

На правах рукопису

Соболь Олег Валентинович

ВПЛИВ ОПРОМІНЕННЯ ІОНАМИ ГЕЛІЮ ТА АЗОТУ НА ДЕФЕКТНУ СТРУКТУРУ
ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ МЕТАЛІВ ТА ТВЕРДИХ СПЛАВІВ

01.04.07 - фізика твердого тіла

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук



Харків - 1992

216 26.578

Робота виконана на кафедрі фізики металів та напівпровідників Харківського політехнічного інституту

Наукові керівники - доктор фізико-математичних наук,
професор Палатник Л. С.
- кандидат технічних наук,
доцент Козьма О. О.

Офіційні опоненти: - доктор фізико-математичних наук,
професор Некльдов І. М.
- кандидат фізико-математичних наук,
доцент Грицина В. Т.

Провідна установа - НВО Монокристалреактив

Захист відбудеться "4" серпня 1993 р. о 14³⁰ годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 068.39.02 при
Харківському політехнічному інституті
(310002, Харків, МСП, вул. Фрунзе, 21)

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Харківського
політехнічного інституту

Автореферат розісланий "30" січня 1993 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

А. С. Сокіл
Сокіл А. О.

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00817002 (1)



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Широке застосування іонної імплантації в різних галузях науки і техніки як методу, що дозволяє управляти електрофізичними та механічними властивостями приповерхневих шарів твердих тіл, вимагає чіткого розуміння процесів, що протікають у твердому тілі при опроміненні його прискореними частинками. Особливо актуальними являються питання, пов'язані з кінетикою утворення та накопичення радіаційних дефектів, що генеруються проникаючими у тверде тіло іонами, а також із поведінкою прониклих атомів. Проведений аналіз ініційованих в матеріалах іонним опроміненням змінювань структури та фізико-механічних характеристик показав, що в основі всіх радіаційних ефектів лежить здатність первинних дефектів взаємодіяти між собою, а також із домішками, дислокаціями, полями механічних напружень та іншими особливостями кристалічної будови твердих тіл. Існуючі теоретичні підходи до опису цих процесів являються достатньо спрощеними, тому що моделі, які використовуються при цьому, не дозволяють пояснити багатьох важливих особливостей поведінки опромінених матеріалів. До числа ефектів, що не вписуються в класичні моделі, відноситься і аномально глибока зміна структурно-фізичних характеристик при опроміненні - "ефект далекодії". У цьому зв'язку, для виявлення тонких механізмів радіаційного ушкодження твердих тіл найбільш цікавими являються конденсовані у вакуумі епітаксіальні плівки металів, фізико-механічні параметри, структуру і напружений стан яких можна варіювати у широких межах шляхом змінювання режимів конденсації і з достатнім ступенем точності контролювати методами прецизійної рентгенівської дифрактометрії, електронної мікроскопії, вимірюванням електроопору. Для з'ясування механізмів збільшення глибини радіаційного впливу при опроміненні у роботі використовувались титанові, нікелеві та золоті плівкові об'єкти, цікаві також своїм практичним використанням як конструктивних елементів у мікроелектроніці та космічному машинобудуванні.

Особливе зацікавлення викликають механізми структурної перестройки в мікронних шарах багатоконпонентних матеріалів на основі тугоплавких сполук, які знайшли широке промислове застосування у багатьох галузях машинобудування. Наукова специфіка цього

питання насамперед у тому, що тугоплавкі сполуки, які містяться у багатокомпонентних сплавах, складаються щонайменше із двох підгруп атомів із значно різними характеристиками (маса, дефектність, рухливість).

Мета роботи: вивчення закономірностей накопичення дефектів у мікронних шарах металів та сплавів при низькоенергетичному опроміненні поверхні іонами гелію та азоту в залежності від глибини проективних іонних пробігів, гомологічної температури і дози опромінення, наявності окису, досконалості та напруженого стану вихідної структури.

Наукова новизна роботи полягає:

1. Вперше методами прецизійної рентгенівської дифрактометрії та вимірювання електроопору вивчено вплив низькоенергетичного ($E = 1 \dots 5$ кеВ) іонного опромінення на досконалість структури плівок Ti, Ni та Au мікронних товщин, що значно перевищують проективні пробіги іонів.
2. Виявлено, що при гомологічній температурі опромінення іонами гелію $0,08 T_{пл}$ за межами шару проективних іонних пробігів у об'ємі плівок мікронних товщин, відбувається накопичення міжвузлових дефектів із ефективністю $\leq 10\%$ від числа нерекombінованих власних міжвузлових атомів (ВМА).
3. Установлено, що відпал дефектів, які накопичуються за межами іонних пробігів, протікає у два етапи: перший - при $0,08 T_{пл}$, коли можливе утворення кластерів міжвузлових дефектів; другий - при $0,11 T_{пл}$, коли стає значно вільна міграція моно- та ди-вакансій, яка приводить до анігіляції їх на кластерах міжвузлових атомів та дислокаційних петлях.
4. Вивчено вплив глибини проективного розподілу дефектів на змінювання досконалості структури в мікронних шарах плівок при гомологічних температурах опромінення $T_{0} \geq 0,15 T_{пл}$. Вперше установлено, що механізм структурної перебудови в об'ємі плівок при дозах опромінення легкими іонами менших 10^{20} іон/м² з енергією $1 \dots 5$ кеВ, яка характерна для іонно-плазмової обробки, принципово відрізняється від механізму при високоенергетичному ($E > 10$ кеВ) опроміненні, яке використовується при іонній імплантації: при низькоенергетичному опроміненні ВМА мігрують до поверхні, а об'єм пересичується дефектами вакансійної природи, в той час як при високоенергетичному опроміненні - вглиб зразків проника-

ють переважно міжвузлові атоми. З ростом дози та температури опромінювання різниця зникає.

5. На прикладі дослідження тугоплавкого карбіду вольфраму, який міститься у складі твердих сплавів показано, що основною умовою, визначачою накопичення дефектів за межами проективних пробігів, являється розбалансованість потоків міжвузлових атомів та вакансій, характерна для невисоких $T_0 < 0,12 T_{пл}$. При підвищенні температури опромінення $T_0 > 0,15 T_{пл}$, міжвузлові та вакансійні потоки радіаційних дефектів урівноважуються, стимулюючи тим самим відпалювання нерівноважних дефектів за межами проективних пробігів.

Практична цінність. Одержані в роботі результати можуть бути використані при прогнозуванні ресурсу роботи конструкційних матеріалів в умовах дії низькоенергетичного іонного опромінення, а також для підвищення працездатності твердосплавного лезового інструменту, який використовується в обробній промисловості для чистових операцій.

Наукові положення, що виносяться на захист:

1. Запропоновано механізм, який пояснює аномально глибокий розподіл міжвузлових радіаційних дефектів в опроміненні легкими іонами при гомологічній температурі $(0,05 \dots 0,10) T_{пл}$ металевих плітках наявністю незбалансованого потоку рухомих міжвузлових атомів, які слабо поглинаються дислокаціями і виносяться за межі проективних іонних пробігів.
2. Для низькоенергетичного $(1 \dots 5 \text{ кеВ})$ іонного опромінення в інтервалі температур $(0,11 \dots 0,15) T_{пл}$ установлено, що завдяки окисленій поверхні, яка являється бар'єром для міграції вакансій і стоком для міжвузлових атомів, відбувається пересичення вакансійними дефектами об'єкта плівок мікронної товщини.
3. На прикладі опромінення різних по досконалості кристалічної будови плівок $\alpha\text{-Ti}$ показано, що при підвищенні вихідної густини дислокацій у зразках збільшується потік вакансійних дефектів, які виносяться за межі проективних іонних пробігів.
4. На основі аналізу результатів модельних експериментів по опроміненню плівкових матеріалів, а також змінювання структури та зносостійкості твердосплавних матеріалів ТК групи, запропоновано механізм радіаційно-стимульованого підвищення стійкості до зносу при чистовому точінні твердими сплавами, заснований на

підсиленні счеплення карбідних зерен та кобальту при об'ємному пересиченні їх міжвузловими атомами.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались та обговорювались на: 2-й Всесоюзній нараді "Фізико-хімія взаємодії іонного та фотонного випромінювання з поверхнею твердих тіл" (Звенигород, 1988); Всесоюзній конференції "Іонно-променева модифікація матеріалів" (Каунас, 1989); сьомій конференції з радіаційної фізики та хімії неорганічних матеріалів (Рига, 1989); 6-й Всесоюзній конференції "Фізика руйнування" (Київ, 1989); дев'ятій Всесоюзній конференції "Взаємодія атомних частинок з твердим тілом" (Москва, 1989); 2-й Всесоюзній науково-технічній конференції "Прикладна рентгенографія металів" (Ленінград, 1990); VII та VIII міжгалузевих школах з фізики радіаційних ушкоджень твердого тіла (Алушта, 1989, 1991); III Всесоюзній науковій конференції "Фізика окисних плівок" (Петрозаводськ, 1991); II Всесоюзній конференції "Модифікація властивостей конструкційних матеріалів пучками заряджених частинок" (Свердловськ, 1991); X Всесоюзній конференції "Взаємодія іонів з поверхнею" (Москва, 1991); міжнародній конференції "Нові технології у машинобудуванні" (Рибаче, Україна, 1992).

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається із передмови, літературного огляду, опису методик приготування, обробки та дослідження зразків, трьох глав викладення та обговорення результатів, загальних висновків та списку використаної літератури (189 джерел). Робота викладена на 110 сторінках машинописного тексту, вміщує 50 рисунків та 3 таблиці.

ЗМІСТ РОБОТИ

У передмові показана актуальність вибраної теми; сформульовані мета та задачі дослідження, дана загальна характеристика роботи, викладені положення, які виносяться на захист.

Перша глава являється оглядовою. Вона складається із шести розділів, у яких приводяться результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів дефектоутворення, проективного розподілу та радіаційно-стимульованого перерозподілу дефектів та домішок при опромінюванні матеріалів іонами.

У першому розділі проведено аналіз основних механізмів втрат енергії при опромінюванні твердих тіл іонами, методи роз-

рахунку електронної та ядерної складових гальмової здатності речовини, розрахунку числа зміщень у лінійному каскаді атомів, умов утворення термічних піків та шляхів дисипації запасенов в них енергії.

У другому розділі розглянуті моделі, які використовуються для побудови профілей розподілу іонів та виділеної у каскадах зіткнень енергії. Основна увага приділена процесам, пов'язаним із проникненням у кристалічну ґратку легких газових іонів. Проведено розрахунок числа зміщень у каскаді та середньої глибини розподілу енергії, виділеної при пружних зіткненнях для різних комбінацій "іон - мішень", використаних у даній роботі.

Розділи 1.3 та 1.4 присвячені огляду теоретичних та експериментальних робіт, що стосуються вторинних процесів, пов'язаних із релаксацією збудження у ґратці та радіаційно-стимульованим перерозподілом дефектів та домішкових атомів. Аналізується тип та орієнтація утворених вторинних дефектів у металах з гексагональних щільноупакованих і гранецентрированих кубічних ґратками, а також вплив термічних і атермічних факторів на рівень і характер рекомбінаційних процесів. Особливу увагу приділено в розділі 1.4 визначенню ролі радіаційно-стимульованої дифузії в протікаючих у твердому тілі при опроміненні дифузійних процесах в залежності від температури опромінення, типу і ефективності дії стоків дефектів. На основі проведеного аналізу зроблено висновок про те, що теоретичні підходи, які використовуються для опису радіаційно-стимульованих процесів, являються спрощеними і не дозволяють пояснити багатьох особливостей поведінки опроміненого матеріалу. До числа таких особливостей, наприклад, відноситься аномально глибока зміна структурно-фізичних характеристик матеріалів при іонній імплантації.

У п'ятому розділі розглянуті численні експериментальні дослідження змінювання структури і властивостей матеріалів на глибинах, значно перевищуючих товщину шару формування дефектів $X_f \approx R_p + 3\Delta R$, де R_p - проективний іонний пробіг, а ΔR - страгглінг. Проведена класифікація даних, виділені області режимів опромінення, які приводять до характерних змін. Обговорені висунуті для пояснення ефекту моделі.

В заключному розділі 1.6 сформульовані задачі дослідження і обґрунтовані вибрані для розв'язання цих задач методи.

У другій главі дисертації приведена характеристика зразків, описані методики вимірювань та аналізу результатів експерименту. Глава складається із шести розділів. У розділі 2.1 викладена технологія одержання плівок α -Ti, Ni та Au (температура плавлення $T_{пл}$ яких 1941 K, 1728 K та 1337 K відповідно), а також приведені дані про склад масивних твёрдосплавних пластин, які досліджувались у роботі. У розділі 2.2 описані умови опромінення легкими газовими іонами гелію та азоту плівок та масивних об'єктів. Опромінення зразків іонами з енергій 1...20 keV у слабкострумовому режимі здійснювалось на лінійному електростатичному прискорювачі з високочастотним джерелом іонів у ХДУ і на створеному авторським колективом під керівництвом ст. н. с. Нечитайло А. О. на кафедрі фізики металів та напівпровідників оригінальному імплантаторі. Приведені параметри опромінення і характеристика вихідної структури опромінених плівок та матеріалів. Друга частина розділу присвячена опису іонно-променевої установок із безперервним або імпульсним принципом набору дози, використаних у роботі для опромінення масивних зразків легкими іонами з високою густиною потоку.

У розділі 2.3 викладені методики вимірювання твердості та металографічних досліджень. Розділ 2.4 присвячений опису методів рентгендифрактометричних досліджень радіаційно-стимульованих процесів у твердому тілі при іонній імплантації. Аналізувалось положення та інтегральна інтенсивність дифракційних максимумів, а також їх розширення при θ - 2θ і ω -схемах зйомки, які визначають густину дефектів у межах блоків та стінках. Дослідження напруженого стану плівок (σ) здійснювалось шляхом вимірювання міжплощинних відстаней від площин розташованих під різними кутами до поверхні. Викладено метод прецизійної рентгенівської тензометрії для металів кубічно симетрії і його застосування до використаних у роботі об'єктів.

У розділі 2.5 описана методика вимірювання електроопору плівок "in situ" при опроміненні та оригінальний метод розрахунку змінювання питомого електроопору при низькоенергетичному опроміненні товстих плівок. Метод засновано на моделі трьохшарового паралельного з'єднання провідників, в якій задається розподіл від поверхні гелію та дефектів, а від підкладки - розподіл конденсаційних домішок.

У розділі 2.6 приведені методики випробувань опромінених твєрдосплавних пластин на зносостійкість.

Третя глава складається з трьох розділів, які присвячені детальноту дослідженню дефектної структури плівок титану, нікелю і золота, опромінених іонами гелію та азоту. Вибрані для дослідження радіаційно-стимульованих процесів матеріали відрізнялись типом кристалічної ґратки (α -Ti має гексагональну щільноупаковану ґратку, а Ni і Au - гранецентровану кубічну). Крім того, значно відрізнялись їх електронегативність і окислювальна здатність (зменшення вільної енергії G титану при утворенні окису на поверхні складає -870 кДж/моль, що набагато більше подібної величини для нікелю ($\Delta G_{Ni} = -430$ кДж/моль) і золота, окислення якого не приводить до зменшення G), що дозволило вивчити вплив поверхневого окису на формування дефектної структури в приповерхневих шарах при низькоенергетичній іонній імплантації.

У розділі 3.1 приведені основні результати, одержані при опроміненні іонами гелію та азоту епітаксialьних плівок α -Ti. Плівки титану конденсувались на попередньо знегажені протягом кількох годин при температурах 923...1073 K підкладки із слюди фторфлогопіту. По даним спектра електронних втрат на поверхні плівок був присутній окислений шар товщиною ≈ 5 нм із складом окисла TiO_x , де $x \approx 2$.

Плівки α -Ti товщиною 80...1000 нм опромінювались іонами He^+ і N^+ з енергій 1...20 кеВ до доз $(1...5,5) \cdot 10^{20}$ іон/м². Змінювання дефектної структури опромінених плівок контролювалось методами рентгеноструктурного аналізу та вимірюванням питомого електроопору.

У першій частині розділу приведені результати дослідження структурних змін у плівках, для яких глибина шару формування дефектів X_f була порівнянна з товщиною плівок H. Установлено, що з ростом дози опромінення до 10^{20} іон/м² в тонких плівках відбувається накопичення дефектів, яке приводить до збільшення періодів c і a ґратки титану. При дозах опромінення більших ніж 10^{20} іон/м², залежності періода ґратки c та розширення рефлекса B від дози опромінення виходять на насичення. Це відповідає завершенню формування стабільної структури радіаційних дефектів, яке супроводжується перетворенням дислокаційних петель в сплетіння.

Ефективність накопичення дефектів у плівках знижується від 3 - 6 % при дозі $5 \cdot 10^{18}$ іон/м² до 1 - 2 % при дозі 10^{20} іон/м².

При гомологічних температурах опромінення $T_0 \leq 0,1 T_{пл}$ більша частина нерекomboнованих ВМА утворюють рухливі комплекси. Одержана із даних виміру електроопору їх концентрація складає, наприклад, при дозі опромінення $1 \cdot 10^{19}$ іон/м² величину $S_{МК} \approx 5 \cdot 10^{-7}$. В той час як розрахована із збільшення періода с концентрація міжвузлових атомів, які утворюють дислокаційні петлі, $S_{МДП} \leq 3 \cdot 10^{-4}$.

У другій частині розділу 3.1 описані особливості структурних змін в опромінених іонами гелію та азоту при гомологічних температурах (0,05...0,15) $T_{пл}$ плівках α -Ti, товщина яких (340...1000 нм) значно перевищувала глибину шару X_f . Виявлено, що в разі низьких гомологічних температур опромінення 0,05 $T_{пл}$ в об'ємі плівок α -Ti, за межами шару X_f , накопичуються переважно дефекти міжвузлової природи. Їх концентрація може досягати 30 % від числа нерекomboнованих у шарі X_f . По швидкості зміни опору при відпалюванні зразків встановлено, що відпал дефектів, накопичених за межами іонних пробігів, протікає у два етапи: перший при 0,08 $T_{пл}$, коли можливе утворення кластерів міжвузлових дефектів, другий - при 0,11 $T_{пл}$, коли стає значною вільна міграція моно- і ди-вакансій, яка приводить до анігіляції їх на кластерах міжвузлових атомів і дислокаційних петлях.

Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу встановлено, що змінювання дефектної структури плівок, яке характеризується змінювання періода ґратки с і ширини рентгеновських рефлексів В, при гомологічних температурах опромінення $> 0,11 T_{пл}$ мають характерний для тонких плівок вигляд залежностей $s(D)$ і $B(D)$ лише при достатньо високих енергіях опромінення $E \geq 15$ кеВ, коли $N \leq 3X_f$. При зниженні енергії іонів гелію до 1...5 кеВ і відповідно збільшенні відношення $N / X_f > 5$, в інтервалі доз опромінення $(1...7) \cdot 10^{19}$ іон/м² на залежностях $s(D)$ і $B(D)$ з'являються мінімуми. Їх поява вказує на пересичення об'єму плівки вакансійними дефектами, яке супроводжується радіаційно-стимульованим відпалюванням дефектів. При зменшенні досконалості структури плівок у вихідному стані, що приводило до збільшення ширини дифракційних ліній В і ω , зростала ефективність накопичення при опроміненні в об'ємі плівок вакансійних дефектів, які зменшують період ґратки с (рис.1).

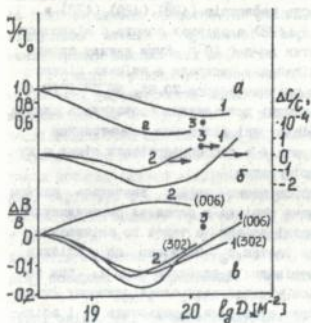


Рис. 1

Зміювання періода ґратки c , відносної інтенсивності J і розширення в дифракційних рефлексів (006) та (302) α -Ti в залежності від дози опромінення іонами гелію з енергією 4 кеВ для плівок мікронних товщин з різном вихідном досконалістю структури:
 1- $\omega = 0,70^\circ$, $\omega = 0,55^\circ$;
 2- $\omega = 0,50^\circ$, $\omega = 0,22^\circ$;
 3- $\omega = 0,61^\circ$.

Вакансії, які накопичуються в об'ємі плівки, поступають із приповерхневих областей, де внаслідок переважної дифузії в окислені поверхневі шари зміщених у каскаді атомів утворюється надмірна концентрація вакансійних дефектів, дифузія яких в окисел затруднена. Міграція зміщених атомів до поверхні приводить до збільшення товщини окисла TiO, більш стійкого до дії опромінення.

При дозах опромінення іонами гелію $D \gg 10^{20}$ іон/м² дифузія ВМА через окислений шар до поверхні утруднювалась. При цьому утворені в каскадах співударів зміщені атоми мігрували на мікронні глибини - в об'ємі плівки, що приводило до збільшення періодів ґратки α -Ti.

В розділах 3.2 і 3.3 викладені результати зивчення процесів, стимульованих імплантацією іонів гелію в приповерхневі шари металів кубічної симетрії з різном спорідненістю до кисню. Об'єктами дослідження служили плівки нікелю та золота товщиною 200...550 нм, одержані в безмасляному вакуумі 10^{-7} Па випаруванням нікелю марки HO із змістом 99,98 % основного компонента і отрічкового золота. Конденсація плівок здійснювалась на ене-

гажені підкладки із следи фторфлогопіту.

При рентгеноструктурних дослідженнях аналізувалось положення, розширення і інтенсивність рефлексів $(42\bar{2})$, (420) , (422) в плівках нікелю і (511) , (511) , (422) в плівках золота с відносною похибкою виміру періода ґратки $\Delta a/a < 10^{-5}$. Кути нахилу площин, які вивчались, до площини підкладки складали в плівках нікелю $61,87^\circ$; $39,23^\circ$; $19,47^\circ$, а в плівках золота $70,5^\circ$; $38,9^\circ$ і $19,4^\circ$ відповідно. Рентгенотензометричні дослідження проводились шляхом будування " $\alpha - \sin^2\psi$ " графіків, які являються геометричною інтерпретацією тензора деформацій в плосконапружених тілах з кубічною симетрією кристалічної ґратки.

Дефектна структура опромінених плівок вивчалась шляхом порівняння характеру змінювань періода в площинах перпендикулярних α_{\perp} і паралельних α_{\parallel} площині плівки, а також по змінюванні ізотропної складової періода ґратки α_0 . Показано, що в плівках нікелю, товщина яких була порівняна з глибиною шару X_f , при дозах опромінення $D > 2 \cdot 10^{19}$ іон/м² відбувається накопичення дислокаційних петель із міжвузлових атомів, які зменшують α_{\parallel} і збільшують α_0 , що супроводжувалось релаксацією вихідного напруження розтягу ($\sigma_B > 0$). Ефективність накопичення міжвузлових дефектів в опромінених плівках різко знижується при дозах $D > 10^{20}$ іон/м², коли концентрація гелію досягає 1 ат.%. В той же час при $D > 5 \cdot 10^{19}$ іон/м² починають інтенсивно накопичуватися міжвузлові дефекти в об'ємі плівок нікелю з товщиною $H \approx 10 X_f$. Подібно змінюється дефектна структура і в плівках Au. Накопиченню міжвузлових атомів в об'ємі плівок Ni і Au при високих $T_0 = (0,17... 0,23)T_{пл}$ сприяють термічні напруження розтягу, діючі в левіділенних від масивних підкладок плівках. Дислокаційні петлі, які утворюються при цьому в плівках нікелю, розташовувались переважно в площині (111) , перпендикулярній поверхні. Таке розташування петель, згідно з механізмом ініційованого напруженнями переважного зародження, забезпечує найбільшу по величині релаксацію напружень розтягу вздовж головних напрямків. Відмінною особливістю змінювання дефектної структури при невеликих дозах низькоенергетичного опромінення, було накопичення вакансійних дефектів в об'ємі плівок нікелю, зменшувачи періоди α_0 і α_{\perp} та відсутність такого ефекту для плівок Au.

Таким чином, при малих дозах низькоенергетичного опроміне-

ня, незалежно від типу кристалічної ґратки і напруженого стану, в плівках матеріалів з високою окислювальною здатністю (Ti, Ni) накопичуються вакансійні дефекти. Вони надходять в об'єм плівки із приповерхневих областей, де внаслідок переважної міграції міжаузлових атомів до окисленої поверхні утворюється надмірна концентрація вакансійних дефектів.

У главі 4 розглянуті особливості змінювання структури і механічних характеристик масивних зразків твердих сплавів, опромінених іонами азоту і гелію з різних густин потоку. Об'єктами дослідження були сплави групи ТК, вміст кобальту в яких не перевищував 12 об.%. Складові сплаву тугоплавкі сполуки WC і TiC, а також кобальт значно відрізнялись по своїм пружним характеристикам, структурі і напруженому стану. Крім того, карбіди мали значно різні області гомогенності (1,1 % для атомів металоїду у WC і 16,37 % - TiC). Установлено, що глибина проникнення дефектів залежить від густини потоку іонів і температури розігріву поверхні при опроміненні. При низькій густині потоку іонів азоту $3 \cdot 10^{17}$ іон/м²с в безперервному режимі набору дози структурні зміни, які би перебільшували по величині відносно похибку вимірювань, відбувались на глибинах порівняних з товщиною шару X_f . Спостережувані при таких режимах опромінення змінювання мікротвердості (найбільше - на 5...10 % при $D = 2 \cdot 10^{21}$ N⁺/м²) і зносостійкості пов'язані з утворенням тонкого шару, легованого імплантованим домішкою. В разі опромінення з більш високою густиною потоку іонів $6 \cdot 10^{17}$ N⁺/м²с імпульсами із секундних тривалістю глибина шару з модифікованим дефектним структуром збільшувалась і досягала $10 X_f$, а зносостійкість опромінених сплавів підвищувалась при дозі 10^{22} N⁺/м² на 30 %. Збільшення густини потоку до 10^{18} іон/м²с при одночасному зменшенні тривалості імпульса до 20 мс, внаслідок чого зберігалась високою T_0 , супроводжувалось ростом товщини модифікованого шару X_m до значень $> 10^2 X_f$. В цьому разі при дозах опромінення $(2...5) \cdot 10^{20}$ N⁺/м² на мікронних глибинах відбувалось накопичення дислокаційних петель розміром $r_1 < 15$ нм і малих комплексів міжаузлових атомів, які підвищують міжфазні напруження стиску (на відміну від карбіду вольфраму і кобальту, в карбіді титану структурні зміни при опроміненні були менш помітними, що було пов'язано

з наявністю в його ґратці високої концентрації стехіометричних вакансій). Твердість приповерхневих шарів опроміненого сплаву збільшилась на 7 %, а зносостійкість підвищилась у 2,3 рази внаслідок зменшення інтенсивності викришування карбідних зерен на робочій кромці. Збільшення густини потоку і тривалості імпульса приводило до росту гомологічної температури опромінення, перевищуючи $0,15 T_{пл}$. Внаслідок цього розвивались процеси радіаційного відпалу, які супроводжувались зниженням густини дислокація і релаксацією вихідних напружень стиску в карбідних фазах. Одночасно, не менше ніж у два рази знижувалась зносостійкість сплавів, а знос носив лавинний характер.

У п'ятій главі були порівняні результати дослідження тонких плівок і твердих сплавів, опромінені легких іонами. Можливість проведення такого порівняння ґрунтується на тому, що умови опромінення (гомологічні температури $T_0/T_{пл}$, енергії E і дози) для плівок і твердих сплавів в значній мірі перекривались. При цьому інтервал використаних енергій і температур опромінення для плівок ($1 \leq E \leq 20$ кеВ; $0,05 \leq T_0/T_{пл} \leq 0,23$) був значно ширшим, ніж для твердих сплавів ($E = 7, 20$ кеВ; $0,1 \leq T_0/T_{пл} \leq 0,3$). Опромінення ж масивних зразків дозволило проаналізувати вплив на структуру і механічні характеристики (твердість, зносостійкість) приповерхневих шарів густини іонних потоків.

Як показали дослідження тонких плівок, вплив енергії частинок на змінювання дефектної структури плівок на глибинах, які перевищують X_T , виявляється більш значно при $E < 5$ кеВ і $D < 10^{20}$ іон/м², коли на формування і перерозподіл дефектів впливає стан поверхневих шарів і зокрема наявність поверхневого окису. При більших дозах і енергіях опромінення головне значення в радіаційно-стимульованих процесах має гомологічна температура опромінення. За характером структурних змінювань і протікаючих при цьому в шарі "далекодії" процесів можна виділити три температурних інтервали (рис. 2).

При низьких гомологічних температурах опромінення $0,05 \leq T_0/T_{пл} \leq 0,1$ ефект аномально глибоких змінювань дефектної структури пояснюється міграцією частини міжвузлових атомів із шару дефектоутворення X_T в об'єм плівки, де вони формують зону вторинних радіаційних дефектів. Далекіпробіжна міграція стає можливою внаслідок утворення розбалансованих потоків дефектів

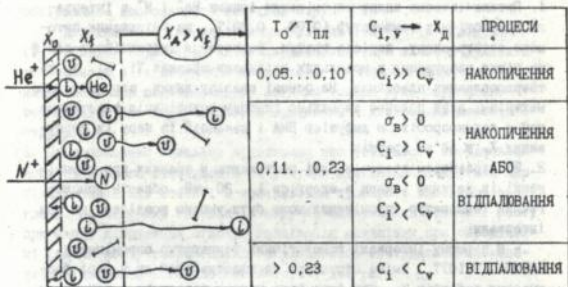


Рис. 2

Схема характерних структурних змін у шарі металів при опроміненні легкими іонами: X_0 - товщина окисленого шару; X_f - товщина шару формування радіаційних дефектів при опроміненні; X_d - шар далекодії; $C_{i,v} \rightarrow X_d$ - концентрація пересичувачих шар X_d міжвузлових і вакансійних дефектів.

до стоків і наявності енергетичного бар'єру для їх поглинання на стоках. В опроміненіх матеріалах накопичення міжвузлових атомів в мікронних шарах при низьких T_0 супроводжується збільшенням періода ґратки і напружень стиску, що приводить в твердих сплавах до "заліковування" мікронесуцільностей на межах зерен, перешкоджучи цим викришуванню карбідних зерен при в'пробуваннях сплаву на зносостійкість. Для більш високих гомологічних температур опромінення характерне розвинення в об'ємі плівок взаємоконкуруючих процесів накопичення і відпалювання дефектів, ступінь виявлення яких обумовлюється величиною T_0 та вихідним станом опроміненого матеріалу.

В кінці роботи приводяться загальні висновки :

1. Проаналізовано вплив опромінення іонами He^+ і N^+ в інтервалі гомологічних температур $(0,05 \dots 0,30)T_{\text{пл}}$ на змінювання питомого електроопору, періода ґратки, розширення дифракційних ліній та рівня напруження в модельних плівкових зразках Ti , Ni , Au та твёрдосплавних пластинах. На основі аналізу даних запропоновано механізм, який пояснює аномально глибоку модифікацію властивостей - далекопробіжною дифузійю ВМА і вакансій із шару їх формування X_T в об'єм зразків.
2. За характером процесів, які протікають у зразках при опроміненні їх легкими іонами з енергією $1 \dots 20$ кеВ, область гомологічних температур опромінення може бути умовно розділена на три інтервали:

- В першому інтервалі гомологічних температур опромінення $(0,05 \dots 0,10)T_{\text{пл}}$ зміна структури та властивостей як у шарі формування дефектів X_T , так і за його межами пов'язана з накопиченням міжвузлових атомів. Механізм далекопробіжної дифузії міжвузлових атомів реалізується при наявності неабалансованого по відношенню до вакансійного потоку ВМА і енергетичного бар'єра в їх поглинанні дислокаціями. Концентрація накопичених за межами X_T атомів по відношенню до числа нерекomboнованих ВМА і загальної кількості утворених при опроміненні дефектів не перевищує кількох відсотків або частки відсотку відповідно.

- В другому інтервалі гомологічних температур опромінення $(0,11 \dots 0,23)T_{\text{пл}}$ зміна структури і властивостей за межами шару X_T в об'ємі зразків визначається співвідношенням між кількістю дифундувальних на мікронні глибини міжвузлових атомів і вакансій. Співвідношення потоків міжвузлових і вакансійних дефектів залежить від дози та енергії опромінення, товщини поверхневого окису, досконалості вихідної структури та напруженого стану опроміненних матеріалів. Міжвузлові атоми накопичуються в об'ємі матеріалів при опроміненні їх поверхні легкими іонами з високими енергіями ($E \geq 10$ кеВ) і дозами ($D > 10^{20}$ іон/м²), а також при дії в опроміненних матеріалах напружень розтягу. В той же час для невисоких доз $D \leq 10^{20}$ іон/м² при опроміненні іонами з енергіями $1 \dots 5$ кеВ матеріалів, які легко окислюються, утворені ВМА прямують до окисленої поверхні, збільшуючи її товщину, а надмірні вакансії мігрують за межі шару X_T в об'єм зразків. Виявлено, що нако-

пичення вакансійних дефектів за межами шару X_f підсилюється з погіршенням досконалості вихідної структури;

- Для третього інтервалу гомологічних температур опромінення ($T_0 > (0,15...0,23)T_{пл}$), який характеризується високою рухливістю вакансій і їх невеликих комплексів, змінювання властивостей матеріалів при опроміненні їх легкими іонами було обумовлено терморадіаційно-стимульованими процесами відпалювання дефектної структури.

3. Запропоновано механізм підвищення зносостійкості твердосплавного різального інструмента за рахунок підсилення зчеплення карбідних зерен між собою і з кобальтовим прошарком внаслідок міграції на мікронні глибини із шару X_f міжвузлових атомів і росту при цьому напруження стиску. Реалізація механізму при опроміненні іонами азоту твердосплавного різального інструмента забезпечила підвищення його зносостійкості у два рази.

Основні публікації за матеріалами дисертації:

1. Козьма А. А., Пинегин В. И., Плешивцев Н. В., Соболев О. В.

Проявление дальнего действия при облучении поверхности ионами гелия // Кристаллография. -1991. - т. 36, вып. 3. - С. 785 - 788.

2. Козьма А. А., Малыгин С. В., Соболев О. В., Нечитайло А. А.,

Рощенко С. Т. Эффект дальнего действия при ионном и фотонном облучении // Материалы X Всесоюзной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью". - Москва. -1991. - т. 3. - С. 85 - 87.

3. Козьма А. А., Малыгин С. В., Соболев О. В., Аринкин А. В.,

Палатник Л. С., Пинегин В. И., Черемской П. Г. Эффект дальнего действия при облучении поверхности // ФММ. -1991. № 7. - С. 168 - 175.

4. Козьма А. А., Малыгин С. В., Соболев О. В., Тищенко Л. П.,

Перегон Т. И. Особенности накопления дефектов за пределами проективных пробегов ионов в зависимости от энергии, дозы и температуры облучения // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. -1992. - вып. 1(58), 2(59). - С. 12 - 17.

5. Палатник Л. С., Козьма А. А., Соболев О. В., Плешивцев Н. В.,

Панасенков А. А., Сидоров П. П. Исследование дефектной структуры сплава Т5К10 облученного импульсными пучками гелия // Материалы IX Всесоюзной конференции "Взаимодействие атомных частиц с твердым телом". - Москва. -1989. - т. 2. С. 203 - 207.

АНС ІМ. В. СУХОВИЧ
АНУРС

Б. Козьма А. А., Соболев О. В., Роценко С. Т. Рентгендифрактометрическое изучение дефектной структуры и напряженного состояния поверхности твердых сплавов, модифицированных ионным облучением // "Прикладная рентгенография металлов" Тезисы докладов II Всесоюзной научно-технической конференции. - Ленинград. - 1990. - С. 49

7. Козьма А. А., Плешивцев Н. В., Соболев О. В., Зубарев Е. Н., Роценко С. Т., Панасенков А. А., Сидоров П. П. Структура и механические характеристики поверхностных слоев твердых сплавов, модифицированных ионной имплантацией // В кн.: "Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц". - Свердловск. - 1991. - т. 2. - С. 61 - 63.

8. Плешивцев Н. В., Козьма А. А., Соболев О. В., Панасенков А. А., Сидоров П. П. Влияние ионной имплантации на характер износа поверхности твердого сплава // Поверхность. Физика, химия, механика. - 1991. - №3. - С. 136 - 141.

9. Соболев О. В., Козьма А. А., Плешивцев Н. В. Влияние ионной имплантации на изменение дефектной структуры вне зоны проективных пробегов // В кн.: Седьмая Всесоюзная конференция по радиационной физике и химии неорганических материалов. - Рига. - 1989. ч. 1. - С. 70 - 71.

10. Козьма А. А., Соболев О. В., Малыгин С. В., Нечитайло А. А. Влияние окисла на потоки проективных дефектов при имплантации низкоэнергетических ионов // III Всесоюзная научная конференция "Физика окисных пленок" (Тезисы докладов). - Петрозаводск. - 1991. т. 2. - С. 12.

11. Соболев О. В., Козьма А. А., Малыгин С. В., Плешивцев Н. В., Тищенко Л. П., Перегон Т. И. Особенности накопления дефектов за пределами проективных пробегов ионов // Известия Российской Академии наук. Серия физическая. - 1992. - т. 56, №6. - С. 182 - 187.



Відповідальний випусковий Д. Ф. М. Н. , проф. Федоренко А. И.

Підл. до друку 26.01.93 Формат 60×84^{1/16}. Папір. друк. Друк офсетний.
Умовн. друк. арк. 10 Умовн. фарбо-відб. 1,2 Облн.-вид. арк. 10
Тираж 110 прим. Зам. № 272. Безплатно.

Харківське орендне поліграфічне підприємство.
310093, Харків, вул. Свердлова, 115.

169404

Ab 26.578

Ab 26.578