

ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЕ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

The effect of Kr⁺ ions implantation on the phase composition of beryllium bronze was investigated by means of transmission electron microscopy. The energy of Kr⁺ ions was 245 MeV, doses were $6 \cdot 10^{13}$ and 10^{14} ion/cm². It was found that during high energy ion implantation beryllium containing phases undergo the following transformations: GP zones + $\gamma' \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma'' + \gamma' + \gamma$ -phases.

Одной из важнейших проблем, возникающих при облучении частицами высоких энергий стареющих сплавов, является радиационная устойчивость их структуры. Пересыщение кристаллической решетки сплавов дефектами приводит к существенному изменению их структурно-фазового состояния. Облучение может вызвать ускорение процессов распада матричного твердого раствора [1–4], нарушение когерентности решеток промежуточных фаз и матрицы сплава [5], растворение либо рост выделений [6–8], изменение в морфологии и кинетике выделения изоморфной фазы [9, 10], нарушение последовательности фазовых превращений, которая наблюдается в термических условиях [3]. Результирующий эффект облучения стареющих сплавов определяется как условиями облучения, так и их исходным структурно-фазовым состоянием.

Целью данной работы является исследование эволюции фазового состава дисперсионно-твердеющего сплава системы Cu - Be при высокоэнергетической ионной имплантации.

Следует отметить, что существует большое количество работ, посвященных электронно-микроскопическим и рентгенографическим исследованиям последовательности фазовых превращений в процессе старения бериллиевой бронзы [11–15], однако имеющиеся результаты зачастую сильно разнятся: разногласия затрагивают не только многообразие трактовок строения фаз, но и количество промежуточных состояний. К примеру, одни авторы [11–14] постулируют существование γ'' - и γ' -фаз, в то время как другие [15] признают существование лишь γ' -фазы.

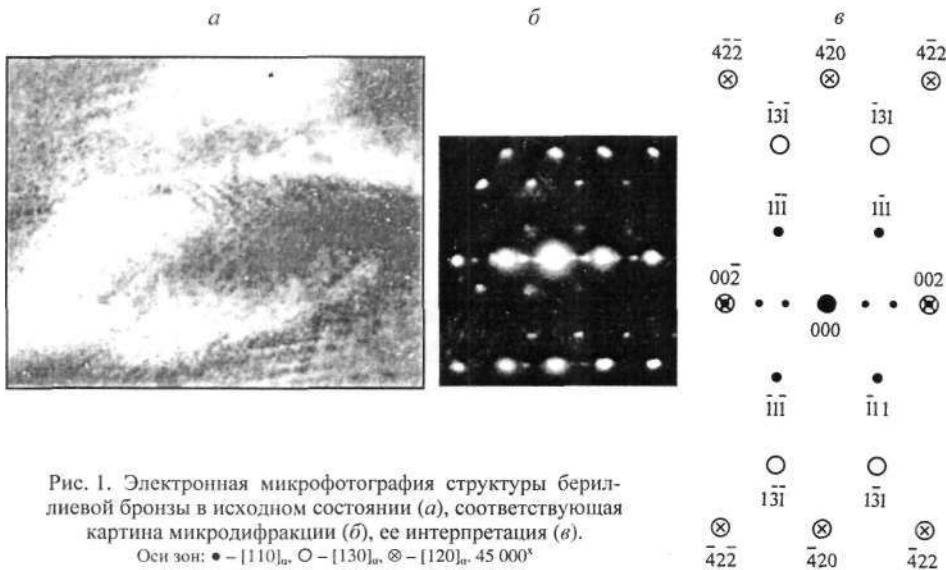
В качестве объекта исследования использовался сплав Cu-2 вес. % Be - бериллиевая бронза БрБ2. После закалки в воде при температуре $T=1053$ К образцы подвергались старению при $T=623$ К в течение 1 ч. Такая термообработка обеспечивает получение фазовой стадии старения [16].

Имплантация ионов Kr⁺ с энергией 245 МэВ проводилась до флюенсов $6 \cdot 10^{13}$ и 10^{14} см⁻², что соответствует повреждающим дозам $1,3 \cdot 10^{-3}$ и $2,1 \cdot 10^{-3}$ с. н. а. Температура образцов в процессе имплантации не превышала 300 К. Пробег ионов Kr⁺ в матрице сплава согласно расчетам по программе SRIM составил 14 мкм.

Структура сплава исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии на образцах, представляющих собой фольгу диаметром 3 мм. Фольга была получена путем одностороннего электролитического утонения струйным методом механически шлифованных образцов. В качестве электролита использовался раствор, состоящий из 33 % HNO₃ и 67 % CH₃OH, при этом оптимальный режим электрополировки соответствовал $U=30-50$ В, $I=5-10$ А, $T \leq 243$ К. С целью очистки поверхности образцов от загрязнений, возможных после электролитического полирования, применялось травление ионами аргона. Просмотр фольги проводился на микроскопе Hitachi при ускоряющем напряжении 200 кВ.

На рис. 1 представлены светлопольное изображение структуры исследуемого сплава в исходном состоянии, соответствующая ему картина микродифрак-

ции (КМД) и схема ее расшифровки. В каждом из трех зерен (см. рис. 1 *а*) хорошо различим дифракционный контраст от периодически расположенных выделений второй фазы. КМД (см. рис. 1 *б*) представляет суперпозицию трех дифракционных картин с осями зон $[110]$, $[120]$ и $[130]$, имеющих одно общее направление $\langle 001 \rangle$ (см. рис. 1 *в*). Тонкий тяж вдоль $\langle 001 \rangle$ (см. рис. 1 *б*) свидетельствует о наличии в твердом растворе пластинчатых зон Гинье - Престона (ГП) толщиной 4-8 Å. Зоны ГП когерентны матрице по плоскостям $\{100\}$. Кроме того, в положениях $1/3$ и $2/3$ между отражениями типа $000 - 002$, $002 - 004$ видны максимумы интенсивности. Такой эффект наблюдался при электронномикроскопическом исследовании фазовых превращений при старении бериллиевой бронзы. При этом дополнительные максимумы интенсивности в положениях $1/3$ рассматривались как результат вторичной дифракции, а в положениях $2/3$ - как действительные отражения, принадлежащие выделениям метастабильной фазы [11, 12].



Следует обратить внимание на форму рефлекса в положении $2/3$, подобную наконечнику стрелы (см. рис. 1 *б*). Такую форму этого максимума наблюдали и в [12], где с увеличением продолжительности старения протяженные рефлексы трансформировались в дискретные, расположенные вдоль направлений $\langle 113 \rangle$.

В результате кристаллографического анализа авторами [12] сделан вывод о том, что такие рефлексы принадлежат выделениям γ' -фазы с ОЦТ-решеткой ($a=2,7$ Å, $c=2,56$ Å, $c/a=0,95$). По данным [13], γ' -фаза также имеет ОЦТ-решетку с параметрами $a=2,79$ Å, $c=2,54$ Å, $c/a=0,91$.

Авторы [15] при исследовании эффектов диффузного рассеяния рентгеновских лучей в бериллиевой бронзе обнаружили, что тонкие штрихи, проходящие по направлениям $\langle 001 \rangle$ через максимумы матрицы и нулевой узел на стадии предвыделения (зоны ГП), в процессе старения разбиваются на отдельные вытянутые максимумы длиной (0,5-0,8) a . Эти отражения обусловлены образованием промежуточной фазы γ' пластинчатой формы (толщина 7-10 Å, диаметр 70-100 Å), имеющей ОЦТ-решетку с $a=2,52$ Å, $c=2,98$ Å, $c/a=1,18$.

По нашим оценкам размеров максимумов интенсивности в положениях $2/3$ вдоль направлений $\langle 001 \rangle$ толщина пластинчатых выделений составляет 7-10 Å, что хорошо согласуется с [11, 13, 15]. Отсутствие на КМД собственного дифракционного узора от этих выделений не позволило определить их структуру и параметры решетки, однако подобие наблюдаемым в [12, 15] эффектам по-

структурных отражений типа 001 и 111 свидетельствует о том, что облучение стимулирует рост пластинчатых γ' -выделений, сопровождающийся упорядочением по типу CuAuI. При достижении выделениями определенных размеров формируется модулированная структура вследствие усиления полей упругих напряжений в матрице, под влиянием которых диффузия атомов приобретает направленный характер.

Утолщение γ' -фазы и соответствующее увеличение степени упорядоченности ее решетки происходит за счет перешедших в твердый раствор атомов бериллия при растворении зон ГП в процессе облучения.

При увеличении дозы имплантации до $10 \text{ Кг}^+/\text{см}$ наблюдается огрубление модулированной структуры сплава и фрагментация концентрационных полос (см. рис. 2 г). Наряду с КМД, подобными предыдущей (т. е. соответствующими присутствию в сплаве γ' -фазы), наблюдается дифракционная картина, приведенная на рис. 2 д. Расшифровка этой КМД (см. рис. 2 е) показывает появление рефлексов, принадлежащих равновесной γ -фазе (CuBe) с кубической решеткой типа В2. Соответствующие межплоскостные расстояния (d) хорошо согласуются с данными ASTM (таблица) [17].

При дозе облучения $6 \cdot 10_{13} \text{ см}^{-2}$ рефлекс γ' -фазы были точно ориентированы относительно рефлексов α -матрицы. На рис. 2 е видно, что при большей дозе (10_{14} см^{-2}) имплантации угол между r_{001} выделений и r_{220} α -матрицы составляет -4° . Эту фазу можно интерпретировать как γ'' -фазу (CuBe) с МОНОКЛИННОЙ объемно центрированной решеткой согласно [13] и параметрами $c=3,24 \text{ \AA}$, $a=b=2,54 \text{ \AA}$, $\beta=85^\circ 25'$.

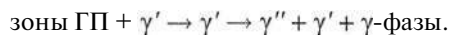
Межплоскостные расстояния γ -фазы, $\text{\AA}$

Эксперимент	[17]	HKL
1,56	1,56	111
1,20	1,21	210
1,09	1,11	211

Кроме того, на картинах микродифракции часто присутствуют рефлексы оксидов меди Cu_2O и CuO (не показаны на рис. 2 е), которые могут образовываться на поверхности фольги под действием электронного пучка в микроскопе [18].

В условиях сильного электронного возбуждения и избыточной концентрации точечных дефектов при высокоэнергетической ионной имплантации одновременно происходит как растворение, так и рост промежуточной фазы. Поскольку повреждающие дозы невелики, нарушение порядка в чередовании атомных слоев Be и Cu в результате замещающих столкновений равносильно частичному растворению, т. е. уменьшению толщины пластин упорядоченной γ' -фазы, в результате чего ее тетрагональная решетка приобретает моноклинное искажение и γ' -превращается в γ'' -фазу. Крупные выделения γ' -фазы растут за счет радиационно усиленной диффузии атомов Be, перешедших в твердый раствор. При этом тетрагональные искажения решетки c/a приближаются к 1, решетка становится кубической, что соответствует превращению γ' - в равновесную некогерентную γ -фазу. Частичная потеря когерентности приводит к ослаблению упругих напряжений в матрице сплава, и периодичность модулированной структуры нарушается (см. рис. 2 з).

Таким образом, электронно-микроскопические исследования показали, что изменения структуры бериллийсодержащих фаз в исследуемом сплаве при имплантации ионов криптона с энергией 245 МэВ дозами $6 \cdot 10_{13}$ и 10_{14} см^{-2} происходят по схеме:



Физика

2. Сагарадзе В.В., Косицына И.И., Арбузов В.Л. и др. // ФММ. 2001. Т. 92. № 5. С. 89.
3. Sclad P.S., Mitchel T.E. // Acta. Met. 1975. Vol. 23. № 11. P. 1287.
4. Mathon V.Y., Geoffroy G., de Carlan Y. et al. // Phys. B. 2000. Vol. 276-278. P. 939.
5. Woolhouse O.R. // Proc. Roy. Soc. A. 1971. Vol. 324. № 1559. P. 415.
6. Ro H., Mitchell T. // Met. Trans. A. 1978. Vol. 9. № 12. P. 1749.
7. Гринчук П.П., Лобода Е.М. // ФММ. 1974. Т. 38. № 2. С. 329.
8. Vaidya W. V. // J. Nucl. Mater. 1979. Vol. 83. № 1. P. 429.
9. Russel K. C. // Ibid. P. 176.
10. Wagner W., Poersshko R., Wollenberger H. // J. Phys. F.: Metal. Phys. 1982. Vol. 12. № 3. P. 405.
11. Shimizu K., Mikami Y., Mitani H., Otsuka K. // Trans. Jap. Inst. Metals. 1971. Vol. 12. № 3. P. 206.
12. Rioja R.J., Laughlich D.E. // Acta. Met. 1980. № 9. P. 1301.
13. Geisler A.H., Mallery J.H., Steigert F.E. // J. Metals. 1952. № 4. P. 307.
14. Philips V.A., Tanner L.E. // Acta. Met. 1973. № 4. P. 441.
15. Гаврилова А.В., Тяпкин Ю.Д. // Проблемы металловедения и физики металлов. М., 1964. Сб. 8. С. 326.
16. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. // Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М., 1999.
17. ASTM. 1-1275.
18. Томас Г., Гориндж М. Дж. // Просвечивающая электронная микроскопия материалов. М., 1983.

Поступила в редакцию 23.11.2004.

Светлана Ивановна Жукова - кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела.

Наталья Ипполитовна Поляк - инженер кафедры физики твердого тела.

Лилиана Анатольевна Васильева - кандидат технических наук, старший научный сотрудник НИИЛ научного приборостроения при кафедре физики твердого тела.