

ления Ag ЭП можно объяснить двумя причинами, а именно: образованием диамагнитного продукта; образованием частицы с основным триплетным состоянием.

Исходя из результатов работы [12] по использованию магнитометрических измерений для перхлората Ag ОЭП⁺ и учитывая, что структура ОЭП близка к структуре ЭП (оба порфирина являются алкилпирролзамещенными), можно считать, что и в случае Ag ЭП в результате одноэлектронного окисления происходит отрыв электрона из σ -системы комплекса и образуется диамагнитный продукт. Дальнейшее увеличение потенциалов электродов в этом случае не привело к образованию устойчивых парамагнитных продуктов окисления.

Список литературы

1. Wolberg A., Manassen J. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 8. P. 2365.
2. Wolberg A., Manassen J. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 3. P. 2982.
3. Глазков Ю. В., Журавлев А. Г., Кузовков П. В., Шульга А. М. // ЖПС. 1973. Т. 18. № 1. С. 117.
4. Врублевский А. И., Круглик Е. К., Стополянская Л. В., Глазков Ю. В., Бытева И. М. // ЖПС. 1980. Т. 33. № 3. С. 517.
5. Глазков Ю. В., Кузовков П. В., Рябцев А. Н. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1: Физ. Мат. Мех. 1972. № 3. С. 39.
6. Fajer J., Borg D. C., Forman A., Felton R. H., Vegh L., Dolphin D. // Ann. N. Y. Acad. Sc. 1973. V. 206. P. 349.
7. Schaffer A. M., Gouterman M. // Teor. Chim. Acta. 1970. V. 18. № 1. P. 1.
8. Stanienda A., Biebl G. // Z. physik. Chem. Neue Folge. 1967. B. 52. № 6. S. 254.
9. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., 1970. С. 42.
10. Dolphin D., Forman A. // Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. 1971. V. 68. № 4. P. 614.
11. Kneubuhl F. K., Koski W. S., Caughey W. S. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 10. P. 1607.
12. Kadish K., Davis D. G., Fuhrhop J. H. // Angew. Chem. 1972. V. 84. № 6. P. 1072.

Поступила в редакцию 25.05.86.

УДК 621.039

*В. В. ХОДАСЕВИЧ, В. В. УГЛОВ,
М. В. ГОЛЬЦЕВ, А. Ф. СЫЩЕНКО*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СТРУКТУР В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО НИКЕЛЯ

В последние годы поверхность материала стала объектом широких исследований в связи с тем, что свойства поверхностных слоев зачастую определяют эксплуатационные качества и долговечность изделия в целом. Метод ионной имплантации, являясь на микроскопическом уровне активным и неравновесным процессом, позволяет получать материалы с составом и структурой, недостижимыми другими, например, металлургическими способами [1].

При выборе легирующих элементов для создания сплавов с повышенными свойствами, в частности прочностью и износостойкостью, рекомендуют [2] исходить из значений энергий решеток этих элементов и образовавшихся на их основе твердых растворов.

Основной проблемой направленного изменения свойств в результате легирования приповерхностных областей методом ионной имплантации является установление связи между дозой облучения ионами, структурой и фазовым составом поверхностного слоя.

Выбрав в качестве основы сплава никель, свойства которого хорошо известны, из графика Даркен — Гурри, представляющего собой графическое изображение условий Юм — Розери [1, 3], мы видим, что легирующие элементы, находящиеся вне эллипса, главная ось которого составляет 15 % радиуса атома никеля, а малая ось $\pm 0,4$ единицы электроотрицательности, в обычных условиях с никелем твердых растворов не образуют.

Однако если эти элементы (золото, тантал, гафний и олово) имплантировать в никель, то, как показано в работе [4], они образуют метастабильный твердый раствор. Этот экспериментальный факт позволил Суду сформулировать эмпирическое правило, согласно которому твердые растворы при ионной имплантации будут образовываться, если радиусы имплантированных атомов отличаются на -15 — $+40$ % от радиуса никеля, а электроотрицательность их на величину $\pm 0,7$.

Представляло интерес проверить эту концепцию для случая имплантации ионов мышьяка в никель. Отметим, что никель и мышьяк имеют гранцентрированную кубическую и ромбоэдрическую кристаллические решетки, т. е. они не изоморфны, и параметры решетки — 0,352 и 0,413 нм соответственно. Растворимость As в Ni, как это следует из диаграммы состояния никель-мышьяк [5], в твердом состоянии при 1 200 К составляет 4,4 % ат и имеется область гомогенности промежуточной фазы со структурой β —Ni₅As₂, содержащей 27 % ат мышьяка. При комнатной температуре растворимость мышьяка в никеле, по-видимому, близка к нулю, что связывается с невыполнением условия Юм—Розери об изоморфности кристаллических решеток Ni и As [3].

Исследования проводились на образцах никеля чистоты 99,998 в виде тонких (100 нм) пленок. Облучение ионами мышьяка осуществлялось на установке типа Lintott при ускоряющем напряжении 60 кВ и плотности тока 200 мкА/см². Дозы облучения варьировались в интервале 10^{15} — 10^{17} ион/см². Нагрев образцов за счет энергии, передаваемой во время облучения и оцененной, согласно [6], не превышал 660 К.

Общую концентрацию мышьяка в имплантированном слое и ее распределение по поверхности образца никеля изучали с использованием растрового электронного микроскопа с микроанализатором (МРСА) РЭММА-200 при ускоряющем напряжении 20—30 кВ и метода обратного резерфордского рассеяния (ОР) ионов гелия с энергией 1,6 МэВ. Изменение концентрации As в зависимости от дозы облучения показано на рис. 1.

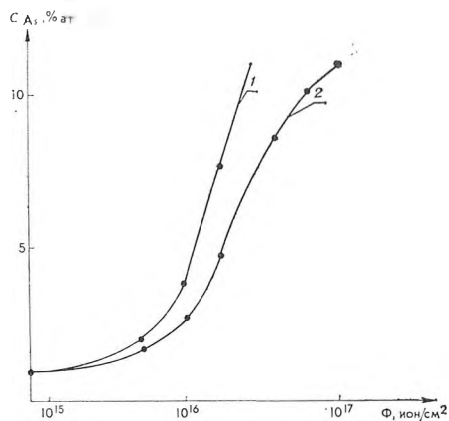


Рис. 1. Изменение концентрации мышьяка в имплантированном слое никеля в зависимости от дозы облучения:

1 — расчет; 2 — эксперимент

Общее содержание мышьяка в имплантированном слое, по данным ОР и МРСА, в интервале доз облучения $1 \cdot 10^{15}$ — $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² изменяется от 1 до 11 % ат (см. рис. 1). При этом максимальная слоевая концентрация As на глубине, соответствующей проективному пробегу R_p , изменяется при этих же дозах облучения от 1,7 до 18 % ат. Следовательно, концентрация As в имплантированном слое заметно превышает предел его растворимости по сравнению с диаграммой фазового равновесия Ni—As [5].

Для изучения структурного состояния никеля, содержащего ионы мышьяка, использовали просвечивающую электронную микроскопию и электронографию в сочетании с данными ОР. На электронограммах,

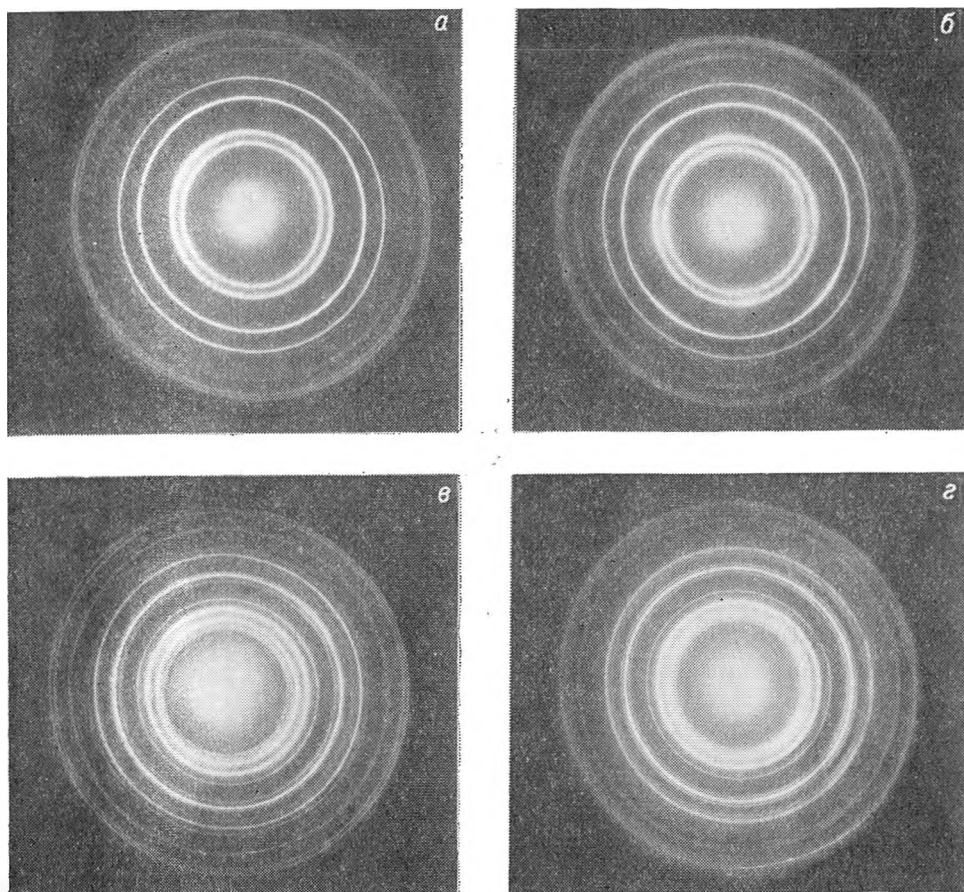


Рис. 2. Электронограммы структуры никеля, имплантированного ионами мышьяка дозами:

а — 10^{15} ; б — 10^{16} ; в — $2 \cdot 10^{16}$ и г — $4 \cdot 10^{16}$ ион/см²

снятых с образцов никеля, имплантированных ионами As до доз 10^{16} ион/см² (4,5 % ат As), видны четкие дифракционные линии (рис. 2, а, б), принадлежащие никелю, параметр ГЦК-решетки которого соответствует равновесной величине. При дозе облучения $2 \cdot 10^{16}$ ион/см² (7,9 % ат As) на электронограмме (рис. 2, в) появляются слабые дополнительные линии, которые могут быть отнесены к соединению β -Ni₃As₂. С увеличением дозы облучения до $4 \cdot 10^{16}$ ион/см² (12,9 % ат As) и выше на электронограммах (рис. 2, г), кроме дифракционных линий, принадлежащих никелю, имеются достаточно четкие рефлексы, которые уверенно можно приписать ГПУ-фазе со структурой β -Ni₃As₂.

Таким образом, можно считать, что при дозах облучения 10^{15} — 10^{16} ион/см² имплантированный мышьяк находится в метастабильном твердом растворе никеля. Одним из возможных механизмов образования метастабильных твердых растворов является процесс замещения при столкновении [7]. Условия замещения в соответствии с подходом, описанным в работе [7], оцениваются из следующих соображений. Предполагается, что потеря энергии ионами происходит в результате их упругого взаимодействия с атомами решетки. Максимальная энергия, полученная атомом, обладающим массой M_2 , при столкновении с ионом, характеризующимся массой M_1 и энергией E_i , определяется известным выражением [1]: $T = E_i \cdot 4M_1 \cdot M_2 / (M_1 + M_2)^2 = E_i \alpha$. Предполагается также, что атом твердого тела будет замещен, если кинетическая энергия T , полученная им при соударении, будет больше пороговой энергии замещения E_d . Рассеянный ион будет захвачен образованной вакансией, если оставшаяся

кинетическая энергия ($E-T$) будет меньше пороговой энергии захвата E_c . Иными словами, условия замещения при столкновении будут определяться неравенствами типа: $E > E_d/\alpha$, $E < E_c/(1-\alpha)$.

При имплантации ионов мышьяка ($M_1=74,9$) в никель ($M_2=58,7$), принимая $E_d=E_c=25$ эВ и используя предложенную в работе [7] модель, легко определить, что в нашем случае замещения при столкновении возможны, если энергия ионов мышьяка ($\alpha=0,98$) в конце пробега составит ≥ 25 эВ.

При дозе облучения $2 \cdot 10^{16}$ ион/см² и выше наблюдается распад пересыщенного метастабильного раствора с образованием мелкодисперсных выделений второй фазы, которые представляют собой соединения арсенида никеля со структурой β -Ni₅As₂.

Список литературы

1. Ионная имплантация / Пер. с англ.; Под ред. О. П. Елютина. М., 1985.
2. Гольцев В. П., Данилькевич М. И. // Материаловедение в машиностроении. Минск, 1983.
3. Hume-Rothery W., Smallman R. E., Haworth C. W. The structure of Metals and Alloys. London, 1969. P. 329.
4. Sood D. K., Dearnsley G. // Radiat. Eff. 1978. V. 39. P. 157.
5. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М., 1962.
6. Sigmund P. // Phys. Rev. 1969. V. 184. № 2. P. 383.
7. Brice D. K. // Inst. Phys. Conf. Ser. 1976. V. 28. P. 334.

Поступила в редакцию 07.04.86.

УДК 539.12.04

В. П. ГОЛЬЦЕВ, С. И. ЖУКОВА, Т. М. МАСЮК

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЮРАЛЮМИНИЯ

Преимущества ионной имплантации делают этот метод весьма перспективным для модификации физических свойств металлов и сплавов, контролируемых состоянием поверхности. На широком круге материалов продемонстрирована возможность целенаправленного изменения таких характеристик, как износостойкость, усталостная прочность [1], однако положительный эффект наблюдается не для любых комбинаций ион—мишень и режимов облучения. Использование метода ионной имплантации ставит перед исследователями множество вопросов, связанных с интерпретацией результатов, поскольку в каждом случае требуется выяснение механизма, ответственного за наблюдаемые эффекты.

В настоящей работе исследовалось влияние имплантации ионов сурьмы на процесс установившейся ползучести и микротвердость алюминиевого сплава Д16. После механической обработки образцы отжигались при $T=720$ К, а затем подвергались химической полировке. Имплантация ионов сурьмы с энергией 35 кэВ и плотностью ионного тока 9 мкА/см² осуществлялась в непрерывном режиме на ускорителе ИЛУ-4 до дозы облучения 10^{17} ион/см². Согласно [2], проецированный пробег и страглинг ионов сурьмы равны 23 и 6,8 нм соответственно.

Стадия установившейся ползучести в условиях четырехточечного изгиба изучалась при температуре 600—700 К и напряжении 2—15 МПа на установке, описанной в [3]. Микротвердость определялась с помощью ПМТ-3 при нагрузке 0,1—2 Н.

Для всех исследованных образцов скорость установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$ в избранном режиме деформации хорошо описывается уравнением Виртмана: $\dot{\epsilon} = A\tau^n \exp(-U/kT)$, где U — энергия активации установившейся ползучести; n — параметр, характеризующий чувствительность скорости ползучести к напряжению τ ; A — константа, зависящая от свойств материала.