

## Краткие сообщения

05;11;12

### Массоперенос атомов W и изменение стехиометрии в покрытии из Al–Ni в результате облучения электронным пучком

© А.Д. Погребняк,<sup>1,2</sup> С.М. Дуванов,<sup>3</sup> Б.П. Гриценко,<sup>4</sup> Н.А. Погребняк,<sup>1</sup> М.К. Кылышканов<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Сумской институт модификации поверхности,

40030 Сумы, Украина

e-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua

<sup>2</sup> Отдел пучковой модификации поверхности Г.В. Курдюмова Института металлофизики НАН Украины,

40030 Сумы, Украина

<sup>3</sup> Институт прикладной физики НАН Украины,

40030 Сумы, Украина

<sup>4</sup> Институт физики прочности и материаловедения РАН,

634021 Томск, Россия

<sup>5</sup> Восточно-Казахстанский государственный технический университет,

070004 Усть-Каменогорск, Казахстан

(Поступило в Редакцию 8 сентября 2006 г. В окончательной редакции 6 апреля 2007 г.)

Впервые с помощью обратного рассеяния ионов (BS), растровой электронной микроскопии (SEM) с микроанализом (WDS) и нанотвердости обнаружено изменение эффективного коэффициента диффузии от  $2 \cdot 10^{-7}$  до  $1.1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Обнаружены три стадии движения ионов W: от поверхности покрытия вглубь (без плавления), с плавлением — ускорение массопереноса вглубь, третья стадия — резко уменьшается пиковая концентрация ионов W и происходит смена движения из глубины в сторону поверхности.

PACS: 52.77.-j, 61.82.Bg, 4.75+g

## Введение

В конце прошлого столетия нашли широкое применение лучевые технологии (лазерное излучение, пучки электронов и ионов, а также потоки плазмы), позволяющие эффективно повышать надежность и долговечность конструкционных материалов [1–4]. Одним из перспективных путей решения повышения служебных характеристик является нанесение на поверхность изделия достаточно толстых покрытий [3,4] (от десятков до сотен микрон) из порошковых материалов [4]. К одному из основных классов порошковых материалов, позволяющих защищать поверхность от коррозии и износа, относят порошки на основе Ni [5,6]. Как известно, ионная имплантация покрытий является также инструментом для анализа физических процессов, происходящих в твердом теле, наряду с получением ультрадисперсных фаз и нанокристаллической структуры. Известно, что легирование с помощью ионной имплантации W может привести к увеличению твердости и уменьшению износоустойчивости за счет образования карбидов или оксикарбидов вольфрама [3]. Вторым положительным моментом имплантации W является то, что в покрытии, состоящем из элементов с малыми атомными номерами (Al и Ni), легко проследить с помощью метода резерфордского обратного рассеяния за процессами диффузии атомов W, которые имеют более высокий атомный номер [7] по сравнению с компонентами покрытия. Следует отметить,

что влияние триплексной обработки материалов почти не изучено в настоящее время и имеется насущная необходимость в понимании физических процессов, происходящих в результате триплексной обработки. В данной работе исследовались процессы массопереноса имплантированных ионов W в порошковом покрытии на основе Al–Ni, нанесенном высокоскоростной импульсной плазменной струей в результате быстрого облучения электронным пучком в режиме нагрева и плавления.

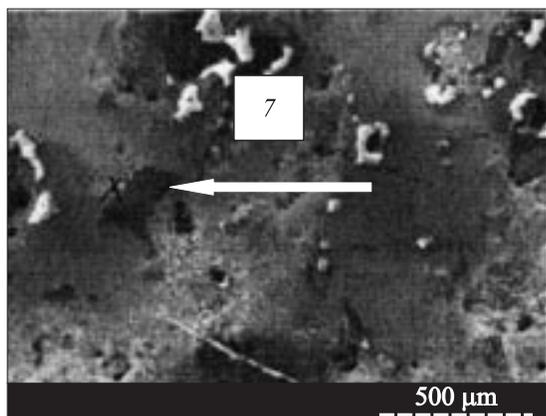
## Методы исследования и процессы обработки материалов

Исследовались образцы технической меди с нанесенным на них покрытием из порошка ПТ-НА-001 (95% Ni и 5% Al) толщиной 120–150 мкм. Покрытие наносилось с помощью высокоскоростной плазменной струи на плазмотроне „Импульс-5“ [1,8]. Имплантация ионов W проводилась на имплантере „Диана“ при ускоряющем напряжении 60 кВ, длительности импульса около 200 мкс, вакууме  $10^3$  Па, падающая доза составляла  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Облучение электронным пучком проводилось в вакууме  $10^5$  Па на установке „У-112“ при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме частичного и полного плавления покрытия из Al–Ni. Исследовалась морфология поверхности с помощью растровой электронной микроскопии (SEM) с микроанализом на электронном

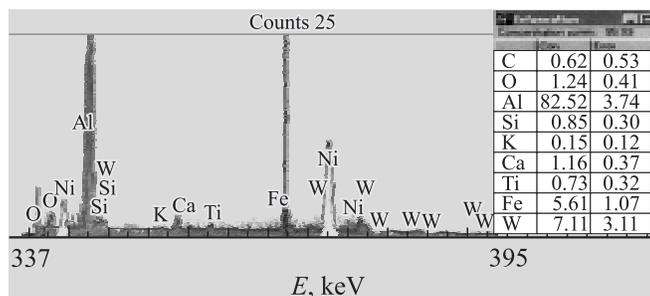
микроскопе РЭММА-102М (Украина). Качественный и количественный элементный микроанализ проводился с помощью волнового спектрометра WDS-2 [7]. За элементным составом и диффузией W в покрытие следили с помощью метода обратного рассеяния (BS) ионов  $\text{He}^{+4}$  с начальной энергией 1.5 MeV и угле регистрации  $\theta = 170^\circ$ , с энергетическим разрешением детектора 18 keV. Были приготовлены поперечные и косые шлифы, на которых с помощью микротвердомера ПМТ-3 и наноиндентора „Nano Indentor-2“ (USA) проводили измерения твердости [8].

## Экспериментальные результаты и обсуждение

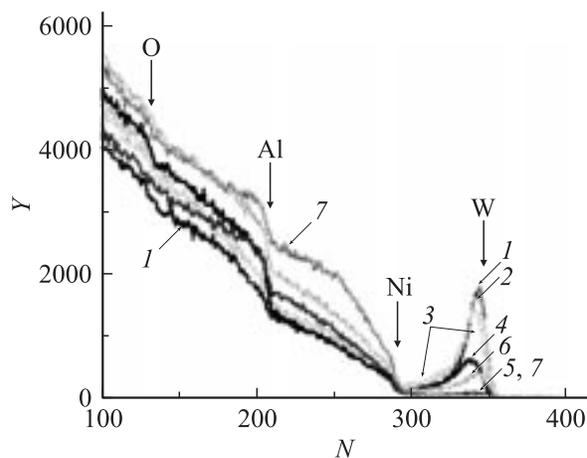
Облучение электронным пучком привело к частичному или полному оплавлению покрытия (рис. 1). Согласно результатам микроанализа (рис. 2) SEM и WDS, концентрация ионов W достигает до 7.11 wt.%, а концентрация Al колеблется в некоторых (отдельных) местах до 82 wt.%. По всей оплавленной области концентрация Ni достигает до 92 wt.%, Al всего 3.5–5 wt.%, при содержании атомов W в этих областях порядка 4 wt.%



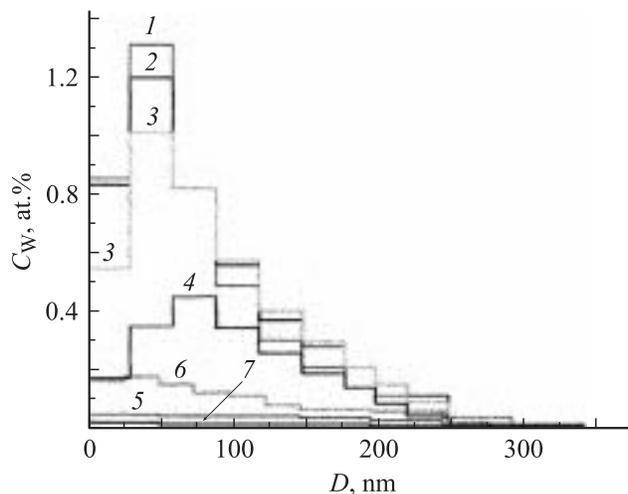
**Рис. 1.** Изображение участка поверхности покрытия из Al–Ni после воздействия сильнофокусного электронного пучка. Стрелкой с крестиком отмечено место, в котором проводился микроанализ.



**Рис. 2.** Рентгеновский спектр в поверхностном слое покрытия из Al–Ni, полученного из участка рис. 1 на установке с дисперсией по длинам волн.



**Рис. 3.** Энергетический спектр обратно рассеянных ионов  $\text{He}^{+4}$  с начальной энергией 1.5 MeV. Геометрия эксперимента: нормальный угол падения пучка к поверхности образца, угол рассеяния  $\approx 170^\circ$ . Стрелками указаны элементы и соответствующие кинематические границы парциальных спектров для различных элементов ( $N$  — номер канала,  $Y$  — выход обратно рассеянных ионов).



**Рис. 4.** Концентрационные профили распределения ионов W по глубине поверхностного слоя Al–Ni при разных режимах обработки электронным пучком, с различной плотностью мощности ( $1$  — исходное покрытие Al–Ni после имплантации W (до облучения электронным пучком),  $2$ – $7$  — после облучения электронным пучком с различными значениями плотности энергии  $2$  —  $0.5$ ;  $3$  —  $0.7$ ;  $4$  —  $1$ ;  $6$  —  $1.4$ ;  $5, 7$  —  $2 \text{ kw/cm}^2$ ).

После имплантации ионов W (падающая доза составляла  $\approx 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) в поверхностном слое покрытия из Al–Ni регистрировалось около  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ионов W (данные BS, рис. 3).

На рис. 3 представлены спектры обратного рассеяния ионов гелия, снятые для покрытия Al–Ni, имплантированного атомами вольфрама. Из рисунка видно, что парциальные выходы от имплантированного W и элемен-

тов покрытия существенно изменяются при электронно-лучевой обработке. Уширение профилей имплантации может быть интерпретировано как его эффективная диффузия или массоперенос в приповерхностных слоях Al–Ni-покрытия. Вольфрам сначала по мере увеличения температуры диффундирует в глубь покрытия, затем движется обратно к поверхности покрытия с уменьшением пиковой концентрации. Для двух последних режимов W равномерно распределен (растворен) в слое NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с концентрацией всего 0.1 at.%.  
 На рис. 4 (режимы 2, 4) представлены выборочные профили распределения концентрации W-импланта по глубине покрытия Al–Ni и затем облученные электронным пучком. Профили аппроксимировались двумя (рис. 5, a) и одним (рис. 5, b) гауссианом. Первый гауссов пик на рис. 5, a может быть обусловлен образованием мелкодисперсных преципитатов, в состав которых входит имплантант. Второй, более широкий гауссиан, — изотропное распределение W в слоях покрытия из

Al–Ni [7,9]. Результаты микроанализа также свидетельствуют об этом, т.е. вблизи поверхности покрытия есть участки с концентрацией от 4 до 2.14 wt.%.

В случае отжига (плавление) в режиме 4 (рис. 1) обнаружено лишь изотропное распределение имплантанта по глубине с существенным уменьшением пиковой концентрации, смещением пика в глубь образца (покрытия) и уменьшением ширины распределения. В последнем случае образование включений не обнаружено, что, возможно, связано с их распадом или уносом с поверхности после плавления электронным пучком (возможно, частичным испарением Al) при более высоких плотностях мощности. Для случая образца, облученного в режиме 2 (режим б) видно дальнейшее падение концентрации W, уширение распределения и диффузии имплантанта из глубины образца (покрытия) к поверхности.

В таблице приведены параметры подгонки функциями Гаусса эффективных профилей распределения W-имплантанта по глубине слоя Al–Ni на подложке из Cu для различных режимов обработки электронного пучка. Подгонка осуществлялась как двумя (режимы 1–3), так и одним гауссианом (режимы 4, 6). Эффективный коэффициент диффузии ( $D_{\text{eff}}W$ ) W-имплантанта извлекался из профилей распределения [10]. При этом для концентрационного профиля ионов W использовалось выражение [1]:

В таблице приведены параметры подгонки функциями Гаусса эффективных профилей распределения W-имплантанта по глубине слоя Al–Ni на подложке из Cu для различных режимов обработки электронного пучка. Подгонка осуществлялась как двумя (режимы 1–3), так и одним гауссианом (режимы 4, 6). Эффективный коэффициент диффузии ( $D_{\text{eff}}W$ ) W-имплантанта извлекался из профилей распределения [10]. При этом для концентрационного профиля ионов W использовалось выражение [1]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{\sigma_1^2 - \sigma_0^2}{2t}, \quad (1)$$

где  $\sigma_1$  — полуширина профиля для более высокой температуры,  $\sigma_0$  — половина ширины профиля в исходном состоянии (при комнатной температуре),  $t$  — время воздействия пучка электронов, можно оценить  $D_{\text{eff}}$ .

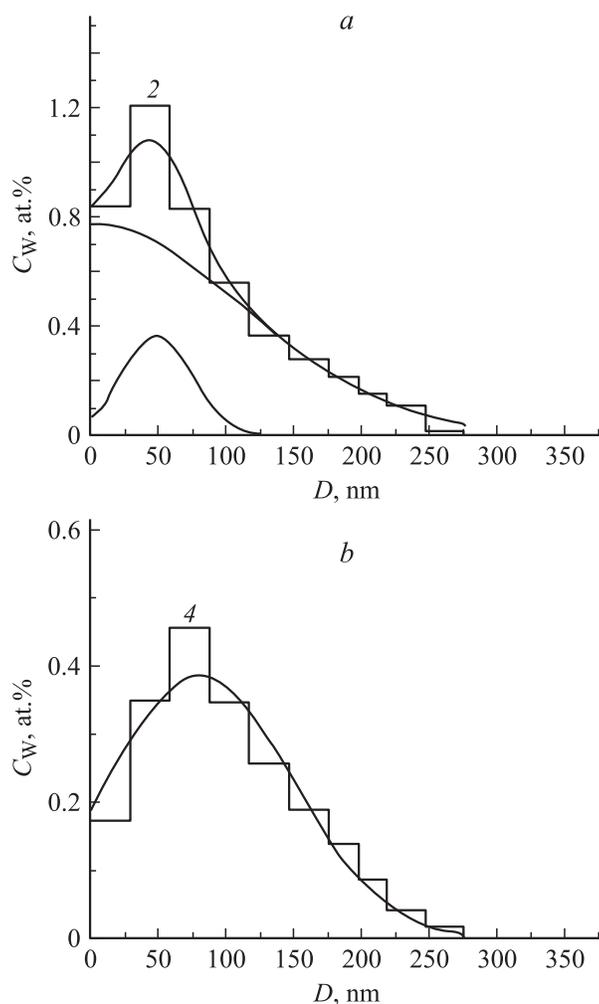
Для режимов 4 и 6  $D_{\text{eff}}W$  найден  $2.8 \cdot 10^{-7}$  и  $1.2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/s соответственно. Величина  $D_{\text{eff}}W$  (режим 4) характерна для диффузии атомов металла в расплавах, что подтверждается данными SEM анализа.

Предполагая, что диффузия будет происходить по вакансионному механизму (без плавления покрытия в результате отжига электронным пучком), получим

$$D_a = c_{v0} D_v = D_0^a \exp\left(-\frac{U_{\text{dif}}}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $D_0^a$  — предэкспоненциальный множитель, который зависит от энтропии активации элементарного акта диф-

Параметр распределения $\sigma, \text{nm}$	Номер режима					
	1	2	3	4	6	5, 7
1	58	24	51	–	–	
2	211	201	181	137	843	$\geq 950$



**Рис. 5.** a — эффективный профиль ионов W в приповерхностном слое покрытия Al–Ni, облученного сильноточным пучком электронов в режиме плавления ( $P = 1 \text{ kw/cm}^2$ ), профиль описывается двумя гауссианами; b — профиль описывается одним гауссианом (движение к поверхности),  $P = 2 \text{ kw/cm}^2$ .

фузионного перемещения и не зависит от температуры;  $U_{\text{dif}}$  — энергия активации процесса, равная сумме энергий образования и миграции вакансий;  $C_{v0}$  — концентрация вакансий;  $D_v$  и  $D_a$  — коэффициент самодиффузии вакансий и соответственно.

Пиковая концентрация ионов W уменьшается, и происходит движение смещения максимума в разные участки времени. Следует отметить, что в результате плавления электронным пучком возможно образование оксидов AlO, NiO и более сложного оксида AlO<sub>2</sub>Ni, если учитывать образование „полочки“ в спектре и, используя известную формулу, можно получить стехиометрию соединения. Известно из [7,10], что с помощью выражения (3):

$$\frac{N_{\text{Ni}}}{N_{\text{Al}}} = \frac{H_{\text{Al}}\sigma_{\text{Al}}}{H_{\text{Al}}\sigma_{\text{Ni}}} \cong \frac{H_{\text{Ni}}}{H_{\text{Al}}} \left( \frac{Z_{\text{Al}}}{Z_{\text{Ni}}} \right)^2 \quad (3)$$

( $N_{\text{Ni}}$  и  $N_{\text{Al}}$  — процентное отношение концентрации Ni и Al;  $H_{\text{Ni}}$  и  $H_{\text{Al}}$  — амплитуда сигнала от Ni и Al соответственно) можно оценить стехиометрию.

Вдоль обратной траектории для частиц, рассеянных на атомах Ni и Al, выход рассеянных ионов на этих элементах в соединении приблизительно равен произведению амплитуды сигнала на его ширину  $\Delta E$ . Тогда более точное отношение можно заменить для двух элементов, равномерно распределенных внутри слоя (или пленки):

$$\frac{N_{\text{Ni}}}{N_{\text{Al}}} \cong \frac{H_{\text{Al}} \Delta E_{\text{Al}} \sigma_{\text{Ni}}}{H_{\text{Ni}} \Delta E_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Al}}}, \quad (4)$$

$\sigma_{\text{Al}}$  и  $\sigma_{\text{Ni}}$  — сечение рассеяния от Al и Ni соответственно. Погрешность определения стехиометрии будет около 5%.

Таким образом, выяснено, что имплантация ионов W в покрытие из Al–Ni в результате воздействия сильноточного электронного пучка движется в глубь покрытия с  $D_{\text{eff}} = 2.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Затем при увеличении плотности энергии (мощности) пучка электронов усиливается массоперенос до  $D_{\text{eff}}^2 = 7.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . С последующим увеличением плотности мощности движение ионов W происходит к поверхности с  $D_{\text{eff}}^3 = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . При этом движение в глубь покрытия происходит по вакансионному механизму, а движение к поверхности происходит в результате „конвективного“ массопереноса в жидком металле. И, как следствие этого процесса, резко уменьшается пиковая концентрация атомов W.

Как показали измерения микро- и нанотвердости в покрытии из Al–Ni, в исходном состоянии до имплантации ионов W имеется значительный разброс значений твердости. На „светлых“ участках покрытия они составляют всего  $0.68 \pm 0.03 \text{ GPa}$ , а на темных и „серых“ участках обнаружено максимальное значение твердости  $4.20 \pm 0.03 \text{ GPa}$  [11], что соответствует значениям твердости интерметаллидов. Измерения нанотвердости по „косому“ шлифу в покрытиях из Al–Ni (кривые „нагрузки“ и „разгрузки“) показали, что имплантация

ионов W с дозой внедрения около 7 at.% увеличивает твердость в „светлых“ участках до  $0.96 \pm 0.04 \text{ GPa}$ , а в темных и „серых“ участках эти значения возросли до  $7.8 \pm 0.6 \text{ GPa}$  (измерения проводились вблизи поверхности в слое толщиной не более 250 nm, что соответствует глубине пробега многозарядных ионов W в покрытии из Al–Ni) [12]. После отжига с помощью электронного пучка (без плавления) вблизи границы зона плавления–зона термического влияния твердость в среднем для разных по цвету участков на  $12 \pm 15\%$  выше. В областях, оплавленных электронным пучком на глубину от 60 до 100  $\mu\text{m}$  было очень трудно промерить твердость. Однако на „светлых“ участках наблюдается незначительное уменьшение твердости — на 7–8%.

Работа частично финансировалась программой „Наносистемы, нанотехнологии, нанопленки и новые физические принципы получения нанопленок, нанопокровов с помощью ионных, плазменных и электронных пучков“ НАН Украины и проектом № 3078 STCU.

Авторы признательны Ф.Ф. Комарову за помощь в измерении спектров BS, Ю.А. Кравченко, В.С. Кшнякину, О.П. Кульментьевой за помощь в проведении исследований.

## Список литературы

- [1] Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. // Усп. физ. мет. 2003. Вып. 4. С. 1–71.
- [2] Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. // УФН. 2005. Т. 175. № 5. С. 515–543.
- [3] Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д. и др. // Ионно-лучевая и ионно-плазменная обработка материалов. М.: Изд-во МГУ, 2005. 640 с.
- [4] Missaelides P., Hadsidimitriou A., Noli F. et al. // Surf. and Coat. Tech. 2004. Vol. 180–181. P. 290–296.
- [5] Свистунова Т.В. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 8. С. 36–42.
- [6] Friend W.Z. Corrosion of Nickel and Alloys. N.Y.: Wiley, 1980. Vol. 14. 450 p.
- [7] Feldman L.C. and Mayer V.M. Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis. North Holland, 1986. 344 p.
- [8] Tюрин Ю.Н. and Pogrebnyak A.D. // Surf. and Coat. Tech. 1999. Vol. 111. P. 269–275.
- [9] Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mat. Res. 1992. Vol. 7. N 6. P. 1564–1583.
- [10] Mayer M. SIMNRA Users Guide Technical Report IPP 9/113. Garching, Germany: Max Planck Institute für Plasma Physik, 1997. 92 p.
- [11] Погребняк А.Д., Кравченко Ю.А., Алонцева Д.Л. и др. // ФХОМ. 2004. № 7. С. 45–52.
- [12] Pogrebnyak A.D. and Tolopa A.M. // Nucl. Instr. and Meth. 1990. Vol. 50. P. 27–43.