

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛОФИЗИКИ

На правах рукописи

НИЦЕНКО МИХАИЛ МАРКОВИЧ

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА  
БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ  
СЛОЕ ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Специальность 01.04.07 - физика твердого тела

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Киев — 1993



00810558 (R)

Робота виконана в Інституті металлофізики.  
АН України

Дисертація являється рукописом

Офіційні опоненти: доктор фізико-математических наук,  
професор М.А. Васильєв (Інститут металлофізики АН України, г. Київ),  
доктор фізико-математических наук,  
професор Г.Г. Бондаренко (Інститут електронного машиностроєння,  
г. Москва),  
доктор фізико-математических наук,  
професор А.И. Хижняк (Інститут фізики АН України, г. Київ).

Ведущая організація: Інститут металургії ім. А.А. Байкова  
РАН, г. Москва.

Захист дисертації состоится "15 декабря 1993 г.  
в 14<sup>00</sup> часов на засіданні Спеціалізованого совета  
Д.016.37.01 при Інституті металлофізики АН України  
(252680, Київ, пр. Вернадського, 36, конференц-зал Інститута  
металлофізики АН України).

С дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інститута  
металлофізики АН України.

Автореферат розослан "12" ноября 1993 г.

Учений секретарь  
Спеціалізованого совета Д.016.37.01  
кандидат фізико-математических наук

*Магаф-* Э.Г. МАЛАТОВА

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертация посвящена развитию представлений о кинетике и механизмах формирования метастабильных кристаллических и аморфных фаз на поверхности при лазерном облучении и влиянии быстрого охлаждения на электронные свойства сплавов.

**Актуальность темы.** Для развития микро- и оптоэлектроники, разработки материалов для записи информации и создания прогрессивных лазерных технологий получения аморфных и сверхпроводящих поверхностных слоев необходимо понимание процессов, происходящих в тонком поверхностном слое ( $\sim 1$  мкм) материала при проплавлении лазерным излучением. Отличительная особенность неглубокого проплавления состоит в том, что скорость движения фронта затвердевания достигает больших значений, сопоставимых со скоростью диффузии атомов в расплаве. Это приводит к усилению кинетических эффектов ("захват" примесных атомов или компонентов сплава, подавление процессов сегрегации, бездиффузионное затвердевание и т.п.). В результате в тонком поверхностном слое формируется гетерогенная неравновесная структура, состоящая из равновесных, метастабильных кристаллических либо аморфных фаз, содержащих дислокации и высокую концентрацию дефектов атомного размера, влияющих на электронную структуру и свойства материала. Предполагается, что свойства поверхностного слоя определяются не только составом жидкой фазы, но и кинетикой затвердевания, причем последняя должна зависеть от величины и характера межатомной связи образующихся фаз, а следовательно и от их электронного строения.

Для управления этим процессом и прогнозирования свойств облученного материала необходимо изучить закономерности распределения фаз по глубине при быстром направленном затвердевании, природу и поведение структурных дефектов в метастабильных фазах, динамику атомов, межатомное взаимодействие и электронные свойства затвердевшего слоя, разработать модель процессов фазообразования при лазерном плавлении и легировании. Изучение физических процессов, происходящих в поверхностном слое при быстром направленном затвердевании позволит сформулировать принципы согласования свойств поверхности и объема, необходимых для снижения термических напряжений в затвердевших слоях, повышения устойчивости метастабильных кристаллических фаз и создания благоприятных условий для получе-

ния новых неравновесных фаз на поверхности с более высокими характеристиками. При быстром затвердевании сплавов фазовые границы на диаграмме состояний могут сдвигаться, поэтому является важным изучение влияния лазерного облучения на температуру сверхпроводящего перехода тех соединений, у которых стехиометрический состав  $A_3B$  лежит за пределами области гомогенности фаз со структурой  $Al_3$  ( $Nb_3Ge$ ,  $Nb_3Si$ ).

Высокая концентрация структурных дефектов, образующихся в поверхностном слое при быстром затвердевании после лазерного плавления должна существенно влиять на межатомное взаимодействие, динамику атомов, электрические и магнитные свойства образовавшихся кристаллических фаз. Важную роль в изменении свойств аморфных сплавов играют дефекты типа вакансий, концентрация которых достигает 1-10%. Высокая чувствительность позитронов к такого рода дефектам позволяет изучать их природу и поведение с помощью электронно-позитронной аннигиляции. В этом случае можно будет определить роль вакансионноподобных дефектов в процессах структурной релаксации, деградации свойств и найти условия, необходимые для стабилизации характеристик аморфных сплавов и повышения их коррозионной стойкости.

Важным является изучение взаимодействия быстрозатвердевшего поверхностного слоя с водородом, выяснение отличий свойств и состояния гидридов на поверхности и в объеме материала, что позволит получить данные о локальных внутренних давлениях, их влиянии на свойства материала и расширить наши представления о механизмах разрушения гетерогенных сплавов в водородосодержащих средах.

Спецификой воздействия мощных лазерных импульсов наносекундного диапазона на материал является генерирование ударных волн, которые приводят к образованию дефектов и их миграции. Остаются неясными при этом поведение примесных атомов, возможность образования соединений за пределами зоны термического влияния и фазовых превращений.

Происходящие при лазерном плавлении сложные процессы требуют обобщенного подхода и построения модели процессов фазообразования при направленном затвердевании. Это необходимо для прогнозирования свойств поверхности после лазерного плавления или легирования, а также для выбора режимов и условий лазерной обработки, обеспечивающих получение материала в нужном состоянии (ста-

бильном, метастабильном кристаллическом либо аморфном), лучше понять физические процессы, происходящие в материале при формировании соединений на поверхности, дать объяснение ряду экспериментальных фактов.

Из вышесказанного следует, что развитие физических представлений о неравновесных процессах фазообразования в металлических сплавах при лазерном воздействии и изучение влияния быстрого затвердевания на электронные свойства является актуальным.

Цель работы состояла в исследовании кинетики и механизмов фазообразования в металлических сплавах при лазерном воздействии и влияния быстрого затвердевания на электронные свойства, динамику атомов и образования дефектов структуры затвердевшего поверхностного слоя.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

-разделить вклад различных факторов (тепловой, ударная волна, фотовозбуждение), сопровождающих процесс лазерного воздействия и изучить влияние каждого из них на перераспределение атомов и образование соединений вблизи контакта двух металлов;

-изучить закономерности распределения фаз по глубине затвердевания, особенности межатомного взаимодействия в метастабильных кристаллических и аморфных сплавах;

-изучить влияние быстрого направленного затвердевания после лазерного воздействия на магнитное сверхтонкое взаимодействие, сверхпроводящие свойства, температуру Дебая, среднеквадратичное смещение атомов, поведение вакансионноподобных дефектов в аморфных сплавах и разработать модель процессов фазообразования при лазерном плавлении и легировании.

Основными методами исследования в работе служили ядерная гамма-резонансная спектроскопия, конверсионная электронная мессбауэровская спектроскопия (КЭМС), электронно-позитронная аннигиляция (ЭПА) и электросопротивление.

Научная новизна работы состоит в обнаружении ряда не известных ранее эффектов и выявлении новых закономерностей. Предложены новые подходы и методы зондирования тонких поверхностных слоев, сформированных при лазерном воздействии.

Основные принципиально новые научные результаты состоят в следующем:

1. Обнаружено влияние лазерного воздействия на температуру сверхпроводящего перехода металлических сплавов и показана возможность применения лазерного излучения для получения сверхпроводников с высокими критическими параметрами.

2. Обнаружено за пределами зоны нагрева влияние ударных волн, генерируемых в металлах при лазерном воздействии, на перенос примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в ОЦК металлах, образование железосодержащих интерметаллических соединений и фазовые превращения в нержавеющей стали Х18Н10Т-ВД.

3. Показано, что для быстрозакаленного сплава Nb-Fe после лазерного плавления, по сравнению с отожженным состоянием, расширяется область гомогенности соединения NbFe<sub>2</sub>, уменьшается эффективная температура Дебая от 550 до 370 К, увеличивается среднеквадратичное смещение атомов Fe от 0,009 до 0,013 нм, свидетельствующие о "смягчении" фононного спектра и уменьшении межатомного взаимодействия.

4. В метастабильных кристаллических и аморфных фазах, образующихся при быстром затвердевании после лазерного плавления железосодержащих систем Zr-Fe и Nb-Fe плотность  $\rho$  - электронов на ядре  $^{57}\text{Fe}$  меньше, чем для стабильных фаз того же состава в результате уменьшения межатомного взаимодействия из-за появления дефектов типа вакансий и изменения ближайшего атомного окружения.

5. Установлено, что структурная релаксация в аморфных сплавах железа с металлоидами при нагреве сопровождается отжигом вакансионноподобных дефектов, нарушающих ближний порядок в окрестности атомов Fe, и приводит к повышению коррозионной стойкости аморфного сплава на 1-2 порядка.

6. Характер зависимости изомерного сдвига в железосодержащих соединениях от концентрации водорода определяется морфологией гидридной фазы: при формировании ее в виде слоя на поверхности металла изомерный сдвиг возрастает, а при образовании в объеме металла, наоборот, уменьшается по сравнению с изомерным сдвигом для соединения без водорода; последнее обусловлено возникновением в локальных местах нахождения частиц внутренних давлений, достигающих величин  $\sim 10^9$  Па и приводящих к хрупкому разрушению материала.

7. Разработана физическая модель процессов фазообразования в поверхностном слое сплавов при лазерном плавлении и легировании,

основанная на конкуренции скоростей перемещения фронта затвердевания и диффузии примесных атомов (или компонентов сплава) в жидкости, зависимости распределения фаз по глубине от межатомного взаимодействия в них и температуры плавления.

В диссертации развиты физические представления о неравновесных процессах фазообразования в металлических сплавах при лазерном воздействии и определены электронные свойства быстро-затвердевших слоев. Решена научная проблема, связанная с определением специфики процессов фазообразования при лазерном воздействии, их механизмов и связи с межатомным взаимодействием.

Практическая значимость работы. Разработаны новые подходы и методы исследования материалов в тонких ( $\sim 0,001$ – $1$  мкм) поверхностных слоях после лазерного воздействия, основанные на применении стабильных мессбауэровских изотопов ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ), позволяющие изучать строение, фазовый состав и электронные свойства интерметаллических фаз на поверхности.

Показана возможность и перспективность применения лазерного излучения для получения сверхпроводящих сплавов с высокими критическими параметрами, сформулированы принципы и определены пути их повышения. Эти результаты нашли широкое применение в стране и за рубежом.

Построена диаграмма состояний для затвердевшего после лазерного плавления легированного кремния в координатах: скорость затвердевания – длительность лазерного воздействия, позволяющая выбрать режимы и условия лазерного облучения, необходимые для получения материала в нужном состоянии (стабильном, метастабильном кристаллическом либо аморфном).

Обоснована возможность сопряжения коэффициента термического расширения материала поверхности и объема при формировании гетерогенных поверхностных слоев в результате быстрого направленного затвердевания после лазерного плавления, необходимого для повышения стабильности и стойкости к разрушению образовавшихся на поверхности метастабильных фаз. Экспериментально подтверждено, что полученные при лазерном плавлении или легировании интерметаллические соединения в поверхностном слое толщиной  $\sim 1$  мкм характеризуются, как правило, хорошей адгезией, высокой прочностью и являются более стойкими к хрупкому разрушению по сравнению с массивными материалами.

Обнаруженные закономерности отжига вакансионноподобных дефектов в аморфных сплавах позволяют определить режим термообработки, при которых происходит стабилизация свойств и повышение коррозионной стойкости материала.

Полученные данные о возникновении больших ( $\sim 10^9$  Па) локальных внутренних давлений в гетерогенном сплаве при гидрировании важны для понимания механизмов разрушения и определения путей повышения стойкости материалов при эксплуатации их в водородосодержащих средах.

Разработанная модель процессов фазообразования при направленном затвердевании после лазерного плавления позволяет определять области режимов облучения, наиболее благоприятные для аморфизации или эпитаксиальной кристаллизации, формирования гетерогенных поверхностных слоев, стойких к термическим и структурным напряжениям.

Полученные в работе научные результаты открывают путь для синтеза новых материалов на поверхности, являются физической основой создания лазерных технологических процессов, дают возможность прогнозировать свойства поверхностного слоя материала, а также выбирать условия и режимы лазерного облучения для получения материала в нужном состоянии: стабильном, метастабильном кристаллическом либо аморфном.

#### ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:

1. В железосодержащих метастабильных кристаллических и аморфных фазах, образующихся при быстром направленном затвердевании после лазерного плавления или легирования, плотность  $S$  - электронов на ядре  $^{57}\text{Fe}$  уменьшается (по сравнению со значением для стабильной фазы того же состава) в результате появления дефектов типа вакансий, изменений ближайшего атомного окружения и уменьшения межатомного взаимодействия.

2. Кинетика формирования фаз в тонком поверхностном слое при быстром направленном затвердевании после лазерного плавления определяется межатомным взаимодействием: на максимальной глубине образуются стабильные фазы с наибольшей межатомной связью, а завершается процесс формирования на поверхности наиболее легкоплавких кристаллических либо аморфных фаз с меньшей величиной межатомного взаимодействия.

3. Лазерное плавление двух (или многокомпонентных) систем приводит к формированию в поверхностном слое интерметаллических соединений с более высокой температурой сверхпроводящего перехода, величина которой определяется процессами упорядочения (при квазиравновесной кристаллизации) либо сдвигом фазовых границ в сторону стехиометрического состава  $A_3B$  в области эвтектики (при неравновесном затвердевании).

4. В аморфных сплавах железа с металлоидами дефекты вакансионного типа нарушают ближний порядок в окрестности атомов железа, а их отжиг предшествует начальной стадии кристаллизации и приводит к повышению пассивируемости и коррозионной стойкости аморфного сплава на 1-2 порядка.

Личный вклад автора. В диссертации обобщены результаты исследований, выполненных непосредственно автором, под его руководством или с участием ряда сотрудников. В последнем случае автором производилась постановка работ, формулировались цели, задачи и делались выводы. Материал, включенный в диссертацию не содержит идей или разработок, принадлежащих соавторам, вместе с которыми были написаны научные работы.

Непосредственно автором выполнены экспериментальные исследования с применением методов ЯТР, КЭМО, электросопротивления, проведены облучение объектов, низкотемпературные измерения, а также расчеты температурных полей и математическая обработка спектров, осуществлена интерпретация полученных результатов, предложены новые подходы и методы зондирования тонких поверхностных слоев, принципы построения диаграммы состояний затвердевшего слоя, концепция формирования гетерогенной многослойной структуры с плавным изменением свойств от объема к поверхности и разработана физическая модель процессов фазообразования при лазерном воздействии.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на:

1. I и II Международных симпозиумах по электронной структуре и свойствам переходных металлов, их сплавов и интерметаллических соединений. Киев, 1972, 1977 г.
2. XIX и XX Всесоюзных совещаниях по физике низких температур. Минск, 1976 г., Москва, 1979 г.
3. Международной конференции по мессбауэровской спектроскопии.

- Бухарест, 1977 г.
4. Международной конференции по физике низких температур. Гренобль, 1978 г.
  5. III Всесоюзном совещании "Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами". Москва, 1977 г.
  6. Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений. Харьков, 1979 г.
  7. Международной конференции по применению эффекта Мессбауэра. Алма-Ата, 1983 г.
  8. II Всесоюзной научно-технической конференции "Применение лазеров в технологии и системах передачи и обработки информации". Ленинград, 1984 г.
  9. IV Всесоюзном семинаре "Водород в металлах". Москва, 1984 г.
  10. Научно-технической конференции "Скоростные процессы при тепловом и механическом воздействии на металлические материалы". Минск, 1984 г.
  11. X Всесоюзной конференции "Поверхностные свойства расплавов и твердых тел на различных границах раздела и применение в материаловедении". Москва-Киржач, 1986 г.
  12. Международной конференции "Физика переходных металлов". Киев, 1988 г.
  13. III Всесоюзной конференции "Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов". Москва, 1988 г.
  14. Республиканском семинаре "Позитронная аннигиляция в твердых телах". Киев, 1989 г.
  15. III Всесоюзном совещании "Физикохимия аморфных металлических сплавов". Москва, 1989 г.
  16. Республиканском научно-практическом семинаре "Лучевая обработка композиционных материалов в технике". Тернополь, 1990г.
  17. IV Всесоюзной конференции "Применение лазеров в технологии, системах передачи и обработки информации". Киев, 1991 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 65 работ, основное ее содержание отражено в 38 работах, список которых приведен в конце автореферата, принципиальные новшества защищены 2 авторскими свидетельствами.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов, содержит 332 страницы машинописного текста, включая 79 рисунков, 12 таблиц и список литературы из 249 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор направления исследований, показана актуальность темы, сформулированы цель, научные задачи, отражена научная новизна, приведены основные положения, вносимые на защиту, обоснованы методы и выбор объектов исследований.

Первая глава посвящена экспериментальному изучению механизмов влияния лазерного излучения на процессы дефектообразования, миграции атомов и образование соединений в поверхностном слое с плавлением или без плавления материала.

Получена расчетная формула для экспрессного определения глубины проплавления в широком интервале длительностей лазерного импульса

$$X_{\text{пл}} \approx \frac{E - E_{\text{пл}}}{2 \cdot E} \sqrt{\pi \alpha \tau_i}$$

где  $E$  - энергия лазерного импульса,  $E_{\text{пл}}$  - наименьшая энергия лазерного импульса, необходимая для оплавления поверхности,  $\tau_i$  - длительность лазерного импульса,  $\alpha$  - коэффициент температуропроводности. Полученные значения  $X_{\text{пл}}$  для Al, Ni и Fe дают удовлетворительное согласие (отклонение до 50 %) с результатами численных решений уравнений теплопроводности для жидкой и твердой фаз в интервале длительностей импульса  $10^{-8}$  -  $10^{-2}$  с и с экспериментальными данными.

Определен вклад различных факторов (тепловой, световой и ударно-волновой), сопровождающих процесс лазерного воздействия в перераспределение атомов и образование соединений. При совместном световом и тепловом действии на систему  $^{57}\text{Fe}/\text{Ni}$  на воздухе химическая активность поверхностного слоя увеличивается по сравнению с тепловым действием той же интенсивности. В результате, в первом случае, на поверхности Fe образуются преимущественно окислы железа:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в то время как при тепловом действии окислы не образуются, а обнаруживаются интерметаллические соединения в объеме на границе  $\text{Ni}/\text{Fe}$ .

При воздействии мощных лазерных импульсов наносекундного диапазона на материал генерируются ударные волны, которые распространяются за пределы зоны термического влияния ( $\sim 0,01$  мм) на глубину до 5 мм. Показано, что в результате прохождения ударных волн через границу  $\text{Ni}/^{57}\text{Fe}$  происходит проникновения месс-

бауэровского изотопа  $^{57}\text{Fe}$  с поверхности в решетку ОПК-металлов ( $\text{Nb}, \text{V}$ ) на глубину около 10 нм с образованием твердых растворов или соединения  $\text{NbFe}_2$ . Дается описание механизмов миграции атомов под действием ударных волн. Их специфика связана с малой длительностью лазерного импульса ( $\approx 50$  нс), что приводит к высокой ( $> 10^6 \text{ c}^{-1}$ ) скорости нагружения при низкой степени деформации ( $\sim 0,01$ ) в отличие от взрывной обработки. Показано, что это может сказываться на мартенситных фазовых превращениях. Если при взрывной обработке ( $\tau_{\text{и}} > 1$  мкм) нержавеющей стали Х18Н10Т, как правило, образуется мартенсит деформации путем  $\gamma \rightarrow \alpha$  перехода, то после обработки лазерными импульсами длительностью 50 нс гидростатические давления в ударной волне оказываются больше сдвиговых и происходит обратный ( $\alpha \rightarrow \gamma$ ) мартенситный переход.

Установлена закономерность распределения фаз системы  $\text{Nb}-^{57}\text{Fe}$  по глубине после лазерного плавления, выражающаяся в уменьшении температуры плавления затвердевающих фаз по направлению к поверхности. Показано, что при облучении лазерными импульсами в режиме, обеспечивающем плавление поверхностного слоя  $^{57}\text{Fe}$  толщиной 0,1 мкм с  $\text{Nb}$ -подложкой на глубину  $\sim 1$  мкм и последующем направленном затвердевании образующиеся фазы располагаются в таком же порядке, как и их температуры плавления:  $\text{Nb}(\text{Fe}) \rightarrow \text{Nb}_3\text{Fe}_2 \rightarrow \text{NbFe}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{Nb})$ . Формирование на максимальной глубине в начальной стадии затвердевания наиболее тугоплавкой фазы обусловлено, во-первых, наибольшим значением межатомного взаимодействия, во-вторых, для тугоплавкой фазы пересохладение будет наибольшим, что создает благоприятные условия для ее роста. На поверхности затвердевает фаза  $\text{NbFe}_2$  с наименьшей температурой плавления (рис. 1, б).

Состав, образующихся при затвердевании фаз  $\text{Nb}_3\text{Fe}_2$  и  $\text{NbFe}_2$  лежит за пределами области гомогенности со стороны Fe в случае расплавов, обогащенных Fe или со стороны Nb при обогащении расплавов Nb, то есть происходит управляемое расширение области гомогенности существования фаз при образовании ее под действием лазерного облучения. Это должно приводить к изменению свойств поверхностного слоя.

Во второй главе приведены результаты комплексного исследования особенностей магнитных сверхтонких взаимодействий в антиферромагнитном соединении  $\text{NbFe}$ , динамики атомов, особенностей

$i \cdot 10^{-3}$ , имп/с - II -

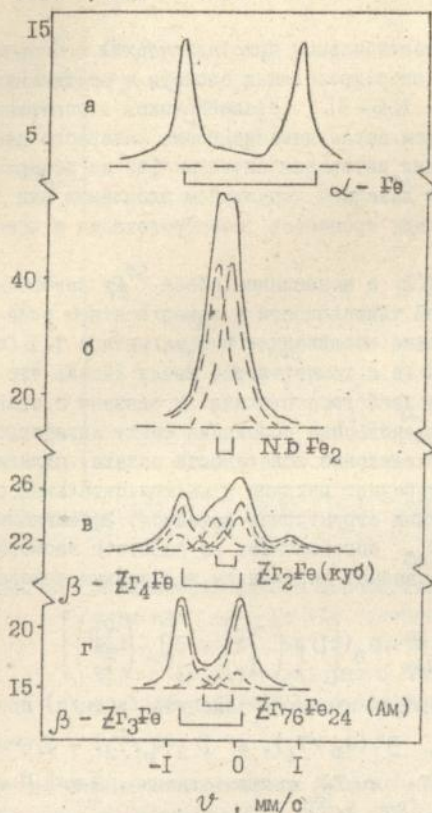


Рис. I. Мессбауэровские спектры рассеяния сплавов, сформированных на поверхности при облучении лазерными импульсами длительностью 1,5 мс:

- а -  $^{57}\text{Fe}$  на Nb и Zr до облучения;
- б - после облучения  $^{57}\text{Fe}/\text{Nb}$ ;
- в - после облучения  $^{57}\text{Fe}/\text{Zr}$  сфокусированными лазерными импульсами;
- г - после облучения  $^{57}\text{Fe}/\text{Zr}$  расфокусированными лазерными импульсами

межатомной связи в метастабильных кристаллических и аморфных фазах системы  $Zr - Fe$ , сверхпроводящих свойств в соединениях  $Nb_3Sn$ ,  $Nb_3Ge$  и  $Nb-Si$ , образовавшихся в поверхностном слое сплавов при быстром затвердевании после лазерного плавления, особенности формирования интерметаллических фаз на поверхности металлов и сплавов при лазерном импульсном плавлении или легировании, разработана модель процессов фазообразования в поверхностном слое.

После облучения Nb с нанесенным слоем  $^{57}Fe$  лазерными импульсами миллисекундной длительности в поверхностном слое образуются интерметаллические соединения: парамагнитное  $NbFe_2$  и антиферромагнитное  $NbFe$  с температурой Нееля 240 K, что на 30 K ниже значения для равновесного состояния и связано с проникновением атомов Fe в неравновесные положения между антиферромагнитными слоями. Быстрое охлаждение поверхности сплава, оплавленного лазерным излучением оказывает влияние и на колебательный спектр решетки из-за образования структурных дефектов. Эффективная дебаевская температура  $\Theta_{эф}$  определялась по разности изомерных сдвигов спектров, описываемой выражением, полученным в модели Дебая:

$$\nu_2(T_2) - \nu_1(T_1) = \frac{3k}{2Mc} \cdot \Theta_D \cdot \left[ D_1 \left( \frac{\Theta_D}{T_1} \right) - D_2 \left( \frac{\Theta_D}{T_2} \right) \right]$$

Здесь  $(\nu_2 - \nu_1)$  - разность изомерных сдвигов (в см/с) при температурах  $T_2$  и  $T_1$ ,  $D_1(\Theta_D/T_1)$  и  $D_2(\Theta_D/T_2)$  - функции Дебая при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно,  $3 \cdot k/2 \cdot M \cdot c = 7,2557 \cdot 10^{-5}$  см/с·К (для  $^{57}Fe$ ). Из рисунка 2 видно, что рассчитанная кривая (пунктир) хорошо согласуется с экспериментальными результатами (точки). Среднеквадратичное смещение  $\langle x^2 \rangle$  атомов  $^{57}Fe$  в сплавах определялось в дебаевском приближении при  $T > \Theta/2 \cdot T$  по формуле

$$\langle x^2 \rangle = \frac{9 \cdot \hbar^2}{M \cdot k \cdot \Theta_D} \left( \frac{T}{\Theta_D} + \frac{\Theta_D}{36 \cdot T} \right)$$

Результаты расчета  $\Theta_{эф}$  и  $\langle x^2 \rangle^{1/2}$  приведены в таблице. При образовании интерметаллических соединений в результате лазерной обработки  $\Theta_{эф}$  для  $^{57}Fe$  увеличивается в 1,6 раза по сравнению с этой величиной для твердого раствора  $^{57}Fe$  в Nb из-за усиления межатомного взаимодействия. Последующий отжиг облученного образ-

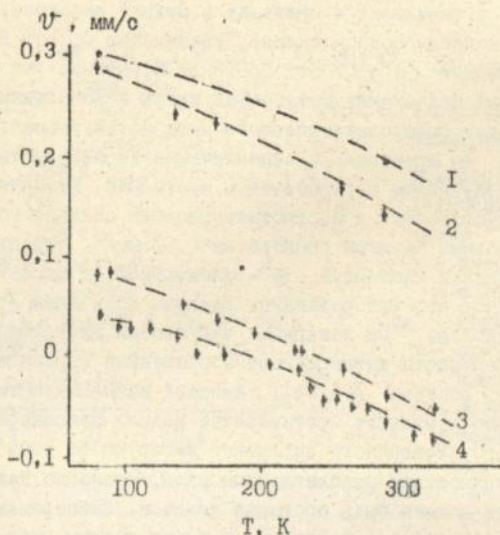


Рис. 2. Зависимость сдвига мессбауэровских линий от температуры для  $\alpha$ -Fe (1), твердого раствора Nb-0,5 ат. %  $^{57}\text{Fe}$  (2), быстрозатвердевшего сплава Nb- $^{57}\text{Fe}$  после лазерного плавления (3) и отожженно-го сплава Nb- $^{57}\text{Fe}$  после быстрого затвердевания (4)

Таблица

Расчет эффективной температуры Дебая и среднеквадратичного смещения атомов  $^{57}\text{Fe}$  в сплаве Nb- $^{57}\text{Fe}$ , образовавшемся при лазерном плавлении

Образец	Температура Дебая		Среднеквадратичное смещение атомов $\langle x^2 \rangle^{1/2}$ , нм		
	$\theta_{эф}$ , К		при 293 К		при $T_{пл}$
	экспер. $\pm 20$ К	литер.	экспер. $\pm 0,001$	литер.	расчет
NbFe <sub>2</sub> (отож)	550	-	0,009	-	0,019
NbFe <sub>2</sub> (закал)	370	-	0,013	-	-
$\alpha$ -Fe	460	467	0,011	0,0115	0,024
Nb-0,5 ат. % $^{57}\text{Fe}$	230	-	0,021	-	0,057
Nb	-	275	0,017	-	0,042

ца при 850 °С в течение 1 ч приводит к отжигу дефектов, упорядочению атомов в неоднородном сплаве, увеличению  $\Theta_{\text{эф}}$  от 370 до 550 К и уменьшению  $\langle x^2 \rangle^{1/2}$  от 0,013 до 0,009 нм. Эти результаты указывают на ослабление межатомной связи и "смягчение" фонового спектра для быстрозатвердевшего интерметаллического соединения NiFe<sub>2</sub> по сравнению с аналогичными характеристиками для соединения, полученном в равновесном состоянии. Уменьшение межатомного взаимодействия в быстрозатвердевших сплавах сопровождается положительным сдвигом спектра на 0,03 мм/с, что свидетельствует об уменьшении плотности  $S$  - электронов на ядре <sup>57</sup>Fe.

Обнаружено, что при различных режимах облучения Zr с нанесенным слоем изотопа <sup>57</sup>Fe лазерными импульсами длительностью 1,5 мс на поверхности затвердевает обогащенный цирконием сплав эвтектического состава Zr<sub>76</sub>Fe<sub>24</sub>, имеющий наименьшую температуру плавления. Этот результат противоречит модели массопереноса в жидкой фазе, обусловленного диффузией легирующего компонента (<sup>57</sup>Fe) в поверхностном расплавленном слое, согласно которой сплав на поверхности должен быть обогащен железом. Экспериментальные данные свидетельствуют: во-первых, о более полном перемешивании компонентов в жидком расплаве за счет конвективных и капиллярных процессов, во-вторых, о том, что процесс затвердевания является более сложным и определяется сегрегацией компонентов по глубине, межатомным взаимодействием и температурой затвердевания фаз, в третьих, о формировании на поверхности наиболее легкоплавкой кристаллической или аморфной фазы (рис. 1, в, г). Образующийся в поверхностном слое при лазерном облучении сплав состоит из стабильной, метастабильной кристаллической либо аморфной фаз. Причем наибольшая плотность  $S$  - электронов на ядре <sup>57</sup>Fe  $|\Psi(0)|^2$  наблюдается для стабильных фаз  $\beta$  - Zr<sub>3</sub>Fe и Zr<sub>2</sub>Fe (тетр) (рис. 3). Это может быть вызвано двумя взаимосвязанными процессами, обуславливающими отрицательный изомерный сдвиг: делокализацией 3d - электронов Fe в результате переноса их к атомам Zr и экранировкой более подвижными  $S$  - электронами положительного заряда атома Fe. Преимущественный перенос 3d - электронов Fe к атомам Zr (вследствие большей их плотности) обуславливает появление конной составляющей связи и способствует упорядочению атомов в решетке. Уменьшение плотности  $S$  - электронов на ядре <sup>57</sup>Fe в метастабильных фазах Zr<sub>2</sub>Fe (куб), Zr<sub>3</sub>Fe и Zr<sub>76</sub>Fe<sub>24</sub> (ам) (рис. 3) свидетельствует об увеличении степени локализации 3d -

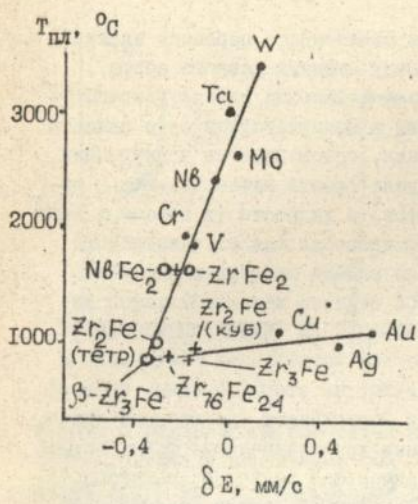


Рис. 3. Взаимосвязь температуры плавления  $T_{пл}$  и изотермического сдвига  $\delta E$  (относительно  $\alpha - Fe$ ) линии  $^{57}Fe$  в:

- - твердых растворах с металлами I, V и VI групп;
- o - стабильных соединениях;
- + - метастабильных кристаллических и аморфных фазах

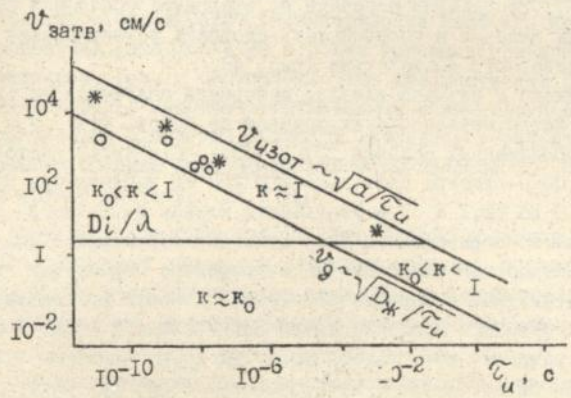


Рис. 4. Диаграмма состояний сплавов (на основе  $Si$ ), затвердевших после лазерного плавления, содержащая области: аморфизации ( $k \approx 1$ ), неравновесной кристаллизации ( $k_0 < k < 1$ ) и равновесной кристаллизации ( $k \approx k_0$ ), где  $k_0$  и  $k$  - равновесный и неравновесный коэффициенты распределения, \* и o - экспериментальные данные для аморфных и кристаллических слоев

электронов на атоме Fe, уменьшении межатомного переноса электронов и уменьшении взаимодействия между атомами разного сорта.

На основании полученных экспериментальных данных разработана модель процессов фазообразования в поверхностном слое сплавов при лазерном плавлении и легировании, основанная на конкуренции скоростей перемещения границы раздела (фронта затвердевания) и диффузии примесных атомов (компонентов) в жидкости (в объеме и на границе), зависимости кинетики формирования фаз от межатомного взаимодействия в них. Согласно этой модели затвердевание может происходить в три стадии: на первой стадии, характеризуемой малой скоростью движения фронта затвердевания (квазистационарный режим,  $k \approx k_0$ ) кристаллизуются наиболее тугоплавкие соединения с наибольшим значением межатомной связи; на второй стадии, по мере продвижения фронта затвердевания к поверхности (переходной режим,  $k_0 < k < I$ ) формируются метастабильные кристаллические фазы; образование же аморфной структуры с наименьшей величиной межатомного взаимодействия может происходить на третьей стадии (хаотический режим,  $k \approx I$ ). Эти стадии показаны на диаграмме состояний быстрозатвердевших сплавов в координатах: скорость затвердевания - длительность лазерного воздействия (рис. 4).

Обнаружено и изучено влияние лазерного облучения на сверхпроводящие свойства металлических сплавов на основе Nb. При облучении неупорядоченных сплавов Nb<sub>0,8</sub>Sn<sub>0,2</sub> (в литом состоянии) импульсами CO<sub>2</sub> - лазера длительностью 250 нс наблюдалось повышение T<sub>K</sub> от 9 до 18,2 К при уменьшении ширины перехода до 0,05 К, что обусловлено образованием упорядоченной структуры Nb<sub>3</sub>Sn (рис. 5). Обычно при стационарном нагреве она образуется лишь в узком температурном интервале 900-1000 °С. После проплавления лазерными импульсами поверхностного слоя толщиной около 1 мм образуется наиболее тугоплавкая фаза Nb<sub>3</sub>Sn системы Nb-Sn с упорядоченной структурой, которая сохраняется при быстром охлаждении до комнатной температуры. В этом случае реализуется режим квазиравновесного затвердевания с формированием стехиометрической упорядоченной структуры Nb<sub>3</sub>Sn. Наблюдающийся при лазерном воздействии сдвиг фазовых границ на диаграммах фазового равновесия и расширение области гомогенности образовавшихся фаз является важным фактором для повышения температуры сверхпроводящего перехода тех соединений, у которых область гомогенности не достигает стехиометрического состава, например Nb<sub>3</sub>Ge, T<sub>K</sub> ко-

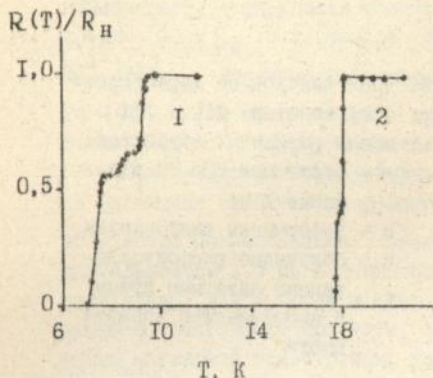


Рис. 5. Нормированные кривые сверхпроводящего перехода сплава  $\text{Nb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$  до (1) и после (2) облучения импульсами длительностью 250 нс

торого в равновесном состоянии находится в пределах 6,0-6,9 К. После облучения импульсами  $\text{CO}_2$  - лазера длительностью 250 нс системы  $\text{Nb} - \text{Sn}$   $T_K$  повышается до 17,3 К (при расчетной скорости охлаждения  $2 \cdot 10^6 \text{ K/c}$ ). В этом случае реализуется переходной режим затвердевания и формируется на поверхности наиболее легкоплавкая сверхпроводящая фаза  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  с более высокими критическими характеристиками. Важным обстоятельством при получении сверхпроводящей фазы с более высокими критическими параметрами является наличие на фазовой диаграмме глубокой эвтектики в области стехиометрического состава  $\text{A}_3\text{B}$ . Аналогичное увеличение  $T_K$  наблюдалось также в случае системы  $\text{Nb/Si}$ .

В третьей главе представлены результаты исследований особенностей электронной структуры аморфных сплавов, образовавшихся на поверхности материалов после оплавления лазерными импульсами длительностью 4 мс, а также влияние лазерного импульсного отжига на магнитные свойства аморфных сплавов  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{40}\text{P}_{10}$ .

В сплавах позитрон преимущественно аннигилирует на атомах одного из компонент, что свидетельствует о переносе заряда от одного компонента к другому и последующей аннигиляции позитрона на атомах с избыточным отрицательным зарядом. Установлено, что вероятность аннигиляции позитронов с квазисвободными электронами  $S_p/S_0$  в отожженных сплавах  $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x$  увеличивается с ростом концентрации  $x$ , причем изменение кристаллической структуры не нарушает монотонного хода кривой. Такое же плавное изменение наблюдается и для параметра  $\gamma_m$ , характеризующего эффективный

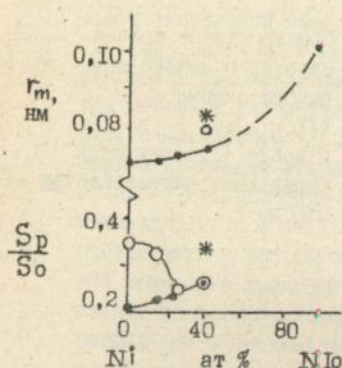


Рис. 6. Аннигиляционные характеристики сплавов Ni - Nb после различных обработок:  
 • - отжиг при 800 °С в течение 1 ч;  
 о - деформация шлифованием;  
 \* - облучение расфокусированным лазерным лучом с аморфизацией поверхности

размер иона, на котором происходит аннигиляция ( $r_m$  - расстояние от центра атома, на котором произведение волновых функций позитрона и электронов ионного остова максимально). Анализ результатов показывает, что значение  $r_m$  в сплавах  $Ni_{1-x}Nb_x$  ( $x = 0,15; 0,25$  и  $0,40$ ) находится в интервале  $0,070 - 0,073$  нм, что близко к величине  $r_m$  для Ni, равного  $0,070$  нм (для Nb  $r_m = 0,100$  нм). Это указывает на сродство позитрона к атомам Ni в кристаллических сплавах, которое связано с переносом отрицательного заряда от атомов Nb к атомам Ni и появлением ионной составляющей в межатомной связи.

При аморфизации кристаллического сплава эвтектического состава  $Ni_{60}Nb_{40}$  отношение  $S_p/S_0$  возрастает на 30 %, а параметр  $r_m$  увеличивается от  $0,073$  до  $0,083$  нм (рис. 6). Это свидетельствует об уменьшении межатомного переноса заряда в аморфном сплаве, а следовательно и вклада ионной составляющей в межатомную связь. При деформации сплава шлифованием отношение  $S_p/S_0$  не изменяется, что указывает на отсутствие заметного перераспределения электронов в области дефекта, вероятно, из-за их участия в экранировке избыточного положительного заряда атомов Nb, усиливающей связь электронов с ионным остовом. Значительный рост  $S_p/S_0$  при аморфизации обусловлен увеличением вероятности аннигиляции позитронов с квазисвободными электронами, которые локализируются в области дефектов типа вакансий и влияют на характер межатомной связи, усиливая его металлическую компоненту. Указанные изменения электронной структуры при аморфизации сопровождаются повышением

пластичности и упругости сплава. Значительное увеличение отношения  $S_p/S_0$  и параметра  $\gamma_m$  при аморфизации сплава  $Ni_{60}Nb_{40}$  является типичным и для других сплавов, например  $Pd-Si$  -  $Si$ , и может служить критерием перехода сплава из кристаллического в аморфное состояние.

Обнаружено влияние лазерного импульсного отжига (плавления) на магнитные свойства аморфного сплава  $Fe_{50}Ni_{40}P_{10}$ , полученного методом спинингования. После облучения лазерными импульсами длительностью 1,5 мс с плотностью энергии от 16,5 до 40 Дж/см<sup>2</sup>, необходимой для нагрева и плавления материала, сплав остается в аморфном состоянии. При этом, по данным ЯГР, наблюдается разрушение магнитной анизотропии, увеличение эффективного поля на ядре  $^{57}Fe$  до 7 % и отрицательный сдвиг спектра до 0,16 мм/с, указывающий на увеличение плотности  $S$  - электронов на ядре  $^{57}Fe$  в аморфном сплаве. Эти изменения вызваны структурной релаксацией при лазерном импульсном отжиге, сегрегацией фосфора и уменьшением его концентрации в аморфном сплаве.

В четвертой главе приводятся результаты исследований дефектов строения быстрозакаленных сплавов методами ЯГР, ЭНА и электронной микроскопии.

Облучение образцов карбонильного железа (0,02 % C и N) сфокусированным излучением рубинового лазера с энергией в импульсе  $E_{\text{и}} = 3$  Дж и длительностью 1 мс ( $Q_{\text{п}} \sim 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>) приводит к асимметричному уширению мессбауэровских линий в среднем на 10 % и изменению отношения их интенсивностей, свидетельствующему о разрушении магнитной анизотропии, которая предварительно была вызвана кристаллографической текстурой прокатки и рекристаллизацией при термообработке. Уширение линий обусловлено появлением полей напряжений в окрестности образовавшихся мелкодисперсных частиц  $Fe_4N$  и  $FeO$  размером  $\lesssim 80$  нм. После облучения образцов  $\alpha$ -Fe лазерными импульсами длительностью 50 нс наблюдается изменение отношения интенсивностей линий, связанное с разрушением магнитной анизотропии, которое сопровождается сдвигом мессбауэровских линий вследствие квадрупольного взаимодействия ( $\Delta E_Q \approx 0,05$  мм/с). Направление смещения линий соответствует случаю, при котором направление магнитного поля в домене перпендикулярно градиенту электрического поля ( $\partial^2 V / \partial z^2$ ). Этот сдвиг обусловлен наличием дислокационных петель размером  $\lesssim 6$  нм, располо-

женных параллельно наиболее плотноупакованным плоскостям (110) и создавших градиент электрического поля, направленный перпендикулярно им. Плотность дислокаций в образцах  $\alpha$ -Fe после лазерного воздействия возрастает от  $10^8$ - $10^9$  до  $10^{11}$ - $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Полученные результаты находятся в согласии с теорией Кривоглава М.А. и Квашниной Л.Б. по влиянию частиц новой фазы и дислокационных петель на спектральное распределение мессбауэровских линий.

При быстрой закалке сплавов, приводящей к образованию аморфной структуры, появляются нестабильные дефекты типа вакансий, имеющие высокую концентрацию. Последующий отжиг быстрозакаленных сплавов приводит к снижению свободной энергии в результате релаксации к более равновесному состоянию. В настоящее время еще не достигнуто понимание процессов структурной релаксации, но можно предположить, что они связаны с отжигом квазивакансий и уменьшением среднего размера межатомных полостей (избыточный свободный объем). Приводятся результаты изучения методом электронно-позитронной аннигиляции кинетики отжига вакансионноподобных дефектов в аморфных сплавах  $Fe_{85}B_{15}$ ,  $Fe_{80}B_{20}$  и  $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$  в процессе структурной релаксации и последующей кристаллизации при нагреве. Спектры угловой корреляции аннигиляционных фотонов измеряли на спектрометре с длиннощелевой геометрией при угловом разрешении 1 мрад. По спектрам определяли аннигиляционный параметр  $S$ , как отношение интенсивности вблизи максимума спектра (в интервале шириной 5 мрад) к полной площади спектра. Контроль структурного состояния образцов в процессе изохронного отжига осуществлялся методом ЯПР. На рисунке 7 приведены зависимости  $S$  - параметра от температуры изохронного отжига ( $t = 15$  мин) исследуемых образцов в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па с безмасляной откачкой. Общим для всех исследованных сплавов является следующее: 1) значение  $S$  - параметра для свежезакаленного сплава близко к величине для деформированного Fe, в котором происходит "насыщающий" захват позитронов вакансиями и дислокациями; 2)  $S$  - параметр уменьшается с ростом температуры, достигая минимума в интервале 550-600 К, который соответствует наиболее стабильной конфигурации атомов при наименьшей концентрации вакансионноподобных дефектов; эта температура может быть принята, как температура, при которой завершается процесс структурной релаксации, причем последняя не является начальной стадией кристаллизации, а представляет

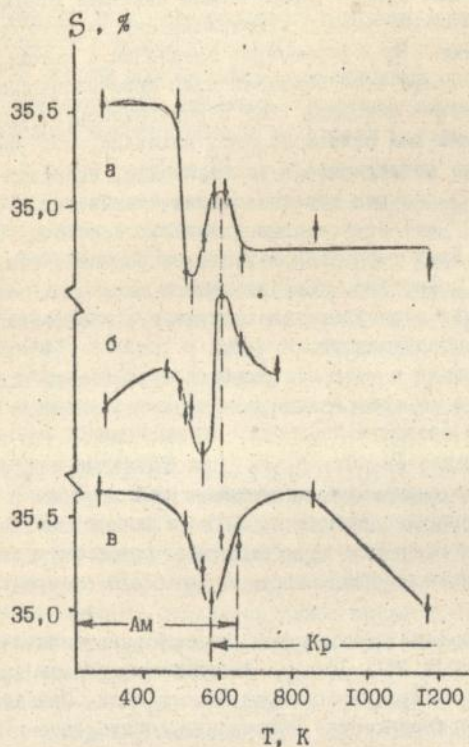


Рис. 7. Зависимость аннигиляционного  $S$  - параметра от температуры отжига аморфных сплавов при релаксации и кристаллизации дл:   
 а -  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$  ;   
 б -  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  ;   
 в -  $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$

собой коллективный атомный процесс, включающий движение структурных дефектов; 3) начальная стадия кристаллизации характеризуется резким увеличением  $\xi$  - параметра, связанным с интенсивным дефектообразованием, при этом объемная доля кристаллических фаз еще не велика и другими методами (ИПР и рентгеноструктурным) не обнаруживается. Оценка для сплава  $\text{Fe}_{65}\text{V}_{15}$  показала, что увеличение  $\xi$  - параметра, наблюдаемое в эксперименте, является возможным если плотность центров кристаллизации становится достаточно высокой ( $\geq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), а размеры кристаллического  $\alpha$  - Fe имеют размер  $\leq 25$  нм. Представляется наиболее вероятным, что дефекты, захватывающие позитроны, локализованы в межфазных областях, в которых существует несоответствие структур и плотностей аморфной матрицы и кристаллического  $\alpha$  - Fe.

Структурная релаксация в аморфных сплавах существенно влияет на электрохимические характеристики поверхности материала (параметры пассивации и скорость коррозии). Установлено, что после отжига аморфного сплава  $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$  при 570 K его коррозионная стойкость и пассивируемость повышаются на 2 порядка в результате отжига вакансионноподобных дефектов и гомогенизации структуры. При кристаллизации эти характеристики резко ухудшаются из-за интенсивного дефектообразования, нарушающего однородность материала.

Изучено распространение трещин через границу кристаллической и аморфной фаз в сплаве  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ . Амортизация сплава производилась при лазерном оплавлении поверхностного слоя. При этом внутри образца возникали термические напряжения, приводящие к внутреннему хрупкому разрыву материала на глубине 700 мкм при облучении непрерывным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера и 140-180 мкм при облучении импульсами УАВ: Nd - лазера длительностью 1,5 мс. В первом случае, глубина проплавления и толщина перекристаллизованного слоя около 400 мкм, а во втором, толщина оплавленного слоя значительно меньше и составляет 50-80 мкм, причем последний состоит из двух областей: кристаллической, толщиной 10-20 мкм, непосредственно примыкающей к неоплавленной зоне и аморфизированной, толщиной 40-60 мкм. Металлографические исследования показали, что трещины, распространяющиеся от зоны разрыва в сторону поверхности проходят через оплавленный кристаллический слой, но не распространяются в аморфизированной части сплава. Это свидетельствует о том, что амортизация повышает стойкость материала

к образованию и распространению трещин в результате релаксации напряжений в вершине трещины, чему благоприятствует уменьшение вклада ионной составляющей в межатомную связь и образование вакансионноподобных дефектов. Указанные изменения сопровождаются появлением пластичности и упругости материала при аморфизации.

В пятой главе приводятся результаты исследований взаимодействия тонкого поверхностного слоя интерметаллических соединений, сформированных при лазерном поверхностном легировании, с водородом, позволяющие выяснить особенности свойств гидридов на поверхности и в объеме материала, получить данные о локальных внутренних давлениях, их влиянии на свойства материала и механизмах разрушения сплавов в водородосодержащих средах.

Сплавы металл-водород, благодаря простоте электронного строения и малым размерам внедренных атомов водорода, являются модельными объектами при изучении влияния водорода на электронную структуру сплавов.

Показано, что свойства систем металл-водород, приготовленных в виде тонких пленок существенно отличаются от аналогичных свойств указанных систем в виде массивных объектов. В тонких поверхностных слоях при быстром охлаждении могут быть получены интерметаллические соединения либо аморфные фазы хорошо поглощающие водород и стойкие к многократным циклам гидрирование-дегидрирование. Гидрирование соединения  $Zr_2Fe$  (тетр), расположенного на поверхности Zr приводит к увеличению  $\delta E$  от  $-0,35$  до  $-0,32$  мм/с. Эти изменения  $\delta E$  являются типичными для металлов с растворенным мессбауэровским изотопом и объясняются частичным переходом  $1S$  - электронов водорода в локализованные  $3d$  - состояния Fe, увеличивающим экранирующее влияние  $S$  - электронной плотности  $3d$  - электронами. Гидрирование же сплава  $Zr-1$  ат%  $^{57}Fe$ , состоящего из частиц  $Zr_2Fe$  (тетр) в объеме Zr, приводит к отрицательному сдвигу от  $-0,35$  до  $-0,40$  мм/с и свидетельствует об увеличении плотности  $S$  - электронов на ядре  $^{57}Fe$ . Такое изменение является аномальным и может быть объяснено сжатием частиц  $Zr_2Fe$  (тетр) из-за различий в относительном увеличении объема  $Zr_2Fe$  (тетр) и Zr при внедрении водорода. Внутреннее давление определялось по разности изомерных сдвигов, возникающей при гидрировании, в дисперсных частицах  $Zr_2Fe$  (тетр) в Zr матрице и в соединении  $Zr_2Fe$  (тетр), расположенном на поверхности Zr.

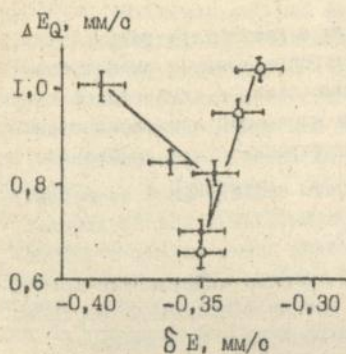


Рис. 8. Зависимость изменения изомерного сдвига  $\delta E$  от увеличения  $\Delta E_Q$  при гидрировании для соединения  $Zr_2Fe$  (тетр) на поверхности (o) и в объеме (•) циркония

Величины  $\alpha \delta E / \alpha P$  для различных железосодержащих сплавов мало отличаются и имеют значение  $\sim 10^{-10}$  мм/с·Па, следовательно локальное внутреннее давление  $\sim 10^9$  Па. Они создают в окрестности частиц  $Zr_2Fe$  (тетр) напряжения, превышающие предел прочности сплава и приводят в результате к образованию трещин и хрупкому разрушению материала. Увеличение плотности  $\zeta$  - электронов на ядре  $^{57}Fe$  в соединении  $Zr_2Fe$  (тетр) при сжатии обусловлено уширением  $\zeta$  - и  $\alpha I$  - зон и смещением  $3d$  - полосы Fe относительно  $4s$  - состояний. Аналогичный эффект уменьшения  $\delta E$  при гидрировании наблюдался для сплава  $Pd - Fe - H_x$ , состоящего из смеси  $\alpha$  - и  $\beta$  - фаз, однако в этом случае не происходит разрушение материала, а наблюдается водородофазовый наклеп. Отрицательное смещение спектра на величину 0,04 мм/с связано с возникновением локальных внутренних давлений  $\sim 10^9$  Па. Сильное (в 2,5 раза) уширение мессбауэровских линий свидетельствует о создании частицами гидридной фазы больших неоднородных полей напряжений.

Детально изучено влияние водорода на эффект Мессбауэра в сплавах  $Pd - ^{57}Fe_x$  ( $x = 0,2; 1; 5$  и  $10$  ат %). При насыщении их водородом наблюдается уменьшение плотности  $\zeta$  - электронов на ядре  $^{57}Fe$  в широком интервале концентраций водорода ( $H/Me = 0 - 0,7$ ). Это обусловлено двумя конкурирующими процессами: переносом  $1s$  H в  $4d$  Pd и  $3d$  Fe, простирающуюся выше потолка  $4oI$  - зоны Pd и экранированием положительного заряда атомов Fe и H электронами, образующими связанные состояния у нижнего края  $3d$  - полосы Fe и обуславливающие усиление межатомного взаимодействия.

Обнаружено, что адсорбционная способность поверхностных слоев, образующихся при лазерном плавлении или легировании, зависит от скорости их охлаждения: стабильное соединение  $Zr_2Fe$  (тетр), образующееся при медленном охлаждении, хорошо поглощает водород, а его метастабильная модификация  $Zr_2Fe$  (куб), образующаяся при быстром ( $\sim 10^6$  K/c) охлаждении и стабилизированная аргоном, по мессбауэровским данным, не взаимодействует с водородом.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен и применен в работе новый метод исследований поверхностных слоев, сформированных при лазерном воздействии, основанный на введении в зондируемый объем стабильных мессбауэровских изотопов ( $^{57}Fe$ ,  $^{119}Sn$ ), что позволило получить информацию о фазово-структурном состоянии, динамике атомов, межатомном взаимодействии, сверхтонких полях и электронных свойствах сформированного слоя.

2. Обнаружено и изучено влияние ударных волн, генерируемых в материале при лазерном воздействии, на магнитную анизотропию, перераспределение атомов на границе двух разнородных металлов, образование интерметаллических соединений и фазовые превращения.

3. Изучены сверхтонкие магнитные взаимодействия в антиферромагнитном соединении  $NbFe$ , образовавшемся при лазерном поверхностном легировании и показано, что быстрозакаленные слои имеют меньшую величину сверхтонкого поля и на 30 K ниже значение температуры Нееля, чем для равновесного состояния в результате проникновения атомов Fe в неравновесные положения между антиферромагнитными слоями.

4. По релятивистскому (температурному) сдвигу мессбауэровских линий сплава  $Nb - ^{57}Fe$ , сформированного в поверхностном слое при лазерном облучении, определены эффективная температура Дебая ( $\Theta_{эф}$ ) и среднеквадратичное  $\langle x^2 \rangle$  смещение атомов  $^{57}Fe$  в быстрозакаленном ( $\Theta_{эф} = 370$  K и  $\langle x^2 \rangle^{1/2} = 0,013$  нм) и равновесном ( $\Theta_{эф} = 550$  K и  $\langle x^2 \rangle^{1/2} = 0,009$  нм) состояниях сплава, указывающие на ослабление межатомной связи и "смягчение" фононного спектра в результате быстрого охлаждения и образования дефектов.

5. Впервые обнаружено влияние лазерного облучения на температуру сверхпроводящего перехода, предложен и применен способ лазерной обработки сверхпроводящих материалов или их компонентов с целью повышения критических параметров и определены пути их повышения: при формировании упорядоченной структуры, расширении области гомогенности в результате быстрого охлаждения и получении эпитаксиальных слоев.

6. Получено аналитическое выражение для экспрессной оценки глубины проплавления в широком интервале ( $10^{-8}$  -  $10^{-2}$  с) длительностей лазерного импульса по данным теплофизических характеристик материала и параметров излучения.

7. Установлена закономерность распределения фаз систем  $Zr - Fe$  и  $Nb - Fe$  по глубине после лазерного плавления, выражающаяся в уменьшении температуры плавления затвердевших фаз по направлению к поверхности и обнаружена связь кинетики этого процесса с межатомным взаимодействием.

8. Показано, что аморфизация поверхностного слоя сплава  $Ni_{60}Nb_{40}$  при оплавлении лазерными импульсами миллисекундной длительности приводит к уменьшению переноса отрицательного заряда от атомов  $Nb$  к атомам  $Ni$ , ослаблению вклада ионной составляющей в межатомную связь и сопровождается повышением упругости и пластичности материала.

9. Обнаружены отличия в характере межатомной связи в стабильных, метастабильных кристаллических и аморфных фазах системы  $Zr - Fe$ : для стабильных фаз  $\beta - Zr_3Fe$  и  $Zr_2Fe$  (тетр) наблюдается наибольшая плотность  $s$  - электронов на ядре  $^{57}Fe$  в результате преимущественного переноса  $3d$  - электронов  $Fe$  к атомам  $Zr$ , обуславливающего вклад ионной составляющей в межатомную связь и способствующего упорядочению атомов в решетке; в метастабильных фазах  $Zr_3Fe$ ,  $Zr_2Fe$  (куб) и  $Zr_{76}Fe_{24}$  (аморф) плотность  $s$  - электронов на ядре  $^{57}Fe$  уменьшается, что свидетельствует об увеличении степени локализации  $3d$  - электронов  $Fe$  на атоме  $Fe$ , уменьшении межатомного переноса электронов, а следовательно и взаимодействия между атомами разного сорта.

10. Установлено, что структурная релаксация в аморфных сплавах  $Fe$  с металлоидами при нагреве сопровождается отжигом вакансионноподобных дефектов и гомогенизацией аморфной структуры, а

начальная стадия кристаллизации, наоборот, характеризуется интенсивным дефектообразованием.

II. Разработан метод определения локальных внутренних давлений в металлах с помощью эффекта Мессбауэра. По данным изомерных сдвигов определена величина локального внутреннего давления ( $\sim 10^9$  Па) в дисперсных частицах  $Zr_2Fe$  (тетр) в  $Zr$  матрице, возникающего при гидрировании и приводящего к хрупкому разрушению материала, предложен новый механизм хрупкого разрушения материала при наводороживании.

12. Детально изучено влияние водорода на эффект Мессбауэра в сплаве  $Pd - ^{57}Fe$ . Установлено усиление взаимодействия между атомами  $Pd$  и  $Fe$  в результате гибридизации  $3d$  - электронов  $Fe$  и  $4d$  - состояний  $Pd$ , которые заполняются  $1s$  - электронами водорода. Обнаружено влияние водородофазового наклепа в процессе гидрирования сплавов  $Pd$  с примесью  $^{57}Fe$  на изомерный сдвиг. Отрицательное смещение спектра на величину  $0,04$  мм/с связано с возникновением локальных внутренних давлений  $\sim 10^9$  Па, а сильное (в 2,5 раза) уширение мессбауэровской линии свидетельствует о создании частицами гидридной фазы неоднородных полей напряжений.

13. Обнаружено, что адсорбционная способность поверхностных слоев соединения  $Zr_2Fe$  зависит от скорости охлаждения и окружающей газовой среды: стабильное соединение  $Zr_2Fe$  (тетр), образующееся при медленном охлаждении, хорошо поглощает водород, а метастабильное соединение  $Zr_2Fe$  (куб), образующееся при быстром охлаждении и стабилизированное аргоном, по данным эффекта Мессбауэра не взаимодействует с водородом.

14. Разработана модель процессов фазообразования в поверхностном слое сплавов при лазерном плавлении и легировании, основанная на конкуренции скоростей перемещения границы раздела и диффузии примесных атомов (комплечетов) в жидкости и зависимости кинетики формирования фаз от межатомного взаимодействия в них; согласно этой модели может реализовываться квазистационарный ( $k \approx k_0$ ), переходный ( $k_0 < k < 1$ ) и кратический ( $k \approx 1$ ) режимы затвердевания с понижением температуры фронта затвердевания по мере приближения к поверхности и формированием на поверхности наиболее легкоплавких фаз.

15. Предложена концепция формирования гетерогенной много-

слоистой структуры при быстром направленном затвердевании с плавным изменением свойств (температура плавления, величина межатомной связи, коэффициент термического расширения и т.д.) от объема к поверхности, согласно которой можно достичь высокой прочности и стойкости к термическим и структурным напряжениям поверхностного слоя. Экспериментально показано, что при лазерном поверхностном легировании железом Zr и Nb формируются стойкие к хрупкому разрушению слои из интерметаллических фаз.

#### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Dehtyar I.Ya., Nistchenko M.M., Romashko V.P. Positron Annihilation and Mossbauer Effekt in Dilute Solid Solution of Ni, Pd, and Pt with Iron // Physica Status Solidi (b).-1971.- v.48.- K51-K53.

2. Дехтяр И.Я., Нищенко М.М., Ромашко В.П. Позитронная аннигиляция и эффект Мессбауэра в разбавленных твердых растворах металлов V и VIII групп с железом // Материалы Международного симпозиума по электронной структуре переходных металлов, их сплавов и соединений. - Киев: Наукова думка.- 1974.- С. 299 - 302.

3. Гриднев В.Н., Дехтяр И.Я., Иванов Л.И., Карлов Н.В., Кузьмин Г.П., Нищенко М.М., Прохоров А.М., Рыкалин Н.Н., Янушкевич В.А. Влияние лазерного облучения на температуру сверхпроводящего перехода в сплаве ниобий-олово // Письма в ЖЭТФ.- 1973. - 19, вып. 4. - С. 258 - 260.

4. Дехтяр И.Я., Иванов Л.И., Карлов Н.В., Кузьмин Г.П., Нищенко М.М., Прохоров А.М., Рыкалин Н.Н., Янушкевич В.А. Влияние лазерного облучения сверхпроводящих материалов на основе ниобия на характер изменения критической температуры // Квантовая электроника. - 1976. - 3, N 4. - С. 844 - 847.

5. Дехтяр И.Я., Нищенко М.М., Петров В.Н. Эффект Мессбауэра и спектры электронно-позитронной аннигиляции  $\alpha$ -Fe, подвергнутому лазерному облучению // Металлофизика. - 1977. вып. 68. -С. 42 - 46.

6. Дехтяр И.Я., Нищенко М.М. Влияние пластической деформации V, Nb и Ta на температуру сверхпроводящего перехода и спектры электронно-позитронной аннигиляции // УФЖ.-1977.-22,N 3.- С.405-407

7. Дехтяр И.Я., Нищенко М.М., Шевченко В.И. Эффект Мессбауэра в гидрированных сплавах палладия с железом // УФЖ. - 1977. - 22,

№ 3. - С. 437 - 441.

8. Дехтяр И.Я., Нищенко М.М., Шевченко В.И. Изучение влияния водорода в сплавах палладия на d-зону Pd и Fe с использованием эффекта Мессбауэра // Материалы II-го Международного симпозиума по электронной структуре переходных металлов, их сплавов и интерметаллических соединений. - Киев: Наукова думка. - 1979. - С. 108-116.

9. Дехтяр И.Я., Нищенко М.М., Шевченко В.И. Электросопротивление в системе Pd-Fe-H в области 4,2 - 300 К // ФНТ. - 1978. - 4, № 8. - С. 1068 - 1071.

10. Pan V.M., Nikinin B.G., Korostil A.M., Nemoshkalenko V.V., Dovgopol V.P., Dekhtyar I.Ya., Nishchenko M.M. and Taksey Y.A. Low-frequency phonon spectrum peculiarities of Sn-Pb alloys // J. de Physique. - 1978. - 39, 06-1037 - 06-1038.

11. Дехтяр И.Я., Нищенко М.М., Бухаленко В.В., Харитонский С.Я. Эффект Мессбауэра в системе Nd-Fe, полученной при лазерном облучении // ФММ. - 1979. - 47, № 4. - С. 887-889.

12. Дехтяр И.Я., Нищенко М.М. Образование сверхпроводящих соединений на границе Nb-Sn и Nb-Zr при лазерном облучении // Материалы 20-го Всесоюзного совещания по физике низких температур. - Москва - 1979. ч. III. - С. 165-167.

13. Дехтяр И.Я., Нищенко М.М. Изучение с помощью эффекта Мессбауэра магнитного упорядочения в системе Nb-Fe, полученной при лазерном облучении // Материалы Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений. - Харьков, 1979. - С. 381-382.

14. Дехтяр И.Я., Величко О.А., Марченко Л.И., Нищенко М.М. Изучение перераспределения атомов и образование соединений в системе Nb-Fe под действием лазерного облучения // УФЖ. - 1980. - 22, № 8. - С. 1305-1309.

15. Дехтяр И.Я., Мадатова Э.Г., Нищенко М.М., Абраев Ч. Позитронная аннагиляция в аморфных сплавах // ФТТ. - 1980. - 22, № 7 С. 2206-2208.

16. Дехтяр И.Я., Мадатова Э.Г., Нищенко М.М., Абраев Ч. Изучение электронных свойств аморфных сплавов с помощью позитронной аннигиляции // УФЖ. - 22, № 1. - С. 63-67.

17. Дехтяр И.Я., Иванов Л.И., Карлов Н.В., Никифоров Ю.Н., Нищенко М.М., Прохоров А.М., Янушкевич В.А. Образование интерметаллических соединений в системе Nb-Fe под действием ударной волны, вызванной лазерным облучением // Письма в ЖЭТФ. -

1981.- 22, N 2.- С. 126-129.

18. Дехтяр И.Я., Нищенко М.М. Внутреннее поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в неоднородной системе Nb-Fe, образовавшейся при лазерном облучении // Металлофизика.- 1982.- 4, N 1.- С. 29-34.

19. Дехтяр И.Я., Мадатова Э.Г., Нищенко М.М., Абраев Ч. Позитронная аннигиляция в сплавах никеля, облученных лазером // УЖ.- 1982.- 27, N 11.- С. 1701-1704.

20. Абраев Ч., Дехтяр И.Я., Генжула Н.Н., Мадатова Э.Г., Нищенко М.М., Перекос А.Е. Аморфизация сплавов Pd-Si-Cu при лазерном облучении // Металлофизика.- 1983.- 5, N 6.- С. 109-110.

21. Дехтяр И.Я., Мадатова Э.Г., Нищенко М.М., Абраев Ч. Структура и электронные свойства аморфных металлических сплавов // Аморфные металлические сплавы.- М.: Металлургия, 1983.- С. 29-33.

22. Дехтяр И.Я., Мадатова Э.Г., Нищенко М.М., Абраев Ч. Позитронные исследования и критерий устойчивости аморфных металлических сплавов // Аморфные металлические материалы.- М.: Наука, 1984.- С. 16-21.

23. Dekhtyar I.Ya., Madatova E.G., Nishchenko M.M., Polotnuk V.V., Chuistov K.V. The study of crystallisation of amorphous  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{40}\text{P}_{10}$  alloy by NGR method // Proc. Intern. Conf. on the Application of Mossbauer Effect.- Alma-Ata, 1986.- P. 54-56.

24. Dekhtyar I.Ya., Nemoshkalenko V.V., Nishchenko M.M., Razimov O.N., Tomashevsky N.A. Mossbauer conversion spectroscopy of Nb-Fe binary system after Laser Radiation // Proc. Intern. Conf. on the Application of Mossbauer Effect.- Alma-Ata, 1986.- P. 100-102.

25. Дехтяр И.Я., Нищенко М.М., Дроздов В.В. Изучение импульсного лазерного отжига аморфного сплава  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{40}\text{P}_{10}$  методом ЯГР // Металлофизика.- 1987.- 9, N 2.- С. 100-102.

26. Нищенко М.М., Мадатова Э.Г., Лихторович С.П. Отжиг дефектов в аморфном сплаве  $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$  // Металлофизика.- 1987.- 9, N 6.- С. 92-94.

27. Нищенко М.М., Федченко Р.Г., Мукашев К.М. Отжиг дефектов в стали X18NiOT-ВД, облученной лазером // Металлофизика.- 1988.- 10, N 2.- С. 118-120.

28. Нищенко М.М., Лавренко В.А., Тикуш В.Л., Щур Д.В. Исследование неоднородных гидрированных сплавов Zr-1 % ат.  $^{57}\text{Fe}$  методом  $\gamma$ -резонансной спектроскопии // Металлофизика.-

1988.- 10, N 5.- С. 21-24.

29. Нищенко М.М., Мадатова Э.Г., Лихторович С.П. Кинетика дефектов в аморфном сплаве  $Fe_{85}B_{15}$  // УЖ.- 1988.- 33, N 12.- С. 1842-1845.

30. Немошкаленко В.В., Нищенко М.М., Рязумов О.Н., Томашевский Н.А. Исследование особенностей фазообразования в поверхностном слое системы  $Zr-^{57}Fe$  при лазерном облучении // Поверхность, физика, химия, механика.- 1988.- N 5.- С. 122-128.

31. Нищенко М.М., Мадатова Э.Г., Лихторович С.П., Почта В.Н., Козина Н.Н. Изменение электронной структуры сплавов Ni-Nb при аморфизации лазерным лучом // Металлофизика.-1989.-11, N 2.- С.89-92.

32. Likhatorovich S.P., Madatova E.G., Nishchenko M.M. Laser-pulse amorphization annihilation in Ni-Nb alloys // Proc. Intern. Conf. "Physics of transition metals".- Kiev, 1988, K.: Naukova dumka, 1989.- part 2.- P. 357-360.

33. Нищенко М.М. Процессы фазообразования при лазерном поверхностном легировании // Материалы семинара "Лучевая обработка композиционных материалов в технике".- Тернополь, 1990.- С. 18-21.

34. Иванов Л.И., Ковалек Б.П., Никифоров Ю.Н., Нищенко М.М., Янушкевич В.А. Обратное мартенситное превращение в нержавеющей стали X18NiCrTi-BD при прохождении ударной волны, генерируемой лазерными импульсами // Материалы семинара "Лучевая обработка композиционных материалов в технике".- Тернополь, 1990.- С. 21-23.

35. Нищенко М.М. Динамика втомов в быстрозакаленном сплаве Nb- $^{57}Fe$ , образовавшемся при лазерном плавлении // Металлофизика.- 1992.- 14, N 5.- С. 49-56.

36. Лихторович С.П., Нищенко М.М., Мадатова Э.Г. Стадии отжига дефектов при релаксации и кристаллизации аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  // Металлофизика.- 1992.- 14, N 5.- С. 83-87.

37. Ковалек Б.П., Лихторович С.П., Никифоров Ю.Н., Нищенко М.М. Распределение дефектов в  $\alpha-Fe$  по глубине при воздействии ударных волн, вызванных лазерным облучением // Металлофизика.- 1992.- 14, N 12.- С. 43-49.

38. Нищенко М.М., Лихторович С.П., Мадатова Э.Г., Васильев В.Ю. Влияние отжига вакансионноподобных дефектов в аморфном сплаве  $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$  на коррозионную стойкость // Металлофизика.- 1992.- 14, N 10.- С. 92-95.

*С.М. Нищенко*

УДЭНТЗ, 1993, зак. 655, тир. 100



AB 28.534  
**AB 28.534**