

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Шумакова Наталія Іванівна

УДК 620. 197; 621. 793

СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ В МЕТАЛЕВИХ  
ПОКРИТТЯХ ПІД ДІЄЮ ЕЛЕКТРОНІВ І ПРОТОНІВ

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Суми 2000

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Сумському державному університеті

Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук,  
професор Погребняк Олександр Дмитрович,  
професор кафедри прикладної фізики  
Сумського державного університету

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
професор Равлік Анатолій Георгійович,  
Харківський національний політехнічний університет,  
професор кафедри фізики металів та напівпровідників

кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
Колот Володимир Якович,  
Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій  
Національного наукового центру “Харківський фізико-технічний

інститут”, начальник відділу

Провідна установа – Харківський національний університет  
ім. В.Н.Каразіна, кафедра фізики  
твердого тіла

Захист відбудеться 19 січня 2001 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55. 051. 02 у Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2, ауд. 218, центральний корпус.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету.

Автореферат розісланий 17 грудня 2000 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради \_\_\_\_\_ А.С. Опанасюк

### **ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ**

**Актуальність теми** дисертаційної роботи зумовлена тим, що, незважаючи на велику кількість досліджень впливу потужних енергетичних пучків електронів або протонів на фізико-механічні властивості поверхні металевих матеріалів, певне коло питань залишається маловивченим. Зокрема, мова йде про дію на захисні покриття (гальванічні, дифузійні, отримані конденсацією у вакуумі) потоків сильнострумівих низькоенергетичних (до 50 кеВ) пучків електронів (СНПЕ) та потужних (~1 МеВ) імпульсних пучків іонів (ППІ). При такій взаємодії мають місце ще недостатньо вивчені ефекти механічного зміцнення матеріалів, дальності, аномального масоперенесення, перемішування елементів та ін. Це відкриває перед технологами та інженерами перспективу отримання нових матеріалів у вигляді модифікованих покриттів із наперед заданими властивостями.

У зв'язку з цим дослідження структурно-фазових перетворень та дифузійних процесів у системах покриття/підкладка при опроміненні потоками електронів чи іонів належать до актуальних проблем сучасної фізики твердого тіла. Для її коректного вирішення необхідно проводити комплексні дослідження дифракційними, електронно-мікроскопічними та методами мікроаналізу із паралельним контролем фізико-механічних властивостей.

#### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Частина роботи виконана у рамках держбюджетних тем №68.01.01.97–99 “Електрофізичні властивості багатошарових плівок в умовах взаємної дифузії елементів ” та № 68.01.01.00–02 “Дифузійні процеси в системах плівка/плівка і плівка/масивний матеріал” Міністерство освіти і науки України.

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є встановлення закономірностей структурних і фазових перетворень та дифузійних процесів під дією електронів і протонів у системах покриття/П, де покриття – гальванічні, дифузійні або плівкові шари на основі Cr, Ni, Co, Al, (Co-Ni), (Co-Cr), у тому числі й багатошарові; П – підкладка із Ст.3 (у деяких випадках – Mo, Ni, Cr, і Co або Ст.3 із бар'єрними підшарами).

У роботі були поставлені такі *задачі*:

- розробити методику одержання гальванічних, дифузійних і плівкових покриттів загальною товщиною 0,5–8; 10–55 мкм і до 0,5 мкм відповідно;
- провести детальні дослідження зміни кристалічної структури (розмір кристалітів, параметр решітки, фазоутворення, ефективна концентрація вакансій і міжвузловинних атомів) і механічних властивостей (мікротвердість, коефіцієнт тертя) під впливом пучка електронів, протонів або подвійного оброблення (термостабілізація та опромінення);

- встановити особливості дифузії та перемішування елементів під дією термопружних і ударних хвиль, обумовлених дією електронів і протонів, та термовідпалювання;
- виявити особливості ізотопного ефекту при взаємодії протонів із ізотопами металів.

Відповідно до поставлених задач використовувалися такі методи одержання зразків та *методи дослідження*:

- електрохімічне осадження і вакуумна пошарова конденсація;
- вимірювання мікротвердості;
- рентгенографія та електронна мікроскопія;
- вторинно-іонна мас-спектрометрія, резерфордівське зворотне розсіювання (РЗР) і в окремих випадках рентгенівський мікроаналіз.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Здійснене в роботі комплексне дослідження кристалічної структури і процесів дифузії та перемішування елементів під дією СНПЕ або протонів дозволило виявити такі структурні особливості та спостерігати нові явища:

- встановлено, що у відносно товстих покриттях або у приповерхневому шарі підкладки утворюється дуже велика кількість дефектів у вигляді вакансій та атомів проникнення (ефективна концентрація  $\sim 10^{21}$ - $10^{22}$  моль<sup>-1</sup>) та дислокацій (концентрація  $\sim 10^{14}$ - $10^{15}$  м<sup>-2</sup>);
- опромінення електронами або протонами і подвійне оброблення обумовлюють збільшення мікротвердості поверхні покриття в 1,2-2 рази;
- показано, що процеси масоперенесення і випарування атомів Al приводять до формування модифікованої поверхні дифузійного покриття на основі пластичних алюмінідів Fe<sub>3</sub>Al і FeAl (на Ст.3) та Cr<sub>2</sub>Al (на Cr та Ст.3 із підшаром Cr);
- вперше проведено розрахунок ефективних коефіцієнтів дифузії в системах покриття (Cr, Ni, Al)/підкладка при опроміненні електронами або протонами;
- вперше спостерігався різновид ізотопного ефекту, який полягає у вибірковості взаємодії різних ізотопів Cr, Ni, Ge та Fe із протонами.

**Практичне значення одержаних результатів.** Результати досліджень фазоутворення, мікротвердості, дифузійних процесів та процесів перемішування елементів можуть бути використані в різноманітних галузях науки – матеріалознавстві, приладобудуванні, металофізиці та ін. Вони розширяють уявлення про модифікацію поверхневих шарів матеріалів за допомогою потужних енергетичних пучків електронів і протонів.

Запропонований метод подвійного оброблення більш ефективний у порівнянні з обробленням лише пучками електронів чи протонів і може знайти застосування у виробництві. Більшість об'єктів, які вивчені в роботі, є функціональними матеріалами, оскільки вони використовуються як захисні покриття з поліпшеними фізико-механічними властивостями (пластичність, твердість, жароміцність та ін.).

Результати аномальної взаємодії ізотопів металів із протонами поглиблюють фундаментальні уявлення про взаємодію магнітних і спінових моментів атомів.

**Особистий внесок дисертанта.** Аналіз літературних джерел, підготовку усіх зразків, постановку експериментів, пов'язаних із опроміненням СНПЕ, рентгенографічним аналізом, растровою мікроскопією і мас-спектрометрією вторинних іонів, дисертант виконав самостійно. Особисто автором підготовлено три статті [1, 2, 6], три тези доповідей [8-10], обговорено матеріали робіт [3-5, 7].

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідалися і представлялися на таких конференціях та семінарах: V і VII Міжнародних конференціях з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 1995, 1999 pp.); International Conference MPSL (Суми, 1996, 1999 pp.); European Materials Research Society Spring Meeting E-MRS'97 (Страсбург, 1997 p.); Науково-технічних конференціях викладачів, аспірантів і студентів Сумського держуніверситету (Суми, 1998, 1999, 2000 pp.); International Workshop DIFTRANS'98 (Черкаси, 1998p.); 2-м Научно-практическом симпозиуме “Вакуумные

технологии и оборудование”, посвященному 70-летию ННЦ ХФТИ (Харків, 1998р.); 3-м Международной симпозиум “Вакуумные технологии (Харків, 1999р.); 7 International Conference on Plasma Surface Engineering (Гармеш-Партенкірхен, 2000р.).

**Публікації.** Основні матеріали дисертації відображені у 17 публікаціях, назви 10 із них наведені у списку опублікованих праць в авторефераті.

**Структура і зміст роботи.** Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 140 найменувань. Повний обсяг дисертації складає 142 сторінки, містить 40 рисунків і 13 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована мета та визначені основні задачі дослідження, наведена структура роботи, відзначена новизна та практична значимість отриманих результатів.

**У першому розділі** “Структурно-фазові та механічні ефекти у металевих матеріалах під дією електронних та іонних пучків” проведено огляд і аналіз літературних даних про перспективний напрямок фізики твердого тіла і радіаційного матеріалознавства – взаємодію високоінтенсивних концентрованих потоків заряджених частинок (електронів та іонів) з кристалічними матеріалами. Зроблені висновки про те, що в процесі модифікації поверхні масивних матеріалів, покриттів і плівок сильнострумовими низькоенергетичними потоками електронів структурно-фазові перетворення у приповерхневих шарах визначаються динамікою температурних полів і полів термонапруг, а на великих глибинах – дією пружних та ударних хвиль. У приповерхневих шарах опромінених кристалів фіксуються велика концентрація вакансій та густина дислокацій, яка немонотонно змінюється із глибиною. У плівкових системах спостерігаються процеси перемішування та стабілізації нерівноважних інтерметалідів. При опроміненні кристалів потужним пучком іонів виникає ефект дальності, який полягає у змінюванні структурного і фазового станів матеріалу і утворенні дефектів на глибинах  $\sim 100$  мкм, які значно більші за довжину пробігу іонів. Ефект чітко виявляється у монокристалах та крупнозернистих полікристалах, у той самий час у дрібнодисперсних матеріалах межі зерен виконують роль бар'єрів, які затримують міграцію вакансій, дислокацій та інших дефектів. Оскільки літературні дані стосуються лише масивних матеріалів, то основний напрямок описаних досліджень був визначений так: структурно-фазові перетворення і дифузійні процеси в гальванічних, дифузійних і плівкових покриттях під дією концентрованих пучків електронів і протонів.

**У другому розділі** “Прилади і методи одержання і дослідження захисних покриттів” обґрунтовано вибір об'єктів досліджень у вигляді покриттів Cr, Ni, Al, Co, (Co-Cr), (Co-Ni), багатошарових плівок, які давно стали функціональними. Із великої кількості методів одержання покриттів були вибрані такі: електроосадження (гальванічні покриття Cr, Ni, Co, (Co-Cr), (Co-Ni) та дифузійні Al), занурювання підкладки в рідкий Al (дифузійні Al) та вакуумна конденсація (Cr, Al, Ni, (Co-Cr), (Co-Ni) і багатошарові на основі Cr, Al, Ni і Ge). Описані режими осаження і термооброблення, склад електролітів, інтервали товщин і методи їх вимірювання, робочі установки. Опромінення СНПЕ здійснювалося на установці “Надія-2” з такими параметрами: енергія електронів  $E=40$  кеВ, інтенсивність опромінення  $q=(4,5-12)\cdot 10^4$  Дж/м<sup>2</sup> при густині струму  $j=(5-25)\cdot 10^6$  А/м<sup>2</sup>, діаметрі пучка – 5см і тривалості імпульсу  $t=2$  мс. Опромінення протонами проводили на установці ETIGO-II (у Технологічному університеті м. Нагаока, Японія) при таких параметрах:  $E=1,2$  МеВ,  $q=(10-25)\cdot 10^4$  Дж/м<sup>2</sup>,  $t=50$  нс. Фазові та структурні перетворення досліджувалися рентгенографічним та методами просвічуючої (ПЕМ) та растрової (РЕМ) електронної мікроскопії. Ефект масопереносення (дифузія та перемішування елементів) вивчався методами мікроаналізу: вторинно-іонної мас-спектроскопії (ВІМС), резерфордівського

зворотного розсіювання (РЗР) (гальванічні та плівкові покриття) або рентгенівського мікроаналізу (РМА) (товсті дифузійні покриття Al).

**Третій розділ** “Структурно-фазові перетворення в покриттях під дією електронів і протонів” складається із п'яти підрозділів.

У першому підрозділі викладені результати експериментального дослідження особливостей структурних перетворень під дією електронів і протонів у гальванічних покриттях. До опромінення в них рентгенографічним методом фіксується такий фазовий склад: ОЦК-Cr, ГЦК-Ni, аморфоподібний Co; покриття сплаву (Co-Cr) складається із твердого розчину ОЦК-(Cr-Co) або ГЦУ-(Co-Cr) із слідами інтерметаліду s-фази CoCr (високотемпературна ОЦК-фаза із параметром решітки  $a=0,2887$  нм); у покриттях сплаву (Co-Ni) в усіх випадках утворюється ГЦК твердий розчин (Co-Ni) ( $a=0,352 - 0,353$  нм) із заданою

експериментальною концентрацією атомів Co  $x \cong 0,4$ . Параметр решітки (a) покриттів Cr і Ni дещо збільшений у порівнянні із відповідною величиною для масивних зразків ( $a_0$ ).

Подібне збільшення параметра ОЦК решітки спостерігається і в підкладці ( $a_s$ ) після нанесення покриття.

Оцінка середнього розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) за дифракційним розширенням ліній свідчить про те, що покриття дрібнодисперсні із величиною ОКР від 15–20 нм (Co) до 56 нм (Cr).

Після опромінення покриттів електронами або протонами фіксуються зменшення параметра решітки покриття ( $a'$ ) і подальше його збільшення в підкладці ( $a_s'$ ), що пояснюється процесом утворення точкових дефектів – вакансій в покритті та міжвузловинних атомів проникнення у підкладці. Особливістю структурно-фазових перетворень у покриттях Ni/ Ст.3 є утворення твердого розчину (Fe-Ni) з ГЦК – решіткою і параметром  $a=0,357$  нм. Після опромінення електронами він лише починає утворюватися (на рентгенограмах фіксуються дві слабкі розмиті лінії у вигляді сателітів біля лінії (111) і(200) Ni). При опроміненні протонами процес переходу Ni@Ni+(Fe-Ni) завершується повністю, що виявляється у відновленні вихідного співвідношення між інтенсивностями дифракційних ліній для ГЦК-Ni, розщепленні інших ліній та збільшенні мікротвердості в 1,25–1,46 раз.

Подібні перетворення спостерігалися раніше Ю.В.Мільманом, Д.В.Лоцком та М.О.Єфімовим при опроміненні наносекундним лазером поверхні сталей X18H10T і 13X20.

У цьому ж підрозділі наведені результати електронно-мікроскопічних досліджень морфології поверхні покриття та межі поділу покриття/Ст.3. Після дії СНПЕ утворюються кратери (розмір до 10 мкм) та конусоподібні горбики (до 40 мкм), інколи з кратером (~1мкм) на вершині. При опроміненні протонами морфологія поверхні суттєво змінюється.

По-перше, відбувається фрагментація покриття на окремі частково зв'язані між собою ділянки, проміжки між якими заповнюються рідиноподібними утвореннями неправильної форми (розміри ~100 мкм) з кратерами. По-друге, на фоні цих великих утворень спостерігаються менші, краплеподібної форми (~5-10 мкм). Методом ПЕМ була вивчена дислокаційна субструктура підкладки Ст.3 після опромінення гальванічних покриттів протонами, у результаті чого частина атомів випаровується, а частина внаслідок дії ударної хвилі та термодифузії переміщується вглибину підкладки. Дислокаційна субструктура Ст.3 із глибиною подана таким набором: дислокаційний хаос, комірчасто-нерозорієнтована або слабкорозорієнтована ( $D_a=1,5^0$ ) та комірчасто-розорієнтована ( $D_a=3,6^0$ ) субзерниста структура при скалярній густині дислокацій  $r \sim 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

У другому підрозділі подані результати оцінки на основі рентгенографічних даних максимальної ефективної концентрації вакансій у покриттях та атомів проникнення в підкладці. Розрахунки здійснювалися на основі моделі твердих сфер, використовуючи такі співвідношення:

$$n_e = \Delta v_e \cdot v_0^{-1}, \quad n_p = \Delta v_p \cdot v_0^{-1}, \quad (1)$$

де  $n$  – кількість дефектів на елементарну комірку після опромінення електронами або протонами;

$\Delta v = (a^3 - a'^3)$  або  $(a_s'^3 - a_s^3)$  – зміна об'єму елементарної комірки покриття або підкладки;

$v_0 = 4/3 \pi r^3$  – об'єм вакансії (міжвузловинного атома);  $r$  – радіус атома, обчислений на основі експериментальної величини параметра решітки.

Концентрація дефектів у розрахунку на один моль дорівнює

$$N_{e,p} = \frac{N_A \Delta v_{e,p}}{2v_0} \quad (\text{ОЦК}) \quad \text{і} \quad N_{e,p} = \frac{N_A \Delta v_{e,p}}{4v_0} \quad (\text{ГЦК}).$$

Оскільки експериментальне значення  $\Delta v \cong \Delta v_s$ , то ми припускаємо, що вакансії та атоми проникнення утворилися в результаті переміщення атомів із покриття в підкладку. Це дозволяє припустити, що об'єми вакансії та міжвузловинного атома однакові, хоча згідно результатів М.Т. Гладких і О.П. Кришталія це має місце лише у кристалалах. У табл.1 наведені результати розрахунків. Зазначимо, що сама по собі величина концентрація дефектів  $\sim 10^{21} - 10^{22}$  моль<sup>-1</sup> не здається неймовірною, якщо врахувати, що утворення дефектів відбувається в умовах опромінення. Крім того, відомо, що в електролітичних покриттях концентрація вакансій може складати величину  $10^{20} - 10^{21}$  моль<sup>-1</sup>.

Таблиця 1

Утворення точкових дефектів після опромінення

Покриття	$v_0 \cdot 10^3, \text{нм}^3$	$\left(\frac{\Delta v}{v}\right)_e, \%$	$\left(\frac{\Delta v}{v}\right)_{se}, \%$	$\left(\frac{\Delta v}{v}\right)_p, \%$	$\left(\frac{\Delta v}{v}\right)_{sp}, \%$	$\frac{N_e}{N_p}$
	$N_e \cdot 10^{-22}, \text{моль}^{-1}$					
Cr/Ст.3	8,14 1,17	1,25 1,09	0,42 1,14	1,0		
Ni/Ст.3	8,18 1,92	1,37 1,10	0,64 1,78	1,6		

У третьому підрозділі наведені результати досліджень структурно-фазових перетворень в дифузійних покриттях Al, одержаних методом занурення підкладки Ст.3 у розплави Al або електролітичного осадження при густині струму  $j=(0,5-1,8) \cdot 10^2 \text{ А/м}^2$  на різних підкладках (Ст.3; Ст.3 із підшарами; Cr; Mo; Ni та Co). Товщина покриттів мала величину від 10 до 55 мкм. Рентгенографічні дослідження при пошаровому травленні зразків дозволили встановити фазовий склад покриттів: ОЦК типу CsCl (FeAl, NiAl, CoAl); ГЦК типу BiF<sub>3</sub> (Fe<sub>3</sub>Al); орторомбічна (Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, Co<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>); ромбоєдрична (FeAl<sub>3</sub>); тетрагональна (Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>); складні решітки, тип яких ми не встановили (алюмініди Mo та, згідно даних про міжплощинні відстані, Cr<sub>2</sub>Al, Cr<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>, CrAl<sub>5</sub>). При опроміненні електронами або протонами таких покриттів Al відбувається збіднення поверхневого шару (2-3 мкм) на атоми Al (випарування і дифузія в підкладку). Це дозволяє сформувати поверхню покриття на основі пластичних алюмінідів (наприклад, Fe<sub>3</sub>Al, FeAl, Cr<sub>2</sub>Al та ін.).

У четвертому підрозділі викладена суть запропонованого в роботі подвійного оброблення покриттів. Спочатку покриття відпалюється при  $T=773 - 973 \text{ К}$  протягом 3 – 4 годин, що приводить до збільшення його адгезії. Після опромінення поверхні покриття СНПЕ покращуються його фізико-механічні властивості, зокрема збільшується мікротвердість. Ефект подвійного оброблення на прикладі гальванічних покриттів Cr ілюструється таблицею 2. Якщо піддати подвійному обробленню дифузійне покриття Al/Ст.3, то також

спостерігаються збільшення мікротвердості та значне збіднення поверхневого шару на атоми Al.

У п'ятому підрозділі наведені результати досліджень структурно-фазових перетворень у одно-та багат шарових плівкових покриттях Cr, Al, Ni; (Co-Cr); (Co-Ni); Al/Ni, Al/Cr/Al/Cr на підкладці Ст.3 (загальна товщина до 0,5 мкм).

Таблиця 2

Ефект подвійного оброблення гальванічних покриттів Cr/Ст.3

Режим обробл. зразка	Фазовий склад	Мікротвердість		Коефіцієнт тертя
		$H_{\mu}, \frac{\text{кГ}}{\text{мм}^2}$	$f$	
навантаження, Г		навантаження, Г		
Невідпалений (н. в.) Cr	20 100 622 550	20 100 0,106	0,084	
Н.в., опромінений Cr	20 100 650 640-700	20 100 0,075	0,060	
Відпалений Cr, CrO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 100 562 500	20 100 0,161	0,170	
Подвійне оброблення Cr	20 100 610 680-700	20 100 0,040	0,055	

Особливістю перетворень у цьому випадку є те, що при опроміненні відносно тонких покриттів, коли вони і частково підкладка випаровуються, параметр решітки підкладки зменшується, що пояснюється утворенням вакансій і дією макронапруг стискувального характеру. За співвідношеннями (1) проведена оцінка максимальної ефективної концентрації вакансій у приповерхневому шарі Ст.3, яка збігається з аналогічною величиною для гальванічних покриттів і залежить від хімічного складу покриття. Так, відношення

$N_e/N_p=0,5$  (покриття Ni);  $0,7$  (Al та Cr) при величині  $N_p = 2 \cdot 10^{21}$ ,  $6 \cdot 10^{21}$  та  $9 \cdot 10^{21}$  моль<sup>-1</sup>

відповідно. У тому випадку, коли у покритті міститься Cr, у приповерхневому шарі підкладки методом мікродифракції фіксується s-FeCr (утворюється у вигляді тонких прошарків на межах зерен твердого розчину Cr в a-Fe). Дислокаційна субструктура Ст.3 подана хаосом, комірчастою та сітчастою структурами із середньою скалярною густиною дислокацій  $\rho=4,6 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , що аналогічно субструктурі, описаній у першому підрозділі.

У відносно тонких (до 0,5 мкм) покриттях під дією протонів спостерігається ефект перемішування елементів, який виявляється у своєрідній поведінці мікротвердості. Так, у покритті Al/Ni/Ст.3 до опромінення протонами  $H_{\mu} = 130 \text{ кГ/мм}^2$  (при навантаженні на індендор 10 Г), але після опромінення зростає до  $H_{\mu} = 405 \text{ кГ/мм}^2$ . В обох випадках при збільшенні навантаження на індендор мікротвердість, монотонно змінюючись, виходить на рівень  $230 \text{ кГ/мм}^2$ .

**Четвертий розділ** “Дифузійні процеси та перемішування елементів під дією електронів і протонів” складається із двох підрозділів.

У першому підрозділі зазначається, що зміна концентрації даного елемента із глибиною обумовлена такими механізмами: градієнтом концентрації, термодифузією, радіаційно-стимульованою дифузією та ударною хвилею. З огляду на уявлення багатьох дослідників, дані механізми і обумовлюють аномальне масоперенесення під час дії пучків електронів або протонів. Крім цього, після опромінення товщина покриттів зменшується на (0,5-1) мкм.

Використовуючи методи мікроаналізу, були одержані концентраційні профілі для гальванічних (ВІМС), дифузійних (МРА) та плівкових покриттів (ВІМС і РЗР). На рис.1 наведений приклад дифузійних профілів для покриття Cr/Ст.3 ( $d \cong 1,08 \text{ мкм}$ ) до і після опромінення протонами.

Рис. 1. Дифузійні профілі для системи Cr/Ст.3 до (а) та після опромінення (б) протонами. МР – межа поділу; ПЗ – поверхня зразка

На рис.2 проілюстровано ефект перемішування атомів покриття ( $d \cong 100\text{нм}$ ) і підкладки під дією ударної хвилі. Виникнення максимумів на енергетичних спектрах РЗР пов'язано з тим, що на глибині  $\sim 1$  мкм створюється бар'єрний шар із домішкових і міжвузловинних атомів проникнення, дислокацій та ін., які рухалися попереду атомів покриття. Однак, зважаючи на мас-спектри ВІМС (рис.2, вставка), на поверхні зразка маєється ще достатня кількість атомів покриття.

Необхідно підкреслити, що процес перемішування не завжди відбувається так, як це показано на рис.2. Наприклад, у випадку покриття Ni/Ст.3 атоми Ni рівномірно розподіляються за глибиною. У багатошаровій системі Cr/Ge/Al/Cr/Ge/Al/ Ст.3 (товщина окремого шару  $\sim 50$  нм) до опромінення всі шари мають свою індивідуальність, але після опромінення відбувається повне перемішування елементів.

Концентраційні профілі для неопромінених зразків були оброблені у рамках співвідношення

$$(\Delta x)^2 = Dt, \quad (2)$$

де  $\Delta x$  і  $t$  – розмиття дифузійного профілю і час дифузії;  $D$  – ефективний коефіцієнт дифузії. Оброблення даних для опромінених зразків здійснювалося згідно співвідношення

$$c_x = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (3)$$

де  $c_0=c(0,t)$ ,  $c_x=c(x,t)$  ( $c$  – концентрація).

Найбільш типові результати розрахунків наведені в табл.3.

Рис.2 Спектр РЗР для плівкового покриття Al/Ст.3 після опромінення протонами. На вставці: спектр ВІМС у точках а і б спектра РЗР

Порівняльний аналіз величини  $D$  дозволяє дійти висновку, що найбільший внесок в аномальне масопереносення повинні зробити ударна хвиля і термодифузія.

Таблиця 3

Ефективні коефіцієнти дифузії ( $D$ ) та взаємної дифузії ( $D_i$ ) атомів ( $T \cong 300-325$  К)

Система	До опромінення		Після опромінення протонами		
	$\Delta x$ , мкм	$D \cdot 10^{17}, \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	$x$ , мкм	$D \cdot 10^{13}, \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	$D_i \cdot 10^{13}, \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$
Cr/Ст.3 (гальв.)	0,20	0,30	5,0(Cr $\rightarrow$ Fe)	6,0(Fe $\rightarrow$ Cr)	0,4 0,4 2,4(Cr®Fe) 3,9(Fe®Cr)
	2,04(Cr®Fe)				
Ni/Ст.3 (гальв.)	0,37	0,50	15(Ni $\rightarrow$ Fe)	28(Fe $\rightarrow$ Ni)	0,8 0,1 5,3(Cr®Fe) 5,9(Fe®Fe,Ni)
	5,65(Ni®Fe)				
Cr/Ст.3 (плівк.)	0,015	0,029	0,25(Cr $\rightarrow$ Fe)	0,93(Fe $\rightarrow$ Cr)	0,8 - 7,9(Cr®Fe) - (Fe®Cr)-
Al/Ст.3 (плівк.)	0,010	0,020	1,5(Al $\rightarrow$ Fe)	4,0(Fe $\rightarrow$ Al)	0,35 - 1,2(Al®Fe,Ni) - (Fe®Al)

У другому підрозділі більш детально проаналізовані мас-спектри вторинних іонів від зразків, опромінених протонами. Їх універсальною особливістю є утворення гідридних комплексів MeH, у результаті чого розподіл інтенсивностей ліній від різних ізотопів не відповідає їх природній розповсюженості (на рис. 3 це проілюстровано на прикладі ізотопів Ni).



Аналіз таких результатів дозволяє говорити про різновид ізотопного ефекту, який полягає у вибірковості взаємодії різних ізотопів із протонами, і умови його спостереження. Як видно із рис.3, ця взаємодія відбувається також і до опромінення протонами, оскільки в гальванічних покриттях і приповерхневому шарі підкладки накопичується велика концентрація водню на дефектах кристалічної будови. Однак у цілому цей ефект фіксується на значно більших глибинах в опроміненні зразках. Якісно явище пояснюється різною величиною взаємодії магнітних і спінових моментів ізотопів з протонами.

Рис.3. Залежності відносної інтенсивності ліній  $^{60}\text{Ni}^+$  і  $^{58}\text{Ni}^+$  (1-1I),  $^{61}\text{Ni}^+$  і  $^{58}\text{Ni}^+$  (2-2I) та  $^{62}\text{Ni}^+$  і  $^{58}\text{Ni}^+$  від часу травлення покриття пучком первинних іонів: 1-3 – природне розповсюдження ізотопів; 1ґ-3ґ - до опромінення; 1I-3I - після опромінення протонами

## ВИСНОВКИ

- Вивчені структурні та фазові перетворення під дією СНПЕ та протонів у гальванічних покриттях:
  - параметр решітки у покриттях Cr, Ni, (Co-Cr), (Co-Cr)/Ni та (Co-Ni) на Ст.3 зменшується, у той час як у підкладці збільшується; ефект пояснюється утворенням точкових дефектів – вакансій у покритті та атомів проникнення у підкладці (ефективна концентрація дефектів має величину  $10^{21}-10^{22}$  моль<sup>-1</sup>);
  - у покриттях із сплавів (Co-Cr) та (Co-Ni) безпосередньо в процесі осадження утворюються тверді розчини ОЦК-(Cr-Co) або ГЦУ-(Co-Cr) із слідами високотемпературної s-фази CoCr з ОЦК-решіткою ( $a=0,2887$  нм) та твердий розчин (Co-Ni) із ГЦК-решіткою, яка має параметр  $a=0,3520$  нм при концентрації 40 ат.% Co;
  - у покритті Ni/Ст.3 твердий розчин ГЦК-(Fe-Ni) ( $a=0,3576$  нм) утворюється лише під дією електронів або протонів;
  - покриття мають дисперсну кристалічну будову, оскільки середній розмір ОКР не більше 60 нм і після опромінення електронами або протонами майже не змінюється;
  - з точки зору структурно-фазових перетворень не спостерігається принципових відмінностей в дії електронів або протонів.
- У дифузійних покриттях Al на різних підкладках (Ст.3, Ni, Co, Mo) після оброблення потоками електронів або протонів вдається сформувати приповерхневий шар, збіднений на атоми Al (складається із FeAl, Fe<sub>3</sub>Al і Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>); застосування запропонованого нами подвійного оброблення (відпалювання при  $T \cong 723-773$  К і подальше опромінення електронами) значно підсилює цей ефект, а також приводить до збільшення величини мікротвердості приповерхневого шару і адгезії покриття.
- Опромінення СНПЕ або протонами обумовлює різні морфологічні зміни на поверхні покриттів:
  - при дії електронів утворюються кратери (розмір до 10 мкм) і конусоподібні горбики (до 40 мкм) із чітко окресленим контуром і в окремих випадках з кратером (до 3 мкм) на вершині;
  - при дії протонів на поверхні спостерігається велика кількість кратерів і рідиноподібних утворень неправильної форми, які розміщуються між окремими фрагментами покриття, і дефектів краплеподібної форми, які утворилися після абляції та розпорошення покриття.
- При опроміненні електронами або протонами плівкових покриттів (загальна товщина до 0,5 мкм) спостерігаються такі ефекти:
  - атоми одношарових покриттів (Cr, Al, Ni) частково випаровуються, а частково дифундують в підкладку, в результаті чого у приповерхневому шарі підкладки генеруються вакансії з концентрацією  $\sim 10^{21}$  моль<sup>-1</sup>

- у багат шарових покриттях мають місце ефекти перемішування, які обумовлюють збільшення мікротвердості або утворення фази s-FeCr у покритті Al/Cr/Al/Cr/Ст.3.
5. Методами мікроаналізу проведені дослідження процесів дифузії та перемішування елементів під дією протонів:
    - у вихідних зразках концентраційні профілі характеризуються незначним розмиттям ( $\sim 0,1$  мкм у гальванічних та  $\sim 0,01$  мкм у плівкових покриттях), що пов'язано із відносно слабкою конденсаційно-стимульованою дифузією з ефективним коефіцієнтом дифузії  $\sim 10^{-17}$  м<sup>2</sup>/с;
    - після опромінення поверхні покриттів протонами процеси масоперенесення характеризуються ефективним коефіцієнтом дифузії  $\sim 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с;
    - порівняння чисельного значення ефективного коефіцієнта дифузії із відповідними величинами дозволяє дійти висновку, що в масоперенесенні під дією протонів роблять основний внесок термодифузія, та дія ударної хвилі.
  6. Вперше описані різновид ізотопного ефекту, який полягає в різній взаємодії ізотопів Cr, Ni, Ge та Fe із протонами, і умови його реалізації.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Погребняк А.Д., Шумакова Н.И. Изменение структуры и свойств никелевых и хромовых покрытий после облучения электронами// Вісник СумДУ.- 1997.- №1.- С.109-111.
2. Погребняк А.Д., Шумакова Н.И. Применение метода последовательного насыщения для получения многокомпонентных покрытий// ВАНТ. Серия “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”.- 1998.- Вып. 2,3.- С.82-84.
3. Погребняк А.Д., Шумакова Н.И. Фазовый состав и структура защитных слоев на молибдене// ВАНТ. Серия “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”.-1998.- Вып. 4,5.- С.126-127.
4. Pogrebnyak A.D., Shumakova N.I. Effect of “duplex” treatment of changes of physical and mechanical properties of steel (0,3 wt% C)// Surf. Coatings Technol.- 1999.- V.122.- P.183-187.
5. Погребняк А.Д., Шумакова Н.И. Модификация металлических покрытий под действием низкоэнергетического сильнофокусированного пучка электронов// ФХОМ.- 1999.- №6.- С.13-16.
6. Погребняк А.Д., Перекрестов В.И., Шумакова Н.И. Влияние облучения интенсивным пучком протонов на физико-механические свойства стали с защитными покрытиями// ВАНТ. Серия “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”.- 1999.- Вып.2(10).- С.50-53.
7. Погребняк О.Д., Шумакова Н.И., Хворост В.А., Кшняк В.С. Вплив опромінювання потоком заряджених частинок на структурні перетворення та дифузійні процеси в захисних покриттях// Вісник СумДУ.- 2000.- №17.- С.37-47.
8. Погребняк О.Д., Шумакова Н.И. Структурні перетворення в електрохімічних та плівкових покриттях після опромінення протонами// Матеріали VII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок.- Івано-Франківськ: ПДУ, 1999.- С.165.
9. Pogrebnyak A.D., Shumakova N.I., Kenji Shiori. Mixing, melting and evaporation processes after HIP treatment of signally-layer and multy-layer systems (Co-Cr, Al, Cr, Ni)/ S and Al/ Ge/ Cr/ Al/ Ge/ Cr/ S// Abstract booklet International conference MPSL'99.- Sumy: SSU, 1999.- P.54.
10. Pogrebnyak A.D., Lebed A., Shumakova N., Shablja V.I., Valyaev N., Ladysov V.S. Processes of modification and in single and multi-layered systems deposited on to steel using high power ion beam// Abstracts Seventh International Conference on Plasma Surface Engineering Conference and Exhibition. Garmisch-Partenkirchen, September 17-21, 2000.- Dusseldorf, 2000.- P. 221.

### АНОТАЦІЯ

Шумакова Н.И. Структурно-фазові перетворення та дифузійні процеси в металевих покриттях під дією електронів і протонів.- Рукопис.  
Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за

спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.- Сумський державний університет, м. Суми, 2000.

Дисертаційна робота присвячена вивченню впливу пучків електронів або протонів на структурні та фазові перетворення і процеси дифузійного перемішування елементів у гальванічних, дифузійних та плівкових покриттях. На основі рентгенографічних даних про зміну параметра решітки у покриттях і підкладці розрахована ефективна концентрація ( $10^{21}$ - $10^{22}$  моль<sup>-1</sup>) вакансій та міжвузловинних атомів, які утворюються під дією ударної хвилі, термодифузії та каскадного перемішування. При опроміненні плівкових покриттів у підкладці генеруються вакансії із ефективною концентрацією  $\sim 10^{21}$  моль<sup>-1</sup>. Запропоновано подвійне оброблення покриттів, яке полягає у відпалюванні зразків при  $T \cong 750\text{K}$  і подальшому опроміненні електронами. Цей ефект приводить до збільшення мікротвердості, зменшення коефіцієнта тертя та утворення більш функціональних фаз, збіднених на атоми Al. Методами мікроаналізу вивчені процеси аномального масоперенесення із покриття в підкладку. Одержано, що у вихідному стані ефективний коефіцієнт дифузії  $\sim 10^{-17}$  м<sup>2</sup>/с, а в процесі опромінення він збільшується на 4-5 порядків ( $\sim 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с). Вперше описаний різновид ізотопного ефекту, який полягає у вибірковості взаємодії різних ізотопів даного елемента із протонами.

Ключові слова: структурно-фазові перетворення, покриття, потоки електронів і протонів, вакансії, міжвузловинні атоми, подвійне оброблення, дифузія, перемішування, ефективний коефіцієнт дифузії.

## SUMMARY

Shumakova N.I. Structural – phase change and diffusion processes in coatings under activity of electrons and protons.- Manuscript.

Thesis for a Doctor of philosophy degree (Ph. D.) in physics and mathematics on specialty 01.04.07 - Solid State Physics.- Sumy State University, Sumy, 2000.

The dissertation is devoted to study of influence of an irradiation by electron beams or protons on structural both phase changes and processes of diffusion intermixing of devices in galvanic, diffusion and film coats. On the basis of radiographic sectional about diminution of parameter of a lattice in electroplating and relevant magnification in an undercoat is calculated the concentration ( $10^{21}$ - $10^{22}$  mol<sup>-1</sup>) of vacancies and interstitial of atoms is effective which will be derivate under activity of a shock wave and radiation-stimulation diffusion. At an irradiation of film coatings in a substrate the vacancies with effective concentration  $\sim 10^{21}$  mol<sup>-1</sup> are generated. The handling of coats is offered duplex, which consists in annealing, is model at  $T@750\text{ K}$  and subsequent irradiation by electrons. The effect duplex of handling gives in increased of a microhardness, diminution of a friction coefficient and formation of more functional phases, impoverished on Al atoms. The methods of a microanalysis investigate processes transfer of mass from a coating in a substrate. Is shown, that if in an initial state an effective diffusion coefficient  $\sim 10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s, during an irradiation it is increased by 4-5 orders ( $\sim 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s). For the first time-circumscribed different of isotope effect, which consists in an anisotropy of interaction of different isotopes of a sectional device with protons.

Key words: structural - phase changes, coating, electrons and protons beams, vacancies, interstitial atoms, double treatment, diffusion, intermixing, effective diffusion coefficient.

## АННОТАЦИЯ

Шумакова Н.И. Структурно-фазовые превращения и диффузионные процессы в металлических покрытиях под действием электронов и протонов.- Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по

специальности 01.04.07- физика твердого тела. Сумский государственный университет, Сумы, 2000.

Диссертационная работа посвящена изучению влияния сильноточных низкоэнергетических пучков электронов и мощных пучков протонов на структурно-фазовые превращения, диффузию и процессы перемешивания элементов в гальванических (на основе Cr, Ni и Co), диффузионных (Al) и пленочных (на основе Al, Ge, Cr и Ni) покрытиях на стали Ст.3 и в некоторых случаях на других металлических подложках. На основе рентгенографических данных об уменьшении параметра решетки в гальванических покрытиях и соответственном увеличении в подложке произведен расчет эффективной концентрации вакансий и междоузельных атомов, которые образуются под действием ударной волны. Концентрация этих точечных дефектов имеет величину  $10^{21}$ - $10^{22}$  моль<sup>-1</sup>. После облучения пленочных покрытий, которые имеют толщину не более 0,5 мкм, они и приповерхностный слой подложки частично испаряются, в результате чего в подложке генерируются вакансии, эффективная концентрация которых  $\sim 10^{21}$  моль<sup>-1</sup>, что совпадает с аналогичной величиной для гальванических покрытий. Предложена двойная обработка покрытий, суть которой состоит в отжиге при T=750 К и последующим облучении образцов электронами. Эффект двойной обработки приводит к увеличению микротвердости, уменьшению коэффициента трения и образованию в приповерхностных слоях диффузионного покрытия более функциональных фаз, обедненных на атомы Al. Методами микроанализа (вторично- ионная масс-спектрометрия, резерфордовское обратное рассеивание, рентгеновский микроанализ) изучены процессы аномального массопереноса из покрытия в подложку. Показано, что если в исходном состоянии диффузионные процессы протекают при малом эффективном коэффициенте диффузии ( $\sim 10^{-17}$  м<sup>2</sup>/с), то в процессе облучения он увеличивается на 4-5 порядков ( $\sim 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с). Сравнение величин коэффициентов объемной, зернограничной и термодиффузии, под действием ударной волны, каскадного перемешивания и радиационно-стимулированной диффузии с величиной  $D \cong 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с позволяет сделать вывод об основном вкладе в массоперенос при облучении протонами термодиффузии, и ударной волны. Впервые описана разновидность изотопного эффекта, которая состоит в избирательности взаимодействия разных изотопов Cr, Ni, Ge и Fe с протонами, и условия его наблюдения.

Ключевые слова: структурно-фазовые превращения, потоки электронов и протонов, вакансии, междоузельные атомы, двойная обработка, диффузия, перемешивания, эффективный коэффициент диффузии.

Підп. до друку 11.12.2000 р.  
Умовн. друк. арк. 1, 04  
Наклад 100 пр.

Формат 60г90/16  
Облік. вид. арк. 1, 07  
Замовл. №