

04;05;10;11

Изменение стехиометрии и ускорение диффузии Ti в Al₂O₃/Al/C в результате воздействия электронного пучка

© А.Д. Погребняк, Б.П. Гриценко, С.М. Дуванов, Н.А. Погребняк,
М.К. Кылышканов, В.В. Понарядов

Сумский институт модификации поверхности, Сумы, Украина
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия
Отдел пучковой модификации поверхности Института металлофизики
им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
Восточно-Казахстанский технический университет, Усть-Каменогорск,
Казахстан
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
E-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua

Поступило в Редакцию 24 апреля 2006 г.

Впервые с помощью обратного рассеяния ионов (BS) He⁺⁴ и сканирующей электронной микроскопии (SEM) с микроанализом (WDS) были исследованы изменения в стехиометрии комбинированного покрытия из Al₂O₃/Al/C и проведен расчет коэффициента диффузии Ti в результате воздействия электронным пучком. Обнаружено увеличение „эффективного“ коэффициента диффузии и изменения соотношения концентрации Al и O в слое α-Al₂O₃, в котором также произошло замещение кислорода на углерод.

PACS: 81.15.Ni, 81.05.Nd

В технике широко применяются изделия, изготовленные из углеродных композитов [1–3]. Но во время их эксплуатации в кислородосодержащей среде при высоких температурах углерод окисляется. Как известно, метод электродуговой металлизации имеет высокую производительность и относится к наиболее производительным и низкзатратным технологиям получения покрытия. Эта технология осуществляется путем плавления дугой и распыления газом материала проволоки [2,4]. Использование для металлизации поверхности изделия проволоки из Al обеспечивает формирование покрытия с высокой пластичностью и низкой пористостью. Защита поверхности

алюминированного изделия осуществляется теплостойким слоем из окиси алюминия, который создается технологией на основе плазменно-электролитного оксидирования в электролитах на водной основе [1–3]. Эти технологии отличаются низкими затратами материалов и энергии, а также обладают простым оборудованием. Они позволяют часть слоя из алюминия окислить и сформировать в виде высокотемпературного окисла алюминия — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Кроме того, в ряде работ было показано, что имплантация ионов Тi в Al_2O_3 (полученный различными методами [5–9]), приводит к улучшению механических характеристик, таких как стойкость к износу, стойкость к коррозии. Был также обнаружен двухстадийный процесс диффузии Тi при термическом отжиге [5,6,8]. Поэтому целью данной работы было исследование влияния имплантации ионов Тi и последующего облучения электронами на процессы диффузии и механические свойства.

На изделие из графитного материала проводилось металлизирование алюминием, а затем проводилось дальнейшее плазменно-электролитное оксидирование. Эти процессы хорошо описаны в работах [3]. Из изделия были вырезаны образцы размером $25 \times 5 \times 5$ мм. Со стороны оксидированного слоя толщиной около $120 \mu\text{m}$ на поверхность проводилась имплантация ионов Тi дозой $3 \cdot 10^{17}$ (60 kV) и $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (90 kV) на ускорителе „Диана“ в вакууме $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем на одной части образцов (со стороны Al_2O_3) проводилась обработка поверхностного слоя электронным пучком 30 kV в двух режимах: полного и частичного плавления Al_2O_3 на установке „У-112“ Института электросварки НАН Украины.

Измерения энергетических спектров обратного рассеяния (ОР) ионов He^+ с $E_0 = 1.5 \text{ MeV}$ проводили на ускорителе [5,7]. Обратнорассеянные ионы регистрировались под углом $\theta \approx 170^\circ$. Полупроводниковый детектор имел разрешение 18 keV, анализ проводился в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Па. Исследования морфологии и элементного анализа проводили с помощью растровой электронной микроскопии (SEM) с микроанализом (WDS) на установке РЭМА-102М (Selmi; Electron, Sumy). Измерения нанотвердости образцов (в неоплавленной части) проводили с помощью Nano Indentor II, MTS System Corporation Oak Ridge, TN (USA).

На рис. 1, а представлено изображение поверхности образца с покрытием из $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C}$ после имплантации и последующего плавления

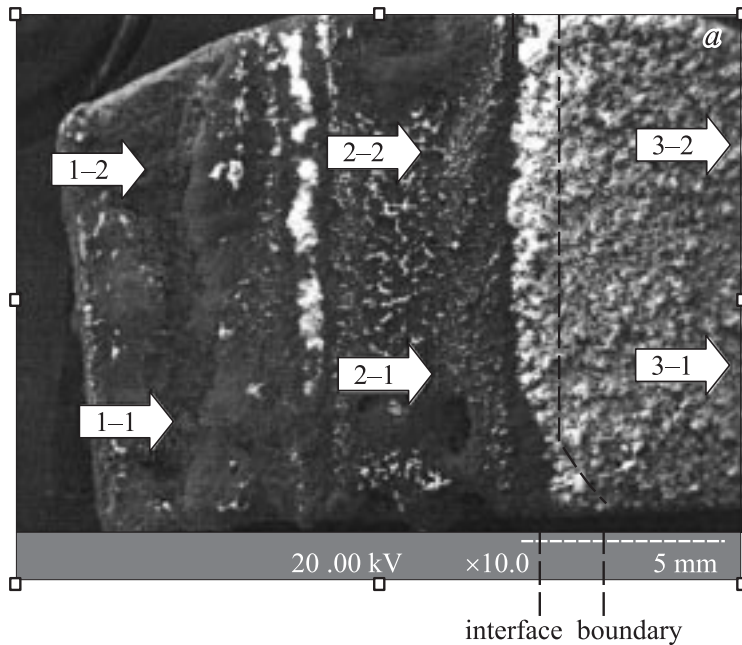
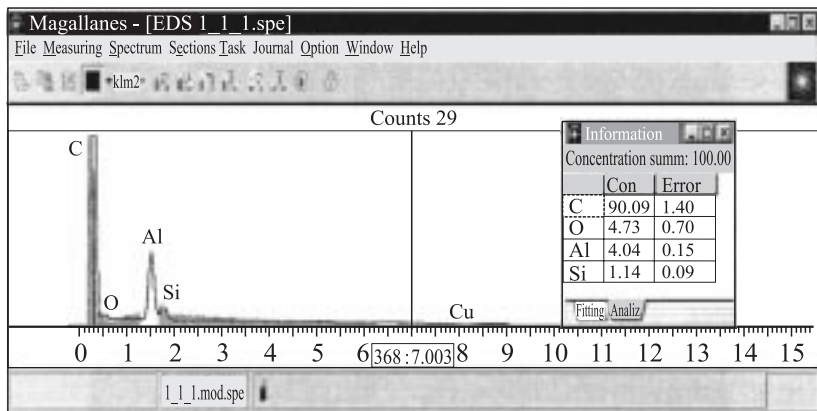


Рис. 1. *a* — изображение поверхности комбинированного покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C}$ после имплантации ионов Ti с $E = 60$ и 90 kV суммарной дозой $5 \cdot 10^{17}$ (участок 3–2 и 3–1); облученного электронным пучком с плотностью мощности $2 \cdot 10^3 \text{ W/cm}^2$ (участок 1–2; 1–1); облученного электронным пучком с плотностью мощности $1 \cdot 10^3 \text{ W/cm}^2$ (участок 2–1; 2–2). *b, c, d* — спектры элементного анализа, полученные в локальных точках, обозначенных на рис. 1, *a*, с помощью WDS.

электронным пучком. На изображении можно выделить три области: в области 1 полностью расплавлен слой оксида алюминия и почти испарился слой Al; область 2 — также обработана электронным пучком с плотностью энергии в 2 раза меньшей, чем в области 1 (на поверхности имеются мелкие зерна и „капли“ из Al и Al_2O_3); область 3 не подвергалась воздействию электронного пучка (однако на границе этой области произошел отжиг в результате переноса тепла толщиной около $0.5 \div 1 \text{ mm}$).

b



c

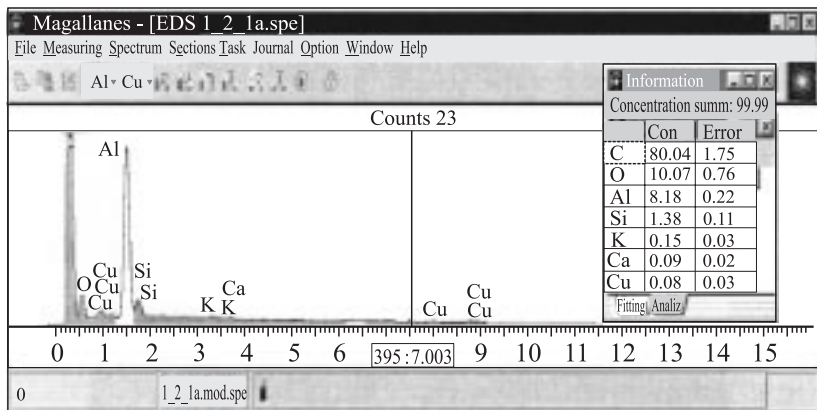


Рис. 1 (продолжение).

На рис. 1,а обозначены точками участки поверхности, на которых проводился микроанализ. Как видно из этих точек (рис. 1, а, с, d) в I-й области около 90%C и около 4.73% O₂ и 4.04% Al, т.е. в результате облучения стехиометрия Al₂O₃ значительно меняется (уменьшается концентрация кислорода). На второй области, если следовать резуль-

d

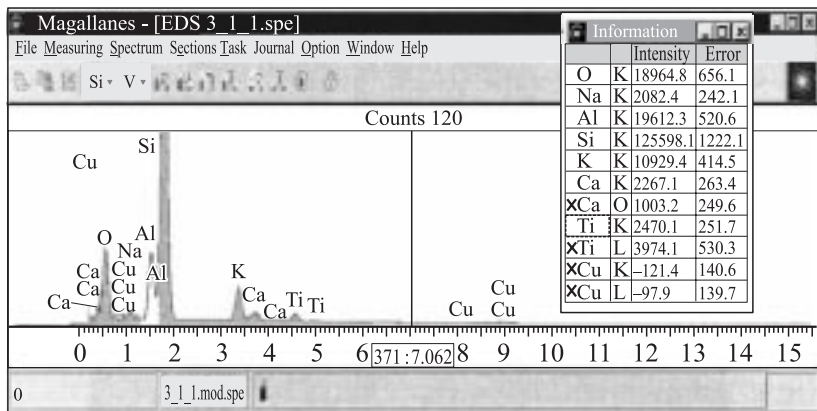


Рис. 1 (продолжение).

татам микроанализа, 80%С, Al \approx 8.18%, около 10% O₂, немного Si и Ca. На третьей области имеется около 10% Ti, свыше 80% Al₂O₃; как неконтролируемая примесь небольшая концентрация 1.6% Si, Ca и K, которые присутствуют в оксиде алюминия в процессе плазменного электролитного оксидирования.

На рис. 2, а представлены энергетические спектры, снятые для образцов с покрытием из Al₂O₃/Al/C после имплантации ионов Ti (двумя дозами) в разных точках образца до и после обработки электронным пучком. Как видно из рисунка, максимальная концентрация Ti составляет около 10 at.% и затем уменьшается, что хорошо видно из спектра. Выявлено также, что наряду с Al₂O₃ в покрытии присутствуют примеси Ca до 1.5% и немного, 0.1 at.%, Co.

Из-за высокой шероховатости поверхности покрытия очень трудно точно получить из спектров концентрации ионов Ti. Однако, используя обработку [6], мы получили профили Ti для трех разных участков образцов (рис. 2, b). Как видно из рисунка, пиковая концентрация Ti уменьшается, однако часть титана диффундирует в глубь покрытия (с увеличением температуры) и профиль сдвигается на глубину свыше 300 nm. Обработка профилей ионов проводилась с учетом пробега двухзарядных состояний ионов Ti, а также того, что концентрация двух-

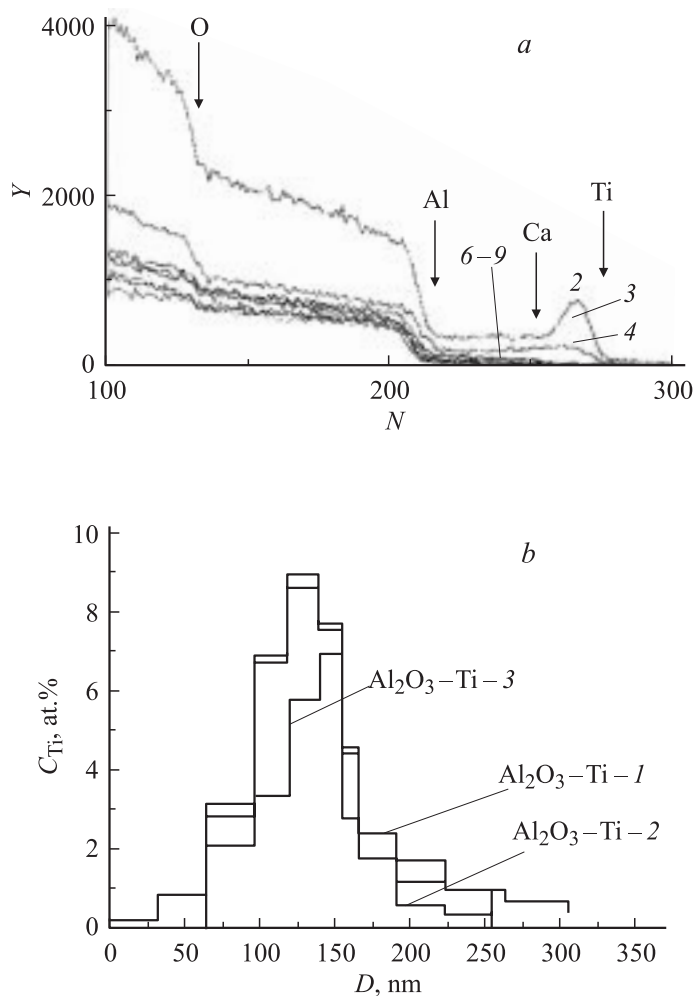


Рис. 2. *a* — энергетические спектры обратного рассеяния, измеренные на комбинированном покрытии в тех точках, которые обозначены на рис. 1, *a* (*N* — номер клапана). *b* — концентрационные профили имплантированных ионов Ti в покрытии, полученные из энергетических спектров (рис. 2, *a*) для трех разных точек: после имплантации, после облучения электронным пучком с меньшей и большей плотностью мощности.

зарядных ионов составляет 82% [7], что соответствует энергии ионов около 180 keV. Облучение электронным пучком покрытия из Al_2O_3 в режиме плавления приводит к частичному испарению поверхностного слоя и движению ионов Ti ближе к поверхности. Концентрация Ti резко уменьшается от 10 до 1.2 at.%.

Оценки „эффективного“ коэффициента диффузии показывают, что он сильно меняется от условий обработки электронным пучком. При воздействии СЭП (без оплавления) оценочная температура 1400°C в середине переходной области, коэффициент $D_1 = 6.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, при оплавлении режим 1; $D_2 = 3.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, а при полном плавлении и частичном испарении $D_3 = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Расчет эффективного коэффициента диффузии проводился с помощью уравнения Фика второго ряда без учета того, что в результате плавления трехслойного покрытия температура плавления отдельных слоев сильно различается.

Можно предположить, что диффузия Ti проходит три стадии: движение по вакансионному механизму в глубь покрытия (первая стадия), вторая стадия — усиление диффузии в глубь покрытия и третья — смена направления движения диффузии (движение Ti из глубины к поверхности за счет конвективного движения).

Описывается профиль с помощью функции Гаусса. Во втором случае, когда покрытие из Al_2O_3 с имплантированным Ti обрабатывалось в режиме частичного плавления, профиль обрабатывался двумя Гауссианами, один из которых, более широкий Гауссиан — изотропное распределение Ti в слое оксида алюминия. Первый (узкий) Гауссиан связан с образованием мелкодисперсных преципитатов, в состав которых входит Ti, по-видимому, TiAl.

Из энергетических спектров ОР видно, что в результате плавления трехслойной системы (комбинированного покрытия) происходит замещение атомов кислорода на атомы углерода (см. рис. 2, а).

Анализ кривых нагружения и разгрузки (при использовании наноиндентора) показал, что нанотвердость покрытия из $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AL}/\text{C}$ после имплантации ионов Ti возросла с $13.8 \pm 0.9 \text{ GPa}$ до $17.6 \pm 1.2 \text{ GPa}$ (в отдельных участках покрытия). Отжиг участка в переходной области покрытия (расчетная температура $1400 \div 1500^\circ\text{C}$) приводит к небольшому увеличению нанотвердости до $18.4 \pm 0.35 \text{ GPa}$ и меньшему разбросу значений. В оплавленной области нанотвердость очень резко уменьшается (почти в 2 раза) по сравнению с имплантированной поверхностью покрытия.

В заключение можно сказать, что диффузия Ti в оксиде алюминия проходит три стадии в результате облучения сильноточным электронным пучком (по-видимому, связана с различными механизмами массопереноса). Стехиометрия покрытия, нанесенного плазменно-электролитным осаждением в результате воздействия СЭП, изменяется в виде соотношения концентрации кислорода и алюминия, при этом происходит частичное замещение кислорода на углерод.

Работа была финансирована по проекту „Наносистемы, нанотехнологии и наноматериалы (новые физические принципы получения наноматериалов, нанопленок, нанопокровов с помощью ионных, плазменных и электронных пучков)“ НАН Украины.

Авторы благодарны Ф.Ф. Комарову (Минск, Беларусь) за помощь в измерении спектров BS.

Список литературы

- [1] *Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 8. С. 109–112.
- [2] *Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И.* Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
- [3] *Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., Литовченко К.И.* Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях. Киев: Наук. думка, 1995. 97 с.
- [4] *Марков Г.А., Симонова А.И., Гиревич О.П.* // Защита металлов. 1997. № 3. С. 289–294.
- [5] *Duvanov S.M., Balogh A.G.* Nucl. Instr. and Meth. NIMB. 2000. В 171. Р. 475.
- [6] *Pells G.P.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1994. V. 77 (3). Р. 368.
- [7] *Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д.* и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация металлов. М.: МГУ, 2005. 640 с.
- [8] *MeHargue C.J., Sklad P.S., White C.W.* // Nucl. Instrum. and Meth. 1990. В. 46. Р. 79 (Review).
- [9] *Pogrebnyak A.D., Kravchenko Yu.A., Kislitsyn S.B.* // Surf. and Coat. Tech. 2006. V. 76. Р. 214–225.
- [10] *Pogrebnyak A.D., Gritsenko B.P., Pogrebnyak N.A.* et al. // 8th Intern. Conference Solid State Physics. August 23–26, Almaty. 2004. V. I. Р. 105–118.
- [11] *Mayer M.* SIMNRA Users Guide Technical Report IPP 9/113. Max-Planck-Institute für Plasma physik. Garching, Germany, 1997.