu wzmocnieniu uległa składowa widmowa pochodząca od fazy  $\epsilon_3$  (Fe<sub>3,2</sub>N) (Rys.3.5.c). Wygrzewanie w wyższych temperaturach powoduje w 450°C zmniejszenie intensywności składowej widmowej związanej z fazą heksagonalną ( $\epsilon_3$ ) (Rys.3.5.d) i w temperaturze 500 °C całkowity zanik składowych widmowych związanych z fazami azotkowymi (Rys.3.5.e).

Zbiorcze wyniki analizy składu fazowego dla wszystkich analizowanych dawek jonów azotu i temperatur wygrzewania zebrano w 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  $\alpha\text{Fe}$ .

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  $0,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> (Rys. 3.6) do  $6 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> (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  $\alpha'$  i  $\alpha''$  (dawki jonów poniżej  $2,7 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>) zanikają w temperaturze 200°C (Rys.3.6-3.10).

W przypadku najmniejszej dawki jonów  $0,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> (Rys.3.6) po całkowitym rozkładzie faz  $\alpha'$  i  $\alpha''$  w temperaturze 200°C zaobserwowano śladowe ilości nowej fazy  $\epsilon_3$  (Fe<sub>3,2</sub>N). Wzrostowi udziału tej nowej fazy heksagonalnej  $\epsilon$  towarzyszył odpowiedni spadek udziału w widmie CEMS składowej widmowej charakterystycznej dla fazy  $\alpha\text{Fe}$ . Wygrzewanie w temperaturze 350°C spowodowało zanik wszystkich faz azotkowych, a jedyną rejestrowaną fazą było żelazo  $\alpha$  (Rys.3.6).

W próbkach implantowanych dawką jonów azotu  $1 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> (Rys.3.7.a) rozkładowi faz  $\alpha'$  i  $\alpha''$  w temperaturze 200°C towarzyszy pojawienie się fazy  $\epsilon_3$ (Fe<sub>3+x</sub>N), której względny udział w widmie CEMS wynosi  $\sim 15\%$ . Jednocześnie zaobserwowano wzrost udziału fazy  $\alpha\text{Fe}$  z  $\sim 70\%$  po implantacji do  $\sim 85\%$  po wygrzaniu. Po procesie wygrzewania w temperaturze 250°C zarejestrowano powstanie niewielkiej ilości nowej fazy  $\gamma'$  (Fe<sub>4</sub>N) wnoszącej  $\sim 5\%$  udział do widma CEMS. Jednocześnie odnotowano spadek udziału fazy heksagonalnej także o  $\sim 5\%$  przy niezmiennym udziale fazy żelaza  $\alpha$  ( $\sim 85\%$ ). Obie fazy,  $\epsilon_3$ (Fe<sub>3+x</sub>N) i  $\gamma'$ (Fe<sub>4</sub>N), obserwowane były do temperatury 400°C, po-



**Tabela 3.2.** Fazy w żelazie implantowanym jonami azotu i wygrzewanym poimplantacyjnie.  
**Table 3.2.** Liste of phases observed in iron after nitrogen implantation and annealing at various temperatures.

Dx10 <sup>17</sup> at.N/cm <sup>2</sup>	fazy	po impl.	wygrzewanie (1h)							
			150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
			[ % ] udział fazy							
0,5	$\alpha_{Fe}$	74	95	98	96	97	100			
	$\alpha'+\alpha''$	26	5	2	1,4	-	-			
	$\epsilon^3(Fe_{3,2}N)$	-	-	-	2,6	3	-			
1,0	$\alpha_{Fe}$	71		85	84	83	85	97	100	
	$\alpha'+\alpha''$	27		-	-	-	-	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_3N)$	-		10	-	1	1	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_{3,2}N)$	2		5	10	9	9	2	-	
	$\gamma'(Fe_4N)$	-		-	6	7	5	1	-	
1,5	$\alpha_{Fe}$	76		80	82	84	85	100		
	$\alpha'+\alpha''$	12		-	-	-	-	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_{2,67}N)$	12		-	-	-	-	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_3N)$	-		10	-	-	1	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_{3,2}N)$	-		10	13	12	7	-	-	
	$\gamma'(Fe_4N)$	-		-	5	4	7	-	-	
2,0	$\alpha_{Fe}$	60	57	59	60	60	63	91	100	
	$\alpha'+\alpha''$	17	20	-	-	-	-	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_{2,5}N)$	20	22	17	-	-	-	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_3N)$	-	-	25	20	1	-	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_{3,2}N)$	3	1	-	7	31	30	3	-	
	$\gamma'(Fe_4N)$	-	-	-	9	7	6	6	-	
2,5	$\alpha_{Fe}$	56		62	62	62	63	91	100	
	$\alpha'+\alpha''$	13		-	-	-	-	-	-	
	$\epsilon^2(Fe_2N)$	2		-	-	-	-	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_{2,67}N)$	25		21	-	-	-	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_3N)$	-		11	4	2	-	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_{3,2}N)$	-		-	26	25	24	2	-	
2,7	$\alpha_{Fe}$	46			47	56	56	66	100	
	$\alpha'+\alpha''$	12			-	-	-	-	-	
	$\epsilon^2(Fe_2N)$	12			13	-	-	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_{2,5}N)$	-			9	-	-	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_{2,67}N)$	30			11	-	-	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_3N)$	-			16	13	2	-	-	
	$\epsilon^3(Fe_{3,2}N)$	-			4	18	28	24	-	
$\gamma'(Fe_4N)$	-			-	8	11	8	-		
3,0	$\alpha_{Fe}$	48	47	47	43					
	$\epsilon^2(Fe_2N)$	36	34	34	31					
	$\epsilon^3(Fe_{2,5}N)$	-	-	-	-					
	$\epsilon^3(Fe_{2,67}N)$	16	18	18	18					
	$\epsilon^3(Fe_3N)$	-	-	-	-					
	$\epsilon^3(Fe_{3,2}N)$	-	-	-	8					
$\gamma'(Fe_4N)$	-	-	-	-						

Tab.3.2 c.d.

Dx10 <sup>17</sup> at.N/cm <sup>2</sup>	fazy	po impl.	wyrzewanie (1h)							
			150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
			[ % ] udział fazy							
3,3	$\alpha$ Fe	46			48	41	46	50	88	100
	$\epsilon^2$ (Fe <sub>2</sub> N)	25			25	2	-	-	-	-
	$\epsilon^3$ (Fe <sub>2,5</sub> N)	-			-	20	11	-	-	-
	$\epsilon^3$ (Fe <sub>2,67</sub> N)	25			18	-	-	-	-	-
	$\epsilon^3$ (Fe <sub>3</sub> N)	4			6	-	-	-	-	-
	$\epsilon^3$ (Fe <sub>3,2</sub> N)	-			-	17	17	38	6	-
	$\gamma'$ (Fe <sub>4</sub> N)	-			-	19	22	9	6	-
4	$\alpha$ Fe	40		46	46	48	45	39		
	$\epsilon^2$ (Fe <sub>2</sub> N)	49		38	36	-	-	-		
	$\epsilon^3$ (Fe <sub>2,5</sub> N)	11		16	18	-	-	-		
	$\epsilon^3$ (Fe <sub>3,2</sub> N)	-		-	-	49	50	48		
	$\gamma'$ (Fe <sub>4</sub> N)	-		-	-	3	5	13		
6	$\alpha$ Fe	49		42	44	41	42	43	53	100
	$\epsilon^2$ (Fe <sub>2</sub> N)	49		55	54	37	28	-	-	-
	$\epsilon^3$ (Fe <sub>2,5</sub> N)	2		3	2	-	-	3	-	-
	$\epsilon^3$ (Fe <sub>3</sub> N)	-		-	-	22	22	5	8	-
	$\epsilon^3$ (Fe <sub>3,2</sub> N)	-		-	-	-	-	42	30	-
	$\gamma'$ (Fe <sub>4</sub> N)	-		-	-	-	6	7	9	-

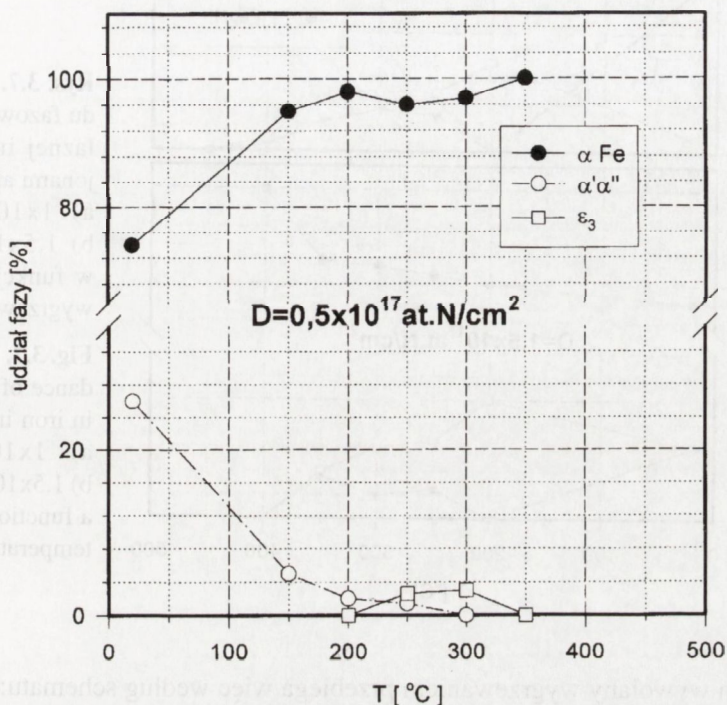
wyżej której nastąpił ich całkowity rozkład i ucieczka azotu, pozostawiając czystą strukturę żelaza  $\alpha$ .

Implantacja jonów dawką  $1,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> (Rys. 3.7.b) spowodowała powstanie znaczącego udziału fazy  $\epsilon_3$ (Fe<sub>3-x</sub>N) (~12%) obok martenzytu  $\alpha'$  i  $\alpha''$  Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Wyrzewanie w 200°C spowodowało całkowity zanik faz  $\alpha'$  i  $\alpha''$ . Skład fazy heksagonalnej  $\epsilon_3$ (Fe<sub>3-x</sub>N) zmienił się z Fe<sub>2,67</sub>N na Fe<sub>3,2</sub>N przy niemal dwukrotnym wzroście udziału tej fazy w składzie fazowym. Jednocześnie odnotowano niewielki wzrost udziału żelaza  $\alpha$ . Po wyrzewaniu w temperaturze 250°C pojawia się niewielka frakcja fazy  $\gamma'$  (~5%) o składzie Fe<sub>4</sub>N 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  $\epsilon_3$  zmniejsza się do ~13%. Ten skład fazowy zachowuje stabilność do 350°C. Wyrzewanie w temperaturze 400°C powoduje zanik wszystkich faz azotkowych.

W przypadku implantacji dawką jonów  $2 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> (Rys.3.8) obserwowano analogiczny cykl przemian fazowych, z tym, że udział fazy heksagonalnej  $\epsilon_3$ (Fe<sub>3-x</sub>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  $\alpha'$  i  $\alpha''$  oraz spadek jej udziału w temperaturze 250°C. Wyrzewanie takich próbek w 300°C spowodowało przebudowę widma pochodzącego od fazy heksagonalnej  $\epsilon_3$  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



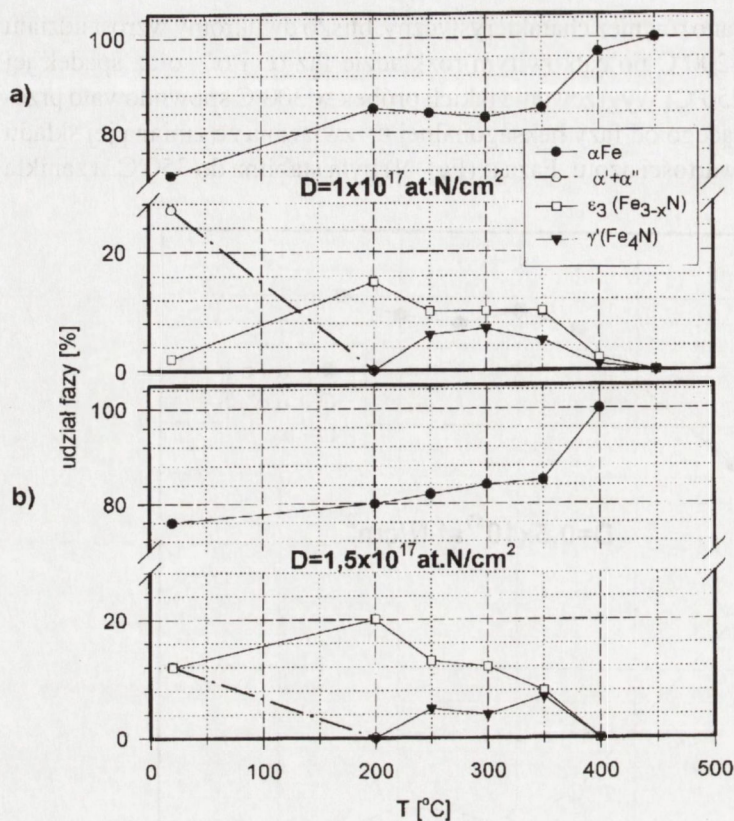
**Rys. 3.6.** Zmiany składu fazowego tarczy żelaznej implantowanej jonami azotu dawką  $0,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> w funkcji temperatury wygrzewania.

**Fig. 3.6.** Relative abundance of nitride phases in iron implanted with  $0.5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> and annealed at various temperatures.

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

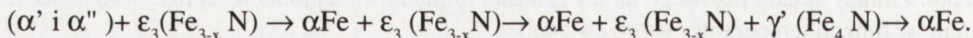
W omówionym zakresie dawek azotu ( $0,5$ - $2,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>) cykl transformacji faz



**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.

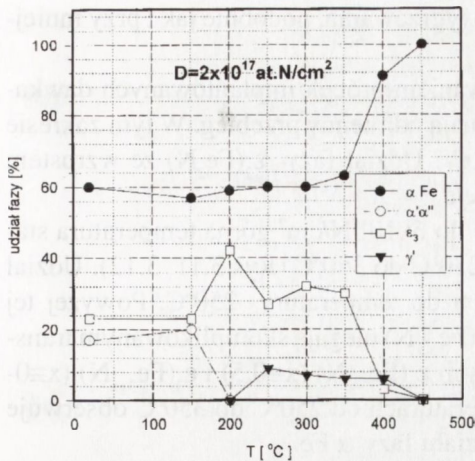
**Fig. 3.7.** Relative abundance of nitride phases in iron implanted with: a)  $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ; b)  $1.5 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ; as a function of annealing temperature.

azotkowych wywołany wygrzewaniem przebiega więc według schematu:



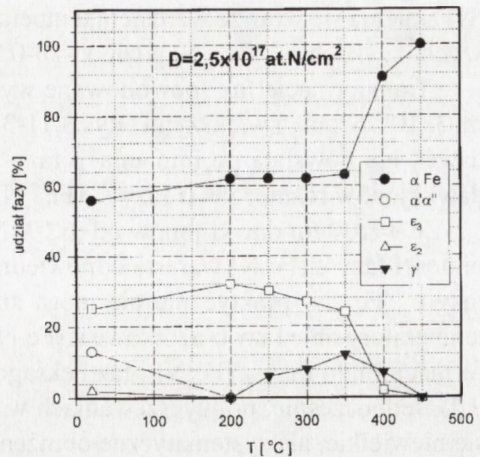
Wzrost dawki jonów do  $2,7 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$  (Rys.3.10) powoduje powstanie znacznej ilości ( $\sim 12\%$ ) fazy  $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$  obok faz  $\alpha'$  i  $\alpha''$  oraz fazy  $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$ . Wygrzewanie w temperaturze  $250^\circ\text{C}$  powoduje zanik faz  $\alpha'$  i  $\alpha''$  oraz wzrost udziału fazy  $\epsilon_3$ , natomiast udział fazy  $\epsilon_2$  pozostaje stały. Składowa widmowa pochodząca od fazy  $\epsilon_3$  ulega rozbudowie i komplikacji związanej ze zmianą jej składu w kierunku mniejszych zawartości azotu. Przy wzroście temperatury wygrzewania o dalsze  $50^\circ\text{C}$  faza  $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$  ulega całkowitemu rozkładowi. Jednocześnie powstaje  $\sim 10\%$  składowa widmowa odpowiadająca fazie  $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ , a udział fazy  $\alpha\text{Fe}$  wzrasta o  $\sim 10\%$ . 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  $400^\circ\text{C}$ , aby w temperaturze  $450^\circ\text{C}$  całkowicie zaniknąć. Skład fazy  $\epsilon_3(\text{Fe}_{3-x}\text{N})$





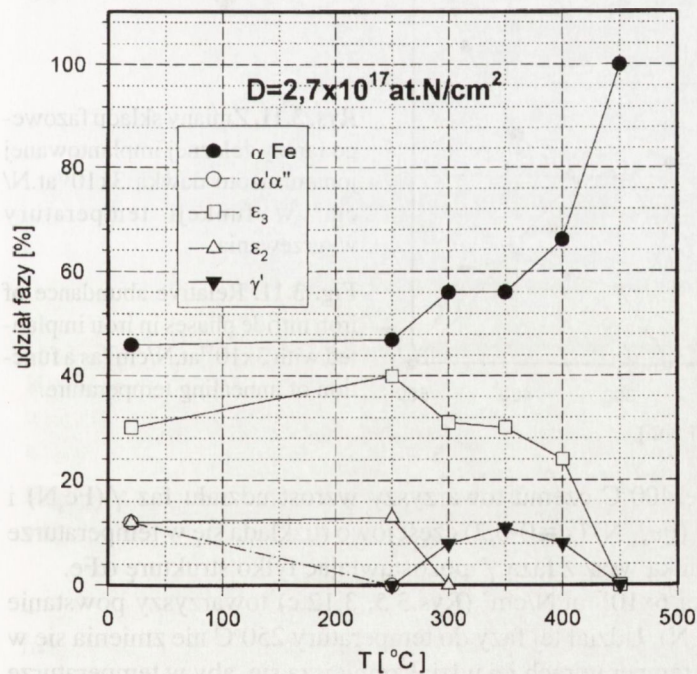
**Rys. 3.8.** Zmiany składu fazowego tarczy żelaznej implantowanej jonami azotu dawką  $2 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> w funkcji temperatury wygrzewania.

**Fig. 3.8.** Relative abundance of iron nitride phases in iron implanted with  $2 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> as a function of annealing temperature.



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

**Fig. 3.9.** Relative abundance of iron nitride phases in iron implanted with  $2.5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> as a function of annealing temperature.



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

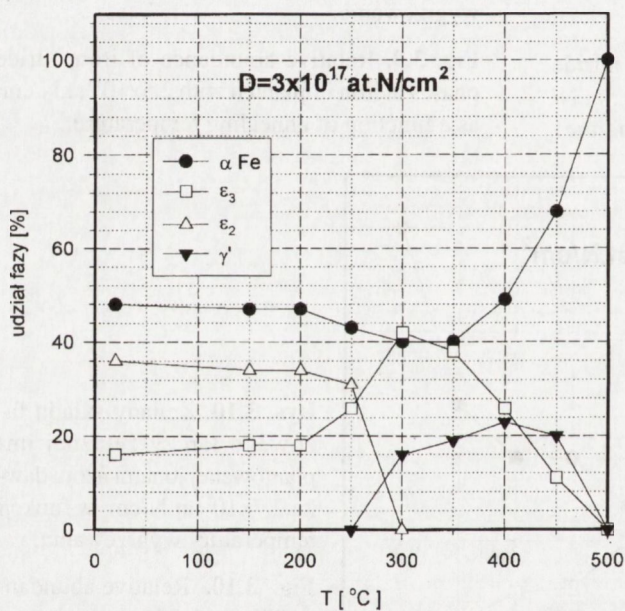
**Fig. 3.10.** Relative abundance of iron nitride phases in iron implanted with  $2.7 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> as a function of annealing temperature.

$x$  N) zmienia się wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, podobnie jak i przy mniejszych dawkach, do  $Fe_{3+x}N$ , gdzie  $x \approx 0-0,2$ .

Transformacje faz spowodowane wygrzewaniem próbek implantowanych dawkami  $3 \times 10^{17}$  N/cm<sup>2</sup> i większymi (Rys.3.11-3.12) mają odmienny przebieg. W tym zakresie dawek nie powstają po implantacji fazy  $\alpha'$  i  $\alpha''$ . Udział fazy  $\epsilon_2(Fe_2N)$  ze wzrostem dawki jonów rośnie, zaś  $\alpha$  fazy  $\epsilon_3(Fe_{3-x}N)$  maleje.

Ze wzrostem dawki jonów od  $3 \times 10^{17}$  N/cm<sup>2</sup> do  $6 \times 10^{17}$  N/cm<sup>2</sup> górna temperatura stabilności fazy  $\epsilon_2(Fe_2N)$  wzrasta odpowiednio z 250°C do 350°C (Rys.3.11, 3.12). Udział fazy  $\epsilon_3(Fe_{3-x}N)$  praktycznie nie ulega zmianom do temperatury 250°C. Powyżej tej temperatury obie fazy  $\alpha$  azotkowe  $\epsilon_2(Fe_2N)$  i  $\epsilon_3(Fe_{3-x}N)$  ulegają skomplikowanym transformacjom do fazy  $\gamma'(Fe_4N)$  i faz heksagonalnych  $\epsilon_3(Fe_{3-x}N)$  ( $x \approx 0,5$ ) i  $\epsilon_3(Fe_{3+x}N)$  ( $x \approx 0-0,2$ ). Jednocześnie, po wygrzewaniach w temperaturach od 250°C do 350°C obserwuje się niewielkie, ale systematyczne obniżenie udziału fazy  $\alpha$  Fe.

Dla dawek jonów  $3-3,3 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> (Rys.3.11-3.12.a) faza  $\epsilon_3(Fe_{3-x}N)$  ( $x \approx 0,5$ )



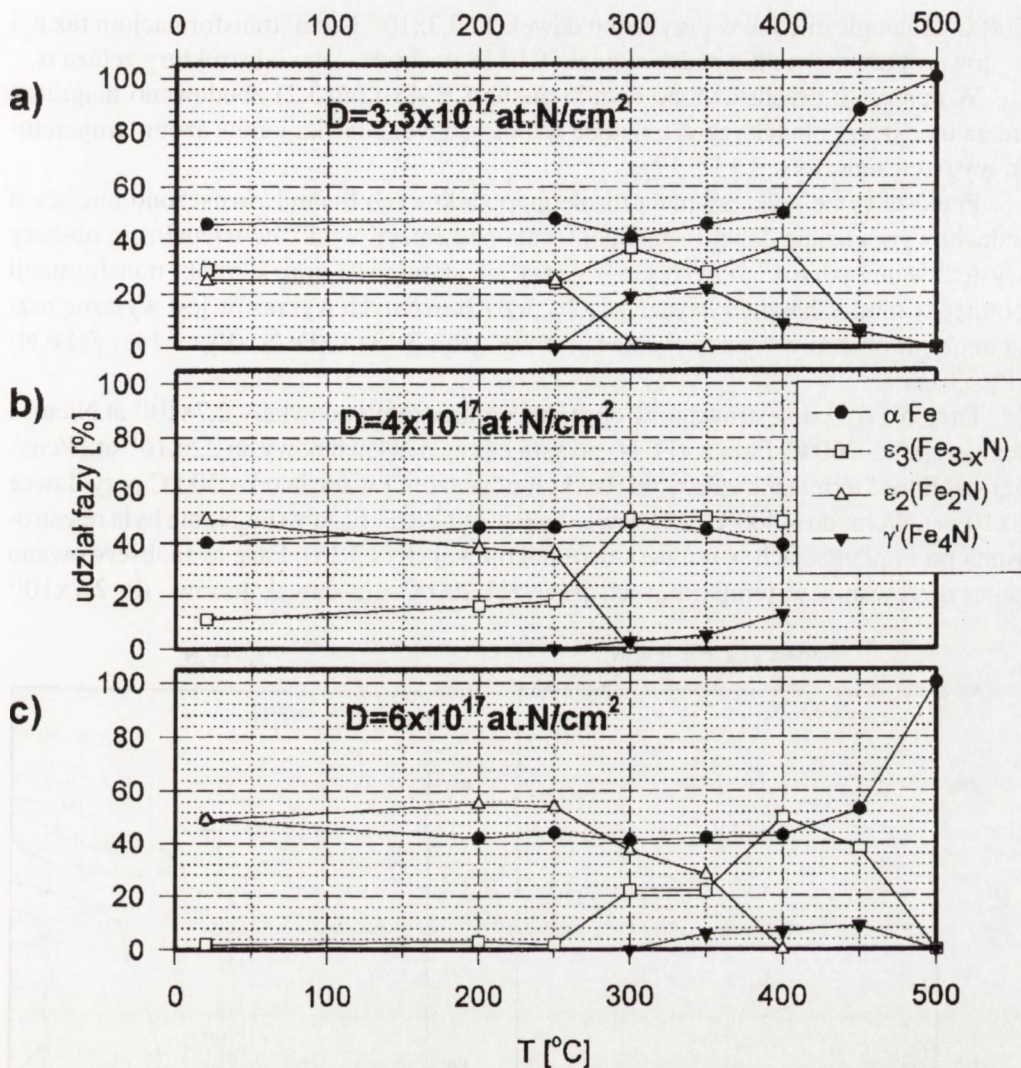
**Rys. 3.11.** Zmiany składu fazowego tarczy żelaznej implantowanej jonami azotu dawką  $3 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> w funkcji temperatury wygrzewania.

**Fig. 3.11.** Relative abundance of iron nitride phases in iron implanted with  $3 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> as a function of annealing temperature.

rozkłada się w temperaturze 400°C czemu towarzyszy wzrost udziału faz  $\gamma'(Fe_4N)$  i  $\epsilon_3(Fe_{3+x}N)$  ( $x \approx 0-0,2$ ). Faza  $\epsilon_3(Fe_{3-x}N)$  ( $x \approx 0-0,2$ ) częściowo rozkłada się w temperaturze 450°C, po czym w 500°C zanika wraz z fazą  $\gamma'$  pozostawiając tylko strukturę  $\alpha$  Fe.

Implantacji jonów dawką  $6 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> (Rys.3.5, 3.12.c) towarzyszy powstanie praktycznie tylko fazy  $\epsilon_2(Fe_2N)$ . 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  $\epsilon_3(Fe_{3+x}N)$  do





**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)  $D = 6 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ .

**Fig. 3.12.** Relative abundance of iron nitride phases in iron implanted with: a)  $D = 3.3 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ; b)  $D = 4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ; c)  $D = 6 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ; as a function of annealing temperature.

~ 22% w 300°C. Po całkowitym rozkładzie fazy  $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$  w temperaturze 400°C udział fazy  $\epsilon_3$  wyraźnie wzrasta do ~ 48%. W wyniku wygrzewania w 450°C udział tej fazy zaczyna spadać, aby zaniknąć całkowicie w 500°C. Niewielka frakcja fazy  $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ , ~ 6-9%, pojawia się po wygrzewaniu w 350°C i zanika wraz z fazą heksagonalną w

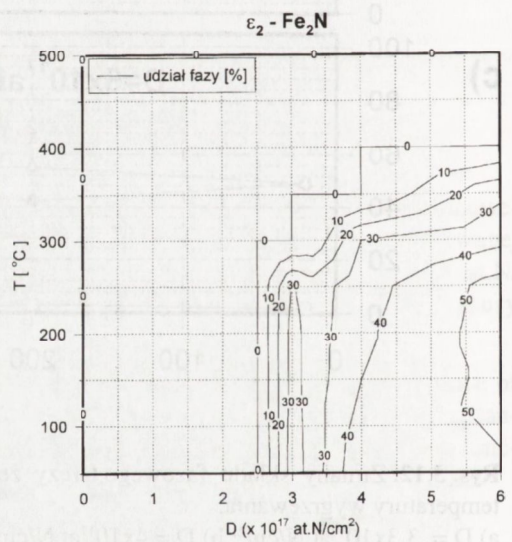
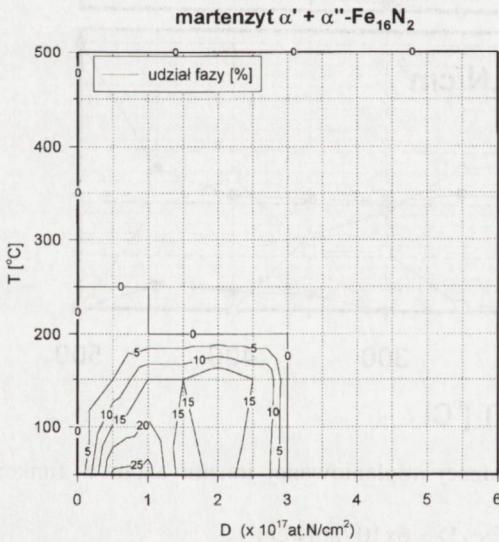


500°C. Analogicznie jak w przypadku dawek 3 i  $3,3 \times 10^{17}$  N/cm<sup>2</sup> transformacjom faz  $\epsilon_2$  i  $\epsilon_3$  towarzyszy niewielki spadek sygnału CEMS pochodzącego od struktury żelaza  $\alpha$ .

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  $\alpha'$  i  $\alpha''$  (Rys.3.13),  $\epsilon_2$ (Fe<sub>2</sub>N) (Rys.3.14) i  $\gamma'$ (Fe<sub>4</sub>N) (Rys.3.15).

Fazy  $\alpha$  i  $\alpha''$  zarejestrowano w obszarze ograniczonym dawką  $\sim 2,7 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> i temperaturą  $\sim 200^\circ\text{C}$ . Faza  $\epsilon_2$  (Fe<sub>2</sub>N) powstaje przy dawkach powyżej  $2,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>. Jej stabilność termiczna zależy od dawki jonów azotu i wzrasta od  $\sim 300^\circ\text{C}$  przy dawce  $3 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> do  $\sim 400^\circ\text{C}$  przy dawce  $6 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>. Faza  $\gamma'$  (Fe<sub>4</sub>N) nie była rejestrowana po implantacjach w temperaturze pokojowej (Rys.3.15). Fazę tę zaobserwowano po wygrzewaniu w temperaturach powyżej  $200^\circ\text{C}$  dla dawek jonów do  $2,7 \times 10^{17}$



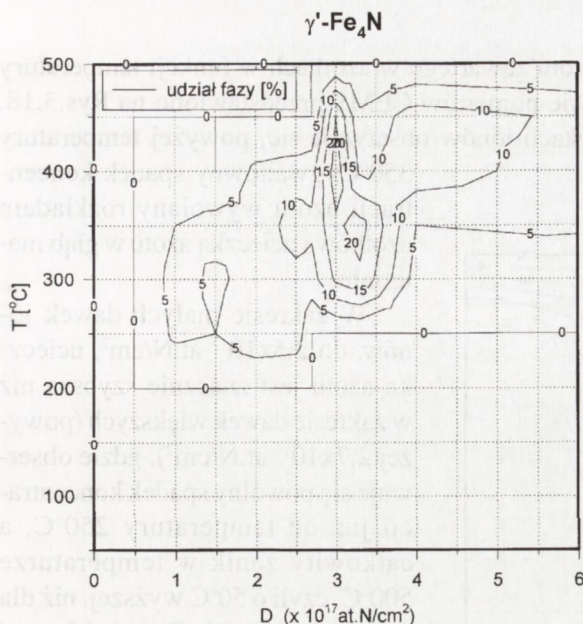
**Rys. 3.13.** Diagram temperatura - dawka jonów azotu (T-D) występowania faz  $\alpha'$  i  $\alpha''$  w próbkach żelaznych implantowanych jonami azotu i wygrzewanych.

**Fig. 3.13.** Range of the stability of  $\alpha'$  i  $\alpha''$  phase vs. nitrogen ion dose and annealing temperature. Relative abundance of the nitride phase is indicated.

**Rys. 3.14.** Diagram temperatura - dawka jonów azotu (T-D) występowania fazy  $\epsilon_2$  (Fe<sub>2</sub>N) w próbkach żelaznych implantowanych jonami azotu i wygrzewanych.

**Fig. 3.14.** Range of the stability of  $\epsilon_2$  phase vs. nitrogen ion dose and annealing temperature. Relative abundance of the nitride phase is indicated.





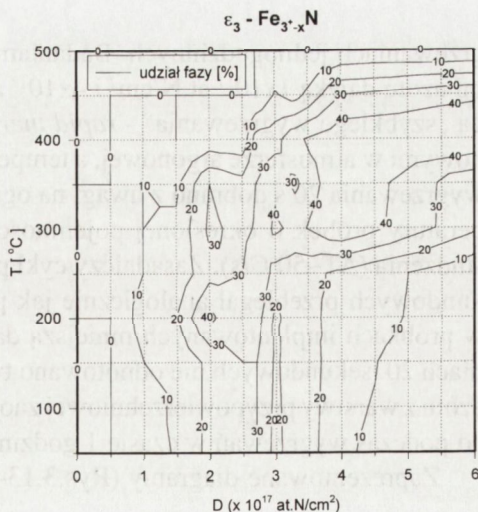
**Rys. 3.15.** Diagram temperatura - dawka jonów azotu (T-D) występowania fazy  $\gamma'$ ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) w próbkach żelaznych implantowanych jonami azotu i wygrzewanych.

**Fig. 3.15.** Range of the stability of  $\gamma'$  phase vs. nitrogen ion dose and annealing temperature. Relative abundance of the nitride phase is indicated.

at.N/cm<sup>2</sup> i powyżej 250°C dla dawek większych niż  $2,7 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>. 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  $\epsilon_3$  jest wyraźny wzrost jej udziału w obszarach granicznych pomiędzy fazami  $\alpha'$  i  $\alpha''$ ,  $\epsilon_2$ ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) 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  $\epsilon_3$  związany może być z transformacjami pomiędzy fazami  $\epsilon_3$  i  $\epsilon_2$ , 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.

**Rys. 3.16.** Diagram temperatura - dawka jonów azotu (T-D) występowania fazy  $\epsilon_3$  ( $\text{Fe}_{3-x}\text{N}$ ) w próbkach żelaznych implantowanych jonami azotu i wygrzewanych.

**Fig. 3.16.** Range of the stability of  $\epsilon_3$  phase vs. nitrogen ion dose and annealing temperature. Relative abundance of the nitride phase is indicated.





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

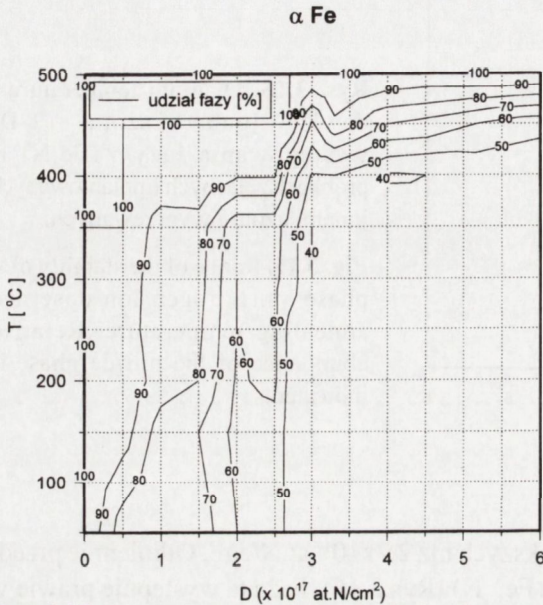
350°C, gwałtowny spadek koncentracji azotu wywołany rozkładem azotków i ucieczką azotu w głąb materiału.

W zakresie małych dawek jonów, do  $2,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>, ucieczka azotu jest znacznie szybsza niż w zakresie dawek większych (powyżej  $2,7 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>), 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  $\epsilon_3$  i  $\gamma'$  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  $1 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> i  $4 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>. Procesy termiczne wykonano metodą „szybkiego wygrzewania” - *rapid thermal processing* (RTP) promiennikami halogenowymi w atmosferze argonowej, a temperaturę kontrolowano termoparą Pt-PtRh. Czas wygrzewania 20 s 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. sekundowych przebiegał analogicznie jak po wygrzewaniach jednogodzinnych. Jedyne w próbkach implantowanych mniejszą dawką jonów ( $1 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>) po wygrzewaniach 20. sekundowych nie odnotowano tworzenia się fazy  $\gamma'$  (Fe<sub>4</sub>N). Zjawisko ucieczki azotu z warstwy przypowierzchniowej zaobserwowano przy tych samych temperaturach, co podczas wygrzewań w czasie 1 godziny.

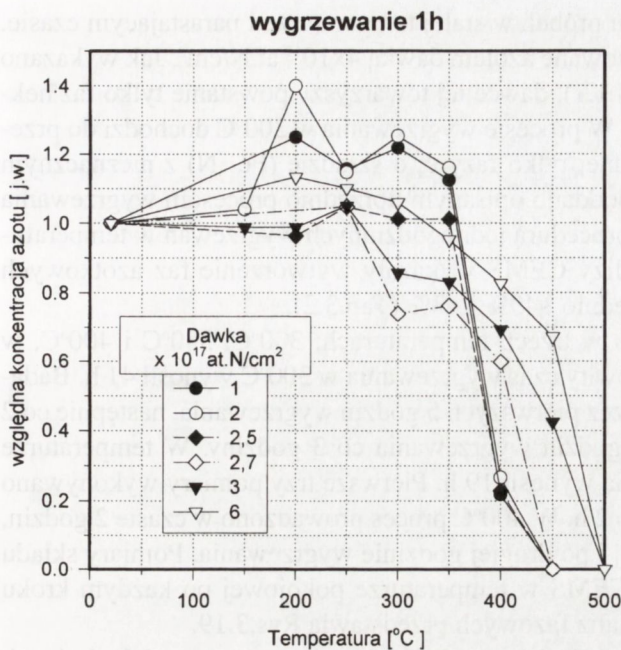
Zaprezentowane diagramy (Rys.3.13-3.17) uwiadcniają ostrą granicę transforma-



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

**Fig. 3.17.** Range of the stability of  $\alpha$  Fe phase vs. nitroge ion dose and annealing temperature. Relative abundance of the  $\alpha$ Fe phase is indicated.





**Rys. 3.18.** Względne zmiany koncentracji azotu związanego w azotkach w funkcji temperatury wygrzewania (oszacowane na podstawie pomiarów CEMS).

**Fig. 3.18.** Relative changes of the concentration of nitrogen atoms bonded in nitrides vs. annealing temperature.

cji fazowych dokonujących się przy dawkach azotu  $\sim 2,7\text{-}3,3 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>. Temu zakresowi dawek towarzyszy, jak już wspomniano, zanik faz  $\alpha'$  i  $\alpha''$ , wzrost udziału fazy  $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$  i stabilizacja udziału żelaza  $\alpha$ . Obszar stabilności termicznej faz azotkowych powyżej dawki  $2,7 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> wzrasta  $\sim 50^\circ\text{C}$ . Ponadto wygrzewanie w temperaturach  $300^\circ\text{C}$ - $400^\circ\text{C}$  próbek implantowanych jonami azotu w zakresie dawek  $2,7\text{-}3,3 \times 10^{17}$  N/cm<sup>2</sup> 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 jonami azotu

Obserwacje poczynione po procesach jednogodzinnego wygrzewania układu Fe-N w narastających temperaturach wskazują na powstawanie fazy  $\gamma'$  w wyniku wygrzewania w temperaturach powyżej  $200^\circ\text{C}$ - $250^\circ\text{C}$ . We wszystkich odnotowanych przypadkach faza ta powstawała w obecności fazy heksagonalnej  $\epsilon$ . Powstanie fazy  $\gamma'$  o składzie  $\text{Fe}_4\text{N}$  w obecności faz bogatszych w azot może przebiegać z udziałem procesów dyfuzyjnych, a więc powinno zależeć także od czasu wygrzewania.

Fakt, że po krótkich, 20 sekundowych wygrzewaniach próbek implantowanych małą dawką jonów azotu nie zarejestrowano fazy  $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$  (pkt. 3.1.2.) wskazuje na istotną rolę czasu w tworzeniu tej fazy.

W celu ujawnienia roli czasu w przemianach fazowych przeprowadzono ekspery-



menty polegające na wygrzewaniu próbek w stałej temperaturze i narastającym czasie. Do badań wybrano próbki implantowane azotem dawką  $4 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>. Jak wykazano w poprzednich rozdziałach (pkt. 3.1.1), dawce tej towarzyszy powstanie 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  $\epsilon$  do jednej tylko fazy  $\epsilon_3$  o składzie  $(\text{Fe}_{3,2}\text{N})$  z nieznacznym udziałem fazy  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). 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  $\gamma'$  w ilościach odpowiednio ~49% i ~3% (Tab.3.2).

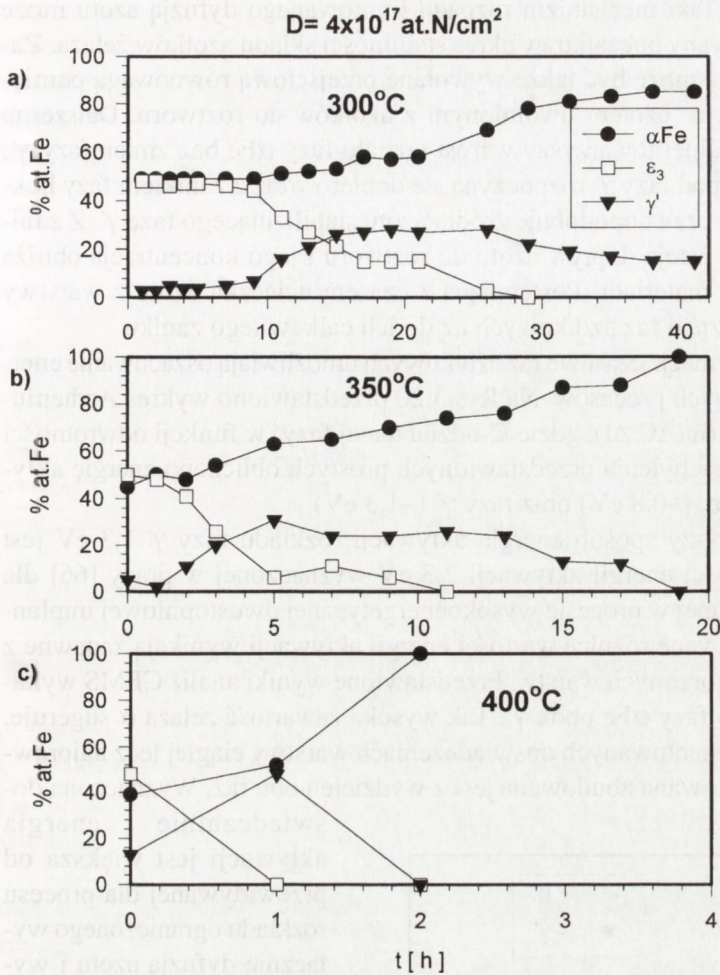
Transformacje  $\epsilon \rightarrow \gamma'$  badano w trzech temperaturach: 300°C, 350°C i 400°C, w funkcji czasu wygrzewania. Całkowity czas wygrzewania w 300°C wynosił 41 h. Badania próbek wykonywano co 1 h przez pierwszych 5 godzin wygrzewania, następnie co 2 godziny i w końcu, powyżej 23 godzin wygrzewania co 3 godziny. W temperaturze 350°C całkowity czas wygrzewania wynosił 19 h. Pierwsze trzy pomiary wykonywano co 1 h wygrzewania, a następne co 2 h. 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 przedstawia Rys.3.19.

Wygrzewanie w temperaturze 300°C w czasie do 9 godzin nie wywołało żadnych znaczących zmian w obserwowanym składzie fazowym (Rys.3.19.a). Dalszemu wygrzewaniu w czasie od 9. do 15. godzin towarzyszy wzrost udziału fazy  $\gamma'$  do wartości ~26%-28%. Jednocześnie, w czasie od 9. do 17. godzin wygrzewania udział fazy  $\epsilon_3$  zmniejsza się do ~15%, a udział fazy żelaza  $\alpha$  w niewielkim stopniu wzrasta. W czasie kolejnych 4 godzin (od 17. h do 21. h) wygrzewania skład fazowy pozostaje niezmienny, po czym udział fazy heksagonalnej  $\epsilon_3$  zmniejsza się, aż do całkowitego zaniku po 30 godzinach sumarycznego czasu wygrzewania. Wraz z zanikiem fazy  $\epsilon_3$  rozpoczyna się spadek udziału fazy  $\gamma'$ . Transformacjom tym towarzyszy systematyczny wzrost udziału fazy  $\alpha\text{Fe}$ .

Transformacje fazowe w temperaturze 350°C przebiegają, w czasie wygrzewania, według tego samego schematu z tym, że czasy w których zachodzą omówione zmiany są krótsze (Rys.3.19.b). Wzrost fazy  $\gamma'$  (do ~30%) i spadek udziału fazy heksagonalnej  $\epsilon_3$  (do ~10%) obserwuje się w czasie do 5. godzin wygrzewania po 1. godzinie stanu ustalonego. Faza  $\epsilon_3$  rozpada się całkowicie po 10 godzinach od rozpoczęcia wygrzewania. Zakres stabilizacji fazy  $\gamma'$  trwa do 13. godziny wygrzewania. Po 19. godzinach wygrzewania następuje całkowity rozkład faz azotkowych i jedyną rejestrowaną fazą staje się żelazo  $\alpha$ . Tak jak i przy niższej temperaturze obserwuje się systematyczny wzrost udziału fazy  $\alpha\text{Fe}$  w czasie wygrzewania.

W 400°C transformacje faz przebiegają na tyle szybko, że po 2 godzinach wygrzewania jedyną rejestrowaną fazą było żelazo  $\alpha$ . Kolejność przemian pozostaje jednak analogiczna jak przy niższych temperaturach. Po pierwszej godzinie wygrzewania odnotowano zanik fazy  $\epsilon_3$  i wzrost udziału fazy  $\gamma'$  do ~50% (Rys.3.19.c).





**Rys. 3.19.** Zmiany składu fazowego tarcz żelaznych w czasie wygrzewania po implantacji jonów azotu dawką  $4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ; Temperatury wygrzewania: a) 300°C; b) 350°C; c) 400°C.

**Fig. 3.19.** Relative abundance of nitride phases in iron implanted with  $4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$  after isothermal annealing at a) 300°C; b) 350°C; c) 400°C.

W przedstawionych sekwencjach przemian fazowych w funkcji czasu można wyróżnić charakterystyczne etapy: (I)- początkowy okres stabilności wszystkich faz; (II)- częściowa dekompozycja fazy heksagonalnej  $\epsilon_3$  i przyrost fazy  $\gamma'$ ; (III)- okres stabilności fazy  $\gamma'$  i pozostałości fazy  $\epsilon_3$ , (IV)- rozpad fazy  $\epsilon_3$ ; (V)- postępujący rozkład fazy  $\gamma'$  do fazy  $\alpha\text{Fe}$  po zaniku fazy  $\epsilon_3$ .

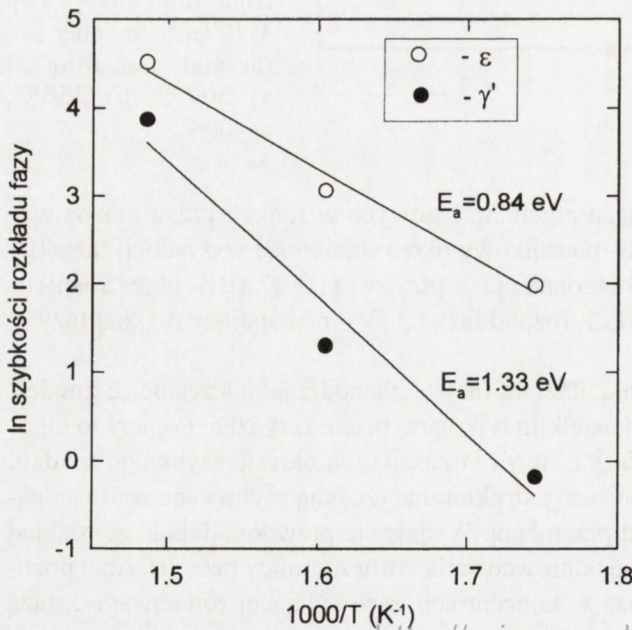
Przyrost, w czasie wygrzewania, udziału fazy  $\gamma'$  zachodzi jednocześnie ze zmniejszaniem się udziału fazy  $\epsilon_3$  przy niewielkim tylko przyroście fazy  $\alpha\text{Fe}$ . Popiera to hipotezę o bezpośredniej przemianie fazy  $\epsilon_3$  w  $\gamma'$ . Pozostała, po okresie szybkiego spadku, część fazy  $\epsilon_3$  wykazuje takie same cechy strukturalne (zostają zachowane wartości parametrów widm CEMS) jak przed przemianą. Wydaje się prawdopodobne, że rozkład fazy  $\epsilon_3$  limitowany jest możliwością odprowadzenia azotu z granicy faz  $\epsilon_3/\alpha$ . 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  $\epsilon_3$  może być także wywołane przejściową równowagą pomiędzy fazami azotkowymi, a azotem uwolnionym z azotków do roztworu. Dalszemu rozpadowi fazy heksagonalnej towarzyszy wzrost udziału fazy  $\alpha\text{Fe}$  bez zmian fazy  $\gamma'$ . Charakterystyczne, że rozpad fazy  $\gamma'$  rozpoczyna się dopiero wraz z zanikiem fazy heksagonalnej  $\epsilon_3$ , stanowiącej prawdopodobnie źródło azotu stabilizującego fazę  $\gamma'$ . 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  $1/T$  [ $\text{K}^{-1}$ ]. Z nachylenia przedstawionych prostych obliczono energię aktywacji dekompozycji fazy  $\epsilon_3$  ( $\sim 0,8$  eV) oraz fazy  $\gamma'$  ( $\sim 1,3$  eV).

Wyznaczona w powyższy sposób energia aktywacji rozkładu fazy  $\gamma'$  1,3 eV jest wyraźnie niższa od wartości energii aktywacji 2,3 eV wyznaczonej w pracy [66] dla ciągłej warstwy  $\gamma'$  otrzymanej w procesie wysokoenergetycznej dwustopniowej implantacji jonów azotu. Odnotowane różnice wartości energii aktywacji wynikają zapewne z odmiennej struktury wytworzonych warstw. Przedstawione wyniki analiz CEMS wykazują obecność ponad 50% fazy  $\alpha\text{Fe}$  obok  $\gamma'$ . Tak wysoka zawartość żelaza  $\alpha$  sugeruje, że faza  $\gamma'$  nie tworzy w prezentowanych doświadczeniach warstwy ciągłej lecz najprawdopodobniej warstwa azotowana zbudowana jest z wydzieleni obu faz. Wyznaczona do-

świadczalnie energia aktywacji jest większa od przewidywanej dla procesu rozkładu ograniczonego wyłącznie dyfuzją azotu i wynoszącej 0,76 eV [67- 68], jednocześnie jednak mniejsza niż wyznaczona dla war-



**Rys. 3.20.** Wykres Arrheniusa szybkości rozkładu faz azotkowych  $\epsilon$  i  $\gamma'$  w czasie wygrzewania poimplantacyjnego.

**Fig. 3.20.** Arrhenius plots of decomposition rate vs.  $1/T$  for  $\epsilon_3 \rightarrow \gamma'$  and  $\gamma' \rightarrow \alpha\text{Fe}$  transformations.



stwy ciągłej [66], gdzie wysoka energia aktywacji procesu rozkładu fazy  $\gamma'$  wiązana była z powolnymi procesami zachodzącymi na granicy fazowej. Odnotowane różnice wartości energii aktywacji mogą wynikać z większego rozwinięcia powierzchni granicy fazowej  $\gamma'/\alpha$  w warstwach wytworzonych w ramach niniejszej pracy, co może ułatwiać transport atomów azotu w pobliżu 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, prze-sycone domieszką, odmienne od stanów równowagowych wytworzonych metodami konwencjonalnymi. Ponadto, warstwy wytwarzane metodą implantacji jonów są na tyle cienkie, że istotnym staje się uwzględnienie wpływu nie domieszkowanego podłoża na powstające struktury.

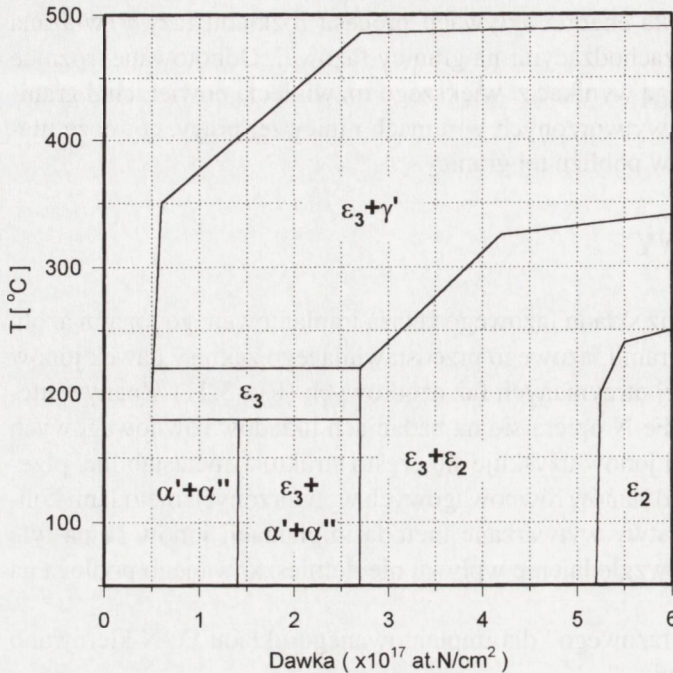
Przy tworzeniu „wykresu fazowego” dla implantowanego układu Fe-N kierowano się następującymi przesłankami:

- 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. Zatem, podczas wygrzewania należy spodziewać się zarówno przemian związanych z indukowanymi termicznie transformacjami fazowymi, jak i ze zmianami związanymi z dyfuzyjną ucieczką azotu do podłoża. A więc, zmiany składu fazowego w tym przypadku 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 1 h nie musi być wystarczający do uzyskania pełnej transformacji niektórych faz (np.  $\epsilon_3 \rightarrow \gamma'$  i  $\gamma' \rightarrow \alpha$ ). 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 równowago-





**Rys. 3.21.** Diagram obrazujący występowanie faz azotkowych w tarczy żelaznej w funkcji dawki implantowanych jonów azotu i temperatury wygrzewania ( $D = 0,5-6 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ;  $T \leq 500^\circ\text{C}$ ).

**Fig. 3.21.** Phase diagram for nitrogen - implanted iron based on near room temperature nitrogen ion implantation followed by 1-h annealings.

wanie fazy  $\gamma'$  stwierdzono w całym zbadanym zakresie dawek azotu, nawet kiedy w temperaturze pokojowej jedyną fazą azotkową była faza  $\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ . W warunkach azotowania dyfuzyjnego przy analogicznych koncentracjach azotu obserwuje się raczej fazy typu  $\epsilon$  także w temperaturach przekraczających  $500^\circ\text{C}$ . 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  $200^\circ\text{C}$  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 [25, 32, 36]. W pracy [28] odnotowano także możliwość niezależnego formowania się fazy  $\gamma'$ . Powstająca w warstwach implantowanych, podczas omawianej transformacji  $\alpha' + \alpha'' \rightarrow \epsilon_3 \rightarrow \gamma'$ , faza heksagonalna  $\epsilon_3$  jest stosunkowo niestabilna i już w  $250^\circ\text{C}$  znaczna jej część rozkłada się z wydzieleniem fazy  $\gamma'$ . Granice powstawa-

wych. Wraz ze wzrostem koncentracji azotu w żelazie w temperaturach poniżej  $250^\circ\text{C}$ , powstają najpierw fazy typu  $\alpha'$  i  $\alpha''(\text{Fe}_{16}\text{N}_2)$ , a następnie pojawiają się fazy heksagonalne  $\epsilon$ , najpierw  $\epsilon_3$ , a następnie  $\epsilon_2$ . W temperaturach powyżej  $\sim 250^\circ\text{C}$  pojawia się faza  $\gamma'$ . W odróżnieniu od warstw azotowanych klasycznie w warstwach azotowanych implantacyjnie temperatura pojawienia się fazy  $\gamma'$  zależy od ilości azotu w warstwie. Przy małych dawkach azotu przemiana prowadząca do wydzielenia fazy  $\gamma'$  zachodzi już przy temperaturze  $\sim 250^\circ\text{C}$ . W zakresie dużych dawek (powyżej  $2,7 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ) temperatura ta jest  $\sim 50^\circ\text{C}$  wyższa. Powstawa-



nia 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 (50-200 nm) 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 standardowej obróbce cieplnej i mechanicznej.

W pracy [17] stwierdzono, w strukturze badanych warstw, obecność fazy austenitycznej w całym zakresie zastosowanych dawek jonów azotu ( $0,1-10 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>). Przedstawione obecnie wyniki nie potwierdzają tej obserwacji pomimo, że metoda CEMS umożliwia wykrycie śladowych ilości fazy austenitycznej  $\gamma$  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  $\gamma'$  obserwowano w temperaturach poniżej 100°C. Faza ta zgodnie ze znanymi danymi eksperymentalnymi [36] pojawia się w temperaturach powyżej  $\sim 300^\circ\text{C}$ . Przedstawione w pracy [66] dane bazujące na obliczeniach termodynamicznych określają dolną temperaturę stabilności fazy  $\gamma'$  na 310°C. Wyniki doświadczeń zaprezentowane w pracy [66] wskazują na powstawanie fazy  $\gamma'$  w temperaturach tuż poniżej 250°C dla małych dawek jonów azotu i powyżej temperatury  $\sim 250^\circ\text{C}$  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 [66]. Tak podstawowe różnice diagramu fazowego w porównaniu z pracą [17] wynikają najprawdopodobniej ze szczególnych cech strukturalnych cienkich (50-200 nm) warstw żelaznych nanoszonych metodami próżniowymi zastosowanych w pracy [17]. Wyższe temperatury stabilności faz azotkowych związane są z niewielką grubością zastosowanych próbek i ograniczonymi 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 bardzo 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. 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 dyfuzyjnych procesach azotowania, azot wnika do metalu tworzy przede wszystkim stabilne azotki aluminium, chromu i tytanu. W procesie implantacji jonów grubość warstwy azotowanej jest na tyle mała, że jak stwierdzono w poprzednich rozdziałach, niezbędne jest uwzględnienie ucieczki jonów azotu z warstwy implantowanej do podłoża.

Złożoność zjawisk występujących w stalach utrudnia badanie zjawisk towarzyszących implantacji jonów. Z tego względu rola poszczególnych domieszek stopowych w modyfikacji właściwości stopów żelaza implantowanego jonami azotu jest wciąż mało zbadana. W celu określenia roli niektórych domieszek stopowych na powstawanie i stabilność azotków wytworzonych metodą implantacji jonów, przeprowadzono systematyczne badania żelaza, wstępnie domieszkowanego implantacyjnie jednym z następujących metali: Cr, Al, Ti, Mn, a następnie poddanego implantacji jonów azotu [22-23]. 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.

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



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

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

Typowe widma mössbauerowskie żelaza implantowanego większą dawką jonów metali przedstawiono na Rys.3.22. Zaobserwowano, we wszystkich przypadkach, oprócz typowego dla czystego żelaza sekstetu z polem nadsubtelnym  $H=32,95$  T, nową składową widmową składającą się z poszerzonego sekstetu z polem nadsubtelnym mniejszym od charakterystycznego dla  $\alpha$ -Fe pochodzącą od faz typu *rpc*:  $Fe_{1-x}Al_x$  [70],  $Fe_{1-x}Cr_x$  [71],  $Fe_{1-x}Ti_x$  [72],  $Fe_{1-x}Mn_x$ . Skład tych faz zależy od dawki jonów. Nominalna koncentracja domieszek metalicznych w przypadku implantacji małą i dużą dawką wynosi odpowiednio  $\sim 3\%$  i  $\sim 15\%$  at.

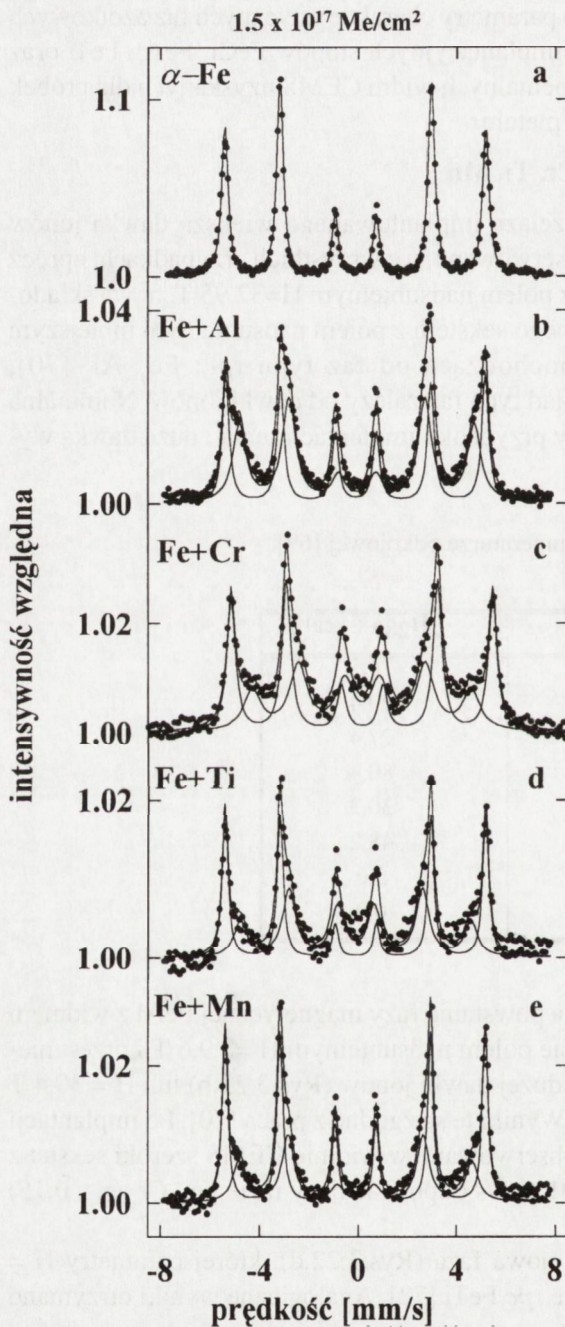
**Tabela 3.3.** Ciepło tworzenia azotków w temperaturze pokojowej [69].

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

Implantacja jonów  $Al^+$  spowodowała powstanie fazy magnetycznej FeAl z widmem mössbauerowskim charakteryzującym się polem nadsubtelnym  $H=29,6$  T i przesunięciem izomerycznym  $\delta = 0,05$  mm/s dla dużej dawki jonów (Rys.3.22.b) lub  $H = 30,4$  T i  $\delta = 0,07$  mm/s dla małej dawki jonów. Wyniki te są zgodne z pracą [70]. Po implantacji jonów  $Cr^+$  dużą dawką (Rys.3.22.c) zaobserwowano w widmie CEMS szeroki sekstet z polem nadsubtelnym  $H = 28$  T i  $\delta = -0,01$  mm/s odpowiadający fazie  $Fe_{1-x}Cr_x$  ( $x \approx 0,15$ ) [71].

Po implantacji jonów  $Ti^+$  powstała nowa faza (Rys.3.22.d), której parametry  $H = 28,7$  T,  $\delta = 0,02$  mm/s odpowiadają fazie *rpc* FeTi [72]. Analogiczne wyniki otrzymano

po implantacji manganu. Przy mniejszych dawkach jonów metali wyniki były podobne, z tym, że udział faz  $Fe_{1-x}Me_x$  (Me: Al, Cr, Ti, Mn) był mniejszy, a ich skład uboższy (mniejsze wartości x).



### 3.3.3. Implantacja jonów azotu do żelaza wstępnie implantowanego jonami metali

Implantację jonów azotu wykonano dwiema dawkami:  $1 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> i  $4 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>. Jak pokazano w rozdz. 3.1.1, przy mniejszej dawce jonów w czystym żelazie tworzą się głównie fazy typu martenzytu azotowego  $\alpha'$  i  $Fe_{16}N_{2-\alpha'}$ , a przy większej dawce jonów powstają głównie fazy heksagonalne, przy czym dominuje faza  $\epsilon_2$  ( $Fe_2N$ ).

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

W przypadku małej dawki jonów metalu i małej dawki jonów azotu, największy wpływ domieszki metalicznej zaobserwowano dla aluminium. Obok faz  $\alpha'$  i  $\alpha''$ , któ-

Rys. 3.22. Widma CEMS żelaza implantowanego jonami metali Al<sup>+</sup>, Cr<sup>+</sup>, Ti<sup>+</sup>, Mn<sup>+</sup>. Dawki jonów jednakowe we wszystkich przypadkach  $D = 1,5 \times 10^{17}$  at./cm<sup>2</sup>.

Fig. 3.22. CEMS spectra of  $\alpha$  Fe implanted with  $1,5 \times 10^{17}$  at./cm<sup>2</sup> of b) Al<sup>+</sup>; c) Cr<sup>+</sup>; d) Ti<sup>+</sup>; and e) Mn<sup>+</sup>. For comparison  $\alpha$  spectrum characteristic for unimplanted  $\alpha$  Fe is shown (a).



rych udział wyniósł ~ 25%, zarejestrowano także znaczny udział (~25%) fazy  $\epsilon_3$  ( $\text{Fe}_{3-x}\text{N}$ ) (Rys.3.23). Przy tych samych dawkach jonów pozostałych metali i azotu zarejestrowano widma CEMS składające się z sekstetu, którego parametry  $H = 32,95 \text{ T}$  i  $\delta = 0,00 \text{ mm/s}$  odpowiadają fazie  $\alpha\text{Fe}$  oraz z szerokiego sekstetu z polem nadsubtelnym  $H \cong 30 \text{ T}$ , odpowiadającego fazie martenzytycznej  $\alpha'$ - $\text{FeCrN}$ ,  $\alpha'$ - $\text{FeTiN}$ ,  $\alpha'$ - $\text{FeMnN}$  (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.

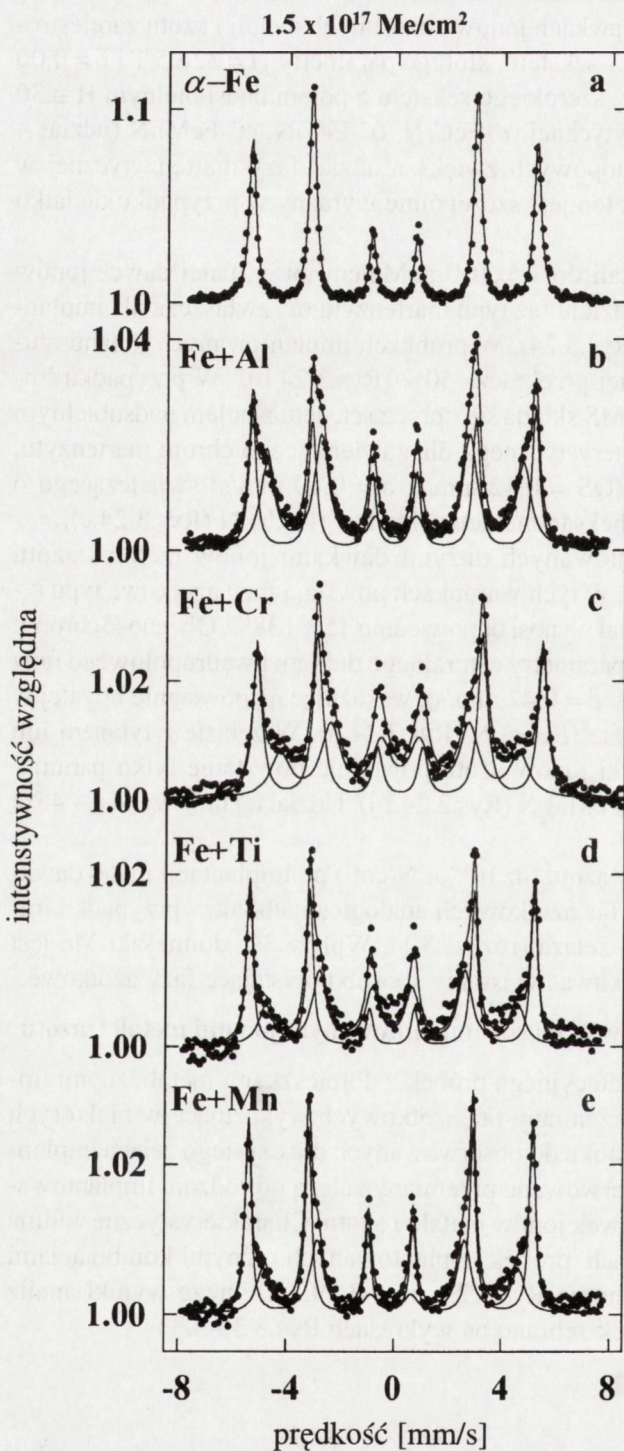
Zwiększenie dawki jonów metali do  $1,5 \times 10^{17} \text{ at.Me/cm}^2$  przy małej dawce jonów azotu wywołuje znaczący wzrost udziału faz typu martenzytu  $\alpha'$ , zwłaszcza dla implantacji jonów chromu i aluminium (Rys.3.24). W próbkach implantowanych jonami aluminium udział fazy martenzytycznej 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).

Widma CEMS próbek implantowanych dużymi dawkami jonów metali 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 kwadrupolowego 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 ~ 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 do czystego żelaza (rozdz. 3.1). Wpływ 3% domieszki Me jest widocznie zbyt mały, aby zmodyfikować w istotny sposób powstające fazy azotkowe.

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

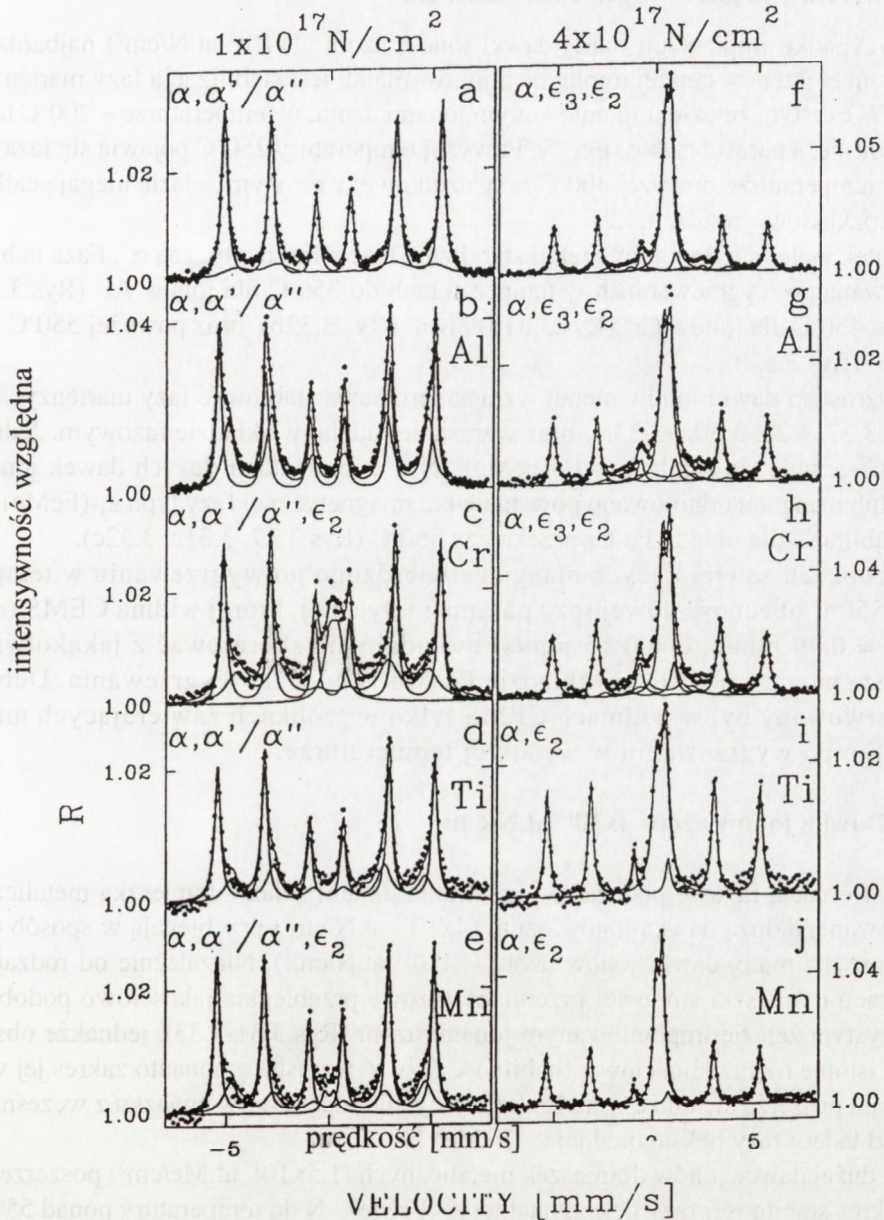
Procesy wygrzewania poimplantacyjnego próbek z domieszkami metalicznymi implantowanych azotem wywołują przemiany faz azotkowych wykazujące w niektórych przypadkach istotne zmiany w stosunku do obserwowanych dla czystego żelaza implantowanego azotem (rozdz.3.1). Obserwowane przemiany zależą od rodzaju 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 Rys.3.23, 3.25-3.29. Zbiorcze wyniki analiz składów fazowych badanych próbek zebrano na wykresach Rys.3.30-3.33.



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

Fig. 3.23. CEMS spectra of  $\alpha$  Fe preimplanted with  $3 \times 10^{17} \text{ at.Al/cm}^2$  and next implanted with  $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$  a) as implanted and b-d) after subsequent isochronal annealing at the indicated temperatures.





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

**Fig. 3.24.** CEMS spectra of as-implanted  $\alpha$  Fe; a) and f) with nitrogen ions only; b) and g) with Al+N; c) and h) with Cr+N; d) and i) with Ti+N; e) and j) with Mn+N. The N dose is given in atoms/cm<sup>2</sup> and the doses of alloying elements were  $1.5 \times 10^{17} \text{at./cm}^2$ .

### 3.3.4.1. Dawka jonów azotu $1 \times 10^{17}$ at.N/cm<sup>2</sup>

W przypadku implantacji małej dawki jonów azotu ( $1 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>) najbardziej widocznym efektem wstępnej implantacji jonów metali jest stabilizacja fazy martenzytycznej. W czystym żelazie implantowanym jonami azotu, w temperaturze  $\sim 200^\circ\text{C}$  faza ta rozkłada się, a narasta faza  $\epsilon_3\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ . Powyżej temperatury  $250^\circ\text{C}$  pojawia się faza  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ . W temperaturze powyżej  $400^\circ\text{C}$  fazy azotkowe w czystym żelazie ulegają całkowitemu rozkładowi (rozdz. 3.1.2).

Dodatek małej dawki jonów metali stabilizuje fazę martenzytyczną  $\alpha'$ . Faza ta była obserwowana po wygrzewaniach w temperaturach do  $350^\circ\text{C}$  dla jonów  $\text{Al}^+$  (Rys.3.23, 3.30b) do  $450^\circ\text{C}$  dla jonów  $\text{Cr}^+$  (Rys.3.31b) i  $\text{Mn}^+$  (Rys.3.32b) oraz powyżej  $550^\circ\text{C}$  dla jonów  $\text{Ti}^+$  (Rys.3.33b).

Ze wzrostem dawki jonów metali wzrasta termiczna stabilność fazy martenzytycznej (Rys.3.27, 3.28, 3.30.c-3.33.c) oraz wzrasta jej udział w składzie fazowym. Jednocześnie obserwuje się zanik fazy  $\epsilon_3\text{-(FeMe)}_{3-x}\text{N}$ . Po implantacji dużych dawek jonów chromu lub manganu odnotowano powstanie paramagnetycznej fazy typu  $\epsilon_2\text{-(FeMe)}_2\text{N}$ , której stabilność dla układu Fe-Cr przekracza  $550^\circ\text{C}$  (Rys.3.27, 3.31c, 3.32c).

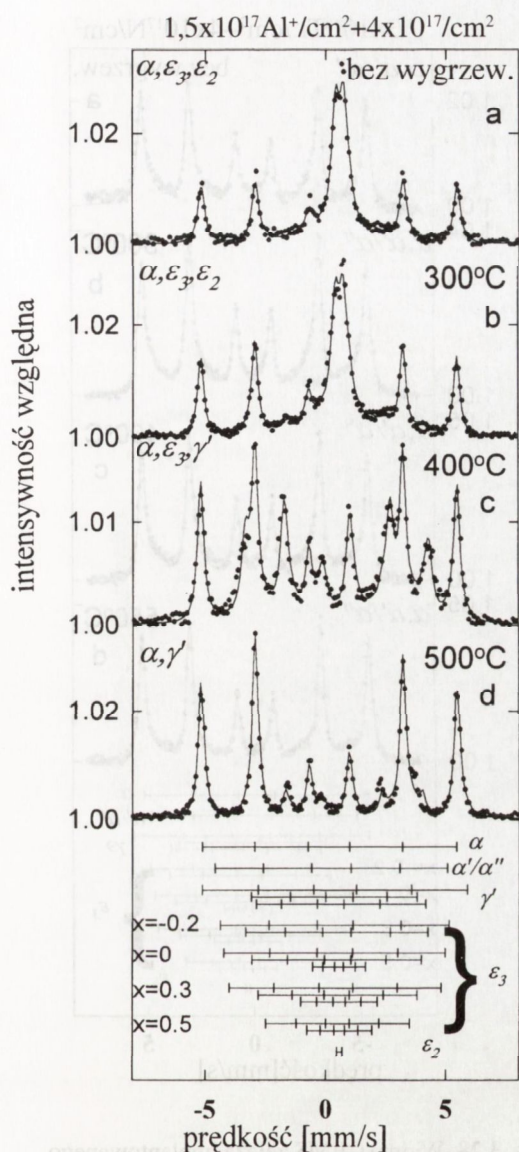
W próbkach zawierających mangan stwierdzono po wygrzewaniu w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  obecność nowej fazy paramagnetycznej, której widma CEMS (doublet QS = 0,49 mm/s,  $\delta$  = 0,15 mm/s) nie udało się skorelować z jakąkolwiek znaną fazą mogącą powstać w układzie Fe-Mn-N podczas wygrzewania. Doublet ten obserwowany był w widmach CEMS tylko w próbkach zawierających mangan i tylko po wygrzewaniu w wysokiej temperaturze.

### 3.3.4.2. Dawka jonów azotu $4 \times 10^{17}$ at.N/cm<sup>2</sup>

Transformacje fazowe podczas wygrzewania układu żelazo-domieszka metaliczna implantowanego dużą dawką jonów azotu ( $4 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>) przebiegają w sposób odmienny niż dla małej dawki jonów azotu ( $1 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>). Niezależnie od rodzaju i koncentracji domieszki stopowej przemiany fazowe przebiegają jakościowo podobnie jak w czystym żelazie implantowanym jonami azotu (Rys.3.31-3.33), jednakże obserwuje się istotne różnice ilościowe. Stabilność fazy  $\gamma'$  wzrasta, a ponadto zakres jej występowania poszerza się także w kierunku niższych temperatur, w związku z wcześniejszym rozkładem fazy heksagonalnej  $\epsilon_2\text{(FeMe)}_2\text{N}$ .

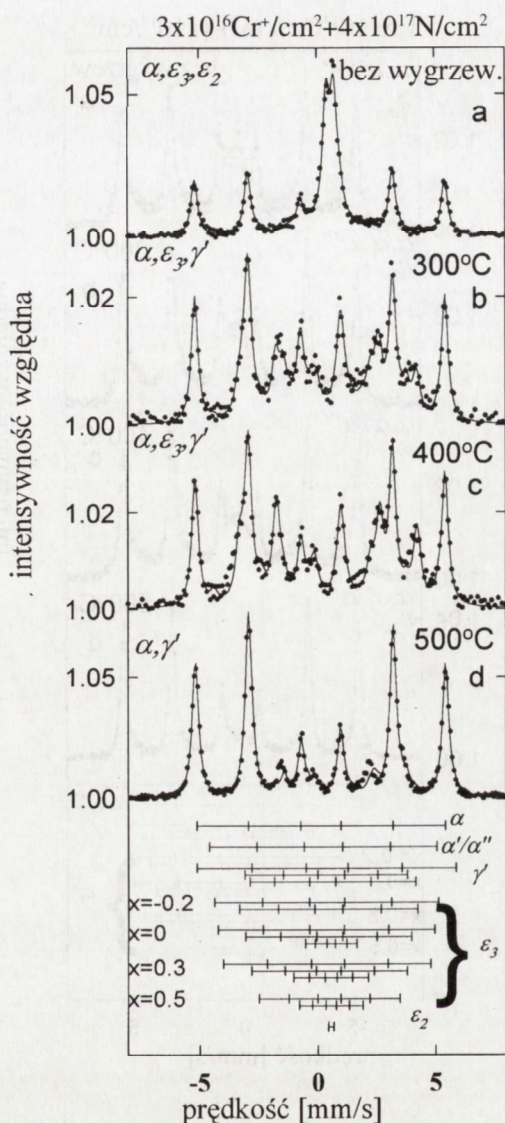
Przy dużej dawce jonów domieszek metalicznych ( $1,5 \times 10^{17}$  at.Me/cm<sup>2</sup>) poszerzeniu ulega zakres stabilności fazy heksagonalnej  $\epsilon_3\text{(FeMe)}_{3-x}\text{N}$  do temperatury ponad  $550^\circ\text{C}$  w przypadku implantacji jonów manganu (Rys.3.32f) i tytanu (Rys.3.33f). Wpływ tytanu na stabilizację fazy  $\epsilon_3$  okazał się na tyle znaczący, że przy dużej dawce tej domieszki nie zaobserwowano powstawania fazy  $\gamma'$  po procesach wygrzewania (Rys.3.33f). Natomiast po wygrzewaniu w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  zaobserwowano w widmach CEMS obecność szerokiego sekstetu, którego parametry widmowe mogą odpowiadać silnie nieuporządkowanej, zawierającej azot fazie zbliżonej do martenzytu  $\alpha'$ . Biorąc pod uwagę





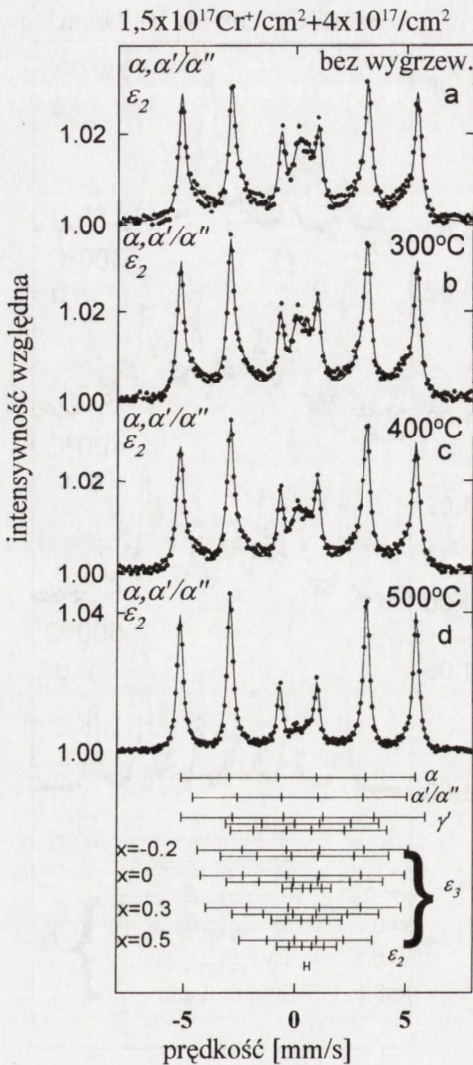
**Rys. 3.25.** Widma CEMS żelaza implantowanego jonami aluminium  $D = 1,5 \times 10^{17} \text{Al}^+/\text{cm}^2$  i azotu  $D = 4 \times 10^{17} \text{at.N}/\text{cm}^2$  oraz wygrzewanego w temperaturach 300°C, 400°C, 500°C.

**Fig. 3.25.** CEMS spectra of  $\alpha$  Fe preimplanted with  $1.5 \times 10^{17} \text{at.Al}/\text{cm}^2$  and nextimplanted with  $4 \times 10^{17} \text{at.N}/\text{cm}^2$ : a) as implanted and b-d) after subsequent isochronal annealing at the indicated temperature.



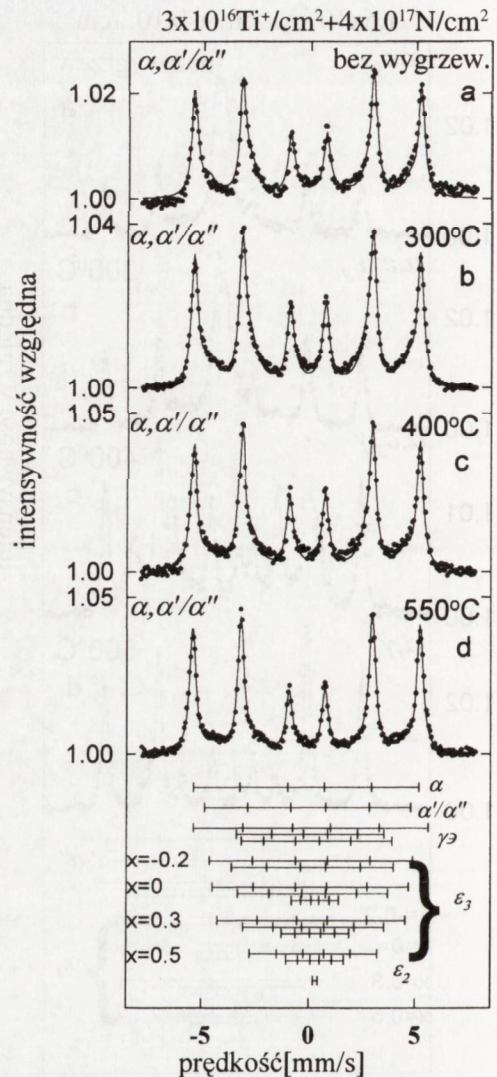
**Rys. 3.26.** Widma CEMS żelaza implantowanego jonami chromu  $D = 0,3 \times 10^{17} \text{Cr}^+/\text{cm}^2$  i azotu  $D = 4 \times 10^{17} \text{at.N}/\text{cm}^2$  oraz wygrzewanego w temperaturach 300°C, 400°C, 500°C.

**Fig. 3.26.** CEMS spectra of  $\alpha$  Fe preimplanted with  $3 \times 10^{16} \text{at.Cr}/\text{cm}^2$  and nextimplanted with  $4 \times 10^{17} \text{at.N}/\text{cm}^2$ : a) as implanted and b-d) after subsequent isochronal annealing at the indicated temperature.



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

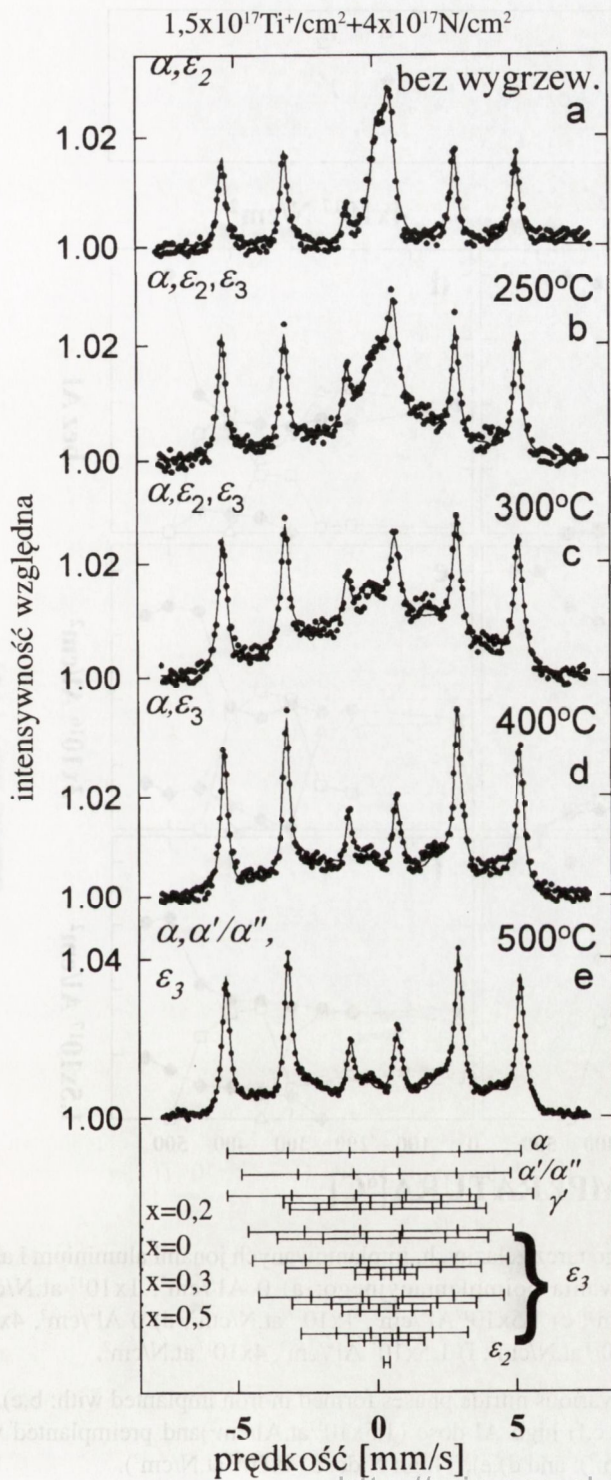
**Fig. 3.27.** CEMS spectra of  $\alpha$  Fe preimplanted with  $1.5 \times 10^{17} \text{at.Cr/cm}^2$  and nextimplanted with  $1 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ : a) as implanted and b-d) after subsequent isochronal annealing at the indicated temperature.



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

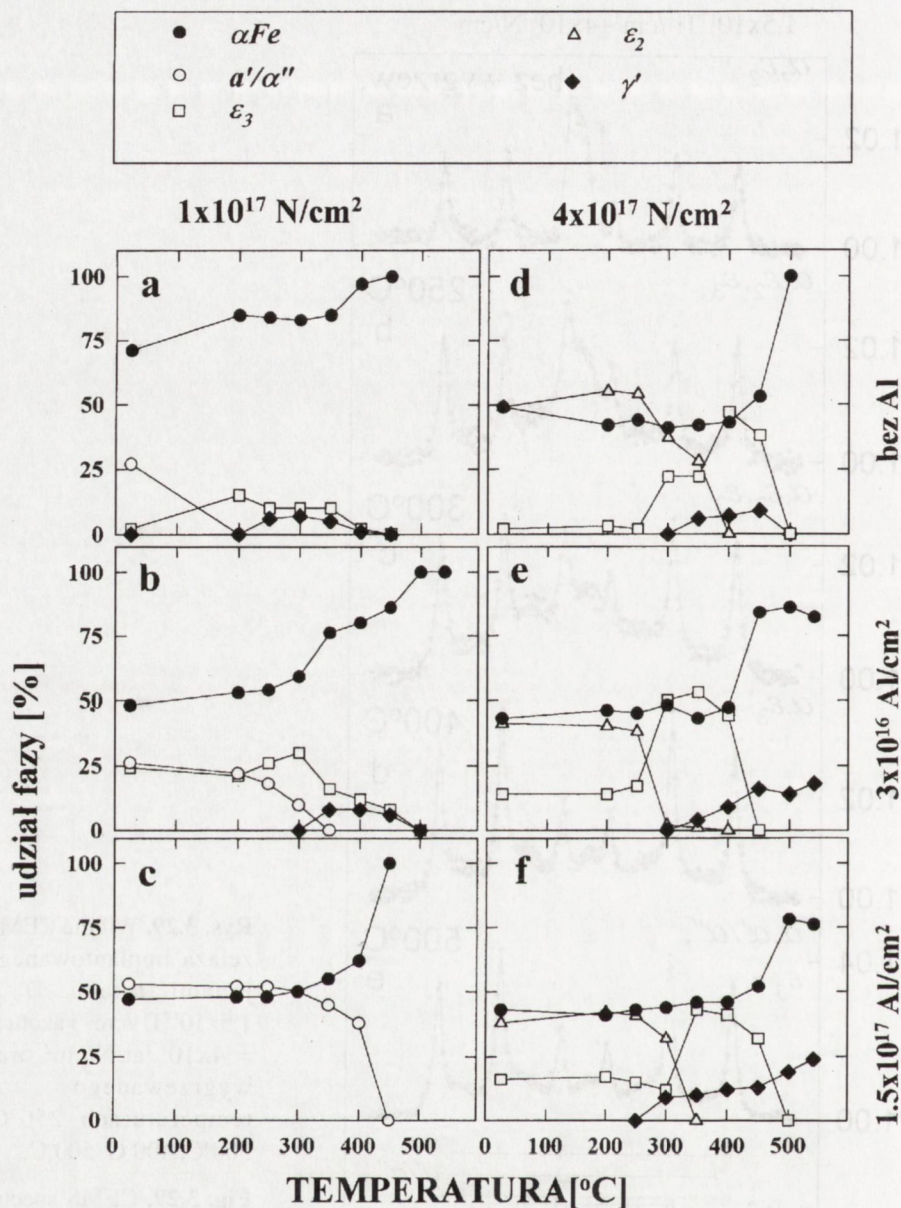
**Fig. 3.28.** CEMS spectra of  $\alpha$  Fe preimplanted with  $1.5 \times 10^{17} \text{at.Ti/cm}^2$  and nextimplanted with  $1 \times 10^{17} \text{at.N/cm}^2$ : a) as implanted and b-d) after subsequent isochronal annealing at the indicated temperature.





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

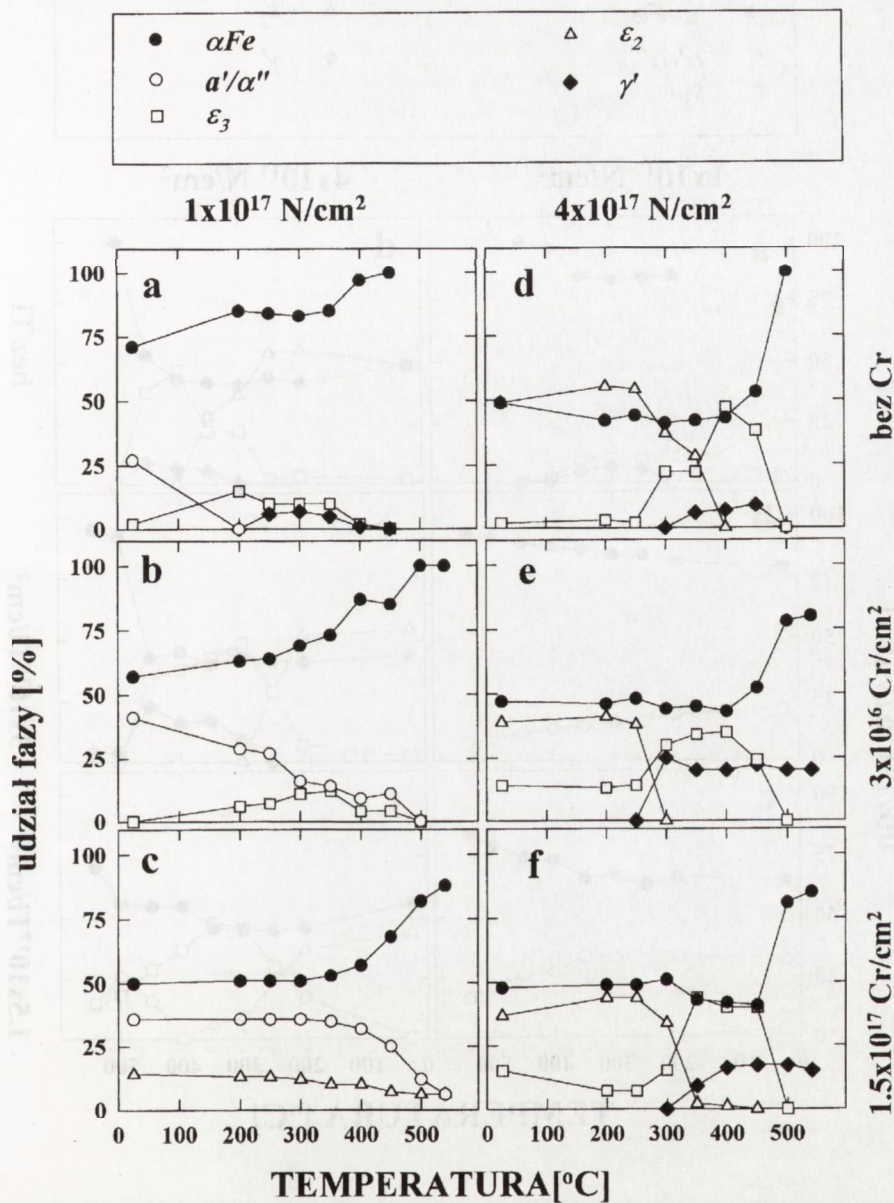
**Fig. 3.29.** CEMS spectra of  $\alpha$  Fe preimplanted with  $1.5 \times 10^{17} \text{at.Ti}/\text{cm}^2$  and nextimplanted with  $4 \times 10^{17} \text{at.N}/\text{cm}^2$ : a) as implanted and b-d) after subsequent isochronal annealing at the indicated temperature.



**Rys. 3.30.** Zmiany składu fazowego tarcz żelaznych, implantowanych jonami aluminium i azotu w funkcji temperatury wygrzewania poimplantacyjnego; a) 0 Al<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 1x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>; b) 0,3x10<sup>17</sup>Al<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 1x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>; c) 1,5x10<sup>17</sup>Al<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 1x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>; d) 0 Al<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 4x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>; e) 0,3x10<sup>17</sup>Al<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 4x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>; f) 1,5x10<sup>17</sup>Al<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 4x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>.

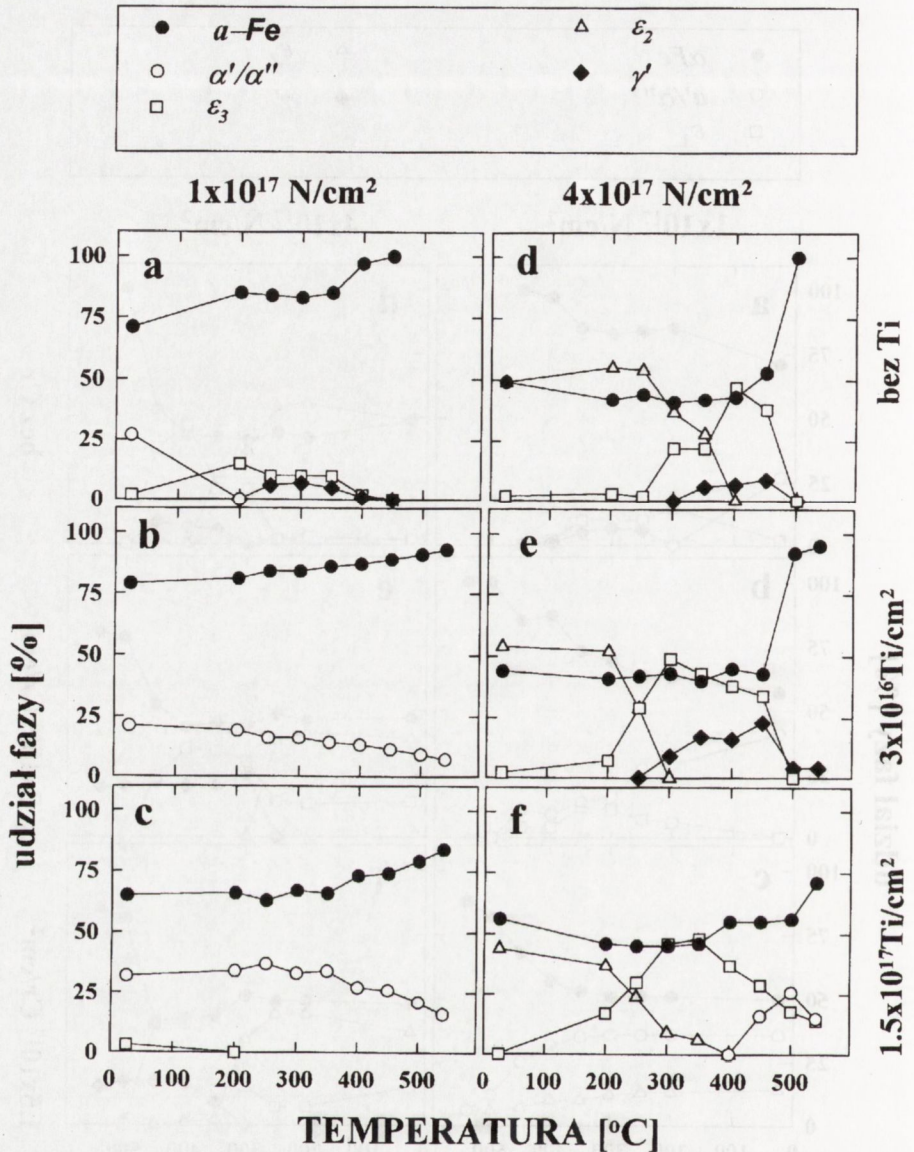
**Fig. 3.30.** Relative abundance of various nitride phases formed in iron implanted with: b,e) low Al dose (0.3x10<sup>17</sup> at.Al/cm<sup>2</sup>); and c,f) high Al dose (1.5x10<sup>17</sup> at.Al/cm<sup>2</sup>) and preimplanted with a),b),c) low N dose (1x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>); and d),e),f) high N dose (4x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>).





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

**Fig. 3.31.** Relative abundance of various nitride phases formed in iron implanted with: b,e) low Cr dose ( $0,3 \times 10^{17}$  at.Cr/cm<sup>2</sup>); and c,f) high Cr dose ( $1,5 \times 10^{17}$  at.Cr/cm<sup>2</sup>) and preimplanted with a),b),c) low N dose ( $1 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>); and d),e),f) high N dose ( $4 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>).

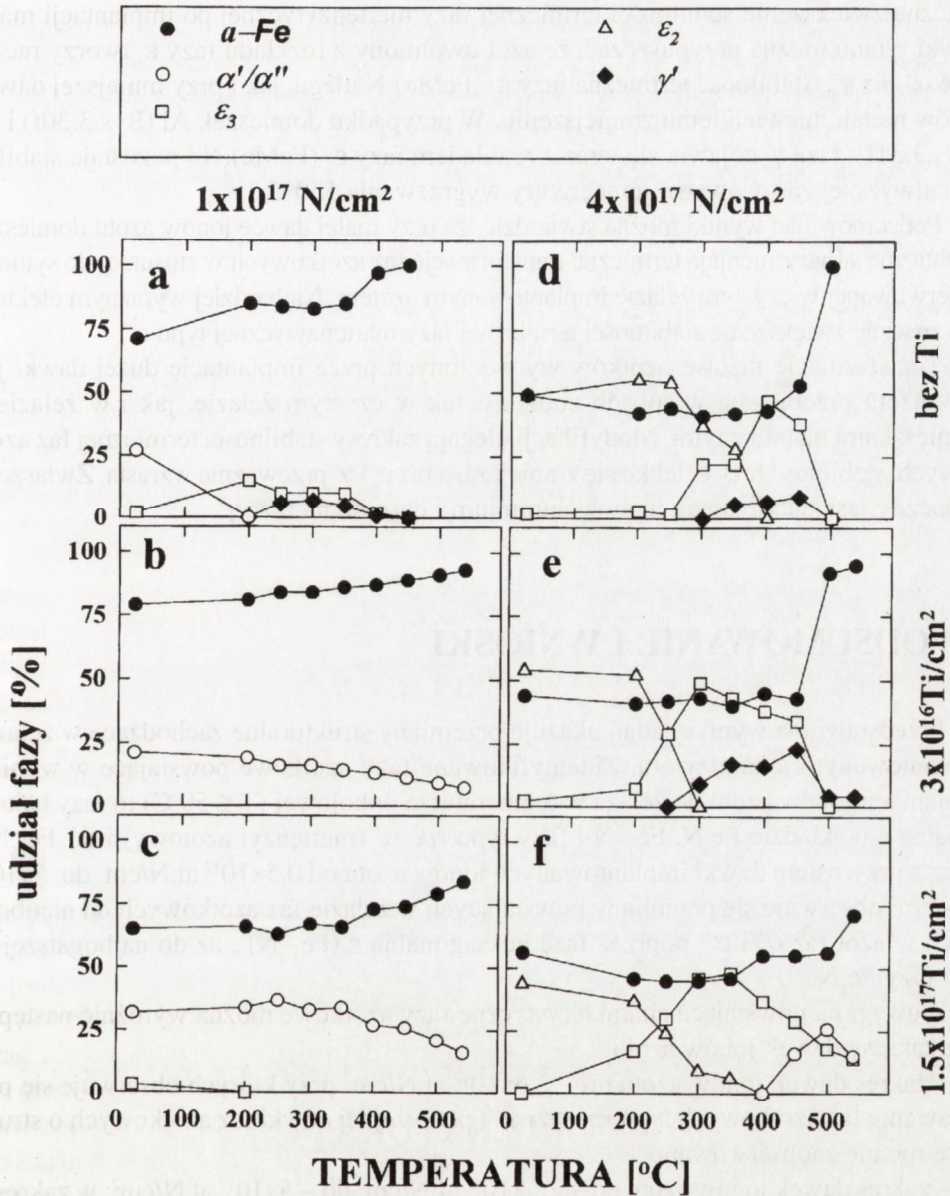


**Rys. 3.32.** Zmiany składu fazowego tarcz żelaznych implantowanych jonami manganu i azotu w funkcji temperatury wygrzewania poimplantacyjnego; a) 0 Mn<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 1x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>; b) 0,3x10<sup>17</sup> Mn<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 1x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>; c) 1,5x10<sup>17</sup> Mn<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 1x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>; d) 0 Mn<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 4x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>; e) 0,3x10<sup>17</sup> Mn<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 4x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>; f) 1,5x10<sup>17</sup> Mn<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 4x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>.

**Fig. 3.32.** Relative abundance of various nitride phases formed in iron implanted with: b,e) low Mn dose (3x10<sup>16</sup> at.Mn/cm<sup>2</sup>); and c,f) high Mn dose (1.5x10<sup>17</sup> at.Mn/cm<sup>2</sup>) and preimplanted with a),b),c) low N dose (1x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>); and d),e),f) high N dose (4x10<sup>17</sup> at.N/cm<sup>2</sup>).

<http://rcin.org.pl>





**Rys. 3.33.** Zmiany składu fazowego tarcz żelaznych implantowanych jonami tytanu i azotu w funkcji temperatury wygrzewania poimplantacyjnego; a)  $0 \text{ Ti}^+/\text{cm}^2$ ,  $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ; b)  $0,3 \times 10^{17} \text{ Ti}^+/\text{cm}^2$ ,  $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ; c)  $1,5 \times 10^{17} \text{ Ti}^+/\text{cm}^2$ ,  $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ; d)  $0 \text{ Ti}^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ; e)  $0,3 \times 10^{17} \text{ Ti}^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ; f)  $1,5 \times 10^{17} \text{ Ti}^+/\text{cm}^2$ ,  $4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ .

**Fig. 3.33.** Relative abundance of various nitride phases formed in iron implanted with: b,e) low Ti dose ( $0,3 \times 10^{17} \text{ at. Ti/cm}^2$ ); and c,f) high Ti dose ( $1,5 \times 10^{17} \text{ at. Ti/cm}^2$ ) and preimplanted with a),b),c) low N dose ( $1 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ); and d),e),f) high N dose ( $4 \times 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ ) variations with temperature.

znaczne zwiększenie stabilności termicznej fazy martenzytycznej po implantacji małej dawki tytanu można przypuszczać, że azot uwolniony z rozkładu fazy  $\epsilon_3$  tworzy raczej fazę  $\alpha'$  niż  $\gamma'$ . Stabilność termiczna fazy  $\epsilon_2$  ( $\text{FeMe}$ )<sub>2</sub>N ulega, jak i przy mniejszej dawce jonów metali, niewielkiemu zmniejszeniu. W przypadku domieszek Al (Rys.3.30f) i Cr (Rys.3.31f) faza  $\gamma'$  pojawia się wraz z rozkładem fazy  $\epsilon_2$  ( $\text{FeMe}$ )<sub>2</sub>N i pozostaje stabilna do najwyższej zastosowanej temperatury wygrzewania 550°C.

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  $\alpha'$ .

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  $\epsilon_2$  lekko się zmniejsza, a faz  $\epsilon_3$  i  $\gamma'$  przeważnie wzrasta. Zwłaszcza widoczny jest stabilizujący wpływ aluminium i chromu na fazę  $\gamma'$ .

#### 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  $\epsilon$  o składzie  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_{3-x}\text{N}$  i fazy typu *rpc*  $\alpha'$  (martenzyt azotowy) i  $\alpha''$   $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . Wraz z przyrostem dawki implantowanych jonów azotu od  $0,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> do  $5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> obserwuje się przemiany powstających w żelazie faz azotkowych od najuboższych w azot faz  $\alpha'$  i  $\alpha''$  poprzez fazę heksagonalną  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{3-x}\text{N}$ ), aż do najbogatszej w azot fazy  $\text{Fe}_2\text{N}$ .

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

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

- zakres dawek jonów azotu od  $\sim 2,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> do  $\sim 5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>; w zakresie tym obserwuje się tylko fazy azotkowe o strukturze heksagonalnej; udział fazy paramagnetycznej o składzie  $\text{Fe}_2\text{N}$  wzrasta, a fazy o składzie  $\text{Fe}_{3-x}\text{N}$  zmniejsza się wraz ze wzrostem dawki jonów,

- zakres dawek jonów azotu powyżej  $\sim 5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>; w tym zakresie dawek skład fazowy warstwy implantowanej azotem nie zmienia się, a praktycznie jedyną fazą azotkową jest faza o składzie  $\text{Fe}_2\text{N}$ .

Obserwacje przemian składu fazowego wskazują na istotną przebudowę struktury



badanych warstw w wąskim zakresie dawek jonów azotu  $2,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> -  $2,7 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> charakteryzującą się szybkim zanikiem faz typu *rpc* oraz pojawieniem się i szybkim wzrostem fazy heksagonalnej o składzie Fe<sub>2</sub>N. Prawdopodobnie przyczyną obserwowanej przemiany jest, zgodnie z pracami [73-74] wzrost naprężeń w azotowanej warstwie, wywołany wzrostem dawki implantowanych jonów.

Dla dawek jonów azotu powyżej  $5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> (układ w praktyce dwufazowy: Fe<sub>2</sub>N- αFe) oszacowana zawartość fazy αFe w fazie azotkowej wskazuje, że żelazo nie tworzy najprawdopodobniej fazy ciągłej, lecz izolowane wydzielenia 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<sub>2</sub>N z wytrąceniami żelaza α stanowi charakterystyczną cechę warstw żelaznych implantowanych jonami azotu. Mechanizm prowadzący do krystalizacji wydzieleni czystego żelaza podczas implantacji jonów azotu do azotku Fe<sub>2</sub>N nie został dotychczas wyjaśniony.

Wyrzewanie w zakresie temperatur od 150°C do 500°C żelaza implantowanego jonami azotu powoduje przebudowę składu fazowego, prowadzącą 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<sub>4</sub>N po przekroczeniu temperatury 200°C dla dawek jonów azotu poniżej  $2,5 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup> i temperatury 250°C dla wyższych dawek jonów. Wynik ten pozostaje w dobrej zgodności z danymi otrzymanymi dla azotowania dyfuzyjnego [18] i obliczeniami termodynamicznymi [66]. 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 [75-77], można przypisać zwiększonej ilości wakansów generowanych w materiale podczas implantacji jonów.

W temperaturach wygrzewania powyżej 250°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 się koncentracji azotu wywołane jego dyfuzją. Zbadano kinetykę transformacji faz ε→γ i γ→α 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 pokojowej są niezależne od wygrzewania poimplantacyjnego. Także, najniższa temperatura przy której pojawia się faza  $\gamma'$  powinna być niezależna od warunków wygrzewania [66]. 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 poszerzeniem warstwy azotowanej [33-37, 66]. Zaprezentowana metoda poszerzania warstwy azotowanej poprzez implantację jonów azotu w podwyższonej temperaturze [36-40] 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 [66] 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 [66] 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 ( $1 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>) stwierdzono większą stabilność termiczną faz *rpc*  $\alpha'$  i  $\alpha''$  i ograniczenie tworzenia faz heksagonalnych typu Fe<sub>2</sub>N i Fe<sub>3-x</sub>N oraz fazy typu  $\gamma'$ . Transformacje fazowe podczas wygrzewania przebiegają z bezpośrednim rozkładem faz  $\alpha'$  i  $\alpha''$  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  $\epsilon$  i  $\gamma'$ , których rozkład prowadzi do odtworzenia struktury czystego żelaza. Jedynie przy małej dawce jonów azotu i małej dawce jonów chromu lub manganu stwierdzono stabilizację azotku typu Fe<sub>2</sub>N. Przy dużej dawce jonów azotu ( $4 \times 10^{17}$  at.N/cm<sup>2</sup>) stabilność termiczna azotku typu Fe<sub>2</sub>N lekko zmniejsza się, a fazy  $\gamma'$  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 stosowanych praktycznie stalach obecność węgla może w sposób istotny zmienić rodzaje powstających azotków. Przykładowo, obecność węgla sprzyja powstawaniu azotków typu  $\epsilon$ , a utrudnia powstanie azotku typu  $\gamma$ . 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  $\epsilon$ , a dodatek aluminium może wpłynąć stabilizująco na fazę typu  $\gamma$ .

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  $\alpha'$  i  $\alpha''$  do fazy  $\gamma$  z pośrednictwem fazy  $\epsilon$  oraz wytworzenie stanu równowagi pomiędzy fazą azotkową  $Fe_2N$ , a wydzieleniami czystego żelaza  $\alpha$  w zakresie bardzo dużych dawek jonów azotu. Poznano także wpływ niektórych domieszek stopowych na stabilność faz azotkowych powstających po implantacji jonów azotu.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] Sioshansi P., Nucl.Instr.Meth. in Phys.Res. B37/38, 1989, 667
- [2] Dearnaley G., Nucl.Instr.Meth. in Phys.Res. B50, 1990, 358
- [3] Hirvonen J.K., Mater.Sc.Engng., A116, 1989, 167
- [4] Hirvonen J.K., J.Vac.Sci.Technol. A3, 1985, 2691
- [5] Witkower A., Hirvonen J.K., Nucl.Instr.Meth. in Phys.Res. B6, 1986, 78
- [6] Denholm A.S., Witkower A.B., Nucl.Instr.Meth. in Phys.Res. B6, 1985, 88
- [7] Nielsen B.R., Abrahamsen P., Eriksen S., Mater.Sc.Engng. A116, 1989, 193
- [8] Gawlik G., Jagielski J., Podgórski A., Phys.Status Sol. A 95, 1986, 453-458
- [9] Podgórski A., Gawlik G., Jagielski J., Post. Technol. Maszyn Urządzeń 1-2, 1985, 75
- [10] Gawlik G., Jagielski J., Podgórski A., Phys. Res. 8, 1988, 216
- [11] Korycki J., Podgórski A., Gawlik G., Jagielski J., Turos A., Dygo A., Pietrak R., Zesz. Nauk. Politechniki Rzeszowskiej 36 / Mechanika 15/, 1987, 53
- [12] Jagielski J., Gawlik G., Podgórski A., Turos A., Madi N., Nucl.Instr.Meth. B47, 1990, 474
- [13] Jagielski J., Gawlik G., Podgórski A., Turos A., Dygo A., Madi N., Phys.Status Sol. A 112, 1989, 343
- [14] Podgórski A., Gawlik G., Jagielski J., Turos A., Dygo A., Pietrak R., Korycki J., Kulesza U. Zesz. Nauk. Politechniki Rzeszowskiej 36 / Mechanika 15/, 1987, 15
- [15] Korycki J., Dygo A., Pietrak A., Turos A., Gawlik G., Jagielski J., Nucl.Instr.Meth. B19-20, 1987, 177
- [16] Kozubowski J.A., Zieliński W., Gawlik G., Jagielski J., Podgórski A., Łunarski A., Mater. Sc.Engng. 100, 1988, 161
- [17] Rauschenbach B., Kotlisch A., Hohmuth K., Phys.Status Sol. A80, 1983, 471
- [18] Wriedt H.A., Gocken N.A., Hafzinger R.H., Bull. of Alloy Phase Diagrams 8, 1987, 355
- [19] Williamson D.L., Wang Li, Wei R., Wilbur P.J., Materials Lett. 9, 1990, 302
- [20] Kopcewicz M., Jagielski J., Gawlik G., Nucl.Instr.Meth. B68, 1992, 417
- [21] Kopcewicz M., Jagielski J., Gawlik G., Nucl.Instr.Meth. B95, 1995, 208
- [22] Kopcewicz M., Jagielski J., Turos A., Gawlik G., Nucl.Instr.Meth. B80-81, 1993, 327
- [23] Kopcewicz M., Jagielski J., Gawlik G., Grabias A., J.Appl.Phys. 78, 1995, 1312
- [24] Jack K.H., Proc.R.Soc.London A208, 1951, 200
- [25] Jack, D.H., Jack K.H.: Mater.Sc.Engng. 11, 1973, 1
- [26] Bainbridge J., Channing D.A., Whitlow W.H., Pandlebury R.E., J.Phys.Chem.Solids 34, 1973, 1579
- [27] Corbucicchio M., Bardani L., Tosto S., J.Appl.Phys. 52, 1981, 4589
- [28] Booker G.R., Norbury J., Sutton J.L., J.Iron-Steel Inst. 187, 1957, 205



- [29] Jack K.H., *Acta Cryst.* 5, 1952, 404
- [30] Jack K.H., *Acta Cryst.* 3, 1950, 392
- [31] Schröter W. *Wiss.Z.d. TH Karl-Marks-Stadt* 24, 1982, 795
- [32] Kubalek F., *Harterei Tech. Mitt.* 23, 1968, 177
- [33] Wei R., Wilbur P.J., Sampath W.S., Williamson D.L., Qu Y., *J. Tribology* 112, 1990, 27
- [34] Wei R., Wilbur P.J., Oztruk O., Williamson D.L., *Nucl.Instr.Meth. B59-60*, 1991, 731
- [35] Wei R., Wilbur P.J., Sampath W.S., Williamson D.L., Wang Li., *J. Tribology* 113, 1991, 166
- [36] Williamson D.L., Oztruk O., Glick S., Wei R., Wilbur P.J., *Nucl.Instr.Meth. B59-60*, 1991, 737
- [37] Williamson D.L., Qu Yi, Wei R., Sampath W.S., Wilbur P.J., *Material Res.Soc.Symp.Proc.* 128, 1989, 409
- [38] Williamson D.L., Kustas F.M., Fobare D.F., Misra M.S., *J.Appl.Phys.* 60, 1986 1493
- [39] Ziegler J.Z., Biersack J.P., Littmark U., *Stopping and ranges of ions in solids*, 1, ed. Ziegler J.F., Pergamon, New York, 1985
- [40] Biersack J.P., Hagmark L.G., *Nucl.Instr.Meth.* 174, 1980, 257
- [41] Biersack J.P., Ziegler J.F., *Nucl.Instr.Meth.* 194, 1982, 93
- [42] Kelly R.: *Proc.Int.Conf. IBMM 3* ed.by J.Gyulay,T.Lohner,E.Pasztor,Budapest,Hungary 1979, 1465
- [43] Weller R.A., Tombrello T.A., *Rad.Effects* 37, 1978, 83
- [44] Dearnaley G., Ereeman J.H., Nelson R.S., Stephen J., *Ion implantation*. North Holland Publishing Company, Inc. New York 1973
- [45] Almen O., Bruce G., *Nucl.Instr.Meth.* 11, 1961, 279
- [46] Almen O., Bruce G., *Nucl.Instr.Meth.* 11, 1961, 257
- [47] Andersen H.H., Bay H.L., *Rad.Effects*, 19, 1973, 139
- [48] Lian Z.L., Mayer J.W., *J.Vac.Sci.Technol.* 15, 1978, 1629
- [49] Smidt F.A., Sartwell B.D., Bunker S.N., *Mater.Sc.Engng.* 90, 1987, 385
- [50] El Khakani M.A., Jaffrezic H., Marest G., Moncoffre N., Tousset J., *Nucl.Instr.Meth. B50*, 1990, 406
- [51] Barnavon T., Tousset J., Fayeulle S., Guiraldenq P., Treheux D., Robelet M., *Rad.Effects*, 77, 1983, 249
- [52] Kopcewicz M., Jagielski J., Turos A., Williamson D.L., *J.Appl.Phys.* 71, 1992, 4217
- [53] Poate J.M., Brown W.L., Homer R., Augustyniak W.M., Mayer J.W., Tu K.N., Van der Weg F.W., *Nucl.Instr.Meth.* 132, 1976, 450
- [54] Kopcewicz M., Mössbauer effect. *Encyclopedia of Applied Physics*, 11, 1994, 1
- [55] DoCristofaro N., Kaplow R., *Metal.Trans.* A8, 1977, 35
- [56] Chen Q.M., Jaggi N.K., Butt J.B., Yeh E.B., Schwartz L.H., *J.Phys.Chem.* 87, 1983, 5326

- [57] Clauser M.J., Solid State Commun. 8, 1970, 781
- [58] Eickel K.H., Pitsch W., Phys.Status Sol. 39, 1970, 121
- [59] Nozik A.J., Wood J.C.Jr., Haacke G., Solid State Commun. 7, 1969, 1677
- [60] Rochegude R., Foct J., Phys.Status Sol. A98, 1986, 51
- [61] Marest G., Defect Diff. Forum 57-58, 1988, 273
- [62] Rauschenbach B., Kotlisch A., Phys.Status Sol. A80, 1983, 211
- [63] Bodart F., Terwagne G., Piette M., Mater.Sc.Engng. 90, 1987, 111
- [64] Terwagne G., Piette M., Bertrand P., Bodart F., Mater.Sc.Engng. B2, 1989, 195
- [65] Goode P.D., Baumvol I.J.R., Nucl.Instr.Meth. B12, 1985, 359
- [66] Vredenberg A.M., Perez-Martin C.M., Custer J.S., Boerma D.O., L.de Wit, Saris F.W., Van der Pers N.M., de Keijser Th.H., Mittemeijer E.J., J.Mater.Res. 7, 1992, 2689
- [67] J.R.G.da Silva, McLean R.B., Mater.Sc.Engng. 26, 1976, 83
- [68] Fast J.D., Verrijp M.B., J.Iron Steel Inst. 177, 1955, 337
- [69] Metals reference books. ed. by C.J.Smithells, Butterworths, London, 1976
- [70] Reuther H., Nucl.Instr.Meth. B53, 1991, 167
- [71] Yamamoto H., Jpn.J.Appl.Phys. 3, 1964, 745
- [72] Liou S.H., Chien C.L., J.Appl.Phys. 55, 1984, 1820
- [73] Rauschenbach B., Nucl.Instr.Meth. B18, 1986, 34
- [74] Jagielski J., Fayeulle S., Marest G., Moncoffre N., Mater.Sc.Engng. A196, 1995, 213
- [75] Rangaswamy M., Farkas D., Sobel H.I., Nucl.Instr.Meth. B19-20, 1987, 196
- [76] Behr M., Viccaro P.J., Silva M.T.X., Vasquez A., dos Santos C.A., Zawislak F.C., Nucl.Instr.Meth. B19-20, 1987, 132
- [77] Zhang G.L., Hu W.X., Wang J.H., Liu L.F., Zhou W.N., Hyperfine Interactions 41, 1988, 741



## **INFLUENCE OF ION IMPLANTATION AND THERMAL TREATMENT ON THE STRUCTURE OF IRON ALLOYS**

### **Summary**

The transformation of phases formed due to nitrogen ion implantation into pure metallic iron was studied as a function of ion dose and thermal annealing conditions (temperature and time). The influence of metallic compounds (Al, Ti, Mn, Cr) on stability of nitride phases was also determined.

The following investigations were performed:

- determination of the dynamics of the  $\epsilon$ - $\gamma$ - $\alpha$  phase transformation in N-implanted iron,
- determination of the influence of diffusion effects on the phase transformation in N-implanted iron,
- conditions for the formation of the N-richest nitride  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,
- estimation of the influence of metallic compounds (Al, Ti, Mn, Cr) on the stability of nitride phases.

The experimental techniques employed were:

1. Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS) - used for phase identification
2. Nuclear Reaction Analysis (RBS/NRA) - for the determination of the retained nitrogen.

The necessary technological instrumentation (ion implanter, furnaces) and the Mössbauer spectrometer were available in ITME. The RBS/NRA experiments were performed in the Department of Nuclear Reactions in the Institute of Nuclear Problems.

The practical importance of this study is related to better understanding of the mechanisms responsible for the improved wear behaviour of iron alloys due of nitrogen ion implantation.

# INFLUENCE OF ION IMPLANTATION AND THERMAL TREATMENT ON THE STRUCTURE OF IRON ALLOYS

## Summary

The transformation of phases formed due to nitrogen ion implantation into pure metallic iron was studied as a function of ion dose and thermal annealing conditions (temperature and time). The influence of metallic compounds (Al, Ti, Mn, Cr) on the stability of nitride phases was also determined.

The following investigations were performed:

- determination of the dynamics of the  $\alpha'$ - $\beta'$  phase transformation in implanted iron;
- determination of the influence of diffusion effect on the phase transformation in implanted iron;
- conditions for the formation of the  $\beta'$ -phase in nitride FeAl;
- estimation of the influence of metallic compounds (Al, Ti, Mn, Cr) on the stability of  $\beta'$  nitride phase.

The experimental techniques employed were:

1. Conversion Electron Spectroscopy (CES) - used for phase identification
2. Nuclear Reaction Analysis (NBS/RA) - for the determination of the retained nitrogen.

The necessary technical instrumentation (ion implanter, furnace) and the Mössbauer spectrometer were available in ILMB. The NBS/RA experiments were performed in the Department of Nuclear Reactions in the Institute of Nuclear Physics.

The practical importance of this study is related to better understanding of the mechanisms responsible for the improved behaviour of iron alloys after nitrogen ion implantation.



*Pragnę bardzo serdecznie podziękować  
Panu Profesorowi Michałowi Kopcewiczowi  
za cierpliwą opiekę naukową, bez której praca ta nie  
powstałaby.*

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

*Serdecznie dziękuję  
Pani dr 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.*

Prace badawcze w dziedzinie technologii  
Firma Prof. dr hab. inż. Andrzej Kozłowski  
za osiągnięcia w dziedzinie technologii  
i konstrukcji

Prace badawcze w dziedzinie technologii  
Firma dr hab. inż. Andrzej Kozłowski  
za osiągnięcia w dziedzinie technologii  
i konstrukcji

Prace badawcze w dziedzinie technologii  
Firma dr inż. Andrzej Kozłowski  
za osiągnięcia w dziedzinie technologii  
i konstrukcji

Prace badawcze w dziedzinie technologii  
Firma dr inż. Andrzej Kozłowski  
za osiągnięcia w dziedzinie technologii  
i konstrukcji



## OD REDAKCJI

W ramach publikowanych zeszytów serii „Prace ITME” ukazały się następujące pozycjewydawnicze:

- Nr 41 - 1994      Piotr Nagłowski  
Matematyczny model filtru z falą powierzchniową
- Nr 42 - 1994      Inżynieria Materiałów - Materiały Elektroniczne  
I Seminarium zorganizowane pod patronatem KBN
- Nr 43 - 1994      Marek Berkowski  
Wzrost monokryształów wieloskładnikowych związków tlenkowych metodą Czochralskiego
- Nr 44 - 1994      Wojciech Wierzchowski  
Badania realnej struktury monokryształów i warstw epitaksjalnych z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego i symulacji obrazów dyfrakcyjnych
- Nr 45 - 1995      Maria Palczewska  
Charakteryzacja defektów paramagnetycznych w związkach półprzewodnikowych typu  $A^{III}B^V$  metodą ESR
- Nr 46 - 1995      Anna Wehr  
Wpływ miedzi na złącza miedzyfazowe srebro-nikiel
- Nr 47 - 1996      Andrzej Bajor  
Some problems of optical inhomogeneity testing in crystalline materials by imaging polarimetry
- Nr 48 - 1996      Zbigniew S.Rak  
Uwarunkowania i możliwości formowania ciśnieniowego ceramiki z zastosowaniem różnych mediów poślizgowo-wiązujących
- Nr 49 - 1997      Inżynieria Materiałów Elektronicznych  
II Seminarium zorganizowane pod patronatem KBN

KCI

publikowanych zeszytów serii „Prace ITME” ukazują się następujące  
wzrost:

Piotr Nagłowski  
Matematyczny model filtra z falą powierzchniową  
Inżynieria Materiałów - Materiały Elektroniczne  
Seminarium zorganizowane pod patronatem KBN

Mark Bekowski  
Wzrost monokryształów wielokładnikowych związków tlenkowych  
metoda Czochralskiego

Wojciech Wiśniewski  
Badania realnej struktury monokryształów i warstw epitaksjalnych  
z zastosowaniem promieniowania synchronowego i symulacji  
obrazów dyfrakcyjnych

Maria Palczewska  
Charakterystyka defektów paramagnetycznych w związkach pół-  
przewodnikowych typu A<sup>m</sup>B<sup>n</sup> metoda ESR

Anna Wehr  
Wpływ miedzi na złoża międzylazowe stopów nikielu

Andrzej Bajor  
Some problems of optical inhomogeneity testing in crystalline  
materials by imaging polarimetry

Zbigniew Szrak  
Warunkowania i możliwości formowania ciśnieniowego ceramiki  
z zastosowaniem różnych mediów podługowo-wiązanych

Inżynieria Materiałów Elektronicznych  
Seminarium zorganizowane pod patronatem KBN





