

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛОФИЗИКИ

УДК 539.219.3:669.28

На правах рукописи

КОЛЕНЧЕНКО ЛЮДМИЛА ДМИТРИЕВНА

ДИФФУЗИЯ ТИТАНА И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ
ПРИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ ОСАЖДЕНИИ
НИТРИДА ТИТАНА

Специальность 01.04.07 - физика твердого тела

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев - 1994



00486050 (N)

металлофізики АН України

Научный консультант: кандидат физико-математических наук

Дубовицкая Н.В.

Научный консультант : доктор технических наук,
профессор Лариков Л.Н.

Официальные опоненты: доктор технических наук,
профессор Фальченко В.М.
доктор физико-математических наук
Лоцко Д.В.

Ведущая организация : Киевский политехнический институт

Защита состоится "13" "июня" 1994 г. в ^{14⁰⁰} часов
на заседании Специализированного совета К.016.31.01 при Институте металлофизики АН Украины по адресу: 252680, ГСП, г.Киев-142, пр.Вернадского, 36, конференц-зал.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 252680, ГСП, г.Киев-142, пр.Вернадского, 36, Институт металлофизики АН Украины.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института металлофизики АН Украины.

Автореферат разослан "10" "мая" 1994 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Специализированного Совета
К.016.37.01, доктор физ.-мат. наук

Федоров О.П.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ионно-плазменные покрытия из нитрида титана обладают комплексом свойств, которые обеспечили им широкое применение в различных отраслях промышленности. В основном, исследования были направлены на разработку технологий получения покрытий с высокой твердостью, адгезией, стойкостью к коррозии и механическим воздействиям.

Очевидно, что понимание физики процессов, происходящих в металлах при ионно-плазменном осаждении нитрида титана, невозможно без получения надежных экспериментальных результатов с привлечением современных методов исследования.

Известно, что воздействие потока ионов на поверхность металлов приводит к развитию диффузии, которая в условиях низкоэнергетического ионно-плазменного осаждения не изучалась. Особый интерес представляют исследования диффузии элементов покрытия в металлы и сплавы с разным типом кристаллической решетки. Не исключено, что и формирование самого покрытия происходит при активном участии процесса диффузии элементов металлической подложки в покрытие.

В условиях низкоэнергетического ионно-плазменного осаждения нитрида титана при температурах подложки не превышающих 175°C представляется уникальная возможность исследования влияния собственной структуры металла на диффузию, которое в настоящее время подробно практически не изучено. Не рассматривался и вопрос о изменении структуры металла при диффузии в условиях ионно-плазменного осаждения. Выбор материалов для исследования диктовался как прикладными (подложка из аустенитной стали 08X18H10T) так и научными интересами (монокристаллы молибдена).

Таким образом, изучение физических процессов, происходящих в металлах при ионно-плазменном осаждении нитрида титана, является актуальной задачей. Тем более, что покрытия из нитрида титана нашли широкое применение на практике.

Цель работы. Используя комплекс методов исследования изучить особенности протекания диффузии и структурных изменений в металлах с разным типом кристаллической решетки при низкоэнергетическом ионно-плазменном осаждении нитрида титана, выяснить влияние структурных изменений на пути диффузии, а также механизмы упрочнения и разупрочнения подповерхностных слоев стали и монокристаллов молибдена под слоем нитрида титана.

Научная новизна. Впервые проведено комплексное исследование диффузионных процессов и структурных изменений, происходящих в

металлах при низкоэнергетическом ионно-плазменном осаждении нитрида титана.

Впервые удалось разделить пути диффузии и оценить коэффициенты диффузии при ионно-плазменном осаждении нитрида титана на сталь 08X18H10T и монокристаллы молибдена. Установлено, что проникновение титана осуществляется объемной радиационно-стимулированной диффузией, диффузией по границам зерен, субзерен и дислокациям.

Впервые обнаружена анизотропия радиационно-стимулированной диффузии титана в монокристаллы молибдена. Установлено, что степень предварительной пластической деформации заметно не влияет на радиационно-стимулированную диффузию титана.

Показано, что диффузия титана приводит к структурным изменениям в стали и монокристаллах молибдена на глубинах превышающих глубину диффузии, которые ответственны за упрочнение или разупрочнение подповерхностных слоев.

На основании анализа всей совокупности полученных результатов развиты модельные представления о структурных и диффузионных процессах, а также их взаимосвязи при низкоэнергетическом ионно-плазменном осаждении нитрида титана.

Научная ценность работы. Полученные результаты позволяют расширить представления о физических процессах протекающих в металлах при низкоэнергетическом ионно-плазменном осаждении нитрида титана, устанавливает взаимосвязь процесса диффузии и структурных изменений.

Практическая ценность работы. Выполненные исследования выявляют физическую природу упрочнения или разупрочнения подповерхностных слоев металлов при нанесении покрытий методом ионно-плазменного осаждения, что влияет на адгезию, стойкость к коррозии и механическим воздействиям.

Положения выносимые на защиту :

1. Радиационно-стимулированная диффузия титана в кубических монокристаллах молибдена анизотропна.
2. Изменение структуры стали 08X18H10T и монокристаллов молибдена при осаждении нитрида титана приводит к изменению путей диффузии титана и диффузия происходит по границам зерен, субзерен и дислокациям.
3. Структурные изменения в монокристаллах молибдена, вызванные особенностями протекания диффузии, на порядок величины превосходят глубину диффузии и приводят к упрочнению или разупрочнению

подповерхностных слоев в зависимости от исходной структуры металла.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на : конкурсе молодых исследователей (г.Киев, 1988, I-е место); Всесоюзном совещании "Влияние внешних воздействий на массоперенос в металлах" (г.Киев, 1990); Всесоюзной конференции "Субструктурное упрочнение в металлах" (г.Киев, 1990); 13-м Всесоюзном совещании "Получение, структура, физические свойства и применение высокочистых и монокристаллических тугоплавких и редких металлов" (г.Суздаль, 1990); III-м Всесоюзном совещании "Физико-химия взаимодействия ионного и фотонного излучения с поверхностью твердых тел" (г.Звенигород, 1991); Научно-технической конференции "Комплексные методы повышения надежности и долговечности деталей технологического оборудования" (г.Пенза, 1992); I-м Международном семинаре "Эволюция дефектных структур в металлах и сплавах" (г.Барнаул, 1992); II-ой Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью" (г.Москва, 1993); семинаре "Механизмы структурных изменений в металлах и сплавах" (г.Черкассы, 1993).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано II работ.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 108 наименований, изложена на 112 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков и 3 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель, научная новизна, научная и практическая ценность работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлен обзор литературных данных о структурных и фазовых изменениях в металлах при ионной имплантации. Отмечено, что в основном, работы посвящены высокоэнергетическому воздействию, когда энергии ионов $E \geq 1$ кэВ, а их флюенс $\Phi > 10^{20} \text{ м}^{-2}$.

Показано, что воздействие высокоэнергетических ионов на металл приводит к образованию радиационных дефектов, а также возникновению на глубинах, превышающих пробег ионов в материале, дислокационных петель, дефектов упаковки и т.д., что связывают с радиационно-стимулированной диффузией. Обобщая результаты экспериментальных и теоретических работ по радиационно-стимулирован-

ной диффузии, сделаны выводы:

1. При низкоэнергетическом ионно-плазменном воздействии на поверхность металла может иметь место радиационно-стимулированная диффузия, так как ионы, бомбардирующие поверхность подложки, обладают энергией достаточной для образования вакансий, стационарная концентрация которых при высоких флюенсах ионов ($\Phi > 10^{20} \text{ м}^{-2}$) будет поддерживаться на высоком уровне;

2. В литературе отсутствуют данные о диффузионном проникновении элементов, а также о структурных изменениях в металлах при ионно-плазменном осаждении.

Значительная часть первой главы посвящена анализу литературных данных по изучению влияния дефектов кристаллического строения на диффузионную подвижность атомов в металлах. Отмечено, что имеется достаточно обширный экспериментальный и теоретический материал с описанием моделей, рассматривающих влияние на диффузионный поток вакансий, дислокаций, границ зерен. Однако, слабо исследовано влияние предварительной пластической деформации на диффузию элементов замещения. Практически не рассматривалось влияние кристаллографической ориентации на диффузионную подвижность примесных атомов в металлах с кубической симметрией. Кроме того, как правило, конкретную структуру, возникающую при различных видах воздействия на металл, не связывают с определенными путями и скоростью диффузии.

Рассмотрен в первой главе и вопрос о изменении собственной структуры металлов при диффузии. Отмечено, что в большинстве работ приводятся структурные изменения в результате диффузии при относительно высоких температурах ($T_{\text{дифф.}}/T_{\text{пл.}} > 0,4$) и длительных временах отжига. Недостатком таких работ является то, что на структурные изменения в металлах в диффузионной зоне существенное влияние оказывает температура. Кроме того, структурные изменения, инициированные диффузией, оказывают существенное влияние на сам процесс диффузии, однако подобные систематические исследования отсутствуют.

В конце первой главы ставятся задачи настоящего исследования:

1. Изучить диффузию титана в металлы с разным типом кристаллической решетки при низкоэнергетическом ионно-плазменном осаждении нитрида титана;

2. Исследовать структурные изменения в металлах при ионно-плазменном осаждении нитрида титана;

3. Исследовать влияние собственной структуры металла на диффузию в условиях ионно-плазменного осаждения нитрида титана.

Во второй главе обоснован выбор материалов для исследования — стали аустенитного класса OxTiNiTi , широко используемая в промышленности с покрытием из нитрида титана, и монокристаллов молибдена высокой степени чистоты с осями роста (100) и (111) — в качестве модельного материала. Описаны условия осаждения нитрида титана на установке типа "Булат". Температура во время осаждения не превышала $0,15T_{\text{пл}}$ и $0,31T_{\text{пл}}$ для монокристаллов молибдена и стали OxTiNiTi соответственно.

Поскольку задачей исследования являлось изучение диффузии и структурных изменений в металлах, вызванных ионно-плазменным осаждением нитрида титана, предварительно деформацией прокаткой в монокристаллах молибдена создавали различные структурные состояния.

Для решения задач, поставленных в работе, использовали комплекс взаимодополняющих методов. Диффузию титана в стали OxTiNiTi и монокристаллах молибдена исследовали рентгеновским микронзондом (диаметр зонда $\phi=0,2$ и 5 мкм) на приборах "Supperprob" — 733, "Cameca" — $\mu S-46$, "TESLA" — BS-300 с приставкой "Link" — 860-2. На различной фиксированной глубине концентрации титана измеряли по меньшей мере в пяти точках, отстоящих друг от друга на расстоянии ~ 30 мкм. Точность определения концентрации титана составляла $\sim 0,1$ ат.%. Значения концентрации титана от точки к точке отличались в пределах погрешности измерения концентрации титана, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Для исследования структуры, фазового состава покрытия, а также структуры подповерхностных слоев на различной глубине стали OxTiNiTi и монокристаллов молибдена до и после осаждения нитрида титана применяли методы: а) микротвердости по Виккерсу; б) рентгеновские методы — дебаевский, дифрактометрический, обратной съемки по Лауэ, топографический метод Берга-Баррета; в) электронографический, метод растровой и трансмиссионной электронной микроскопии с построением статистических кривых распределения расстояний между дислокациями и использованием прецизионной вырезки образцов с фиксированной глубины.

В третьей главе представлены результаты исследования диффузии титана и структурных изменений в стали OxTiNiTi и монокристаллах молибдена при ионно-плазменном осаждении нитрида титана.

Установлено, что покрытие из нитрида титана на стали OxTiNiTi имеет толщину $\sim 1-2$ мкм и типичную для вакуумно-осажденных

покрытий столбчатую структуру с аксиальной текстурой с рассеянием $9,5^\circ$.

Показано, что в процессе ионно-плазменного осаждения нитрида титана имеет место диффузия элементов покрытия в стальную подложку и элементов подложки в формирующееся покрытие, что влияет на фазовый состав покрытия. Обнаружено, что поверхностный слой покрытия толщиной $\sim 0,1$ мкм состоит из $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$, TiNa_6 и TiCo_4 , который формируется при участии углерода из масляного вакуума. В более глубоких слоях покрытие содержит преимущественно фазы $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ и TiCo_4 . Образование последней происходит при участии диффузии углерода из подложки в формирующееся покрытие.

Установлено, что концентрационное распределение титана в стали 08X18H10T невозможно описать одним уравнением диффузии. В слое толщиной $x \leq 1$ мкм под покрытием развивается объемная радиационно-стимулированная диффузия и выполняется зависимость $\ln C = f(x^2)$.

Чтобы оценить коэффициент объемной диффузии титана использовали функцию ошибок Гаусса $\text{erf } \eta$. Рассматривая задачу о диффузии из постоянного источника в полубесконечное тело, решали уравнение для одномерной диффузии $D \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{dC}{dt}$ (1), выбирая граничные условия так, чтобы учесть содержание титана в стали 08X18H10T.

Для количественных оценок использовали уравнение

$$\frac{C_x - C_s}{C_0 - C_s} = \text{erf } \eta = \left(1 - \text{erf } \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (2)$$

где C_x - концентрация титана в диффузионной зоне на глубине x ; C_s - концентрация титана в стали 08X18H10T до осаждения нитрида титана ($C_s = 0,86$ ат. %); C_0 - начальная концентрация титана при $x = 0$; t - время диффузии; $\text{erf } \eta = f(\text{erf } \eta)$ - дополнение функции ошибок до единицы. Оценки показали, что эффективный коэффициент объемной диффузии титана составляет $D_{\text{эф}} = (4,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Показано, что на больших глубинах путь диффузии изменяется. Диффузия происходит по границам зерен аустенита и выполняется зависимость $\ln C = f(x)$, которая на глубине $x \sim 3$ мкм изменяет ход (рис. 1). Установлено, что изменение хода зависимости $\ln C = f(x)$ обусловлено структурными изменениями. На глубине до 3 мкм под покрытием произошла диффузионноиницируемая рекристаллизация аустенита с образованием слоя более мелкого зерна.

Диффузию титана по границам зерен рассматривали используя модель Фишера. Произведенное математическое преобразование уравнения Фишера дало выражение, позволяющее сопоставить диффузионную подвижность титана по границам зерен аустенита с различной вели-

чиной зерна

$$D_{rp} \cdot \delta = \frac{2\sqrt{D_{\delta}}}{\sqrt{\pi t}} \left(\frac{d \ln C}{dx} \right)^{-2} = \frac{2\sqrt{D_{\delta}}}{\sqrt{\pi t}} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \alpha}, \quad (3)$$

где δ - ширина границы зерна; α - угол наклона прямой $\ln C = f(x)$. Отношение произведений $D_{rp} \cdot \delta$ для двух участков зависимости $\ln C = f(x)$ показало, что диффузия титана по границам рекристаллизованных зерен протекает в 7 раз медленнее, чем по границам нерекристаллизованных.

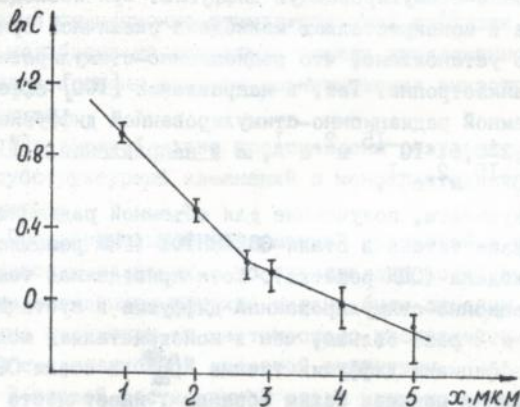


Рис. 1. Зависимость логарифма концентрации $\ln C$ от глубины проникновения x (подложка из стали 08X18H10Т).

При исследовании диффузии титана в недеформированных монокристаллах молибдена с невысокой плотностью дислокаций ($\rho = 1 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-2}$) установлено, что как и в случае стали 08X18H10Т концентрационное распределение титана описывается двумя уравнениями диффузии. На глубине $x \leq 5-10$ мкм под покрытием происходит объемная радиационно-стимулированная диффузия. Для количественной оценки эффективного коэффициента объемной диффузии титана в молибден использовали следующее выражение

$$C = C_0 \operatorname{erfc} \eta = \left(1 - \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4)$$

Отмечается, что глубина диффузии титана в монокристаллы молибдена (температура подложки $0,15T_{\text{пл}}$) существенно превышает глубину, которую может обеспечить диффузия за счет термических

вакансий. При энергии ионов титана $E \sim 300$ эВ и флюенсе $\Phi = 3 \cdot 10^{24}$ м⁻² стационарная концентрация вакансий поддерживается на высоком уровне, что обеспечивает развитие радиационно-стимулированной диффузии. Сопоставление эффективных коэффициентов объемной диффузии титана в молибдене, полученных в настоящей работе, с литературными данными по термической объемной диффузии показало, что полученные коэффициенты диффузии характерны для радиационно-стимулированной диффузии.

Принципиальным является вопрос о влиянии кристаллографической ориентации на радиационно-стимулированную диффузию. При исследовании диффузии титана в монокристаллах молибдена различной ориентации впервые надежно установлено, что радиационно-стимулированная диффузия титана анизотропна. Так, в направлении [100] эффективный коэффициент объемной радиационно-стимулированной диффузии составляет $D_{\text{эф}}^{\text{рап}} [100] = (6,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а в направлении [111] - $D_{\text{эф}}^{\text{рап}} [111] = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Сопоставлены результаты, полученные для объемной радиационно-стимулированной диффузии титана в стали ОВХВНЮТ (ГЦК решетка) и монокристаллах молибдена (ОЦК решетка). Хотя приведенная температура объемной радиационно-стимулированной диффузии в аустенитной стали ($0,31T_{\text{пл}}$) в 2 раза больше, чем в монокристаллах молибдена ($0,15T_{\text{пл}}$) коэффициент диффузии титана $D_{\text{эф}}^{\text{рап}}$ в стали ОВХВНЮТ на порядок величины меньше. Таким образом, имеет место влияние типа кристаллической решетки.

В ходе исследования обнаружено, что в монокристаллах молибдена на глубинах $x \geq 5-10$ мкм под покрытием путь диффузии изменяется. Диффузия происходит по дислокациям и выполняется зависимость $\ln C = f(x)$.

Для решения диффузионной задачи в этом случае использовали модель Смолюховского, которая рассматривает диффузию по отдельным дислокационным трубкам. При отсутствии взаимодействия диффузионных зон вокруг дислокаций коэффициент диффузии по дислокациям определяется выражением

$$D_g = \frac{8AD_{\text{эф}}}{\pi^2 r_0^2} \left(\frac{d \ln C}{dx} \right)^{-2}, \quad (5)$$

где A - интеграл зависящий от безразмерного параметра $D_{\text{эф}} t / r_0^2$; r_0 - радиус дислокационной трубки.

Правомерность использования модели Смолюховского была подтверждена электронно-микроскопическим исследованием расстояний

между дислокациями в диффузионной зоне. Показано, что наиболее вероятное расстояние между дислокациями значительно превышает радиус дислокационной трубки r_0 .

Диффузионную подвижность титана в монокристаллах молибдена определяли как произведение $r_0^2 D_y$. Оценки показали, что диффузионная подвижность титана по дислокациям зависит от кристаллографической ориентации и в направлении $[100]$ составляет $r_0^2 D_y = (7,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-36} \text{ м}^4 \cdot \text{с}^{-1}$, а в направлении $[111]$ - $r_0^2 D_y = (2,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-36} \text{ м}^4 \cdot \text{с}^{-1}$.

В заключительной части третьей главы обсуждаются причины анизотропии радиационно-стимулированной диффузии титана в монокристаллах молибдена на основании модели предложенной М.А. Кривоглазом. Проанализированы причины возникновения анизотропии диффузии по дислокациям.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния субструктурных изменений в монокристаллах молибдена на диффузию титана.

Предварительной деформацией прокаткой в различных кристаллографических условиях в монокристаллах молибдена перед ионно-плазменным осаждением нитрида титана были созданы различные дислокационные структуры от хаотического распределения различной плотности до дислокационной ячеистой структуры.

В первой части данной главы изучено влияние увеличения плотности хаотически распределенных дислокаций на диффузию титана. Монокристаллы молибдена предварительно деформировали прокаткой в плоскости (100) и в направлении $[001]$.

Было установлено, что концентрационное распределение титана в монокристаллах молибдена с высокой плотностью дислокаций ($\rho_{\epsilon=0\%} = 1,3 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ и $\rho_{\epsilon=70\%} = 2,5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$), так же как и в монокристаллах с низкой плотностью дислокаций описывается двумя гауссовыми кривыми. Показано, что от нижнего края покрытия до глубины $x \leq 10$ мкм происходит объемная радиационно-стимулированная диффузия и выполняется зависимость $\ln C = f(x^2)$. Оценка эффективного коэффициента объемной диффузии титана показала, что увеличение плотности хаотически распределенных дислокаций не влияет на скорость радиационно-стимулированной диффузии, и ее величина для $\epsilon=0, 10$ и 70% одинакова и составляет - $D_{\text{эф}}^{\text{д}} [100] = (6,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

На больших глубинах концентрационное распределение удовлетворяет зависимости $\ln C/C_0 = f(x)$ (рис. 2). Установлено, что для деформаций $\epsilon=0$ и 10% зависимости $\ln C/C_0 = f(x)$ в пределах ошибки экс-

перимента, практически, совпадают. Для $\epsilon = 70\%$ зависимость $\ln C/C_0 = f(x)$ изменяет ход при $x \geq 30$ мкм.

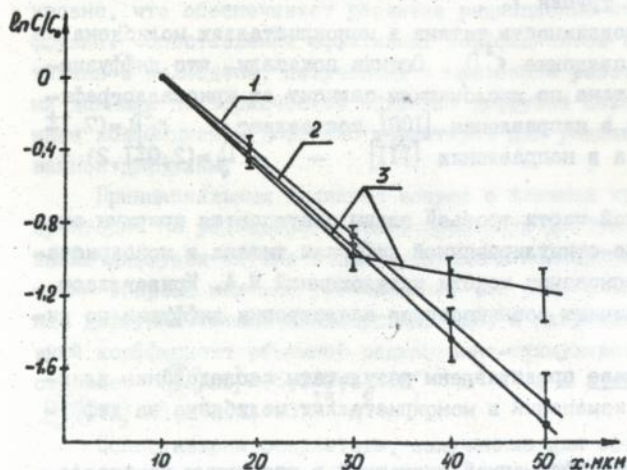


Рис.2. Зависимость логарифма концентрации $\ln C/C_0$ титана в монокристаллах молибдена с ориентацией (100)[001] от глубины проникновения x : 1 - $\epsilon=0\%$; 2 - $\epsilon=10\%$; 3 - $\epsilon=70\%$.

Проведенное послойное исследование структуры кристаллов в диффузионной зоне показало, что субструктура их претерпела значительные изменения. Плотность дислокаций в деформированных кристаллах уменьшилась и составляет $\sim 10^{11} \text{ м}^{-2}$, что, практически, соответствует плотности дислокаций в диффузионной зоне недеформированных кристаллов. В недеформированных и слабо деформированных кристаллах в диффузионной зоне формируется слабо разориентированная ($\alpha_{cp} \sim 1^\circ$) фрагментированная структура. В сильно деформированных кристаллах на глубине $x \geq 30$ мкм, напротив, плотность дислокаций увеличивается на два порядка величины и формируется сильно разориентированная ($\alpha_{cp} \sim 6^\circ$) фрагментированная структура. Изменение хода зависимости $\ln C/C_0 = f(x)$ в сильно деформированных кристаллах на глубине $x \geq 30$ мкм обусловлено этими структурными изменениями.

Обнаружено, что диффузия титана в монокристаллах, в диффузионной зоне которых формируется сильно разориентированная фрагментированная структура, осуществляется на большую глубину, чем в кристаллах со слабо фрагментированной структурой.

Выбор моделей для оценки диффузионной подвижности титана в монокристаллах молибдена был обусловлен обнаруженными структурными изменениями.

Показано, что для оценки диффузионной подвижности титана в кристаллах с деформацией $\epsilon = 0$ и 10%, а также в кристаллах с деформацией $\epsilon = 70\%$ ($x < 30$ мкм) может быть использована модель Смолуховского, так как расстояния между дислокациями как внутри фрагментов, так и в их субграницах значительно превышают радиус дислокационной трубки. Оценки диффузионной подвижности титана по этой модели показали, что она для кристаллов с $\epsilon = 0, 10\%$ и $\epsilon = 70\%$ (при $x < 30$ мкм) составляет $- \tau_0 D_0 = (7,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-36} \text{ м}^4 \cdot \text{с}^{-1}$.

В случае формирования в диффузионной зоне монокристаллов молибдена сильно разориентированной фрагментированной структуры ($\epsilon = 70\%$, $x \geq 30$ мкм) модель Смолуховского неприменима, так как расстояния между дислокациями в субграницах меньше радиуса дислокационной трубки. Поэтому для расчета диффузионной подвижности титана была выбрана модель Фишера, которая рассматривает диффузию по границам разориентированных субзерен. Оценки показали, что диффузионная подвижность титана по разориентированным субзернам составляет $\delta \cdot D = (4,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-26} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Таким образом, при ионно-плазменном осаждении нитрида титана на монокристаллы молибдена могут реализоваться различные пути диффузии титана, что определяется структурными изменениями в диффузионной зоне кристаллов.

Во втором разделе данной главы представлены результаты исследования влияния неоднородного распределения дислокаций на диффузию титана в монокристаллах молибдена.

Монокристаллы молибдена деформировали прокаткой в плоскости (III) и в направлении $[11\bar{2}]$. После деформации на $\epsilon = 10\%$ ориентация кристалла сохраняется, распределение дислокаций близко к хаотическому и плотность их составляет $\sim 0,5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Деформация на $\epsilon = 45\%$ искажает исходную ориентацию кристалла и формирует в кристалле неомогенное распределение дислокаций состоящее из леса дислокаций и участков ячеистой дислокационной структуры. Общая плотность дислокаций $- \rho = 2,6 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$.

Концентрационное распределение титана в монокристаллах молибдена с хаотическим ($\epsilon = 10\%$) и неомогенным распределением ($\epsilon = 45\%$) дислокаций отличается и их также невозможно описать одним уравнением диффузии. На глубинах $x \leq 5$ мкм под слоем нитрида титана развивается объемная радиационно-стимулированная диффузия. Оказа-

лось, что увеличение плотности дислокаций на четыре порядка величины, а также изменение характера их распределения заметно не влияет на скорость радиационно-стимулированной диффузии титана и ее величина для $\epsilon=0, 10$ и 45% составляет $D_{\text{эф}}^{\text{ра}}[\text{III}] = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Были сопоставлены значения коэффициентов объемной радиационно-стимулированной диффузии титана в монокристаллах молибдена двух ориентаций: $(100)[001]$ и $(111)[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$. Установлено, что анизотропия диффузии, обнаруженная в недеформированных монокристаллах молибдена в направлении $[100]$ и $[111]$, сохраняется независимо от увеличения плотности дислокаций и изменения характера их распределения.

На глубинах $x \gg 5$ мкм выполняется зависимость $\ln C/C_0 = f(x)$. Для кристаллов молибдена с $\epsilon=0$ и 45% экспериментальные точки на этой зависимости удовлетворительно укладываются на одну прямую. Для кристаллов молибдена с $\epsilon=10\%$ наблюдается изменение хода зависимости на глубине $x \gg 10$ мкм (рис.3).

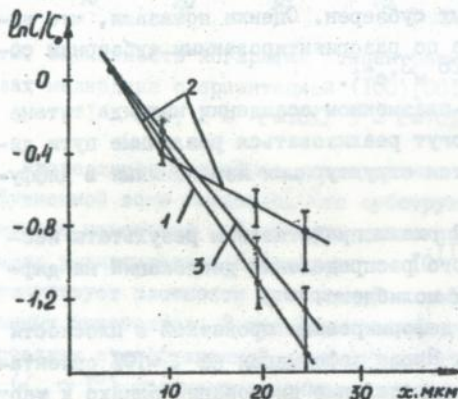


Рис.3. Зависимость логарифма концентрации $\ln C/C_0$ титана в монокристаллах молибдена с ориентацией $(111)[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ от глубины проникновения x : 1 - $\epsilon=0$; 2 - $\epsilon=10\%$; 3 - $\epsilon=45\%$.

Электронно-микроскопическое исследование структуры диффузионной зоны в кристаллах с предварительной деформацией $\epsilon=0$ и 45% обнаружило хаотическое распределение дислокаций с одинаковой плотностью $\sim 5 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$. В недеформированных кристаллах хаотическое распределение дислокаций сопровождается увеличением плотности дислокаций, что приводит к формированию слабо разориентированной фрагментированной структуры. В деформированных на $\epsilon=45\%$ криста-

лах хаотическое распределение дислокаций достигается за счет уменьшения исходной плотности дислокаций и разрушения дислокационной ячеистой структуры, в результате чего восстанавливается исходная ориентация кристалла.

При хаотическом распределении дислокаций и $\rho = 5 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$ расстояния между дислокациями значительно больше радиуса дислокационной трубки. Поэтому диффузионную подвижность титана в монокристаллах молибдена с $\epsilon = 0$ и 45% оценивали по модели Смолюховского, которая дала для них одинаковые значения $- \tau_g D_g = (2,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-36} \text{ м}^4 \cdot \text{с}^{-1}$.

Напротив, в диффузионной зоне монокристаллов молибдена с предварительной деформацией $\epsilon = 10\%$ обнаружено увеличение плотности дислокаций и формирование сильно фрагментированной структуры ($\alpha_{cp} \sim 12^\circ$), что приводит к искажению ориентации кристалла. Расстояния между дислокациями в субграницах таковы, что происходит взаимодействие диффузионных зон вокруг дислокаций. Поэтому диффузионную подвижность титана оценивали по модели Фишера: она составляет $\delta \cdot D = (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-27} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Сопоставление диффузионной подвижности титана по разориентированным субграницам в монокристаллах молибдена с ориентациями $(100)[001]$ и $(111)[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ показало, что для первой ориентации она на порядок величины больше, хотя средний угол разориентации между фрагментами больше для второй ориентации. Обсуждаются причины наблюдаемого различия диффузионной подвижности титана. В направлении $[100]$ в момент начала диффузии по субграницам концентрация титана C_0 в 2 раза больше, чем в направлении $[111]$. Кроме того, имеет место анизотропия "отсоса" титана в объем с субграниц.

В заключительном разделе данной главы обсуждаются особенности структурных изменений в подложках из монокристаллов молибдена при низкоэнергетическом ионно-плазменном осаждении нитрида титана.

Как было показано в предыдущих разделах, диффузия титана приводит к изменению субструктуры монокристаллов молибдена. При этом глубина структурных изменений значительно превышает глубину диффузии титана. Для выяснения особенностей структурных изменений, вызванных диффузией, было предпринято подробное исследование субструктуры монокристаллов молибдена на различной глубине под слоем нитрида титана.

Установлено, что диффузия титана приводит к изменению мик-

ротвердости подповерхностных слоев монокристаллов молибдена (рис. 4).

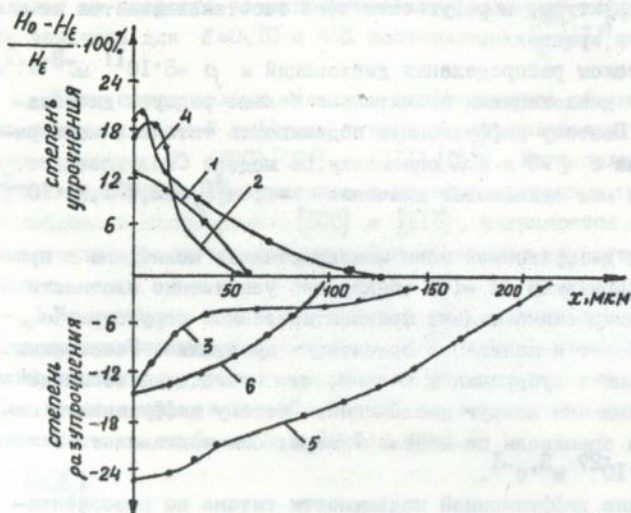


Рис. 4. Изменение микротвердости по глубине под слоем нитрида титана в монокристаллах молибдена (100) [001] и (III) $[11\bar{2}]$ с разной степенью деформации: 1 - (100), $\epsilon=0$; 2 - (III), $\epsilon=0$; 3 - (100) [001], $\epsilon=10\%$; 4 - (III) $[11\bar{2}]$, $\epsilon=10\%$; 5 - (100) [001], $\epsilon=70\%$; 6 - (III) $[11\bar{2}]$, $\epsilon=45\%$ (H_0 , H_ϵ - микротвердость кристаллов после и до нанесения нитрида титана).

Обнаружено, что подповерхностные слои недеформированных монокристаллов молибдена с ориентацией поверхности (100) и (III) упрочняются. Толщина упрочненного слоя соответствует глубине диффузионной зоны. Максимальное упрочнение в кристаллах с ориентацией (100) составляет $\sim 8-12\%$ и сопровождается увеличением плотности дислокаций с $1 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-2}$ до $1,4 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$. В кристаллах с ориентацией (III) максимальное упрочнение и плотность дислокаций в диффузионной зоне больше в 1,5-2 раза, чем в кристалле (100). Представляется, что основной вклад в упрочнение вносит увеличение плотности дислокаций, которые возникают под влиянием концентрационных и диффузионных напряжений в диффузионной зоне. Микрорентгеноструктурные исследования показали, что свежие дислокации принимают участие в формировании новых субграниц второго и третьего порядков - происходит фрагментация кристаллов. Количество фрагмен-

тов на единицу площади в кристалле с ориентацией (100) в два раза меньше, чем в кристалле с ориентацией (111). Фрагментацию кристаллов наблюдали и за пределами диффузионной зоны. Объясняется это тем, что в результате взаимодействия дислокаций, имеющих в кристалле, со свежими дислокациями, возникает поле упругих напряжений, которое влияет на перераспределение дислокаций и за пределами диффузионной зоны. Определенную роль в этом процессе играет и скорость движения дислокаций.

Обнаружено, что подповерхностные слои деформированных на $\epsilon = 10\%$ монокристаллов молибдена с ориентацией (100)[001], под влиянием диффузии разупрочняются (рис.4, кривая 3). Максимальное разупрочнение $\sim 6-15\%$. Плотность дислокаций уменьшается на четыре порядка величины и составляет $\rho = 6,7 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-2}$. Характер распределения дислокаций остается хаотическим. В результате аннигиляции свежих дислокаций и дислокаций имеющих в кристалле расстояния между дислокациями увеличиваются. Разупрочнение сопровождается уменьшением размытия пятен Лауэ и изменением направления астеризма, что свидетельствует об образовании в кристалле дислокаций, знак которых противоположен знаку дислокаций созданных предварительной деформацией. На больших глубинах плотность дислокаций увеличивается приближаясь к плотности дислокаций деформированного кристалла, избыток одноименных дислокаций формирует новые субграницы - наблюдается фрагментация кристалла.

Напротив, подповерхностные слои деформированных также на $\epsilon = 10\%$ монокристаллов молибдена с другой ориентацией (111)[112] под влиянием диффузии упрочняются (рис.4 кривая 4). Упрочнение сопровождается искажением исходной ориентации кристалла, значительным размытием пятен Лауэ и возникновением сильного астеризма в направлении прокатки. Плотность дислокаций увеличивается, причем преобладают дислокации одного знака. Избыток одноименных дислокаций принимает участие в формировании новых субграниц второго и третьего порядков. Показано, что количество фрагментов и угол их разориентации в деформированных на $\epsilon = 10\%$ монокристаллах с ориентацией (111)[112] значительно больше, чем для ориентации (100)[001]. Объясняется это тем, что количество фрагментов и угол их разориентации зависят не столько от общей плотности дислокаций, созданной предварительной деформацией, сколько от избыточной плотности одноименных дислокаций оставшихся в кристалле в результате взаимодействия дислокаций, имеющих в кристалле, с дислокациями, возникающими при диффузии.

Увеличение степени предварительной деформации приводит к разупрочнению подповерхностных слоев монокристаллов молибдена обеих ориентаций.

Под влиянием диффузии степень разупрочнения подповерхностных слоев деформированных на $\epsilon = 70\%$ монокристаллов молибдена с ориентацией (100) [001] достигает $\sim 20-24\%$ (рис.4 кривая 5). Разупрочнение сопровождается уменьшением плотности дислокаций до $\rho = 1,9 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-2}$, которое происходит в результате аннигиляции дислокаций противоположных знаков, и увеличением расстояний между дислокациями. Астеризм пятен Лауэ, имевшийся в деформированном кристалле, в диффузионной зоне, практически, исчезает. С увеличением глубины степень разупрочнения кристалла уменьшается, плотность дислокаций увеличивается до исходного значения. Избыток дислокаций одного знака выстраивается в субграницы - происходит фрагментация кристалла.

Диффузия титана в деформированные на $\epsilon = 45\%$ монокристаллы молибдена (111) [112] приводит к разупрочнению подповерхностных слоев на 7-14% (рис.4, кривая 6). Уменьшается общая плотность дислокаций, исчезает размытие и астеризм пятен Лауэ, восстанавливается исходная ориентация кристалла.

Отмечается, что в настоящем исследовании структурные изменения в диффузионной зоне происходят при температуре $0,15T_{\text{пл}}$, что значительно ниже температуры, при которой наблюдается заметная диффузия за счет термических вакансий. Для того, чтобы выяснить являются ли наблюдаемые структурные изменения особенностью метода ионно-плазменного осаждения, или они могут иметь место и при диффузионном отжиге исследовали структурные изменения в монокристаллах молибдена с покрытием из нитрида титана после отжига при температуре 1323K в течении 12 часов. Одновременно отжигали контрольные монокристаллы молибдена без покрытия.

Установлено, что структура недеформированных контрольных монокристаллов молибдена без покрытия, практически, не изменяется. Деформированные на $\epsilon = 10$ и 70% монокристаллы молибдена (100) [001] после отжига разупрочняются. Плотность дислокаций уменьшается. Исчезает астеризм пятен Лауэ и их размытие.

Отжиг приводит к разупрочнению подповерхностных слоев недеформированных монокристаллов молибдена (100), которые после осаждения нитрида титана были упрочнены. Плотность дислокаций уменьшается до 10^{10} м^{-2} , исчезает фрагментация кристалла.

Напротив, разупрочненные подповерхностные слои деформированных на $\epsilon = 10$ и 70% монокристаллов молибдена (100) [001] с пок-

ртием после отжига упрочняются. Плотность дислокаций увеличивается на четыре порядка величины и составляет $1,6 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Увеличение плотности дислокаций сопровождается значительным размытием пятен Лауэ и возникновением астеризма. Наблюдается фрагментация кристалла. Упрочнение подповерхностных слоев свидетельствует о том, что генерация дислокаций в результате диффузионного перемещения атомов значительно преобладает над конкурирующими процессами разупрочнения под влиянием температуры отжига. За пределами диффузионной зоны степень упрочнения уменьшается, вклад аннигиляционных процессов под влиянием температуры отжига становится преобладающим и подповерхностные слои начинают разупрочняться.

Из сопоставления особенностей структурных изменений в диффузионной зоне монокристаллов молибдена следует, что диффузия титана вызывает либо упрочнение, либо разупрочнение подповерхностных слоев в зависимости от исходной структуры кристаллов.

В кристаллах с низкой плотностью дислокаций, практически, все свежие дислокации, образующиеся при диффузии, остаются в кристалле и кристалл упрочняется.

В кристаллах же с высокой плотностью дислокаций взаимодействие свежих дислокаций с имеющейся дислокационной структурой менее однозначно. Если предварительная деформация создает в кристалле равное количество разноименных дислокаций, то взаимодействие старых и свежих дислокаций приводит к упрочнению кристалла. Если в кристалле после предварительной деформации имеется избыток дислокаций одного знака, то их взаимодействие со свежими дислокациями приводит к аннигиляции дислокаций противоположных знаков, и кристалл разупрочняется.

Таким образом, установлено, что особенности структурных изменений в подложках из монокристаллов молибдена при ионно-плазменном осаждении нитрида титана связаны со взаимодействием дислокаций, возникающих при диффузии, с собственной дислокационной структурой монокристаллов.

Изменение субструктуры приводит к изменению путей диффузии на различной глубине: от диффузии в объеме до диффузии по дислокациям, границам субзерен.

ВЫВОДЫ

I. Диффузионное проникновение титана при низкоэнергетическом ионно-плазменном осаждении нитрида титана на сталь 08X18H10T и монокристаллы молибдена осуществляется объемной радиационно-стимулированной диффузией и диффузией по границам зерен, субзерен и дисло-

кациям.

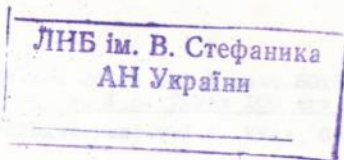
2. Радиационно-стимулированная диффузия титана в кубических монокристаллах молибдена анизотропна.
3. Коэффициент объемной радиационно-стимулированной диффузии титана в аустенитной стали 08X18H10T (ГЦК решетка, ОЗТ_{пл.}) на порядок величины меньше, чем в монокристаллах молибдена (ОЦК решетка, 0,15Т_{пл.}).
4. Диффузия титана в монокристаллы молибдена и сталь 08X18H10T приводит к структурным изменениям, глубина которых в несколько раз превышает глубину диффузии титана.
5. Предварительная деформация монокристаллов молибдена заметно не влияет на объемную радиационно-стимулированную диффузию титана. На диффузию по дислокациям предварительная деформация влияет через изменения субструктуры монокристаллов.
6. Изменение субструктуры монокристаллов молибдена, вызванное особенностями протекания диффузии, происходит в результате взаимодействия дислокаций, возникающих при диффузии, с дислокационной структурой кристаллов.
7. Диффузия титана вызывает либо упрочнение, либо разупрочнение подповерхностных слоев подложки в зависимости от исходной структуры.
8. Разупрочнение подповерхностных слоев стали 08X18H10T происходит по механизму рекристаллизации, а в монокристаллах молибдена - по механизму полигонизации.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Дубовицкая Н.В., Коленченко Л.Д., Лариков Л.Н. Структура и фазовый состав покрытия из нитрида титана на аустенитной стали // Известия АН СССР, "Металлы". -1989, №3. -С.162-164.
2. Дубовицкая Н.В., Коленченко Л.Д., Лариков Л.Н. Субструктурное упрочнение поверхностных слоев монокристаллов молибдена после ионной имплантации. - В сб. "Субструктурное упрочнение металлов". Тезисы докладов. Киев. 1990. -С. III.
3. Дубовицкая Н.В., Коленченко Л.Д., Лариков Л.Н. Анизотропия радиационно-стимулированной диффузии // Металлофизика. -1991. -13, №8. -С.81-88.
4. Дубовицкая Н.В., Коленченко Л.Д., Лариков Л.Н. Влияние плотности хаотически распределенных дислокаций на диффузию титана в монокристаллах молибдена // Металлофизика. -1992. -14, №1. -С.3-8.
5. Дубовицкая Н.В., Коленченко Л.Д., Лариков Л.Н. Влияние степени предварительной пластической деформации на диффузию титана в монокристаллах молибдена // Металлофизика. -1992. -14, №7. -С.26-28.

6. Дубовицкая Н.В., Коленченко Л.Д., Лариков Л.Н. Массоперенос и структурные изменения при легировании поверхности металлов методом ионного осаждения. - В сб. "Комплексные методы повышения надежности и долговечности деталей технологического оборудования". Тезисы докладов. Пенза. 1992. - С.101-102.
7. Дубовицкая Н.В., Коленченко Л.Д., Лариков Л.Н. Иницированные массопереносом субструктурные превращения в монокристаллах молибдена. - В сб. "Эволюция дефектных структур в металлах и сплавах". Тезисы докладов. Барнаул. - С.148-149.
8. Дубовицкая Н.В., Коленченко Л.Д. Изменение субструктуры подповерхностных слоев монокристаллов молибдена при воздействии на их поверхность низкоэнергетических ионов титана и азота. - В сб. "Взаимодействие ионов с поверхностью". Москва. 1993. - т.1.-С.6.
9. Дубовицкая Н.В., Коленченко Л.Д. О природе субструктурных изменений в монокристаллах молибдена под влиянием диффузии титана. - В сб. "Механизмы структурных изменений в металлах и сплавах". Черкасы. 1993. - С.47.
10. Дубовицкая Н.В., Коленченко Л.Д. Массоперенос титана в стали СВХ18Н10Т при ионно-плазменном осаждении нитрида титана // Металлофизика. -1993. -15, №2. -С.82-88.
11. Дубовицкая Н.В., Коленченко Л.Д. Изменение субструктуры монокристаллов молибдена под влиянием диффузии титана // Металлофизика. -1993. -17, №12. -С.24-29.

Роб



Подписано в печать 20.04.94г формат 60x84/16
Бумага писчая. Усл. печ. л. I, O. Тираж 100 экз. Заказ №690
Напечатано ЦУОП ГНПП "Плодвинконсерв" г. Киев, Саксаганского, I

336710

AB 30.085

AB 30.085