

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Сухоруков Иван Андреевич

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫХ
ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
В СЛОИСТЫХ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Специальности:

01.04.07 – физика конденсированного состояния,
05.13.18 – математическое моделирование, численные методы и
комплексы программ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических
наук, профессор В.С.Русаков

МОСКВА – 2012 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. ДИФФУЗИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СЛОИСТЫХ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ	9
§1.1. Феноменологическая теория диффузии	10
§1.2. Механизмы диффузии	15
§1.3. Диффузия в бинарных системах. Соотношение Даркена.....	18
§1.4. Диффузия в трехкомпонентных системах.....	19
§1.5. Закон Аррениуса и коэффициенты взаимной диффузии	20
§1.6. Мессбауэровские и рентгеновские исследования слоистых бинарных металлических систем	21
§1.7. Цель и задачи исследования.....	24
ГЛАВА II. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ЕЕ ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ	25
§2.1. Основные положения модели	25
§2.2. Диффузия в слоистых бинарных металлических системах (металл-металл).....	28
§2.3. Диффузия в металлических системах с тремя изотопами двух элементов	29
§2.4. Диффузия в слоистых системах металл-металлоид	33
§2.5. Математическая формулировка задачи и метод ее решения.....	34
§2.6. Расчет относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров образующихся фаз	37
§2.7. Оценка относительного содержания фаз в области проникновения в систему рентгеновского излучения	38
§2.8. Основные функциональные возможности и описание программы DIFFUSION.....	42
§2.9. Краткие итоги	51
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ.....	53
§3.1. Влияние дискретности представления слоистой системы.....	53
§3.2. Моделирование процесса стабилизации неоднородного по глубине структурно-фазового состояния.....	57
§3.3. Влияние коэффициентов диффузии и особенностей фазовой диаграммы на процессы диффузии и фазообразования.....	63
§3.4. Влияние толщины слоистой системы на процесс стабилизации	66
§3.5. Краткие итоги	70

ГЛАВА IV. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ИССЛЕДОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СИСТЕМ.....	72
§4.1. Система Fe-Ti.....	72
4.1.1. Изохронные отжиги	75
4.1.2. Изотермические отжиги	78
§4.2 Система Fe-Zr	84
4.2.1. Изохронные отжиги	87
4.2.2. Изотермические отжиги	91
§4.3 Система Fe-Sn.....	100
4.3.1. Изохронные отжиги	102
4.3.2. Изотермические отжиги	106
§4.4. Система Cu-Be	110
4.4.1. Изохронные отжиги	113
4.4.2. Изотермические отжиги	115
§4.5. Система с тремя изотопами двух элементов $^{57}\text{Fe-Ti-Fe(Ti)-}^{57}\text{Fe}$	119
§4.6. Имплантационная система $^{57}\text{Fe:O}^+$	128
§4.7. Краткие итоги	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты и выводы	138
ЛИТЕРАТУРА	140

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Развитие ядерной энергетики и аэрокосмической техники приводит к необходимости разработки, создания и использования новых конструкционных материалов, работающих в экстремальных условиях высоких температур, больших механических нагрузок, агрессивных сред и облучения. Разработка таких материалов представляет сложную и до сих пор не решенную научно-техническую задачу. Одним из возможных путей решения этой задачи является создание защитных покрытий или модификация поверхности существующих конструкционных материалов с помощью ионно-лучевых технологий [1-10]. К таким технологиям относятся, в частности, ионно-плазменное осаждение и ионная имплантация с последующей термической обработкой, которая приводит к пространственной направленности процессов диффузии и фазообразования, и в результате к образованию слоистой системы.

Для практического применения слоистых систем важно создать термически стабильное неоднородное распределение фаз по глубине образца. В связи с этим необходимо иметь правильное представление об особенностях термически индуцированных процессов, происходящих в слоистой системе. На протяжении последних нескольких лет методами мессбауэровской спектроскопии с привлечением данных рентгеновского фазового анализа проводятся целенаправленные исследования слоистых бинарных металлических систем [11-20]. Эти исследования позволили установить последовательность и характерные времена фазовых преобразований в приповерхностных соях и объеме систем, в ряде из них получить термически стабильное неоднородное по глубине структурно-фазовое состояние.

Для исследования процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах представляют интерес бинарные металлические системы на основе железа, содержащие Be, Al, Sn, Zr и Ti, полученные методами ионно-плазменного осаждения [11-20], а также имплантационные системы Fe:B⁺,

Fe:C^+ , Fe:N^+ и Fe:O^+ [21-25]. Для этих систем важно, что железо является основным компонентом многих конструкционных материалов. Другие компоненты слоистых систем могут значительно улучшить их свойства, например, механические свойства (прочность, пластичность, ковкость), радиационную и коррозионную стойкость, жаропрочность и теплопроводность, что позволит применить данные материалы в ядерной энергетике, аэрокосмической технике, автомобилестроении и других производственных областях.

Одним из эффективных методов исследования слоистых бинарных систем является компьютерное моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования на основе данных об их термодинамических свойствах и фазовых диаграммах равновесных состояний. Моделирование позволяет до проведения эксперимента на основе физических представлений о процессах, происходящих в неоднородных слоистых системах, предсказать поведение компонентов системы и образующихся фаз при произвольных температурно-временных режимах термического отжига.

Цель работы.

Целью настоящей работы являлась разработка метода моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах и его применение при исследовании бинарных металлических систем. В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие основные задачи.

1. Разработать физические модели термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных системах металл-металл с двумя и тремя изотопами двух элементов, а также в системах металл-металлоид.

2. Осуществить программную реализацию предложенных моделей, позволяющую количественно описывать термически индуцированные процессы в слоистых бинарных системах с произвольным начальным

концентрационным профилем компонентов, с учетом особенностей фазовых диаграмм равновесных состояний при произвольных температурно-временных режимах термических отжигов.

3. Смоделировать термически индуцированные процессы диффузии и фазообразования в модельных слоистых бинарных системах металл-металл для исследования процесса термической стабилизации неоднородного по глубине структурно-фазового состояния слоистой системы.

4. Смоделировать термически индуцированные процессы диффузии и фазообразования в экспериментально исследованных слоистых бинарных системах металл-металл с двумя и тремя изотопами, а также металл-металлоид.

Основные положения, выносимые на защиту.

Физические модели термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных системах металл-металл с тремя изотопами двух элементов и металл-металлоид.

Программная реализация предложенных моделей (программа DIFFUSION), позволяющая количественно описывать кинетику термически индуцированных процессов в слоистых бинарных системах с произвольным начальным концентрационным профилем компонентов, с учетом особенностей фазовых диаграмм равновесных состояний при произвольных температурно-временных режимах термических отжигов.

Результаты моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в модельных двухслойных системах металл-металл, позволившие установить характер и степень влияния особенностей фазовых диаграмм равновесных состояний, коэффициентов диффузии и толщины системы на кинетику процесса термической стабилизации неоднородного по глубине структурно-фазового состояния слоистой системы и термически стабилизированный концентрационный профиль.

Результаты моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в экспериментально исследованных слоистых

системах: металл-металл с двумя (Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Sn, Cu–Be) и тремя (^{57}Fe –Ti–Fe(Ti)– ^{57}Fe) изотопами, полученных с помощью метода магнетронного распыления, а также металл-металлоид ($^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$), полученной методом ионной имплантации.

Вывод о том, что характер фазовых превращений в исследованных слоистых системах определяется изменением локальной концентрации компонентов в процессе их диффузии и соответствует особенностям фазовых диаграмм равновесных состояний.

Достоверность.

Достоверность полученных результатов и сделанных выводов обусловлена адекватностью использованных физических представлений и математических методов при решении поставленных задач, корректностью использованных приближений, результатами проверочных численных экспериментов, а также соответствием полученных в работе результатов расчетов известным экспериментальным данным.

Научная новизна.

Научная новизна работы определяется как предложенными физическими моделями термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных системах, так и их программной реализацией, что позволило впервые получить ряд важных результатов.

При моделировании термически индуцированных процессов в модельных двухслойных бинарных системах металл-металл установлены характер и степень влияния особенностей фазовых диаграмм равновесных состояний, коэффициентов диффузии и толщины системы на кинетику процесса термической стабилизации неоднородного по глубине структурно-фазового состояния слоистой системы и термически стабилизированный концентрационный профиль.

Показано, что результаты моделирования процессов термической диффузии и фазообразования в слоистых бинарных системах Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Sn, Cu–Be, ^{57}Fe –Ti–Fe(Ti)– ^{57}Fe и $^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$ хорошо описывают

экспериментально установленные с помощью методов MS- и SEMS-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии последовательности фазовых превращений и относительное содержание образующихся фаз на всех этапах различных температурно-временных режимов отжига. При этом впервые на каждом этапе рассчитаны локальные концентрации компонентов, относительные содержания образующихся фаз, коэффициенты диффузии и диффузионные потоки компонентов на любой глубине слоистой системы, а также положение границ однофазных областей.

Сделан вывод о том, что характер фазовых превращений в экспериментально и теоретически исследованных слоистых системах определяется изменением локальной концентрации компонентов в процессе их диффузии и соответствует особенностям фазовых диаграмм равновесных состояний.

Научная и практическая значимость.

Предложенные физические модели и их программная реализация (программа DIFFUSION) вносят вклад в разработку методов математического моделирования и могут быть использованы для предсказательных расчетов параметров процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных металлических системах с произвольным начальным концентрационным профилем компонентов, с учетом особенностей их фазовых диаграмм равновесных состояний при произвольных температурно-временных режимах отжига.

Моделирование с помощью созданной программы DIFFUSION позволяет получить новую, трудно доступную экспериментальным методам исследования, информацию о деталях процессов диффузии и фазообразования в слоистых металлических системах.

Полученные в диссертации результаты моделирования термически индуцированных процессов позволяют дать научно обоснованные рекомендации при разработке методов направленной модификации приповерхностных слоев металлических материалов с целью улучшения их поверхностных свойств.

ГЛАВА I. ДИФФУЗИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СЛОИСТЫХ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

При исследовании диффузии частиц в системе применяются дискретный или континуальный подходы (см., например, [26]). В первом случае рассматриваются элементарные акты перескоков частицы из одного положения в другое за определенный промежуток времени, что позволяет установить взаимосвязь между микроскопическими параметрами частиц и макроскопическими величинами (например, подвижностью частиц, средней длиной свободного пробега и коэффициентом диффузии). Для дискретного подхода необходимо использовать конкретный механизм диффузии: вакансионный, краудинный (перемещение частиц совместно с дефектом), релаксационный и другие. Диффузия частиц может представляться в виде цепочки случайных тепловых блужданий по решетке. Возникновение направленного движения частиц (собственно диффузии) вынуждает исследователей вводить дополнительные физические гипотезы.

При втором подходе диффундирующее вещество представляется в виде непрерывной среды, которая характеризуется переменными в пространстве и времени термодинамическими величинами (в рамках термодинамики неравновесных процессов), например, изменением состава системы и потоками компонентов в выбранной точке. При непрерывном подходе нет необходимости выяснять механизмы диффузии, важен сам факт ее протекания. Вывод уравнений диффузии базируется на использовании закона сохранения массы и закона изменения энтропии.

При описании термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных системах мы использовали второй – континуальный подход. Поэтому далее в этой главе излагаются основы этого подхода.

§1.1. Феноменологическая теория диффузии

Процессом взаимной диффузии называется наблюдаемый процесс перераспределения вещества в пространстве и во времени в результате тепловой миграции атомов. Следовательно, это макропроцесс, и он должен описываться уравнениями макроскопической физики. Основным макроскопическим уравнением, определяющим перераспределение вещества в пространстве и во времени, является уравнение непрерывности среды (см., например, [27]):

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (1.1)$$

которое является следствием закона сохранения массы. Здесь $\rho(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ – соответственно плотность вещества и плотность потока вещества в момент времени t в точке с радиусом-вектором \mathbf{r} .

Гидродинамическое уравнение (1.1) описывает широкий класс явлений. Для построения физической теории диффузии необходимо выделить из всех возможных процессов только процессы, обусловленные тепловой миграцией атомов. Для этого необходимо вывести явное выражение для плотности потока $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$. Данная задача решается в рамках теории термодинамики неравновесных процессов, которая строится на важном допущении о локальной квазиравновесности. Это означает, что характерный масштаб времени изменения макровеличин много больше времени релаксации в квазиравновесное состояние подсистемы частиц внутри каждого физического элементарного объема.

Состояние системы можно охарактеризовать некоторыми параметрами α_i ($i = 1, 2, \dots, s$); набор таких параметров описывает систему в локально квазиравновесном термодинамическом состоянии. Данные переменные α_i можно рассматривать как функции времени: $\alpha_i = \alpha_i(t)$. Линейная термодинамическая теория неравновесных процессов (теория Онзагера)

строится на важном допущении, что все отклонения $\Delta\alpha_i$ параметров α_i от их равновесных значений α_i^0 малы [28].

Основным уравнением в термодинамике неравновесных процессов является линейная связь потоков $I_i \equiv \alpha_i u_i$ переносимых величин α_i (u_i – скорость переноса) с обобщенными силами X_i :

$$I_i = \sum_{j=1}^s \tilde{L}_{ij} X_j. \quad (1.2)$$

Коэффициенты \tilde{L}_{ij} называются коэффициентами Онзагера или кинетическими коэффициентами.

В случае чисто термодинамической причины диффузии используются [28] потоки концентраций компонентов $I_i = c_i u_i$ и соответствующие им обобщенные термодинамические силы $X_i = -\nabla\left(\frac{\mu_i}{T}\right)$, где c_i – относительная концентрация частиц сорта i , μ_i – химический потенциал, отнесенный к одной частице сорта i , а T – температура.

Введем плотность потока частиц в виде $J_i = I_i/\nu$, где ν – объем приходящийся на одну частицу. Тогда в общем случае многокомпонентной системы для плотности потока частиц сорта i имеем:

$$J_i = -\frac{1}{\nu} \sum_{j=1}^s \tilde{L}_{ij} \nabla\left(\frac{\mu_j}{T}\right). \quad (1.3)$$

В случае термодинамических процессов, при которых состояние всей системы характеризуется одной температурой ($T = \text{const}(\mathbf{r})$), множители $1/T$ – включаются в кинетические коэффициенты Онзагера L_{ij} :

$$J_i = -\frac{1}{\nu} \sum_{j=1}^s L_{ij} \nabla \mu_j. \quad (1.4)$$

Химический потенциал μ_j в общем случае зависит от температуры T , давления P и состава, который определяется $s - 1$ концентрациями $\{c_i\}$ в s -

компонентной системе. Так как $\sum_{l=1}^s c_l = 1$, то число независимых переменных $\{c_l\}$ равно $s - 1$.

Если пренебречь градиентом давления (что допустимо, например, для большинства металлических систем), то при постоянной температуре по системе справедливо следующее выражение для градиента химического потенциала:

$$\nabla \mu_i = \sum_{l=1}^{s-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_l} \nabla c_l. \quad (1.5)$$

Химические потенциалы для компонентов системы (по аналогии с идеальными твердыми растворами) можно выразить через концентрации компонентов и коэффициенты химической активности γ_j с помощью формулы [28]:

$$\mu_i = kT \ln(c_i \gamma_i) + \mu_i^0. \quad (1.6)$$

Коэффициент химической активности γ_j зависит от температуры, давления и состава (т.е. концентраций c_1, c_2, \dots, c_{s-1}). Он характеризует наличие корреляции в расположении атомов в кристаллической решетке (ближний порядок). В отсутствии такой корреляции (для идеальных твердых растворов) $\gamma_j = 1$.

Таким образом, $\frac{\partial \mu_i}{\partial c_l}$ можно представить в виде:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial c_l} = kT \frac{\partial}{\partial c_l} \ln(c_i \gamma_i) = \frac{kT}{c_l} \left(\delta_{il} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_l} \right) = \frac{kT}{c_l} g_{il}, \quad (1.7)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера ($\delta_{ij} = 1$ и $\delta_{ij} = 0$ при $l \neq i$) и введено обозначение:

$$g_{il} = \delta_{il} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_l}. \quad (1.8)$$

Величины g_{il} называются термодинамическими множителями.

Согласно (1.4) имеем:

$$\mathbf{J}_i = -\frac{1}{\nu} \sum_{j=1}^s L_{ij} \nabla \mu_j = -\frac{1}{\nu} \sum_{j=1}^s L_{ij} \sum_{l=1}^{s-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_l} \nabla c_l = \sum_{j=1}^s \sum_{l=1}^{s-1} L_{ij} \frac{kT}{c_l} \mathbf{g}_{il} \nabla c_l. \quad (1.9)$$

Если изменить порядок суммирования по j и по l , то последнее выражение можно записать в следующем виде:

$$\mathbf{J}_i = -\frac{1}{\nu} \sum_{l=1}^{s-1} D_{il} \nabla c_l, \quad (1.10)$$

где

$$D_{il} = kT \sum_{j=1}^s \frac{1}{c_l} L_{ij} \mathbf{g}_{il}. \quad (1.11)$$

Величины D_{il} называются парциальными коэффициентами диффузии. Таким образом, диффузионную подвижность атомов i -го компонента в s -компонентной системе характеризуют $(s-1)$ парциальных коэффициентов диффузии D_{il} . Однако общее число искомых парциальных коэффициентов диффузии равно $s(s-1)$. Поэтому необходимы дополнительные допущения, приводящие к упрощению рассматриваемых выражений.

Как мы видим, число характеристик достаточно велико и однозначно определить их из чисто диффузионных опытов не представляется возможным. Однако следует иметь ввиду, что теорема Гиббса-Дюгема [29]

$$\sum_{i=1}^s c_i d\mu_i = 0 \quad (1.12)$$

позволяет получить дополнительные соотношения. Используя (1.7) и (1.8) получим $(s-1)$ соотношение:

$$\sum_{j=1}^s \frac{c_i}{c_j} \mathbf{g}_{ij} = 0. \quad (1.13)$$

В рамках теории необратимых процессов можно показать [30], что при допущении об отсутствии корреляции движения частиц, но с учетом корреляции в их среднем расположении относительно друг друга в пространстве можно пренебречь всеми кинетическими коэффициентами Онзагера L_{ij} с $i \neq j$ по сравнению с L_{ii} . При таком предположении для n -компонентной системы получаем:

$$\mathbf{J}_i = -\frac{1}{\nu} \sum_{l=1}^{s-1} \frac{kT}{c_l} L_{il} g_{il} \nabla c_l \quad (1.14)$$

Введем в рассмотрение коэффициенты самодиффузии $D_i^* = \frac{kT}{c_i} L_{ii}$, тогда выражения для плотности потоков компонентов примут следующий вид:

$$\mathbf{J}_i = -\frac{1}{\nu} \sum_{l=1}^{s-1} \frac{c_l}{c_l} D_i^* g_{il} \nabla c_l = -\frac{1}{\nu} \sum_{l=1}^{s-1} D_{il} \nabla c_l \quad (1.15)$$

В общем случае суммарный поток компонентов не равен нулю (что приводит к эффекту Киркендала [28, 31]). Поэтому обозначим $\mathbf{U} = \nu \sum_{j=1}^s \mathbf{J}_j$,

тогда наблюдаемый результирующий поток i -го компонента \mathbf{J}'_i будет равен

$$\begin{aligned} \mathbf{J}'_i &= \mathbf{J}_i - \frac{c_i}{\nu} \mathbf{U} = \mathbf{J}_i - c_i \sum_{l=1}^s \mathbf{J}_l = -\frac{1}{\nu} \left\{ \sum_{l=1}^{s-1} D_{il} \nabla c_l - c_i \sum_{j=1}^s \sum_{l=1}^{s-1} D_{jl} \nabla c_l \right\} = \\ &= -\frac{1}{\nu} \sum_{l=1}^{s-1} \tilde{D}_{il} \nabla c_l, \end{aligned} \quad (1.16)$$

где величины

$$\tilde{D}_{il} = D_{il} - c_i \sum_{j=1}^s D_{jl} \quad (1.17)$$

называются коэффициентами взаимной диффузии в многокомпонентных системах.

Если выражения для диффузионных потоков найдены, то можно составить систему основных уравнений, определяющих перераспределение компонентов в пространстве и во времени. Согласно (1.1) и (1.16) эта система имеет вид:

$$\frac{\partial \left(\frac{1}{\nu} c_i \right)}{\partial t} = \operatorname{div} \left(\frac{1}{\nu} \sum_{l=1}^{s-1} \tilde{D}_{il} \nabla c_l \right), \quad (i = 1, 2, \dots, s). \quad (1.18)$$

Если можно пренебречь деформацией кристаллической решетки в процессе взаимной диффузии, т.е. принять $\nu = \text{const}$, то система уравнений (1.18) примет вид

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \text{div} \left(\sum_{l=1}^{s-1} \tilde{D}_{il} \nabla c_l \right), \quad (i = 1, 2, \dots, s). \quad (1.19)$$

Таким образом, подвижность атомов i -го компонента характеризует $(s - 1)$ взаимный коэффициент диффузии, а сам процесс описывается системой из $(s - 1)$ уравнений. Прямых методов решения этой системы уравнений не существует. Поэтому отсутствуют и строгие методы по определению \tilde{D}_{il} из $c_i(x, t)$.

§1.2. Механизмы диффузии

Наиболее значительное влияние на процесс диффузии в кристаллах оказывают точечные дефекты [32,33], которые определяют возможные механизмы диффузии. Атомы в кристаллах могут перескакивать из одного положения в другое. Возможные варианты таких перескоков изображены на рис. 1.1.

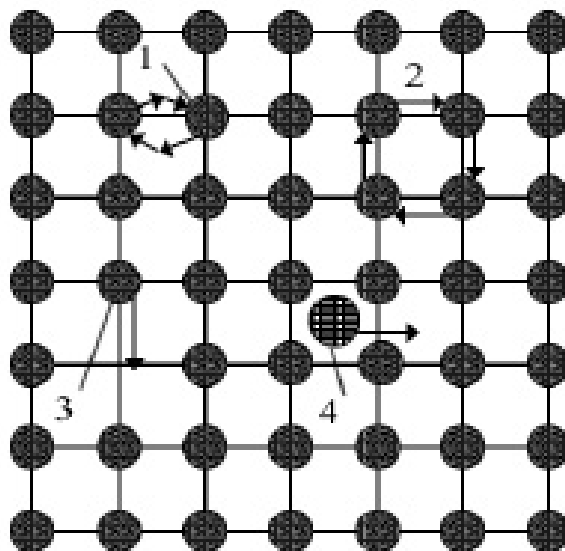


Рис. 1.1. Наиболее распространенные механизмы диффузии атомов в кристаллах: 1 – обмен местами двух соседних атомов; 2 – обмен местами нескольких соседних атомов; 3 – перескок атома в вакансию; 4 – перескоки межузельных атомов в соседние межузлия

Два или четыре атома могут поменяться местами (см. рис. 1.1 (1, 2)). Однако атому гораздо легче (это показывают как наглядные соображения о том, как "легче протиснуться атому между другими, раздвигая их", так и строгие расчеты) перескакивать в вакансию (см. рис. 1.1 (3)). Также сравнительно легко перескакивать межузельному атому, особенно если он небольшого размера (см. рис. 1.1 (4)). Поэтому основными механизмами диффузии в твердых телах считают вакансионный, связанный с перегруппировками атомов вблизи вакансий (см. рис. 1.1 (3)) и межузельный, связанный с перемещениями, как правило, сравнительно мелких атомов по междоузлиям (см. рис. 1.1 (4)). Во всех случаях диффузии атомы должны преодолевать потенциальный барьер, происхождение которого связано главным образом с квантовыми силами отталкивания, сильно увеличивающимися при сближении атомов.

Рассмотрим перескакивание межузельного атома в соседнее междоузлие. Энергия перескакиваемого атома в этом случае минимальна в междоузлиях и максимальна в положениях вблизи атомов решетки. Энергия, необходимая для перескакивания межузельного атома в соседнее междоузлие, называется энергией активации Q . Она обычно значительно больше средней энергии теплового движения ($\sim kT$). Вероятность P такого события очень мала и задается формулой Больцмана:

$$P = P_0 \exp(-Q/kT) \quad (1.20)$$

Поэтому атомы в кристаллах в течение длительного времени испытывают колебания около положения равновесия с некоторой частотой ν , и только очень редко, когда случайно энергия тепловых колебаний превысит энергию активации, могут перепрыгнуть на новое место. Можно приблизительно оценить частоту f таких перескоков как:

$$f = \nu P \quad (1.21)$$

Таким образом, атом в твердых телах перемещается редкими прыжками, на межатомное расстояние и частотой f , как это схематически показано на рис 1.2.

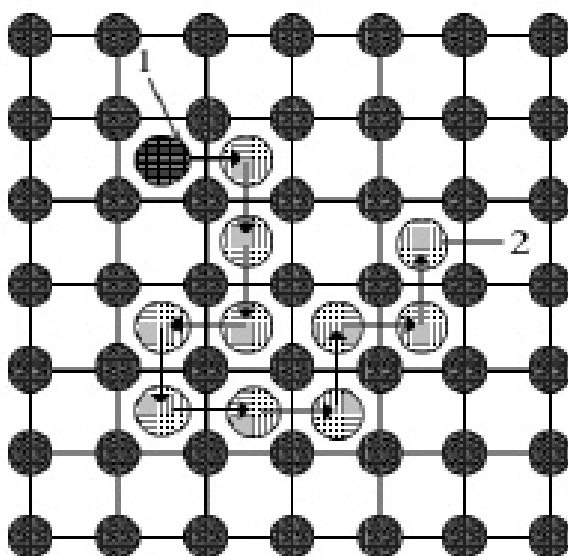


Рис. 1.2. Схематическое изображение процесса диффузии межузельных атомов в примитивной кубической решетке

С помощью такой модели движения атомов можно показать, что коэффициент диффузии D межузельных атомов имеет экспоненциальную зависимость от температуры вида:

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (1.22)$$

Данный вид зависимости является общим для всех случаев диффузии, изображенных на рис. 1.1. Как правило, параметры этой формулы измеряются путем проведения специальных экспериментов, которые подтверждают экспоненциальную зависимость.

Диффузия, происходящая главным образом за счет перемещения дефектов, является механизмом постепенного изменения числа дефектов в веществе. Известно, что вероятность образования дефекта при температуре, значительно меньшей температуры плавления вещества, очень мала. Однако обычно число дефектов во много раз больше, так как дефекты зарождались при высоких температурах: либо во время роста кристаллов, либо после закалки от высокой температуры. Постепенно плотность дефектов уменьшается. Происходит это благодаря либо попаданию межузельных атомов в вакансию (рекомбинация дефектов, подобная рекомбинации электронов и дырок в полупроводниках), либо благодаря перемещению

дефекта на поверхность кристалла или границы кристаллического зерна. В некоторых случаях точечные дефекты – примесные атомы группируются, образуя выделения новой фазы. Перечисленные процессы называют залечиванием дефектов.

§1.3. Диффузия в бинарных системах. Соотношение Даркена

В случае бинарной системы число независимых переменных c_i равно единице, при этом $c_1 + c_2 = 1$. Исходя из (1.18) уравнение, описывающее процесс взаимной диффузии компонентов в бинарной металлической системе, примет следующий вид:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\text{div}(\tilde{D}\text{grad}c_1), \quad (1.23)$$

где коэффициент взаимной диффузии, согласно (1.8), (1.11) и (1.17), равен

$$\tilde{D} = [(1-c_1)D_1^* + c_1D_2^*] \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1} \right). \quad (1.24)$$

В случае идеальных твердых растворов ($\gamma_1 = 1$) для коэффициента взаимной диффузии \tilde{D} получим выражение

$$\tilde{D} = c_2D_1 + c_1D_2. \quad (1.25)$$

Соотношение (1.22), связывающее коэффициент взаимной диффузии \tilde{D} с парциальными коэффициентами диффузии $D_1 = D_1^*$ и $D_2 = D_2^*$, называется соотношением Даркена [31]. Здесь простой физический смысл имеют D_1 и D_2 , но их связи с \tilde{D} нельзя дать четкую физическую интерпретацию. Таким образом, коэффициент взаимной диффузии играет роль служебного параметра, входящего в основное уравнение (1.20). Данное уравнение было использовано нами при моделировании процессов диффузии в бинарных слоистых металлических системах металл-металл (см. §2).

§1.4. Диффузия в трехкомпонентных системах

При рассмотрении трехкомпонентных систем мы имеем две независимые переменные – две из трех концентраций c_i , при этом $c_1+c_2+c_3 = 1$. Пусть c_1 и c_2 приняты за независимые переменные, определяющие состав системы, тогда используя выражение (1.10) для плотностей чисто диффузионных потоков компонентов можно записать:

$$\begin{cases} \mathbf{J}_1 = -\frac{1}{\nu}(D_{11}\nabla c_1 + D_{12}\nabla c_2), \\ \mathbf{J}_2 = -\frac{1}{\nu}(D_{21}\nabla c_1 + D_{22}\nabla c_2), \\ \mathbf{J}_3 = -\frac{1}{\nu}(D_{31}\nabla c_1 + D_{32}\nabla c_2). \end{cases} \quad (1.26)$$

В соответствии с (1.16) система для результирующих потоков компонентов имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \mathbf{J}'_1 = -\frac{1}{\nu}(\tilde{D}_{11}\nabla c_1 + \tilde{D}_{12}\nabla c_2), \\ \mathbf{J}'_2 = -\frac{1}{\nu}(\tilde{D}_{21}\nabla c_1 + \tilde{D}_{22}\nabla c_2), \\ \mathbf{J}'_3 = -\frac{1}{\nu}(\tilde{D}_{31}\nabla c_1 + \tilde{D}_{32}\nabla c_2). \end{cases} \quad (1.27)$$

При этом суммарный поток всех трех компонентов должен быть равен нулю:

$$\mathbf{J}'_1 + \mathbf{J}'_2 + \mathbf{J}'_3 = 0. \quad (1.28)$$

Непосредственно из (1.27) и (1.28) следует:

$$\begin{cases} \tilde{D}_{11} + \tilde{D}_{21} + \tilde{D}_{31} = 0, \\ \tilde{D}_{12} + \tilde{D}_{22} + \tilde{D}_{32} = 0. \end{cases} \quad (1.29)$$

Таким образом, два из шести коэффициентов взаимной диффузии (например, \tilde{D}_{31} и \tilde{D}_{32}) могут быть выражены через остальные и непосредственному определению подлежат только четыре коэффициента \tilde{D}_{11} , \tilde{D}_{12} , \tilde{D}_{21} и \tilde{D}_{22} . Исходя из (1.16) и пользуясь вытекающими из теоремы Гиббса-Дюгема соотношениями (1.12), можно получить следующие выражения для коэффициентов взаимной диффузии для трехкомпонентной системы:

$$\begin{cases} \tilde{D}_{11} = [D_1^* + c_1(D_3^* - D_1^*)]g_{11} + c_2(D_3^* - D_2^*)g_{21}, \\ \tilde{D}_{12} = \frac{c_1}{c_2}[D_1^* + c_1(D_3^* - D_1^*)]g_{12} + c_1(D_3^* - D_2^*)g_{22}, \\ \tilde{D}_{21} = \frac{c_2}{c_1}[D_2^* + c_2(D_3^* - D_2^*)]g_{21} + c_2(D_3^* - D_1^*)g_{11}, \\ \tilde{D}_{22} = [D_2^* + c_2(D_3^* - D_2^*)]g_{22} + c_1(D_3^* - D_1^*)g_{12}. \end{cases} \quad (1.30)$$

Согласно (1.18) процесс взаимной диффузии в трехкомпонентной системе описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_1}{\partial t} = \operatorname{div}(\tilde{D}_{11}\nabla c_1 + \tilde{D}_{12}\nabla c_2), \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} = \operatorname{div}(\tilde{D}_{21}\nabla c_1 + \tilde{D}_{22}\nabla c_2) \end{cases} \quad (1.31)$$

Решение данной системы представляет собой сложную математическую задачу, которого нет в аналитическом виде.

§1.5. Закон Аррениуса и коэффициенты взаимной диффузии

Как теоретически, так и экспериментально достаточно хорошо установлено наличие линейной зависимости между логарифмом коэффициента самодиффузии элемента в чистом металле или в сплаве и величиной, обратной абсолютной температуре, в температурном интервале действия одного механизма диффузии (например, вакансионного). Такого рода экспоненциальную зависимость от $1/T$ для коэффициентов диффузии называют законом Аррениуса, который для коэффициента самодиффузии компонентов сплава $D_{A,B}$ можно записать в виде:

$$D_{A,B} = D_{0A,B} \exp\left(-\frac{Q_{A,B}}{RT}\right), \quad (1.32)$$

где R – газовая постоянная, $D_{0A,B}$ – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор) и $Q_{A,B}$ – энергия активации при самодиффузии компонентов (на один моль). Величины $D_{0A,B}$ и $Q_{A,B}$ – постоянные для данного интервала температур.

Очевидно, что закон Аррениуса для коэффициента взаимной диффузии D , строго говоря, выполняться не должен. Действительно, по формуле Даркена (1.25):

$$D(C_A(x,t)) = D_A C_B(x,t) + D_B C_A(x,t) = D_A (1 - C_A(x,t)) + D_B C_A(x,t), \quad (1.33)$$

или, развернутого с учетом закона Аррениуса:

$$D(C_A(x,t)) = D_{0A} \exp\left(-\frac{Q_A}{RT}\right) \cdot C_B(x,t) + D_{0B} \exp\left(-\frac{Q_B}{RT}\right) \cdot C_A(x,t) \quad (1.34)$$

Как видим, если $Q_A \neq Q_B$, то зависимость $\ln D(1/T)$, вообще говоря, не будет линейной.

§1.6. Мессбауэровские и рентгеновские исследования слоистых бинарных металлических систем

Для направленной модификации приповерхностных слоев металлических материалов с целью улучшения их поверхностных свойств широко применяются методы ионно-плазменного нанесения покрытий [1-10]. При последующей термической обработке материала улучшается адгезия покрытия с подложкой, образуются и гомогенизируются фазы в диффузионной зоне. Исходное неравновесное пространственное распределение атомных компонентов и последующий термический отжиг приводят к пространственной направленности процесса фазообразования и созданию слоистой системы. Для практического применения таких систем необходимо создать термически стабильное неоднородное распределение фаз по глубине образца.

На протяжении последних нескольких лет методами мессбауэровской спектроскопии с привлечением данных рентгеноструктурного анализа проводились целенаправленные исследования слоистых бинарных металлических систем Fe-Be, Fe-Al, Fe-Sn, Fe-Zr, Cu-Be и Fe-Ti, полученных методом ионно-плазменного осаждения [11-20], а также систем Fe:B⁺, Fe:C⁺, Fe:N⁺ и ⁵⁷Fe:O⁺, полученных методом ионной имплантации [21-25]. Данные исследования позволили установить последовательность и характерные

времена фазовых преобразований в приповерхностных слоях и объеме исследованных систем, показать, что последовательность фазовых преобразований непосредственно связана с изменением локальной концентрации компонентов и особенностями диаграмм равновесных состояний. В ряде из этих слоистых систем (Fe-Be, Fe-Al, Fe-Sn, Fe-Zr и Cu-Be) удалось обнаружить процесс термической стабилизации пространственно неоднородного структурно-фазового состояния. Разработка методов получения пространственно неоднородного распределения фаз, стабильного к воздействию температуры, представляет собой важную задачу. В связи с этим необходимо иметь правильное представление об особенностях термически индуцированных процессов, происходящих в слоистой системе.

Для представления о физических процессах, проходящих в неоднородных по глубине слоистых системах, была разработана физическая модель процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных металлических системах, основанная на феноменологической теории диффузии Даркена и механизме взаимной диффузии компонентов по непрерывным каналам фаз в двухфазных областях системы [6, 34-36].

Предложенная физическая модель для описания процессов диффузии и фазообразования в бинарной слоистой системе была реализована в виде программы, написанной в среде MS Developer Studio с использованием компилятора Compaq Visual Fortran Professional Edition 6.5.0 и стандартной программы IVPAG/DIVPAG для решения системы дифференциальных уравнений в частных производных из библиотеки программ DIGITAL. При этом в ней было предусмотрено наличие трех одно- и двух двухфазных областей на диаграмме состояний бинарной системы, а также возможность использования произвольного температурно-временного режима термической обработки исследуемой слоистой системы. В процессе работы программы на каждом этапе отжига на любой глубине слоистой системы рассчитывалась локальная концентрация компонентов, определялось относительное содержание фаз, а также коэффициент взаимной диффузии и

диффузионные потоки компонентов. Данная программная реализация [6] позволила смоделировать термически индуцированные процессы диффузии и фазообразования при изохронных и изотермических отжигах слоистой системы Fe–Be, в частности описать процесс термической стабилизации.

В то же время в разработанной авторами [6, 34-36] модели и созданной программе нет возможности учета изотопного состава слоистой системы металл-металл, она не предназначена для моделирования процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах металл-металлоид. Программная реализация не позволяет использовать произвольную диаграмму состояний, в ней невозможно задание произвольного начального концентрационного профиля, при этом обязательно ограничение на монотонность концентрационного профиля на всех этапах процесса. Кроме того, программа не обладает достаточной скоростью при необходимой точности вычислений, задаваемой числом шагов разбиения толщины образца. И наконец, в ней нет удобного графического и табличного интерфейсов для визуального контроля за заданием начальных и граничных условий, а также для сравнительного анализа результатов моделирования.

Таким образом, для моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах металл-металл с учетом изотопного состава и слоистых системах металл-металлоид необходимо разработать новые физические модели. Для этого необходимо сначала сформулировать математическую задачу, в которой бы учитывались все необходимые параметры, а также начальные и граничные условия, возникающие для исследуемых термически индуцированных процессов. Затем разработать алгоритм решения этой задачи и реализовать его в виде компьютерной программы. После этого смоделировать кинетику процессов диффузии и фазообразования в различных слоистых бинарных металлических системах. Важно при этом описать основные особенности термически индуцированных процессов в таких системах и сравнить их с имеющимися экспериментальными данными.

§1.7. Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы являлась разработка метода моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах и его применение при исследовании бинарных металлических систем. В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие основные задачи.

1. Разработать физические модели термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных системах металл-металл с двумя и тремя изотопами двух элементов, а также в системах металл-металлоид.

2. Осуществить программную реализацию предложенных моделей, позволяющую количественно описывать термически индуцированные процессы в слоистых бинарных системах с произвольным начальным концентрационным профилем компонентов, с учетом особенностей фазовых диаграмм равновесных состояний при произвольных температурно-временных режимах термических отжигов.

3. Смоделировать термически индуцированные процессы диффузии и фазообразования в модельных слоистых бинарных системах металл-металл для исследования процесса термической стабилизации неоднородного по глубине структурно-фазового состояния слоистой системы.

4. Смоделировать термически индуцированные процессы диффузии и фазообразования в экспериментально исследованных слоистых бинарных системах металл-металл с двумя и тремя изотопами, а также металл-металлоид.

ГЛАВА II. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ЕЕ ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Для теоретического описания термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования необходимо сформулировать основные положения физической модели и на их основе поставить математическую задачу. Затем необходимо выбрать метод ее решения и разработать компьютерную программу.

§2.1. Основные положения модели

Для описания термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в исследуемых нами бинарных металлических системах А-В использовались следующие обобщенные принципы, подробно описанные в работах [6, 34-36].

- Процессы диффузии и фазообразования являются квазистационарными.

- Локальная концентрация компонентов $C_{A,B}(x,t)$ на глубине образца с координатой x в произвольный момент времени t определяется процессом их взаимной диффузии. Результат фазообразования определяется локальной концентрацией компонентов и диаграммой равновесных состояний бинарной системы:

- если локальная концентрация $C(x,t)$ попадает в область гомогенности одной из фаз $C(x,t) \in [C_{\min}, C_{\max}]_{\alpha,\beta}$, то образуется только эта фаза;

- если локальная концентрация соответствует двухфазной области на диаграмме состояний $C(x,t) \in [C_{\min}, C_{\max}]_{\alpha+\beta}$, то происходит одновременное образование обеих фаз в количественном отношении, определяемом правилом рычага:

$$p^\alpha = \frac{C^\beta - C(x,t)}{C^\beta - C^\alpha}, \quad p^\beta = \frac{C(x,t) - C^\alpha}{C^\beta - C^\alpha}, \quad (2.1)$$

где C^α и C^β – предельные концентрации компонентов в α - и β -фазе соответственно.

- В однофазных областях слоистой системы диффузия компонентов в бинарных слоистых металлических системах описывается системой уравнений, получаемой на основе теории Онзагера (см. §1.1) для каждого конкретного исследуемого случая (см. далее).

- В двухфазных областях (например, α - и β -фазы) слоистой системы имеется наличие межфазной границы, на которой даже в случае термодинамического равновесия происходит скачок концентрации компонентов от предельной концентрации в одной фазе (C^α) до предельной концентрации в другой фазе (C^β). В результате процесса диффузии нарушается условие термодинамического равновесия на границе фаз и происходит перераспределение фазового состава в соответствии с диаграммой равновесных состояний. В связи с этим в двухфазной области бинарной слоистой системы используется механизм взаимной диффузии по непрерывным каналам фаз [6, 34-36].

Пусть в двухфазной области слоистой системы образуются частицы обеих фаз одинакового линейного размера λ . Тогда в двухфазной области в j -м слое с координатой $x_j = x^\alpha + j \cdot \lambda$ (x^α – координата границы однофазной области, содержащей α -фазу; см. рис. 2.1), образуются частицы α - фазы и β - фазы с вероятностями, определяемыми по правилу рычага:

$$p^\alpha = \frac{C_{\min}^\beta - C(x_j)}{C_{\max}^\alpha - C_{\min}^\beta}, p^\beta = \frac{C(x_j) - C_{\max}^\alpha}{C_{\max}^\alpha - C_{\min}^\beta}, \quad (2.2)$$

здесь $C(x_j)$ – локальная концентрация компонентов в j -м слое.

Если предположить, что в различных слоях образование фаз происходит независимо друг от друга, то вероятность образования канала со стороны однофазной области α -фазы до j -го слоя включительно равна:

$$P_j^\alpha = \prod_{i=1}^j p_i^\alpha \cdot (1 - p_{j+1}^\alpha). \quad (2.3)$$

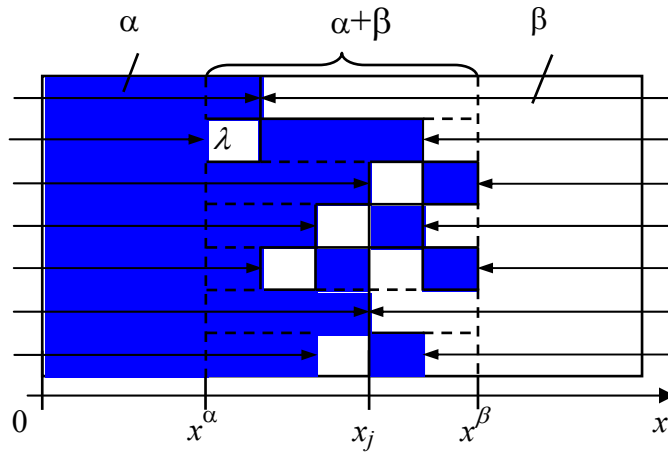


Рис. 2.1. Схематическое изображение каналов взаимной диффузии, образованных зернами одной фазы в двухфазной области слоистой системы

Теперь можно подсчитать вероятности образования непрерывных каналов α -фазы (W_j^α) и каналов β -фазы (W_j^β), по которым происходит диффузия компонентов от однофазных областей вплоть до j -го слоя с координатой $x_j = x^\alpha + j \cdot \lambda$ (x^α – координата границы однофазной области, содержащей α -фазу), которые равны:

$$W_j^\alpha = \sum_{k=j}^m \left(p_{k+1}^\beta \prod_{i=1}^k p_i^\alpha \right) \quad \text{и} \quad W_j^\beta = \sum_{k=1}^j \left(p_{k-1}^\alpha \prod_{i=k}^m p_i^\beta \right), \quad (2.4)$$

где m – число слоев в двухфазной области, определяемое линейным размером частиц и шириной двухфазной области (см. рис. 2.1):

$$m = \frac{x^\beta - x^\alpha}{\lambda}. \quad (2.5)$$

- Начальный концентрационный профиль $C_A(x, t)|_{t=0}$ и граничные условия выбираются в соответствии с условиями получения образца.

Описанные выше принципы использовались нами для описания термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в исследуемых слоистых бинарных металлических системах различных видов: в системах металл-металл с двумя и тремя изотопами двух элементов и системе металл-металлоид. Для каждой из этих систем данные принципы были дополнены в зависимости от их особенностей.

§2.2. Диффузия в слоистых бинарных металлических системах (металл-металл)

Для описания термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных металлических системах А-В использована физическая модель, в которую заложены принципы, описанные в §2.1, и которые дополнены следующими утверждениями.

- Механизм диффузии вакансионный.
- Взаимная диффузия компонентов в бинарных слоистых системах описывается уравнением (1.23), в соответствии с феноменологической теорией взаимной диффузии Даркена [28, 31]. Принимая во внимание, что в нашем случае слоистых систем концентрации и коэффициент взаимной диффузии зависят только от глубины x в образце, получим:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial D(x,t)}{\partial x} \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + D(x,t) \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}. \quad (2.7)$$

Здесь D – коэффициент взаимной диффузии, в общем случае зависящий от координат и от времени.

- В однофазных областях слоистой системы в соответствии с законом Даркена (1.25), коэффициент взаимной диффузии $D(x,t)$ равен:

$$D(C_A(x,t)) = D_A C_B(x,t) + D_B C_A(x,t) = D_A(1 - C_A(x,t)) + D_B C_A(x,t). \quad (2.8)$$

Здесь $D_{A,B}$ – парциальные коэффициенты диффузии компонентов А и В друг в друге, которые в соответствии с используемой физической моделью одинаковы для всех однофазных областей, а, следовательно, не зависят от координаты x и времени t .

- В двухфазных областях (например, α - и β -фазы) слоистой системы используется механизм взаимной диффузии по непрерывным каналам фаз (см. §2.1). Эффективный коэффициент взаимной диффузии в двухфазной области на глубине x_j в соответствии с предлагаемым механизмом определяется следующим образом:

$$\begin{aligned}
D(x_j) &= D^\alpha(x_j) + D^\beta(x_j) = \\
&= (D_A(1 - C_A^\alpha) + D_B C_A^\alpha)W_j^\alpha + (D_A(1 - C_A^\beta) + D_B C_A^\beta)W_j^\beta.
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Здесь $D^\alpha(x_j)$ и $D^\beta(x_j)$ – коэффициенты взаимной диффузии компонентов по каналам, образованным частицами α - и β -фазы, соответственно, а W_j^α и W_j^β – вероятности образования непрерывных каналов α -фазы длиной, превышающей $x_j - x^\alpha$, и каналов β -фазы длиной, превышающей $x^\beta - x_j$, по которым происходит взаимная диффузия компонентов от однофазных областей вплоть до j -го слоя.

- Различие в объемах, приходящихся на атомы компонентов А и В, учитывается путем пересчета исходных толщин слоев в многослойных системах на некоторые эффективные толщины, соответствующие одинаковому эффективному объему для атомов всех компонентов [37]. Если исходить из того, что количество атомов компонентов и общая толщина слоистой системы при таком пересчете (как и в процессе диффузии) остаются неизменными, то эффективная толщина i -го слоя многослойной системы d_{eff}^i будет равна:

$$d_{\text{eff}}^i = d \frac{d^i / \left(\frac{M_A}{\rho_A} C_A^i + \frac{M_B}{\rho_B} C_B^i \right)}{\sum_i \left(d^i / \left(\frac{M_A}{\rho_A} C_A^i + \frac{M_B}{\rho_B} C_B^i \right) \right)}, \tag{2.6}$$

где d^i – толщина i -го слоя многослойной системы, $d = \sum_i d^i$ – толщина всей слоистой системы, $C_{A,B}^i$ – концентрации компонентов А и В в i -ом слое, $\rho_{A,B}$ и $M_{A,B}$ – плотности и молярные массы элементов А и В.

§2.3. Диффузия в металлических системах с тремя изотопами двух элементов

Для описания диффузии в бинарных с точки зрения химии и физики диффузии системах, имеющих при этом три изотопных компонента,

рассмотрим трехкомпонентную систему, состоящую из атомов двух элементов А и В, но имеющую два изотопа элемента В (компонент 1 и компонент 2 соответственно) и один изотоп элемента А (компонент 3) [38]. В случае одномерной диффузии, согласно (1.31), имеем:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D}_{11} \frac{\partial C_1}{\partial x} + \tilde{D}_{12} \frac{\partial C_2}{\partial x} \right), \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D}_{21} \frac{\partial C_1}{\partial x} + \tilde{D}_{22} \frac{\partial C_2}{\partial x} \right). \end{cases} \quad (2.10)$$

В рассматриваемом случае коэффициенты самодиффузии D_1^* и D_2^* , входящие в выражения (1.30) для взаимных коэффициентов диффузии \tilde{D}_{ij} , ввиду одинаковых химических свойств компонентов 1 и 2 равны. Введем обозначения: $D_A = D_3^*$ и $D_B = D_1^* = D_2^*$, тогда для идеальных твердых растворов ($g_{ij} = \delta_{ij}$) получим:

$$\begin{cases} \tilde{D}_{11} = D_B + C_1(D_A - D_B), \\ \tilde{D}_{12} = C_1(D_A - D_B), \\ \tilde{D}_{21} = C_2(D_A - D_B), \\ \tilde{D}_{22} = D_B + C_2(D_A - D_B). \end{cases} \quad (2.11)$$

Сложим левые и правые части уравнений, входящих в систему (2.10):

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left((\tilde{D}_{11} + \tilde{D}_{21}) \frac{\partial C_1}{\partial x} + (\tilde{D}_{12} + \tilde{D}_{22}) \frac{\partial C_2}{\partial x} \right), \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial C_B}{\partial x} \right). \quad (2.13)$$

Здесь $C_B = C_1 + C_2$ – концентрация атомов В, при этом $C_A = C_3$ – концентрация атомов А. Заметим, что полученное дифференциальное уравнение (2.13) для концентрации атомов В полностью совпадает с уравнением Даркена для бинарной системы (см. 1.25), следовательно \tilde{D} – коэффициент взаимной диффузии Даркена \tilde{D} , который равен

$$\tilde{D} = \tilde{D}_{11} + \tilde{D}_{21} = \tilde{D}_{12} + \tilde{D}_{22} = C_B D_A + C_A D_B. \quad (2.14)$$

Преобразуем систему уравнений (2.10) для концентраций компонентов 1 и 2 в систему уравнений для концентраций атомов А и компонента 1 (одного из изотопов элемента В), воспользовавшись очевидным соотношением для концентраций – $C_1 + C_2 + C_A = 1$:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \right), \\ \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left((\tilde{D}_{11} - \tilde{D}_{12}) \frac{\partial C_1}{\partial x} - \tilde{D}_{12} \frac{\partial C_A}{\partial x} \right). \end{cases} \quad (2.15)$$

В результате мы получили систему дифференциальных уравнений, в которой уравнение для концентрации атомов А независимо и полностью совпадает с уравнением Даркена для случая бинарной системы, а второе с учетом концентрационного профиля компонента А описывает кинетику компонента 1, которым является один из изотопов атома В. При этом коэффициенты взаимной диффузии \tilde{D}_{11} и \tilde{D}_{12} , а также \tilde{D}_{21} и \tilde{D}_{22} являются «составляющими частями» взаимного коэффициента диффузии Даркена \tilde{D} .

Для описания термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах металл-металл с тремя изотопами двух элементов воспользуемся физическими принципами §2.1, дополненными дополнительными утверждениями характерные для данного случая [38].

- Механизм диффузии вакансионный.
- В однофазных областях слоистой системы диффузия компонентов в бинарных сплавах описывается в соответствии с системой уравнений (2.15), где коэффициенты взаимной диффузии определяются в соответствии с (2.11) и (2.14)
- В двухфазных областях слоистой системы диффузия компонентов проходит в соответствии с механизмом взаимной диффузии по непрерывным каналам, образованным последовательно расположенными соприкасающимися частицами одной фазы (см. §2.1). Эффективные коэффициенты взаимной диффузии определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}\tilde{D}(x_j) &= D^\alpha(x_j) + D^\beta(x_j) = \\ &= (D_A(1 - C_A^\alpha) + D_B C_A^\alpha)W_j^\alpha + (D_A(1 - C_A^\beta) + D_B C_A^\beta)W_j^\beta;\end{aligned}\quad (2.16)$$

$$\begin{aligned}\tilde{D}_{11} - \tilde{D}_{12} &= D_B = \tilde{D}_{11}^\alpha(x_j) + \tilde{D}_{11}^\beta(x_j) - \tilde{D}_{12}^\alpha(x_j) - \tilde{D}_{12}^\beta(x_j) = \\ &= D_B W_j^\alpha + D_B W_j^\beta = D_B(W_j^\alpha + W_j^\beta);\end{aligned}\quad (2.17)$$

$$\begin{aligned}\tilde{D}_{12} &= \tilde{D}_{12}^\alpha(x_j) + \tilde{D}_{12}^\beta(x_j) = C_1^\alpha(D_A - D_B)W_j^\alpha + C_1^\beta(D_A - D_B)W_j^\beta = \\ &= (D_A - D_B)\left(\frac{1 - C_A^\alpha}{1 - C_A}c_1W_j^\alpha + \frac{1 - C_A^\beta}{1 - C_A}c_1W_j^\beta\right).\end{aligned}\quad (2.18)$$

Здесь $D^\alpha(x_j)$ и $D^\beta(x_j)$ – коэффициенты взаимной диффузии компонентов по каналам, образованным частицами α - и β -фазы, соответственно, а W_j^α и W_j^β – вероятности образования непрерывных каналов α -фазы длиной, превышающей $x_j - x^\alpha$, и каналов β -фазы длиной, превышающей $x^\beta - x_j$, по которым происходит взаимная диффузия компонентов от однофазных областей вплоть до j -го слоя.

- Различие в объемах, приходящихся на атомы компонентов А и В, так же как и в случае слоистых систем металл-металл (см. §2.2) учитывается путем пересчета исходных толщин слоев в многослойных системах на некоторые эффективные толщины, соответствующие одинаковому эффективному объему для атомов всех компонентов (см. (2.6)).

Таким образом, для описания процессов диффузии и фазообразования в системах с тремя изотопами двух элементов необходимо решить систему дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка (2.18) с учетом выражений (2.11), (2.14) и (2.16–2.18) для коэффициентов взаимной диффузии $\tilde{D}(x, t)$, $\tilde{D}_{11}(x, t)$, $\tilde{D}_{12}(x, t)$ в различных фазовых областях. При этом начальные и граничные условия, необходимые для решения уравнения, задаются в соответствии с условиями проведения эксперимента.

§2.4. Диффузия в слоистых системах металл-металлоид

Для описания термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе металл-металлоид предлагается физическая модель, в которую в дополнение к основным положениям (см. §2.1) заложены следующие основные принципы [39].

- Механизм диффузии межзельный.
- Локальная концентрация металлоида $n_A(x,t)$ на глубине образца с координатой x в произвольный момент времени t определяется процессом его межзельной диффузии. Результат фазообразования определяется относительной концентрацией $C(x,t) = n_A / (n_A + n_B)$, как в §2.1.
- Диффузия металлоида происходит по междоузлиям кристаллической решетки металла и в соответствии с законами Фика и сохранения массы описывается уравнением:

$$\frac{\partial n_A(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x,t) \frac{\partial n_A(x,t)}{\partial x} \right). \quad (2.19)$$

- В однофазных областях слоистой системы коэффициент диффузии металлоида $D(x,t)$ постоянен по глубине и одинаков для всех однофазных областей, а, следовательно, не зависит от координаты x и времени t :

$$D(x,t) = D_A. \quad (2.20)$$

В двухфазных областях слоистой системы диффузия компонентов проходит в соответствии с механизмом взаимной диффузии по непрерывным каналам, образованным последовательно расположенными соприкасающимися частицами одной фазы. При этом эффективный коэффициент взаимной диффузии определяется следующим образом:

$$D(x_j) = D^\alpha(x_j) + D^\beta(x_j) = D_A (W_j^\alpha + W_j^\beta). \quad (2.21)$$

Здесь $D^\alpha(x_j)$ и $D^\beta(x_j)$ – коэффициенты межзельной диффузии металлоида по каналам, образованным частицами α - и β -фазы соответственно.

Таким образом, для описания процессов диффузии и фазообразования в бинарной слоистой системе металл-металлоид необходимо решить диффе-

ренциальное уравнение в частных производных второго порядка (2.19) с учетом выражений (2.20) и (2.21) для коэффициента взаимной диффузии $D(x,t)$ в различных фазовых областях, пространственные границы которых меняются со временем. При этом начальные и граничные условия, необходимые для решения уравнения (2.19), задаются в соответствии с условиями проведения эксперимента.

§2.5. Математическая формулировка задачи и метод ее решения

Поскольку в настоящее время ведутся экспериментальные исследования слоистых систем (см. §1.6), полученных различными методами (в частности магнетронного распыления и ионной имплантации), то начальные условия в общем случае представляются в следующем виде:

$$C(x,t)|_{t=0} = \varphi(x). \quad (2.22)$$

Здесь функция $\varphi(x)$ определяется в соответствии с методом получения образца. Если слоистая система получена путем магнетронного распыления бинарного сплава определенного состава на поверхность бинарного сплава другого состава, начальные условия выбираются в виде ступеньки, соответствующей толщине напыляемого покрытия:

$$\varphi(x) = C_{\text{coat}}, \text{ при } 0 \leq x < l, \quad (2.23)$$

$$\varphi(x) = C_{\text{sub}}, \text{ при } l \leq x < d, \quad (2.24)$$

где l – толщина наносимого покрытия, d – толщина образца (т.е. толщина покрытия и подложки вместе), а C_{coat} и C_{sub} – концентрации компонентов.

В случае имплантации одного компонента в другой можно представить функцию $\varphi(x)$ в виде функции Гаусса:

$$\varphi(x) = A \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{\delta}\right), \quad (2.25)$$

где A – амплитуда и δ – ширина распределения концентрации имплантированного компонента (металлоида) в подложке, а x_0 – эффективная глубина проникновения имплантированного компонента в подложку.

Возможны также и другие способы изготовления образцов, например, получение многослойной системы. В этом случае на подложку будет наноситься поочередно несколько слоев, с различной концентрацией компонентов.

Граничные условия могут определяться отсутствием потоков компонентов на границах слоистой системы. Поскольку плотность потока соответствующей компоненты на данной глубине и в данный момент времени можно записать в виде:

$$J(x, t) = D(x, t) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}, \quad (2.26)$$

то, граничными условиями будут

$$\left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=d} = 0. \quad (2.27)$$

Если считать, что в процессе термических отжигов с обеих поверхностей слоистой системы происходят потери компонентов, то граничные условия будут:

$$\left(\frac{1}{C_A(x, t)} \cdot \frac{\partial C_A(x, t)}{\partial t} \right) \Big|_{x=0, d} = P_A^{\text{out}}, \quad (2.28)$$

где d – толщина всей слоистой системы, а P_A^{out} – плотность вероятности выхода атома металлоида с поверхности.

Таким образом, для каждого из случаев (§2.2÷§2.4) необходимо решить соответствующую систему уравнений с начальными и граничными условиями. Для решения поставленных задач использовался метод конечных разностей [40, 41]. Пространственно-временная область $\bar{D} = \{(x, t) : x \in [0, d], t \in [0, T]\}$ разбивалась на сетку $\Omega = \omega_h \times \omega_t$, состоящую из множества узлов, где ω_h и ω_t определяются как:

$$\omega_h = \left\{ \begin{array}{l} 0 = x_0 < x_1 < \dots < x_N = d \\ x_n = x_0 + nh, \quad h = \frac{x_N - x_0}{N} \end{array} \right\}, \quad (2.29)$$

$$\omega_t = \left\{ \begin{array}{l} 0 = t_0 < t_1 < \dots < t_M = T \\ t_m = t_0 + \sum_{i=0}^m \tau_i, \quad \tau_i \leq \frac{h^2}{2 \cdot D_{\max,i}} \end{array} \right\}, \quad (2.30)$$

где N – число точек разбиения по координате x , M – число точек разбиения по времени t ; $n = 1, 2, 3, \dots, N$, $m = 1, 2, 3, \dots, M$; h и τ_i – параметры, характеризующие размеры ячеек сетки; $D_{\max,i}$ – максимальный коэффициент диффузии в соответствующий момент времени.

В результате этого разбиения были введены сеточные функции для локальной концентрации $C(x) \equiv C_h(x)$ и для коэффициента диффузии $D(x) \equiv D_h(x)$. В согласии с нашими уравнениями для этих функций на их основе составлялись разностные схемы, которые использовались при моделировании. Для их создания подставлялись соответствующие величины значений функций и их производных в решаемые уравнения во всех точках пространственно-временной области.

- Значение концентрации в некоторой точке сетки: C_n^m .
- Значение коэффициента диффузии в некоторой точке сетки: D_n^m .
- Производная концентрации по времени: $\frac{C_n^{m+1} - C_n^m}{\tau_m}$.
- Вторая производная концентрации по времени: $\frac{C_{n+1}^m - 2C_n^m + C_{n-1}^m}{h^2}$.
- Производная коэффициента диффузии по координате: $\frac{D_{n+1}^m - D_{n-1}^m}{2h}$.

Для соблюдения условия устойчивости [36]: $\gamma = \frac{\tau \cdot D_n^m}{h^2} < \frac{1}{2}$, во всех

расчетах временной шаг сетки выбирался в соответствии с неравенством

$$\tau < \frac{h^2}{2D_n^m}.$$

Для учета изменения температуры во времени вся временная область разбивалась на изотермические интервалы, в каждом из которых использовался тот же алгоритм, но при этом использовались параметры,

характерные именно для заданной температуры на данном временном интервале.

§2.6. Расчет относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров образующихся фаз

Для сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными, полученными с помощью методов мессбауэровской спектроскопии необходимо рассчитать соответствующие интенсивности парциальных MS- и SEMS-спектров на каждом временном этапе процесса диффузии и фазообразования. Относительные интенсивности для парциальных MS-спектров I_j^{MS} , полученных регистрацией γ -квантов в геометрии на прохождение, оказываются пропорциональными относительным концентрациям атомов мессбауэровского изотопа, принадлежащим различным фазам. С учетом вероятностей эффекта Мессбауэра f_j для каждой из образующихся фаз такая интенсивность будет определяться следующим образом:

$$I_j^{\text{MS}} = \frac{f_j \int_{\Delta_j} g_j(x) dx}{\sum_j f_j \int_{\Delta_j} g_j(x) dx}, \quad (2.31)$$

где Δ_j – область, в которой присутствует интересующая нас фаза, а $g_j(x)$, функция относительного содержания атомов мессбауэровского изотопа в соответствующей фазе по глубине образца, в случае если ими являются атомы В, она определяется следующим образом:

$$g_j^B(x) = \begin{cases} 1 - C_A(x), & C_A(x) \in [C_j^{\text{down}}, C_j^{\text{up}}]; \\ (1 - C_{j+1}^{\text{down}}) \frac{C_{j+1}^{\text{down}} - C_A(x)}{C_{j+1}^{\text{down}} - C_j^{\text{up}}}, & C_A(x) \in [C_j^{\text{up}}, C_{j+1}^{\text{down}}]; \\ (1 - C_j^{\text{down}}) \frac{C_A(x) - C_j^{\text{down}}}{C_j^{\text{down}} - C_{j-1}^{\text{up}}}, & C_A(x) \in [C_{j-1}^{\text{up}}, C_j^{\text{down}}]. \end{cases} \quad (2.32)$$

где C_j^{down} и C_j^{up} – предельные концентрации компонентов в i и j -й фазе.

Для вычисления относительных интенсивностей парциальных CEMS-спектров I_j^{CEMS} , полученных путем регистрации конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния с обеих сторон слоистой системы, необходимо учитывать функцию выхода $F(x)$ [42, 43] регистрируемых электронов конверсии:

$$I_j^{\text{CEMS}} = \frac{f_j \int_{\Delta} g_j(x) F(x) dx}{\sum_j f_j \int_{\Delta} g_j(x) F(x) dx}. \quad (2.33)$$

В нашем случае функция выхода зависит от концентрационных профилей по глубине образца обоих компонентов, изменяющихся по мере проведения термических отжигов. В достаточно хорошем приближении эту функцию можно представить в виде:

$$F(x) = \exp\left(-\frac{\int_0^x C_A(x) dx}{h_A}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\int_0^x C_B(x) dx}{h_B}\right), \quad (2.34)$$

где h_A и h_B – эффективные глубины выхода электронов конверсии для однородных слоев из компонентов А и В соответственно, а координата x отсчитывается от каждой из поверхностей вглубь слоистой системы.

§2.7. Оценка относительного содержания фаз в области проникновения в систему рентгеновского излучения

Для сравнения с относительными интенсивностями рентгеновских дифракционных рефлексов образующихся фаз $I_j^{\text{X-ray}}$ на каждом временном этапе процесса диффузии и фазообразования, полученными с обеих сторон слоистой системы, можно оценить относительные содержания фаз в атомных единицах компонентов в областях проникновения в систему рентгеновского

излучения. При этом также как и для интенсивностей парциальных SEMS-спектров необходимо учитывать функцию выхода $F(x)$ (2.34), однако h_A и h_B в этом случае – глубины проникновения первичного рентгеновского пучка при ослаблении его интенсивности в e раз для компонентов А и В соответственно.

Поглощение интенсивности рентгеновского пучка подчиняется экспоненциальному закону. Толщина поверхностного слоя образца, участвующего в формировании дифракционного рефлекса зависит от коэффициента поглощения и угла дифракции 2θ [44–47]. На дифракционной картине при больших углах дифракции в большей степени отражается фазовый состав более глубоких слоев образца. Интенсивность рентгеновского пучка J_1 на глубине слоя x равна:

$$J_1 = J_0 \exp(-\mu\rho s) \quad (2.35)$$

где μ – массовый коэффициент поглощения ($\text{см}^2/\text{г}$), ρ – плотность вещества ($\text{г}/\text{см}^3$), J_0 – интенсивность первичного пучка. Интенсивность дифракционного пучка с глубины x (см. рис. 2.2):

$$J_2 = J_0 \exp(-2\mu\rho x / \sin\theta) \quad (2.36)$$

Здесь 2θ – угол дифракции, а x – глубина проникновения пучка в образец.

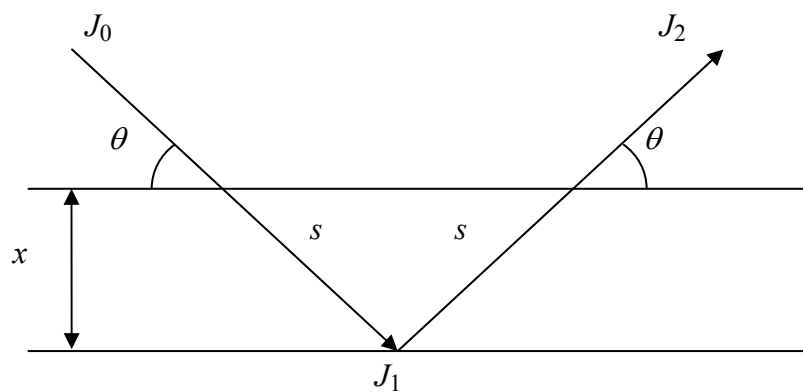


Рис. 2.2. Схема формирования дифрагированного луча от поверхностного слоя

Будем считать, что интенсивность отраженного пучка в k раз меньше интенсивности падающего:

$$J_0 / k = J_0 \exp(-2\mu\rho x / \sin\theta), \quad (2.37)$$

$$x = \frac{\ln(k)\sin\theta}{2\mu\rho}. \quad (2.38)$$

Возьмем $k = e$, тогда имеем: $J_2 = J_0 / e = 0.3678J_0$, при этом вклад первичного луча в интенсивность дифрагированного луча $(J_0 - J_2)/J_0 = 0.632$. По формуле (2.38) можно вычислить толщину слоя, участвующего в формировании интенсивности дифрагированного луча с использованием 63,2% интенсивности первичного пучка.

Ниже на рис. 2.3. приводятся теоретически рассчитанные значения d_{eff} – толщины приповерхностного слоя образца, соответствующей ослаблению интенсивности первичного пучка в e раз.

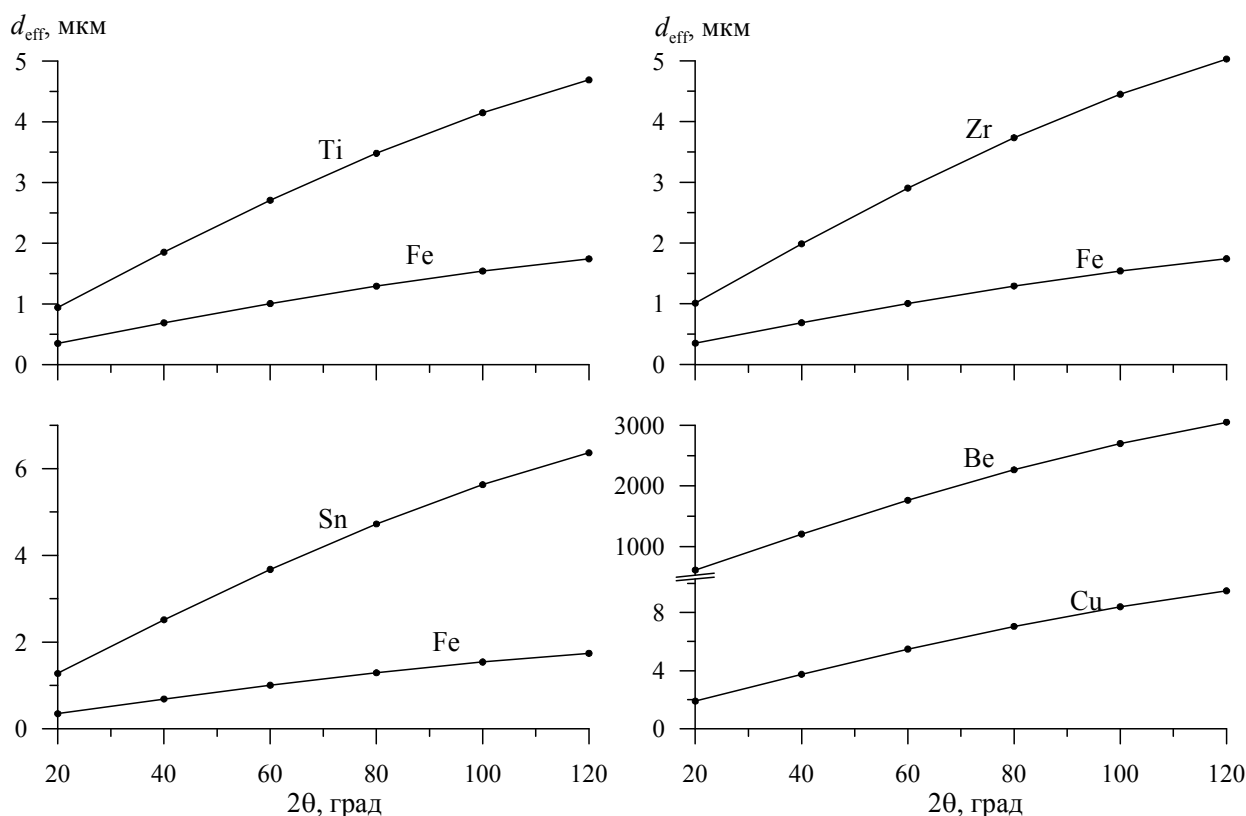


Рис. 2.3. Толщины приповерхностного слоя образца, соответствующие ослаблению интенсивности первичного пучка в e раз

Эти оценки проведены на основе данных для массового коэффициента поглощения излучения $Cu_{K\alpha}$ приведенного в работе [48]. Следует обратить внимание на то, что значения глубин увеличиваются при увеличении угла дифракции, а их соотношения практически не меняются. В частности оценки данных глубин для олова, титана и циркония в 3÷4 раза больше, чем такие же

оценки для железа. Соотношение таких глубин для бериллия и меди – порядка 400. Результаты теоретически рассчитанных значений d_{eff} были использованы нами при задании глубин проникновения первичного рентгеновского пучка h_A и h_B для компонентов А и В соответственно.

При оценке относительного содержания фаз в атомных единицах компонентов для их сравнения с относительными интенсивностями рентгеновских дифракционных рефлексов $I_j^{X\text{-ray}}$ в ряде случаев необходимо учитывать также возможное существенное различие атомных факторов. На рис. 2.4 представлены значения отношений квадратов $\chi \equiv f^2$ атомных факторов f (см., например, [44–47] для различных пар атомов, являющихся компонентами исследованных нами слоистых бинарных систем (см. Главу IV).

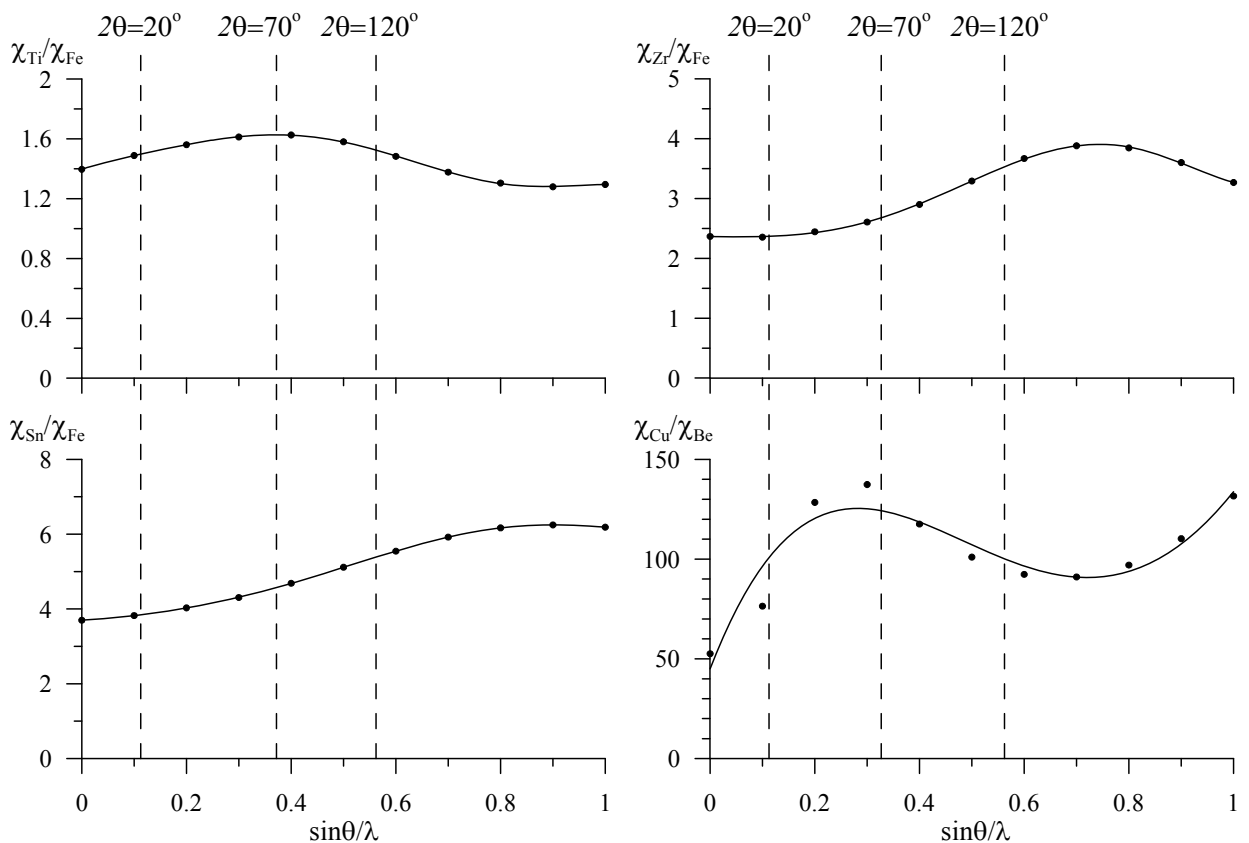


Рис. 2.4. Отношения квадратов атомных факторов

Штриховые линии, изображенные на рис. 2.4, соответствуют при излучении $Cu_{K\alpha}$ углам дифракции 2θ , характерным для фаз в исследованных

слоистых бинарных системах. Заметим, что отношение квадратов атомных факторов титана и железа в интересующей нас области углов ~ 1.5 , для олова и железа, а также циркония и железа – в $2.5 \div 4$, для меди и бериллия – ~ 120 . Для сравнения с относительными интенсивностями рентгеновских дифракционных рефлексов $I_j^{X\text{-ray}}$ вычислялись эффективные относительные содержания фаз в атомных единицах компонентов с учетом различия квадратов атомных факторов компонентов в образующихся фазах (см. Главу IV).

§2.8. Основные функциональные возможности и описание программы

DIFFUSION

Задача описания процессов диффузии в слоистой бинарной металлической системе была решена численными методами при помощи программной реализации. Программа DIFFUSION [37-39, 49] предназначена для моделирования процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных металлических системах (металл-металл с двумя и тремя изотопами двух элементов [38] и металл-металлоид [39]). В ней реализован специально разработанный алгоритм моделирования процессов диффузии и фазообразования, в том числе алгоритм решения системы дифференциальных уравнений, описывающих данные процессы. Данная программа была разработана в среде программирования Microsoft Visual Studio 2010 с использованием языков C++ и C#.

Основные функциональные возможности программы DIFFUSION [37-39]:

- решение уравнений, описывающих процессы диффузии и фазообразования для трех видов слоистых бинарных металлических систем (металл-металл с двумя и тремя изотопами двух элементов и металл-металлоид);

- использование произвольной диаграммы равновесных состояний

бинарной системы с любыми концентрационными и температурными областями существования любого числа фаз;

- задание любого количества слоев с произвольной концентрацией компонентов, или задание гауссовского распределения концентрации, или произвольного распределения концентрации, что позволяет моделировать термические процессы диффузии и фазообразования в слоистых системах, полученных методами магнетронного и термического напыления, электролиза и ионной имплантации;

- реализация произвольных температурно-временных режимов термических отжигов исследуемой слоистой системы;

- на каждом температурно-временном этапе процесса расчет локальной концентрации компонентов, относительного содержания фаз, коэффициента взаимной диффузии и диффузионных потоков компонентов на любой глубине слоистой системы, а также положений границ однофазных областей;

- для сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными расчет на всех этапах процесса с учетом изотопного состава относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров (в качестве мессбауэровского изотопа может выступать любая из компонентов бинарной системы), полученных регистрацией γ -квантов в геометрии на прохождение (MS-спектров), и регистрацией конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния (CEMS-спектров), а также относительного содержания фаз в атомных единицах компонентов в области проникновения в слоистую систему рентгеновского излучения. Кроме того, в программе предусмотрена возможность учета вероятностей эффекта мессбауэра для образующихся фаз и атомных факторов компонентов слоистой системы;

- расчет на всех этапах процесса функций распределения концентрации и средней концентрации компонента в растворе другой компоненты исследуемой слоистой системы.

Другие особенности программы:

1) управление соотношением точности и скорости вычислений,

- 2) сохранение всех результатов вычислений, а также параметров моделируемой системы и условий термических отжигов,
- 3) визуализация вводимых для сравнения экспериментальных данных, начальных и граничных условий, а также результатов моделирования.

Для удобства пользования этими возможностями была разработана программная графическая оболочка. Главное окно программы (рис. 2.5) состоит из меню управления параметрами расчета (слева) и четырех графиков (справа), а также специальных кнопок, управляющих процессом расчета данных и их отображением.

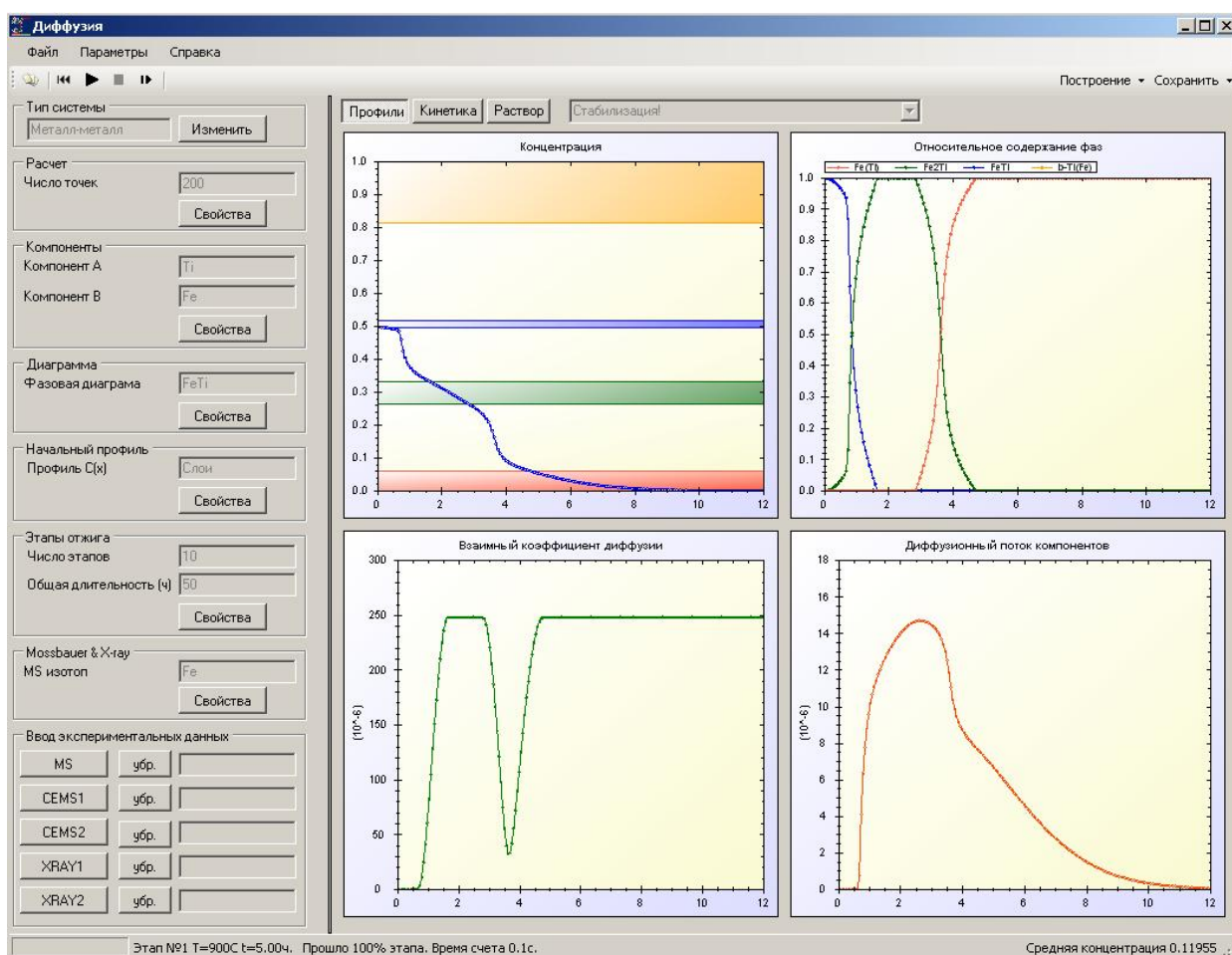


Рис. 2.5. Главное окно программы DIFFUSION. Выбор вкладки «Профили»

Меню управления параметрами состоит из нескольких частей: «Тип системы», «Расчет», «Компоненты», «Диаграмма», «Начальный профиль», «Этапы отжига», «Mossbauer & X-ray» и «Ввод экспериментальных данных».

Для каждого из этих меню предусмотрены диалоговые окна, предназначенные для изменения соответствующих параметров. Для реализации механизма диффузии по непрерывным каналам фаз в двухфазных областях системы задается характерный линейный размер λ частиц фаз, образующихся в двухфазной области. Этот параметр, как и остальные параметры расчета (число точек разбиения толщины образца, число точек выдачи информации по времени отжига и т.д.), задаются в меню «Расчет».

В начале задается тип исследуемой системы (металл-металл, металл-металлоид, система с тремя изотопами двух элементов), при помощи которого определяется соответствующая ему система уравнений диффузии для дальнейших расчетов. Затем в меню «Компоненты» (см. рис 2.6) определяются два элемента, из которых состоит бинарная слоистая система.

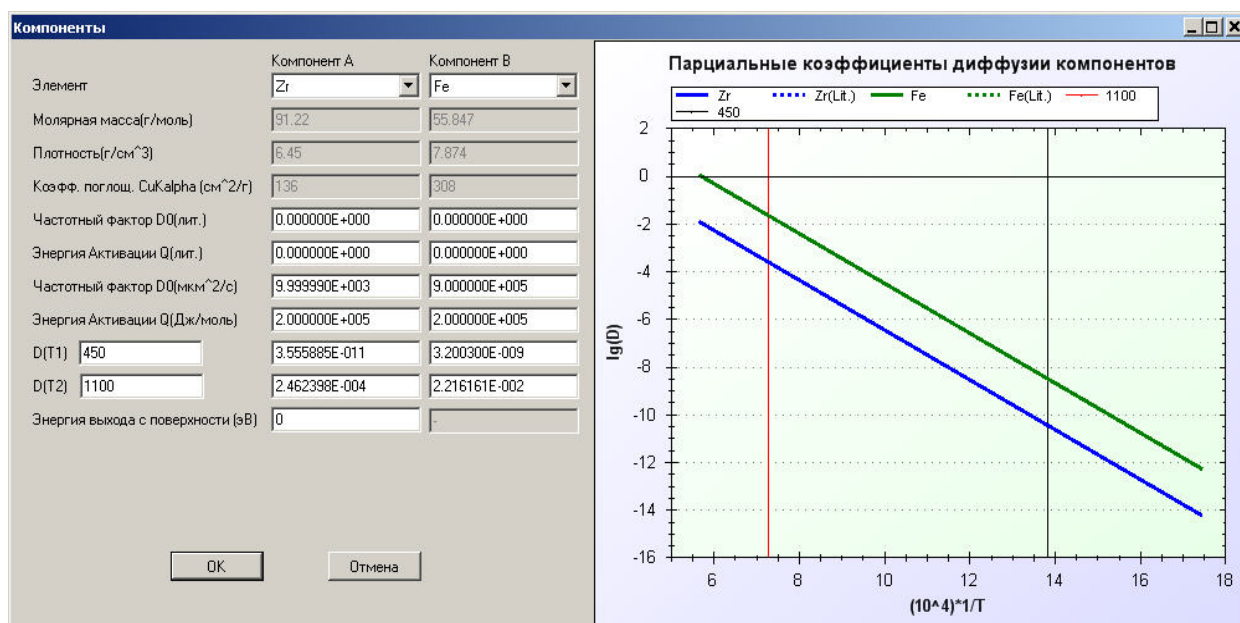


Рис. 2.6. Меню «Компоненты». Задание коэффициентов диффузии

Парциальные коэффициенты диффузии $D_{A,B}$ компонентов (в случае изотермических отжигов) или их частотные факторы $D_{A,B}^0$ и энергии активации $Q_{A,B}$ (в случае отжигов с меняющейся температурой отжига) задаются также в меню «Компоненты» (см. рис. 2.6). Для удобства подбора частотных факторов и энергий активации в правой части диалогового окна на

фоне существующих литературных данных отображаются графики парциальных коэффициентов в логарифмическом масштабе.

После выбора типа слоистой системы и ее компонентов в меню «Диаграмма» (рис. 2.7) выбирается фазовая диаграмма равновесных состояний для данной бинарной системы, которая подгружаются из базы данных, создаваемой пользователем.

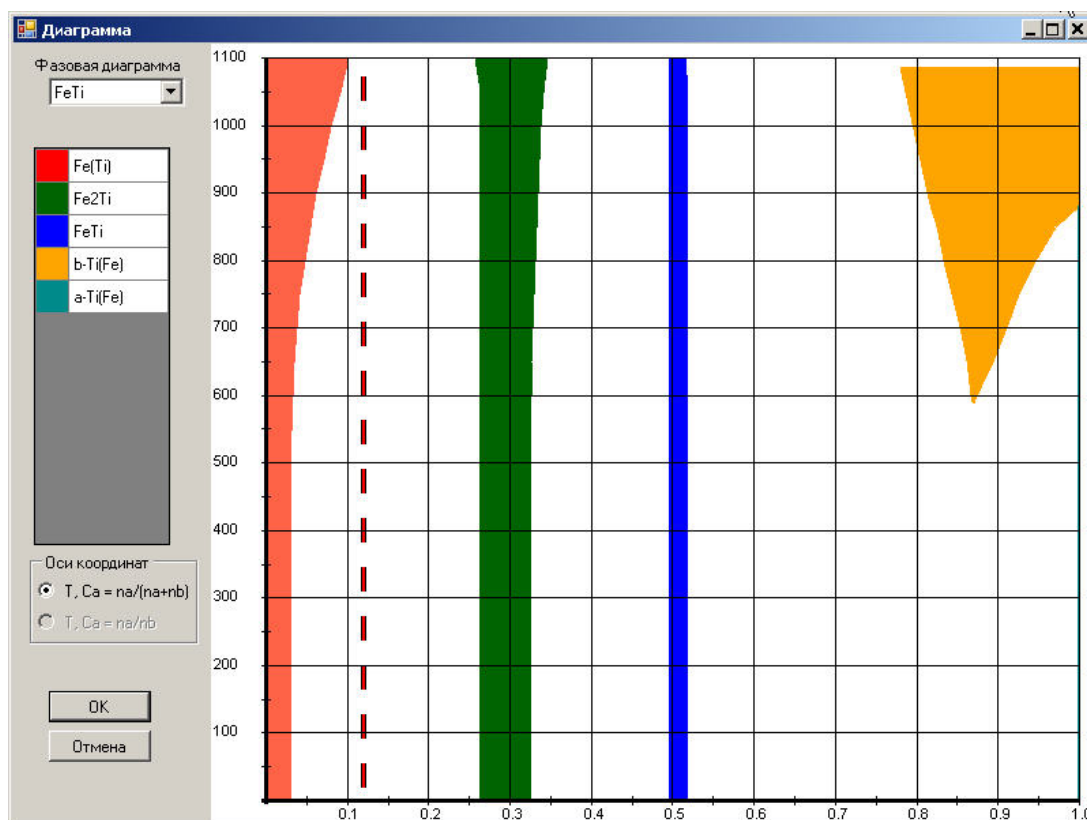


Рис. 2.7. Отображение фазовой диаграммы состояний в меню «Диаграмма»

База данных фазовых диаграмм создается с помощью стандартной программы для работы с таблицами баз данных Microsoft Office Access путем задания зависимостей концентрационных границ существования фаз от температуры в интересующих пользователя областях значений концентрации и температуры. В левой части окна диаграммы состояний расположена легенда, при помощи которой легко определить какой цвет соответствует какой фазе. Сама диаграмма расположена справа (рис. 2.7).

Далее для конкретной слоистой бинарной системы задаются начальные концентрационные профили распределения компонентов по глубине. Для

этого предусмотрено меню «Начальный профиль», которое позволяет задавать слоистый начальный концентрационный профиль (с заданием толщины и концентрации в каждом слое), распределение концентрации в форме Гаусса, а также произвольной формы путем считывания его из созданного пользователем файла.

Температурно-временной режим термического воздействия на слоистую систему определяется заданием массивов значений температуры и времени последовательного термического отжига. Управление температурно-временными режимами термических отжигов для моделируемых процессов в заданной слоистой системе осуществляется при помощи таблицы расположенной в диалоговом окне «Этапы отжига» (рис. 2.8).

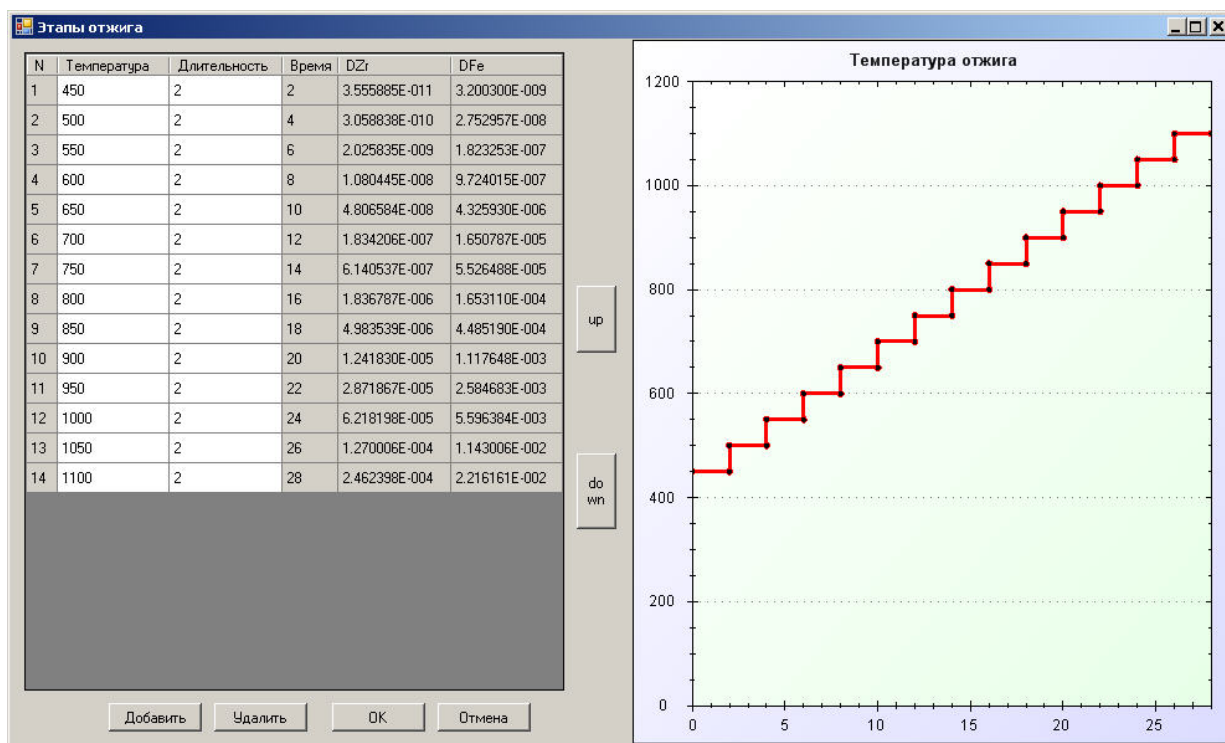


Рис. 2.8. Диалоговое окно для управления параметрами этапов отжига

В данной таблице задаются параметры этапов отжига, а именно – номер, температура и длительности для каждого из них. При этом в ней отображаются соответствующие каждому этапу величины парциальных коэффициентов диффузии компонентов.

В меню «Mossbauer & X-ray» (рис. 2.9) предусмотрена возможность задания параметров расчета величин для сравнения с данными, получаемыми методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновского фазового анализа. Здесь можно задать эффективные глубины выхода электронов конверсии для однородных слоев из каждого компонента и эффективные глубины проникновения рентгеновского излучения в слоистую систему, а также задавать вероятности эффекта Мессбауэра для мессбауэровских атомов в различных фазах и атомные факторы для компонентов слоистой системы.

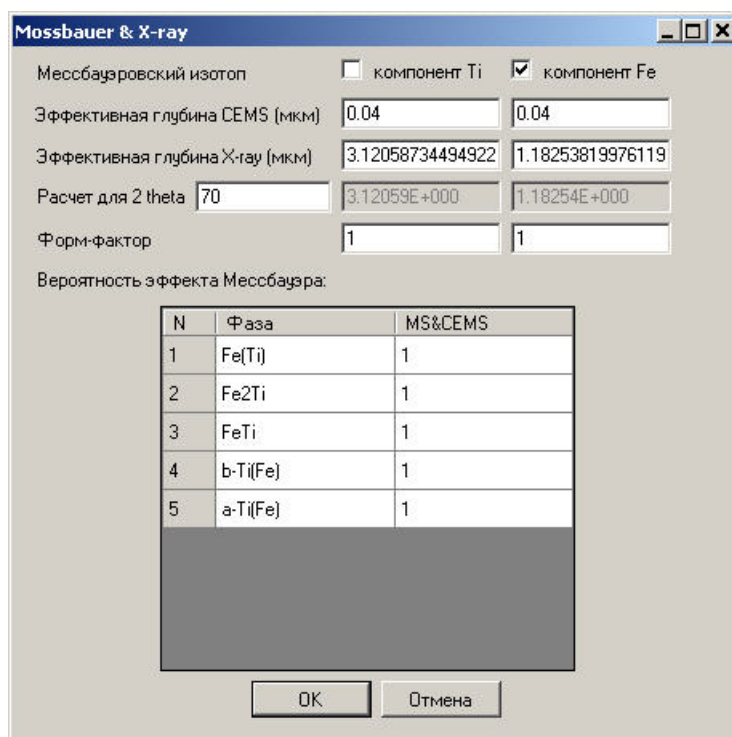


Рис. 2.9. Диалоговое окно «Mossbauer & X-ray»

В программе предусмотрено сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными интенсивностей парциальных MS-спектров, CEMS-спектров и с относительными интенсивностями рефлексов образующихся фаз, полученных методами рентгеновской дифрактометрии. Для этого в меню «Ввод экспериментальных данных» предусмотрено считывание из файлов данных, которые отображаются на графиках справа при выборе меню «Кинетика» (см. рис. 2.10).

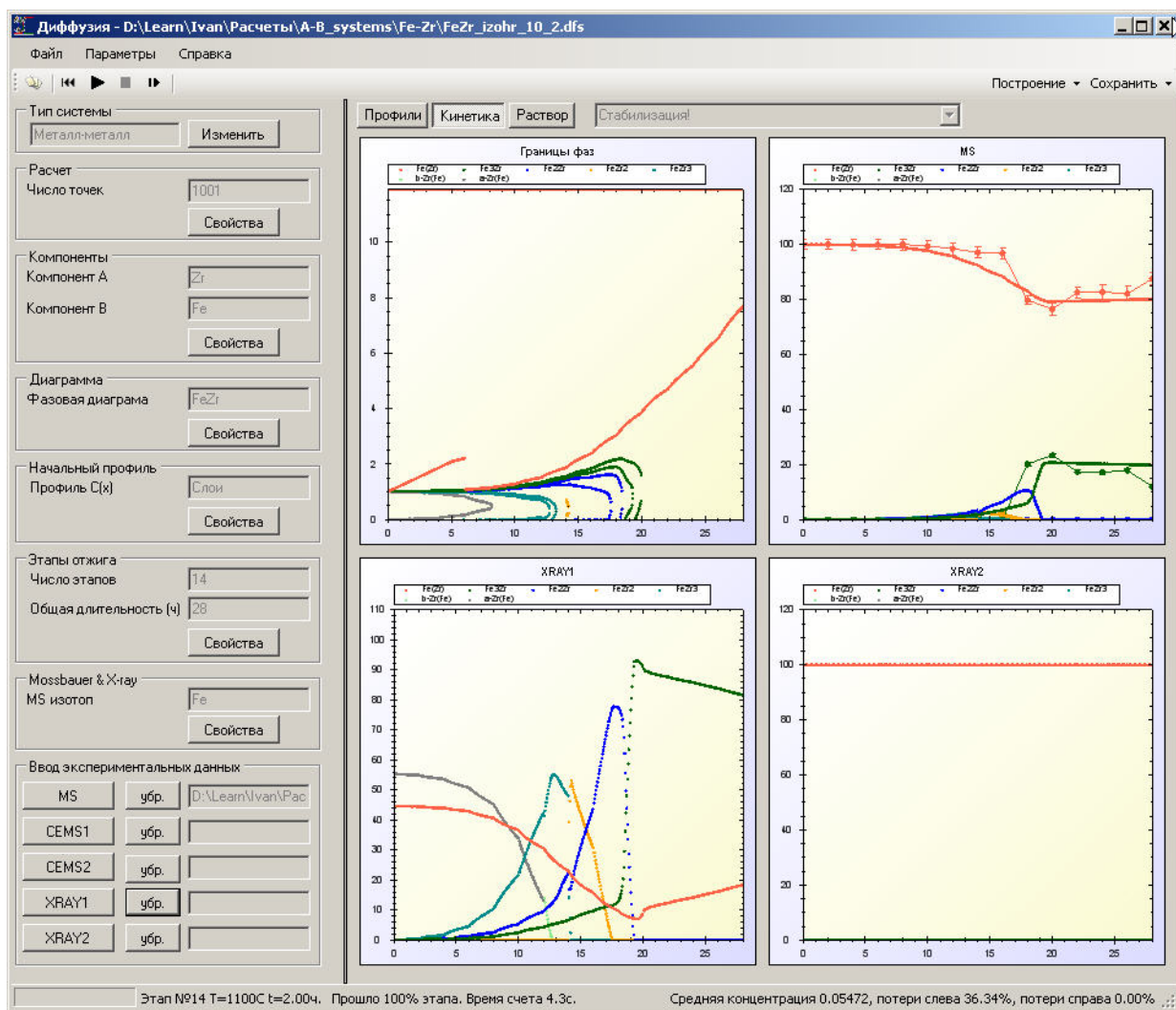


Рис. 2.10 Главное окно программы DIFFUSION. Выбор вкладки «Кинетика»

После установки величин всех входящих параметров, производится запуск вычислений при помощи кнопки «Пуск». В нижней части главного окна находится строка состояния вычислений, в которой по мере его прохождения выводится на экран время счета, процент времени прохождения этапа в текущий момент счета, а также его номер, температура и время отжига.

На графиках справа отображаются результаты расчетов. При помощи находящихся над ними кнопок («Профили», «Кинетика», «Раствор») выбираются, какие именно результаты будут отображаться. В первом случае («Профили») отображаются результаты расчетов концентрации компонентов, относительного содержания фаз, коэффициентов диффузии и диффузионные потоки в зависимости от глубины в слоистой системе в определенный

момент времени отжига (см. рис. 2.5). Результаты, полученные в зависимости от времени отображаются во втором («Кинетика») и третьем («Раствор») случаях.

При выборе меню «Кинетика» (см. рис. 2.10) на левом верхнем графике отображаются границы образующихся фаз от времени отжига, а на остальных графиках – относительные интенсивности парциальных мессбауэровских спектров, полученных регистрацией γ -квантов в геометрии на прохождение (MS-спектров), и относительное содержание фаз в атомных единицах компонентов в области проникновения в слоистую систему рентгеновского излучения или, по выбору, относительные интенсивности парциальных мессбауэровских спектров, полученные регистрацией конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния (CEMS-спектров) с обеих сторон слоистой системы.

Зависимости значений средней концентрации в растворе в зависимости от времени отображаются на левом верхнем графике при выборе меню «Раствор» (см. рис. 2.11). На остальных графиках отображаются функции распределения концентрации компонента в растворе в определенный момент времени отжига.

Таким образом, используя данную программу, можно исследовать широкий круг различных бинарных слоистых металлических систем. Путем задания всевозможных параметров, влияющих на точность расчета, кинетику процесса и характер выходных данных, можно теоретически описывать как реальные системы, с которыми проводятся экспериментальные исследования, так и системы, которые довольно трудно получить какими-либо методами, и задачи для многих из них носят только модельный характер. Оптимизированный алгоритм, заложенный в вычислительную часть данной программы, позволяет достаточно в короткие сроки производить многочисленные расчеты и использовать ее в различных целях.

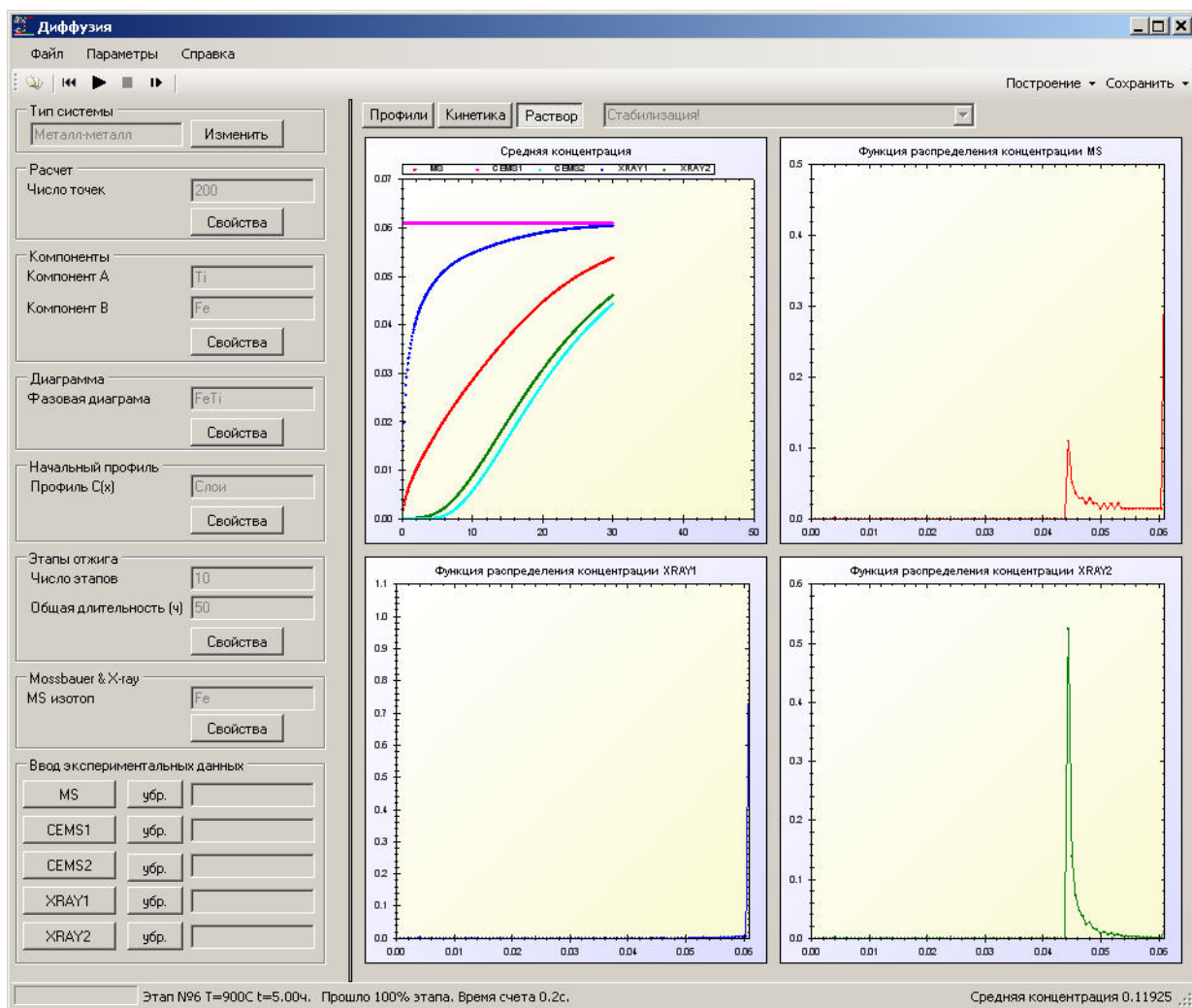


Рис.2.11. Главное окно программы DIFFUSION. Выбор вкладки «Раствор»

§2.9. Краткие итоги

Предложены физические модели термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных системах металл-металл с тремя изотопами двух элементов и металл-металлоид. В основе физических моделей – линейная термодинамическая теория неравновесных процессов, механизм взаимной диффузии компонентов по непрерывным каналам фаз в двухфазных областях системы и предположение о квазистационарном процессе фазообразования.

Осуществлена программная реализация предложенных моделей, позволяющая количественно описывать кинетику термически индуцированных процессов в слоистых бинарных системах. Основные

функциональные возможности программы:

- использование произвольной диаграммы равновесных состояний бинарной системы с любыми концентрационными и температурными областями существования любого числа фаз;

- задание произвольных начальных концентрационных профилей компонентов слоистой системы, что позволяет моделировать термически индуцированные процессы диффузии и фазообразования в слоистых системах, полученных методами магнетронного и термического напыления, электролиза и ионной имплантации;

- реализация произвольных температурно-временных режимов термических отжигов исследуемой слоистой системы;

- расчет на каждом температурно-временном этапе процесса локальных концентраций компонентов, относительного содержания фаз, коэффициентов диффузии и диффузионных потоков компонентов на любой глубине слоистой системы, а также положений границ однофазных областей;

- для сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными расчет на всех этапах процесса с учетом изотопного состава относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров, полученных регистрацией γ -квантов в геометрии на прохождение (MS-спектров), и регистрацией конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния (SEMS-спектров), а также относительного содержания фаз в атомных единицах компонентов в области проникновения в слоистую систему рентгеновского излучения.

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ

Перед применением предложенной модели (см. §2.1÷2.4) важно исследовать ее свойства на примере процессов диффузии и фазообразования в различных модельных слоистых системах [37]. Необходимо установить какой концентрационный профиль по глубине получается в результате процесса диффузии, и как влияют на его вид различные параметры слоистой системы. К основным таким параметрам относятся парциальные коэффициенты диффузии, толщина (размер) системы, фазовая диаграмма. Также необходимо проверить используемый математический метод и корректность расчетов, в том числе влияние дискретности представления слоистой системы.

§3.1. Влияние дискретности представления слоистой системы

Для проверки корректности расчетов рассмотрим, как влияет на результат математический шаг разбиения толщины образца, необходимый для численного решения дифференциального уравнения. Для этого была взята слоистая система А-В, в которой парциальные коэффициенты диффузии D_A и D_B равны. В этом случае взаимный коэффициент диффузии постоянен по глубине и равен парциальным коэффициентам – $D = D_A = D_B$, а процесс диффузии в этой системе описывается дифференциальным уравнением для любой из концентраций компонентов $C(x, t)$:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}. \quad (3.1)$$

Допустим, что граничные условия определяются отсутствием потоков компонентов на поверхностях слоистой системы:

$$\left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=d} = 0, \quad (3.2)$$

где d – толщина образца.

Воспользуемся начальными условиями в виде «ступеньки», характерного для случая использования метода магнетронного напыления при получении слоистой системы:

$$C(x,t)|_{t=0} = \begin{cases} C_{\text{coat}}, & x \in [0, l) \\ C_{\text{sub}}, & x \in [l, d] \end{cases} \quad (3.3)$$

где l – толщина наносимого покрытия, а C_{coat} и C_{sub} – концентрации одного из компонентов в покрытии и подложке.

Система уравнений (3.1)÷(3.3) имеет решение в явном виде. Для этого представим $C(x,t)$ в виде произведения $C(x,t) = X(x)T(t)$ и подставим в исходное уравнение (3.1), тогда получим:

$$\frac{1}{D} \cdot \frac{T'(t)}{T(t)} = \frac{X''(x)}{X(x)} = -\lambda. \quad (3.4)$$

Так как в левой части уравнения (3.4) у нас находится функция, зависящая только от t , а в правой — только от x , то, фиксируя любое значение x в правой части, получаем, что для любого t значение левой части уравнения постоянно. Таким же образом можно убедиться, что и правая часть постоянна, то есть, равна некоторой константе $-\lambda$ (минус взят для удобства). Таким образом, мы получаем два обыкновенных линейных дифференциальных уравнения:

$$X''(x) + \lambda X(x) = 0, \quad (3.5)$$

$$T'(t) + D\lambda T(t) = 0. \quad (3.6)$$

С учетом используемых граничных условий (3.2) мы получаем задачу Штурма-Лиувилля [40] для функции $X(x)$:

$$\begin{cases} X''(x) + \lambda X(x) = 0, \\ X'(x)|_{x=0} = 0, \\ X'(x)|_{x=d} = 0. \end{cases} \quad (3.7)$$

Нетривиальное решение системы уравнений (3.7) имеет следующий вид:

$$X(x) = C_1 \cos(\sqrt{\lambda}x) + C_2 \sin(\sqrt{\lambda}x), \quad \lambda > 0. \quad (3.8)$$

Подставляя это решение в граничные условия из (3.7), получим, что $C_2 = 0$ и параметр λ может принимать только определенные значения:

$$\lambda_n = \left(\frac{\pi n}{d}\right)^2, n = 1, 2, \dots \quad (3.9)$$

Отсюда следует выражение для функции $X(x)$:

$$X_n(x) = A_n \cos \frac{\pi n}{d} x \quad (3.10)$$

С учетом найденных λ , решение линейного дифференциального уравнения (3.6) для $T(t)$ принимает следующий вид:

$$T_n(t) = A_n \exp\left(-D\left(\frac{\pi n}{d}\right)^2 t\right). \quad (3.11)$$

Теперь можем записать общий вид частного решения исходной задачи:

$$C_n(x, t) = A_n \cos \frac{\pi n}{d} x \exp\left(-D\left(\frac{\pi n}{d}\right)^2 t\right). \quad (3.12)$$

В результате у нас получилось бесконечное количество частных решений системы уравнений (3.1)÷(3.3). Все эти частные решения линейно независимы, то есть линейная комбинация любого количества решений равна нулю, только если все коэффициенты при них равны нулю. Поэтому логично предположить, что, суммируя все частные решения по n от единицы до бесконечности, мы получим общее решение исходной задачи. При этом входящие в (3.12) константы A_n определяются из начального условия (3.3).

Таким образом, решением системы уравнений (3.1)÷(3.3) является функция $C(x, t)$:

$$C(x, t) = C_{sub} + (C_{coat} - C_{sub}) \frac{l}{d} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(C_{coat} - C_{sub})}{\pi n} \cos\left(\frac{\pi n}{d} x\right) \exp\left(-D\left(\frac{\pi n}{d}\right)^2 t\right). \quad (3.13)$$

Численное решение данной задачи с помощью метода конечных разностей, использованного нами при моделировании (см. §2.5), сравнивалось с

полученным аналитическим решением (3.13). Точность аналитического решения определяется количеством членов n , взятых при суммировании в (3.13). В нашем случае оно было взято равным $n = 10^4$, что соответствует относительной точности аналитического решения $\sim 0.01\%$.

При численном и аналитическом вычислениях концентрационных профилей при различных временах отжига использовалась бинарная слоистая система с параметрами: $D = 10^{-5}$ мкм²/с, $l = 3$ мкм, $d = 12$ мкм, $C_{\text{coat}} = 1$ и $C_{\text{sub}} = 0$.

Для оценки степени отклонения результатов численных расчетов C_i от результатов, полученных аналитически \tilde{C}_i , вычислялось среднеквадратичное отклонение S_C :

$$S_C = \sqrt{\sum_{n=1}^N \frac{(C_i - \tilde{C}_i)^2}{N}}. \quad (3.14)$$

На рис. 3.1 показаны профили распределения концентрации одного из компонентов слоистой системы по глубине образца $C(x)$ при различной дискретности ее представления (различных числах точек разбиения толщины образца N) через 100 ч после начала отжига, полученные аналитически (сплошные линии) и численно с помощью метода конечных разностей (точки). При $N = 100$ среднее квадратичное отклонение составило $S_C = 0.0084$, при $N = 500$ – $S_C = 0.0015$, а при $N = 1000$ – $S_C = 0.0003$ (рис. 3.1). Отсюда следует, что относительная точность численных расчетов C_i при разбиении с $N = 1000$ составляет десятые доли процента, и дальнейшее увеличение числа точек разбиения N не имеет смысла. Все дальнейшие расчеты для характерных линейных размеров рассматриваемых слоистых систем ~ 10 мкм, результаты которых приведены ниже (см. §§3.2÷3.4 и Главу IV), были выполнены при $N = 1000$.

Как видим, проведенные проверочные расчеты, показали, что выбранный и реализованный нами математический метод позволяет корректно и с достаточной точностью получить решение диффузионных уравнений.

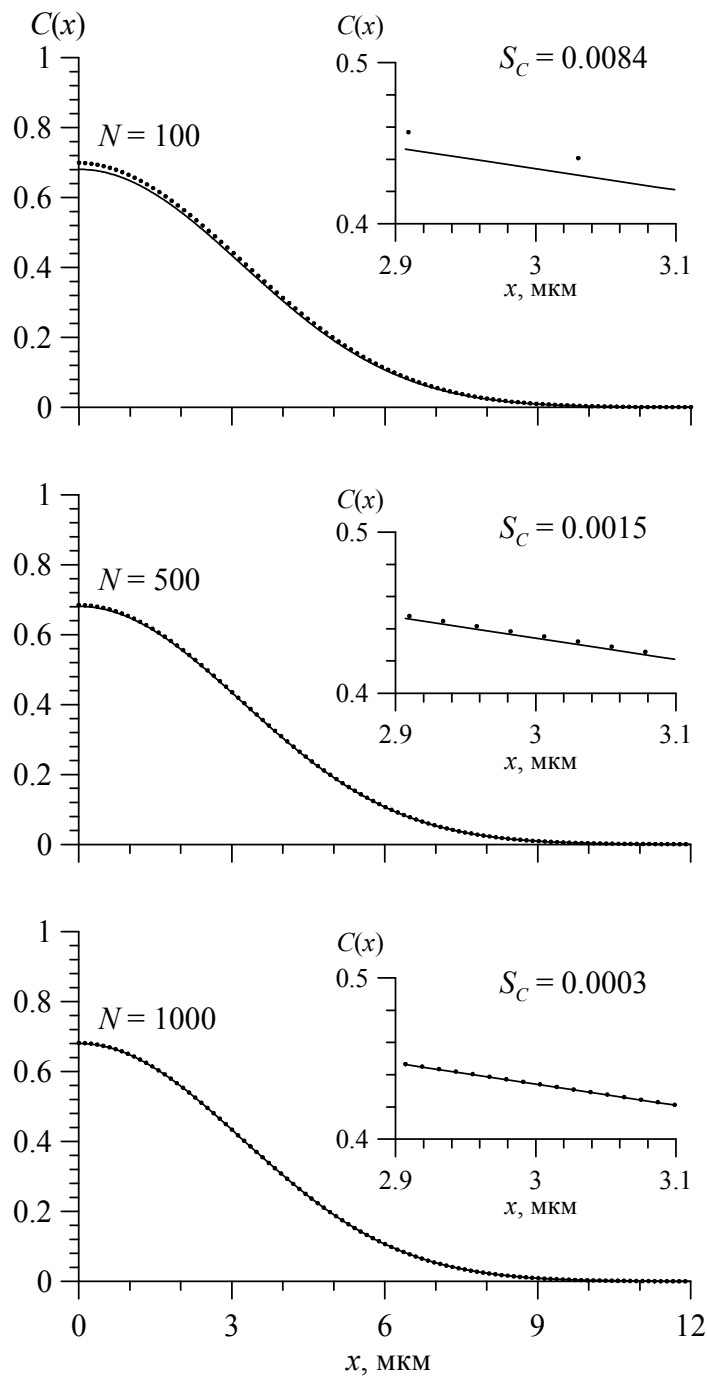


Рис. 3.1. Концентрационные профили в зависимости от числа разбиений

§3.2. Моделирование процесса стабилизации неоднородного по глубине структурно-фазового состояния

Для моделирования термически индуцированных процессов диффузии, фазообразования и стабилизации были взяты три модельные бинарные системы А-В, диаграммы равновесных состояний которых имеют три однофаз-

ные (α , β , и γ) и две двухфазные ($\alpha + \beta$, и $\beta + \gamma$) области концентраций и обладают следующими отличительными особенностями (рис. 3.2).

I. α -Фаза существует в концентрационном интервале $0 - 0.2$, β -фаза – в интервале $0.4 - 0.6$, γ -фаза – в интервале $0.8 - 1$ (эквиконцентрационное расположение фазовых границ).

II. α -Фаза существует в концентрационном интервале $0 - 0.2$, β -фаза – в интервале $0.49 - 0.51$, γ -фаза – в интервале $0.8 - 1$ (узкая концентрационная область существования промежуточной β -фазы).

III. α -Фаза существует в концентрационном интервале $0 - 0.02$, β -фаза – в интервале $0.49 - 0.51$, γ -фаза – в интервале $0.8 - 1$ (узкие концентрационные области существования α - и β -фазы).

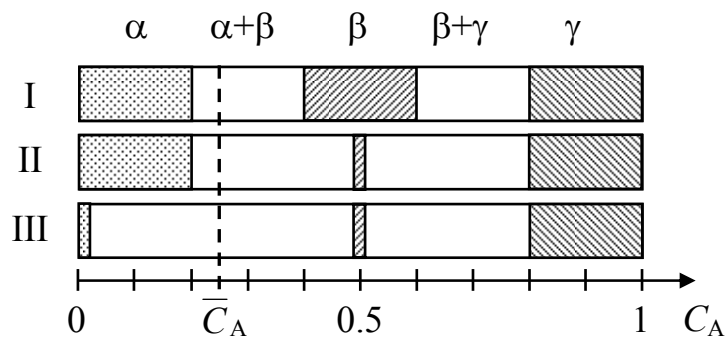


Рис. 3.2. Фазовые диаграммы равновесного состояния модельных бинарных систем

Толщина покрытия (слоя А-компоненты) слоистых систем была выбрана в три раза меньшей, чем толщина подложки (слоя В-компоненты). При этом для всех модельных систем I–III средняя концентрация атомов покрытия \bar{C}_A превышала предел растворимости этих атомов в материале подложки.

Парциальные коэффициенты диффузии были взяты характерными для системы Fe-Be при 700°C [50-52]: $D_{\text{Fe}} \cong 10^{-3}$ мкм²/с и $D_{\text{Be}} \cong 10^{-5}$ мкм²/с. При моделировании были рассмотрены следующие случаи: (а) $D_A = 10^{-5}$ мкм²/с, $D_B = 10^{-3}$ мкм²/с; (б) $D_A = 10^{-3}$ мкм²/с, $D_B = 10^{-5}$ мкм²/с и (с) $D_A = 10^{-3}$ мкм²/с, $D_B = 10^{-3}$ мкм²/с.

На рис. 3.3 представлены зависимости концентрации $C_A(x, t)$ компонента А, коэффициента взаимной диффузии $D(x, t)$ и диффузионного потока $J(x, t)$ этой компоненты от глубины x в различные моменты времени t для модельных систем I–III на различных этапах отжига при $D_A = 10^{-5}$ мкм²/с и $D_B = 10^{-3}$ мкм²/с.

В результате процесса термической стабилизации коэффициент взаимной диффузии становится равным нулю, при этом отсутствуют диффузионные потоки компонентов по глубине образца. Особенности изменения концентрации компонента по глубине (наличие перегибов) обусловлены тем, что в двухфазных областях, согласно использованной модели процесса диффузии в двухфазных областях слоистой системы (см. §2.1 и §2.2), происходит резкое падение (вплоть до нуля) значения коэффициента взаимной диффузии. При этом, чем шире образованная двухфазная область, тем это падение выражается сильнее. При наступлении термической стабильности, когда весь образец становится двухфазным, коэффициенты взаимной диффузии компонентов становятся равными нулю и диффузионные процессы в образце полностью прекращаются.

Таким образом, использованная модель термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных металлических системах описывает процесс термической стабилизации. Единственным параметром, непосредственно связанным с механизмом диффузии в двухфазных областях и в существенной мере определяющим процесс термической стабилизации, является размер λ образующихся частиц в двухфазных областях слоистой системы (§2.1). На рис. 3.4 приведена зависимость времени стабилизации от размера образующихся частиц для модельных слоистых систем. Результаты пробных расчетов показали, что в широком диапазоне значений при уменьшении размера λ от 0.2 до 0.01 мкм время стабилизации t_{stab} плавно увеличивается. Для дальнейших расчетов параметр размера частиц из разумных физических соображений был взят равным $\lambda = 0.07$ мкм. [6]

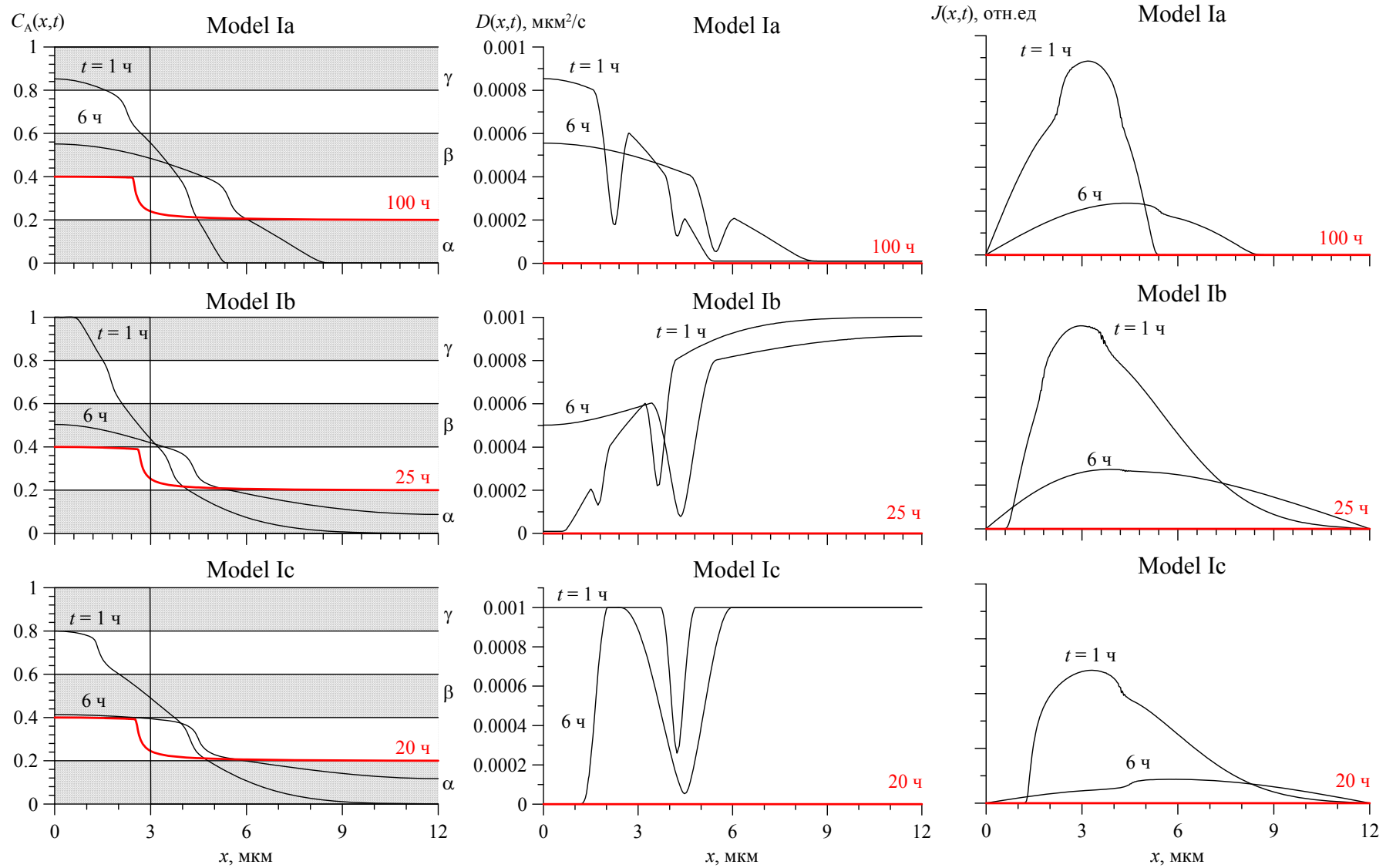


Рис. 3.3. Профили распределения концентрации, изменение коэффициента диффузии и изменение диффузионного потока компонента А для модельных систем I–III на различных этапах отжига при $D_A = 10^{-5}$, $D_B = 10^{-3}$

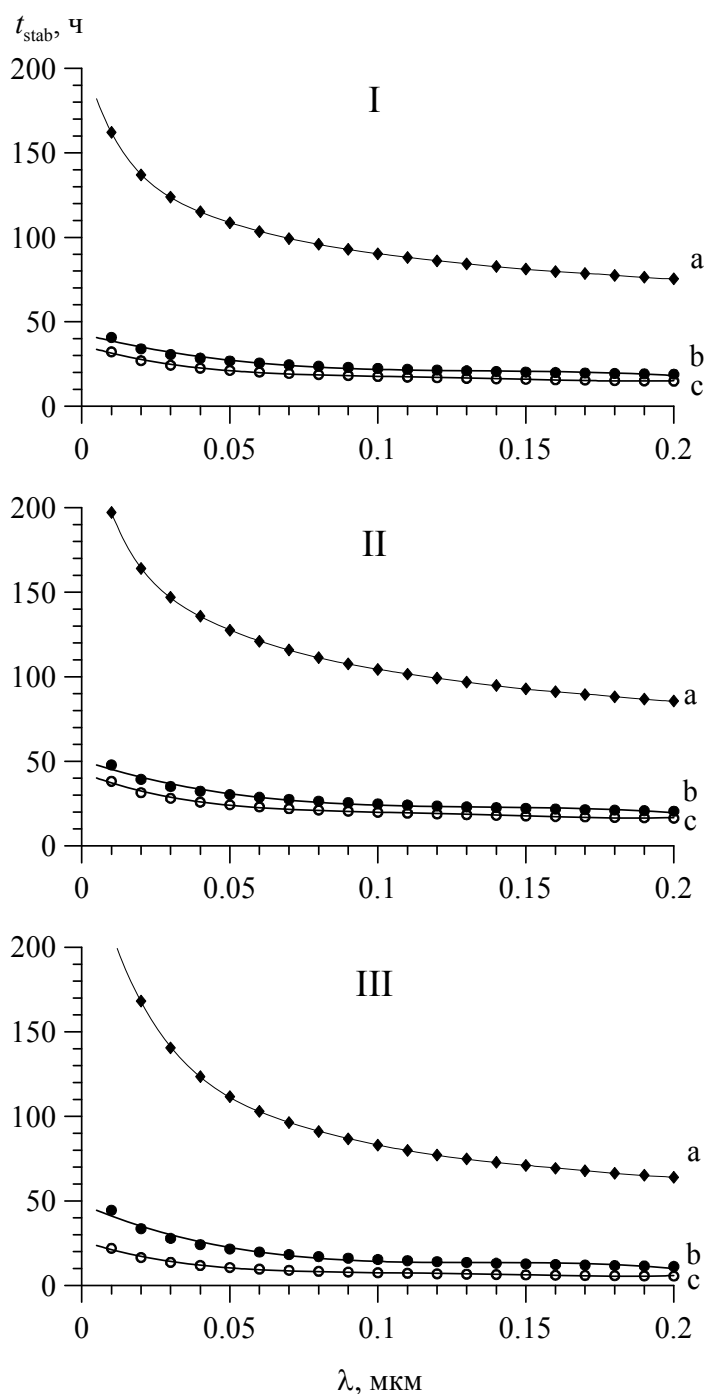


Рис. 3.4. Зависимость времени стабилизации от размера образующихся частиц для модельных бинарных систем I-III при различных парциальных коэффициентах диффузии: $D_A = 10^{-5}$ мкм²/с и $D_B = 10^{-3}$ мкм²/с (a); $D_A = 10^{-3}$ мкм²/с и $D_B = 10^{-5}$ мкм²/с (b); $D_A = 10^{-3}$ мкм²/с, $D_B = 10^{-3}$ мкм²/с (c)

Нами также было проверено, как на время стабилизации при проведении моделирования влияет число точек разбиения толщины образца N , необходимого для численного решения дифференциального уравнения (2.7) с учетом (2.8) и (2.9), который выбирался таким, что дальнейшее его уменьшение несущественно влияло на результаты расчетов. На рис. 3.5 представлены за-

зависимости времени стабилизации t_{stab} от числа точек разбиения для трех модельных систем.

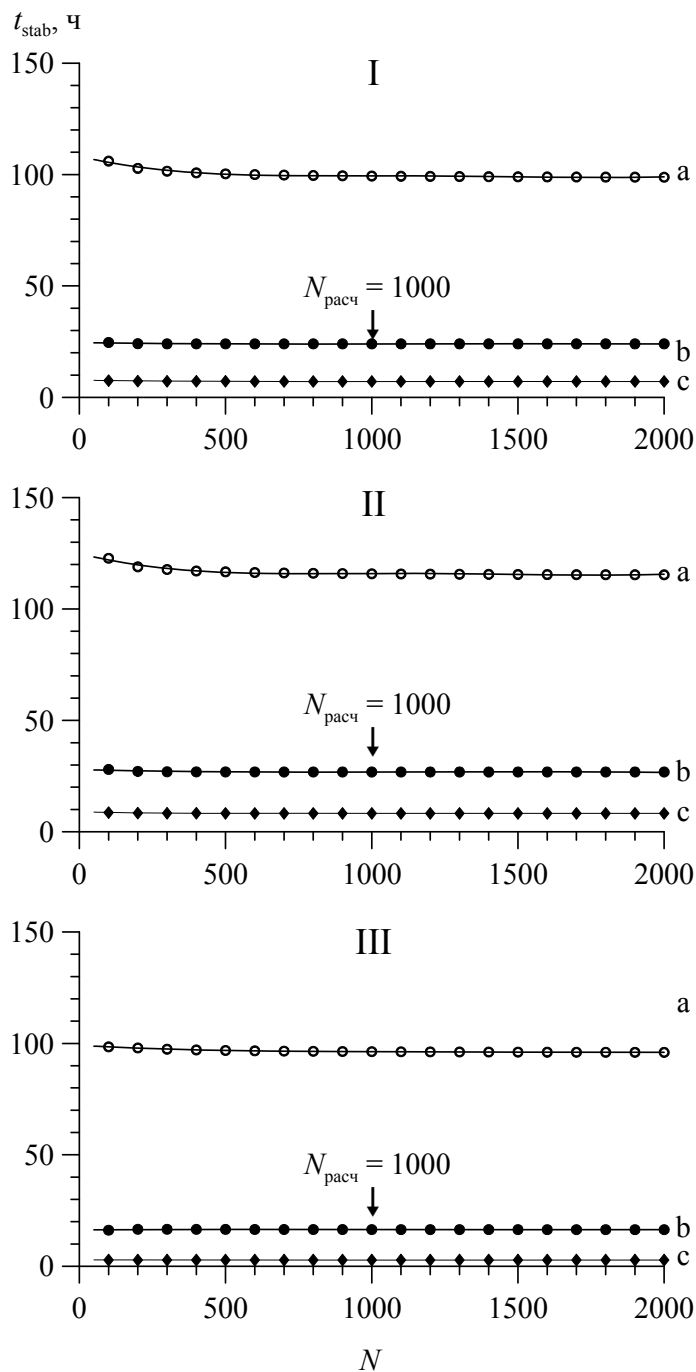


Рис. 3.5. Зависимость времени стабилизации от числа точек разбиения для модельных бинарных систем I-III при различных парциальных коэффициентах диффузии: $D_A = 10^{-5}$ мкм²/с и $D_B = 10^{-3}$ мкм²/с (а); $D_A = 10^{-3}$ мкм²/с и $D_B = 10^{-5}$ мкм²/с (б); $D_A = 10^{-3}$ мкм²/с, $D_B = 10^{-3}$ мкм²/с (с)

Как видно, при N больших $N_{\text{расч}} = 1000$ дискретность представления образца не существенно влияет на время стабилизации и соответственно кинетику процесса диффузии и фазообразования. Это показывают результаты моделирования для всех трех модельных систем.

§3.3. Влияние коэффициентов диффузии и особенностей фазовой диаграммы на процессы диффузии и фазообразования

Проведенное нами моделирование процессов диффузии и фазообразования в модельных бинарных системах (см. §3.2) позволило оценить влияние парциальных коэффициентов диффузии D_A и D_B , а также особенностей фазовых диаграмм (рис. 3.2) на характер протекания этих процессов.

На рис. 3.6 представлены профили распределения концентрации компонента А по глубине слоистых систем I, II, и III с толщинами слоев А(3 мкм)–В(9 мкм) в различные моменты времени процесса диффузии при различных парциальных коэффициентах диффузии. Как и ожидалось, время термической стабилизации существенно зависит от коэффициентов диффузии компонентов, причем основное влияние оказывает коэффициент D_A (рис. 3.6), определяющий кинетику процесса растворения компоненты А в компоненте В на последних этапах отжига. При этом, чем больше коэффициент диффузии D_A и меньше предельная концентрация атомов А в растворе В(А) (в α -фазе), тем меньше время стабилизации.

Заметим, что, концентрационные профили, полученные в результате термической стабилизации при различных значениях парциальных коэффициентов диффузии в модельных системах I и II, практически одинаковы (сравни выделенные линии на рис 3.6 варианты (a) и (b)). Некоторое отличие стабилизированных профилей наблюдается в случае системы III с широкой двухфазной областью $\alpha + \beta$ (вариант (c) на рис. 3.6).

На рис. 3.7 представлены результаты расчета положения границ однофазных областей, образующихся в слоистой системе А(3 мкм)–В(9 мкм) для всех трех модельных бинарных систем в зависимости от длительности процесса диффузии при различных парциальных коэффициентах диффузии. Видно, что во всех рассматриваемых случаях после термической стабилизации система становится двухфазной, при этом поверхность образца со стороны покрытия преимущественно состоит из β -фазы, а матрица – из α -фазы.

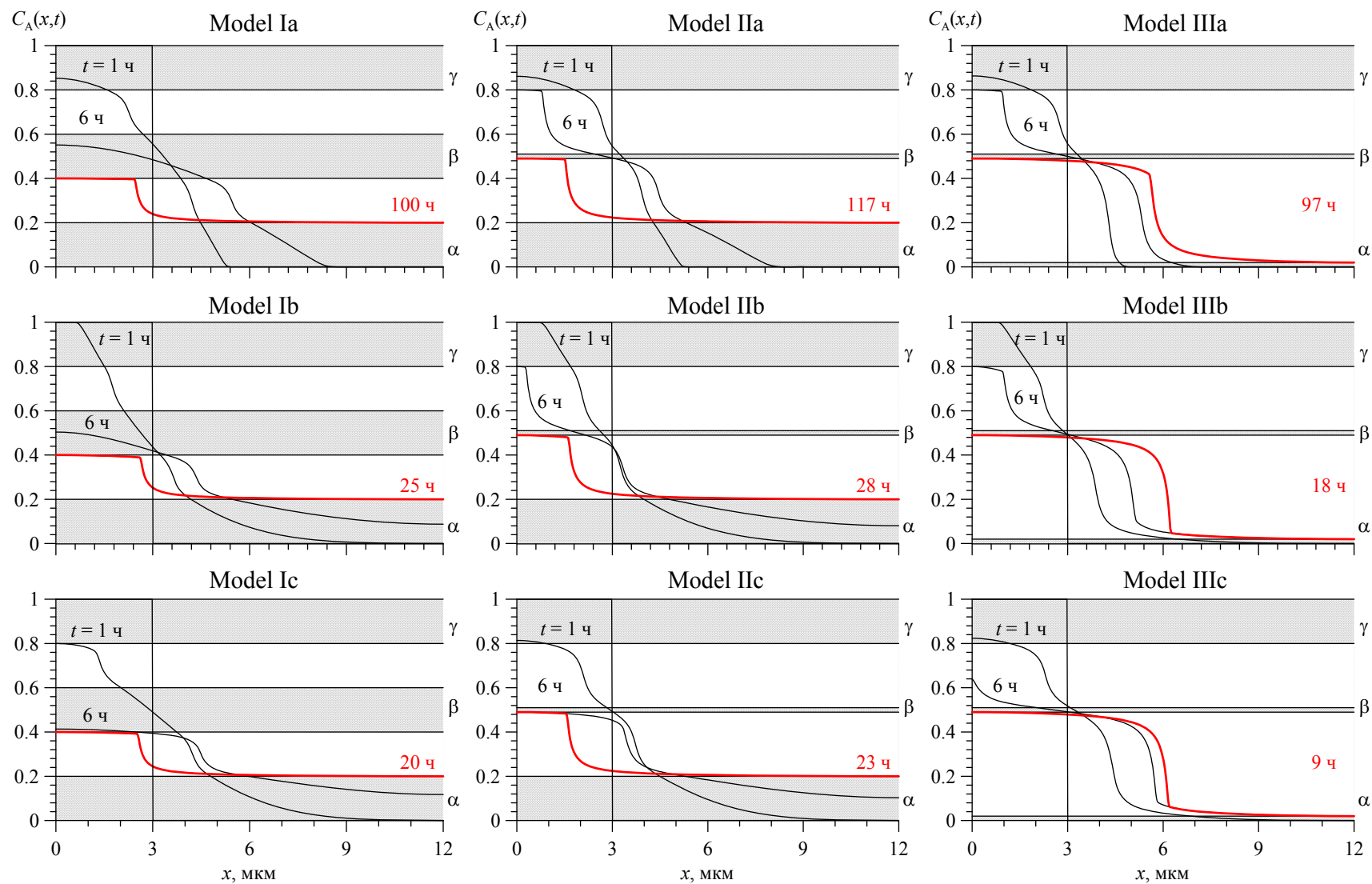


Рис. 3.6. Концентрационные профили компонента А по глубине слоистой системы А(3 мкм)–В(9 мкм) в различные моменты времени t процесса для модельных бинарных систем I–III при различных парциальных коэффициентах диффузии: $D_A = 10^{-5}$ мкм²/с и $D_B = 10^{-3}$ мкм²/с (а); $D_A = 10^{-3}$ мкм²/с и $D_B = 10^{-5}$ мкм²/с (б); $D_A = 10^{-3}$ мкм²/с, $D_B = 10^{-3}$ мкм²/с (с)

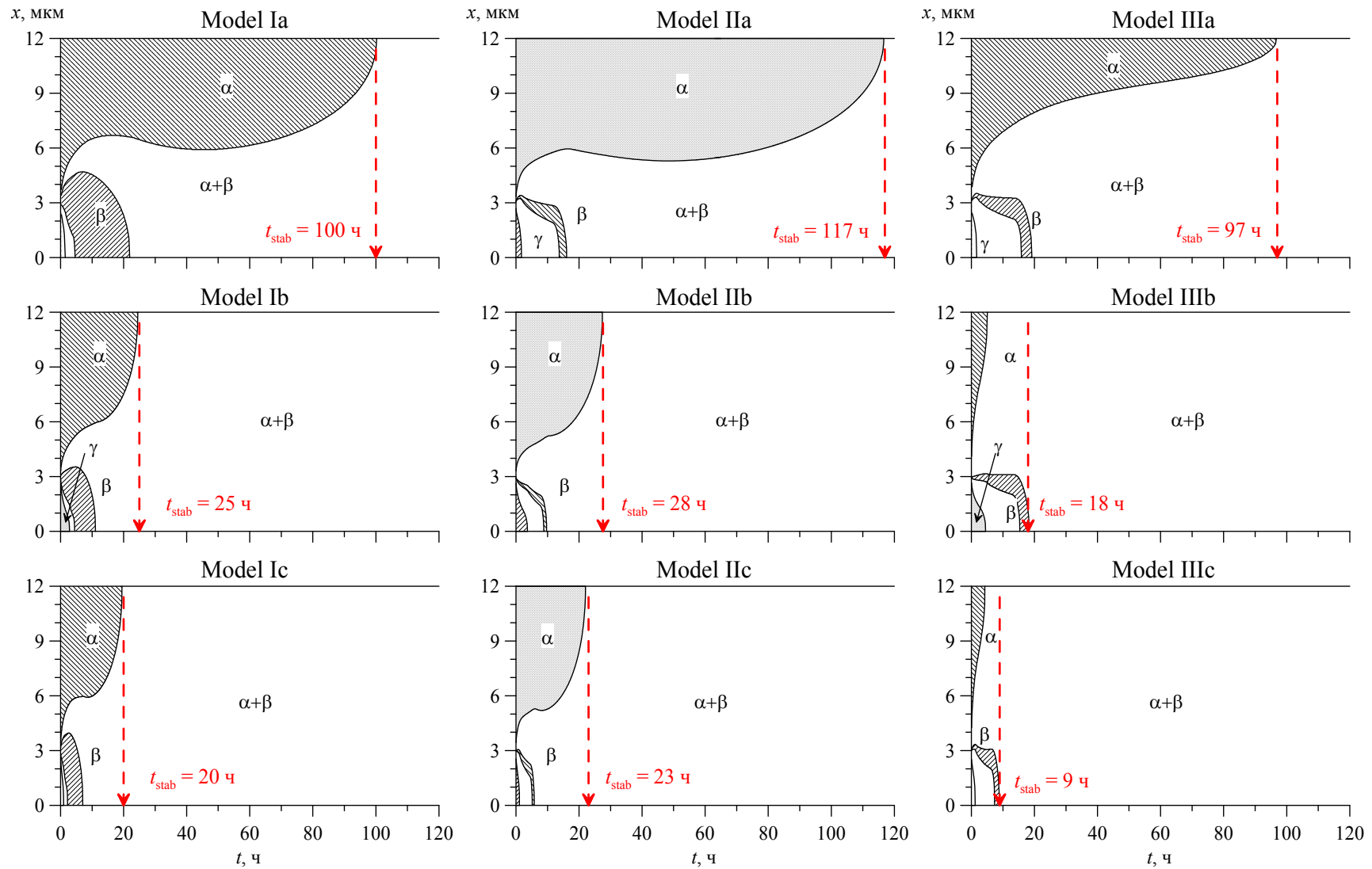


Рис. 3.7. Положение границ фазовых областей в слоистой системе А(3 мкм)–В(9 мкм) в зависимости от длительности процесса диффузии t для модельных бинарных систем I–III при различных парциальных коэффициентах диффузии: $D_A = 10^{-5} \text{ мкм}^2/\text{с}$ и $D_B = 10^{-3} \text{ мкм}^2/\text{с}$ (а); $D_A = 10^{-3} \text{ мкм}^2/\text{с}$ и $D_B = 10^{-5} \text{ мкм}^2/\text{с}$ (б); $D_A = 10^{-3} \text{ мкм}^2/\text{с}$, $D_B = 10^{-3} \text{ мкм}^2/\text{с}$ (в)

§3.4. Влияние толщины слоистой системы на процесс стабилизации

Моделирование термически индуцированных процессов в массивных образцах требует неразумно больших затрат машинного времени в связи с тем, что шаг разбиения по глубине образца для корректного учета особенностей механизма диффузии в двухфазных областях должен быть значительно меньшим, чем толщина образца, и меньше чем размер образующихся частиц в двухфазных областях слоистой системы λ . Поэтому альтернативным методом решения этой проблемы является экстраполяция полученных для тонких слоистых систем результатов на массивные образцы. Такая экстраполяция имеет физический смысл в том случае, если на основании результатов численных расчетов может быть выявлена определенная их зависимость от толщины слоистой бинарной системы.

На рис. 3.8 в логарифмических масштабах показана зависимость времени стабилизации от толщины образца с фиксированным отношением толщин покрытия и подложки (1:3) для модельных систем I, II и III при различных парциальных коэффициентах диффузии.

Обработка и анализ результатов расчета методом наименьших квадратов выявили следующую закономерность: время стабилизации имеет степенную зависимость от толщины образца $t_{\text{stab}} \sim t_0 x^n$, где показатель n лежит в интервале от 2.24 до 2.39, и практически не зависит от парциальных коэффициентов диффузии. При этом коэффициент линейной корреляции был более 0.9999. Тип фазовой диаграммы оказывает слабое влияние на значение показателя n , в то время как вариация парциальных коэффициентов диффузии на нем практически не сказывается, существенно изменяя множитель t_0 .

Если полученные зависимости экстраполировать на более массивные образцы, то нетрудно определить для них время выхода на стабилизацию. Одним из способов уменьшения этого времени является проведение экспериментов по термической стабилизации при повышенных температурах отжига, когда значения парциальных коэффициентов диффузии резко возрас-

тают с температурой согласно закону Аррениуса. Однако при этом необходимо, чтобы повышение температуры не приводило к существенному изменению концентрационных границ стабилизированных фаз. Заметим, что при работе реального изделия неоднородное структурно-фазовое состояние по глубине образца может быть достигнуто и в процессе его эксплуатации.

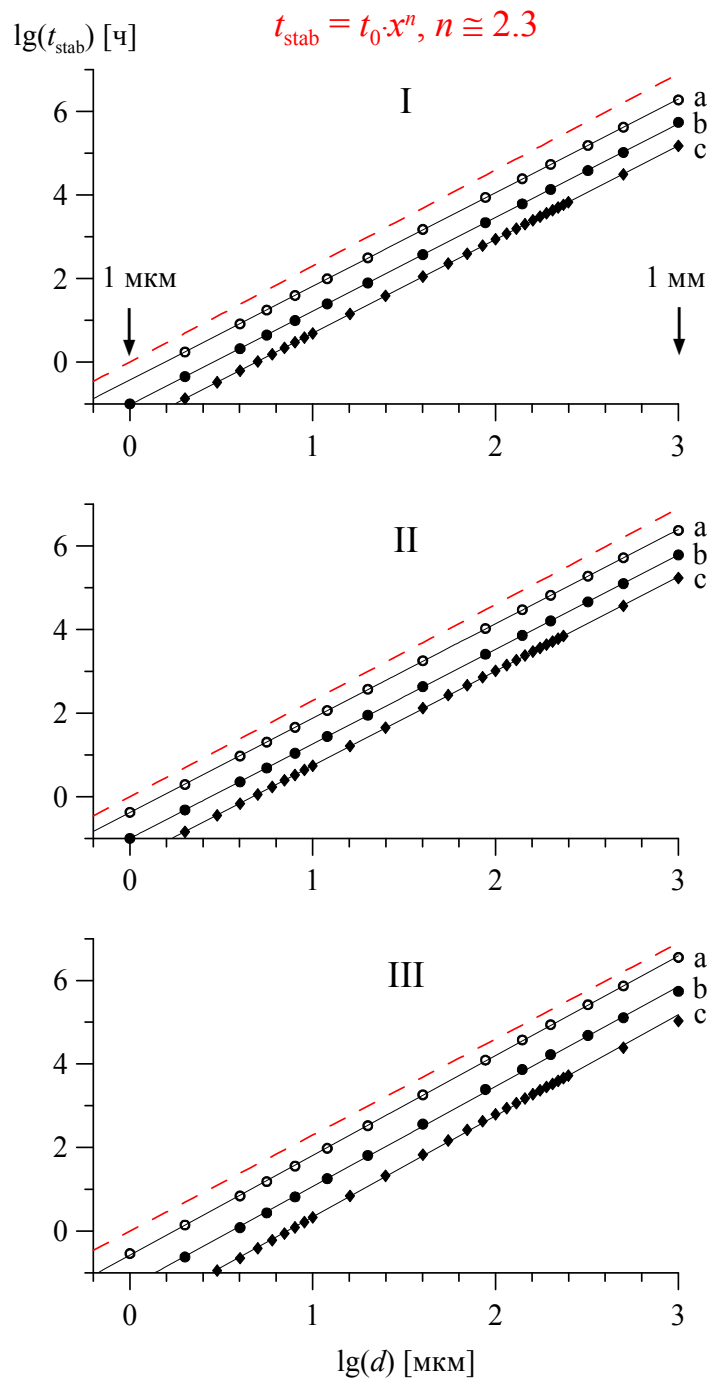


Рис. 3.8. Зависимость времени термической стабилизации t_{stab} от толщины образца d для модельных бинарных систем I-III при различных парциальных коэффициентах диффузии: а – $D_A = 10^{-5} \text{ мкм}^2/\text{с}$ и $D_B = 10^{-3} \text{ мкм}^2/\text{с}$; б – $D_A = 10^{-3} \text{ мкм}^2/\text{с}$ и $D_B = 10^{-5} \text{ мкм}^2/\text{с}$; в – $D_A = 10^{-3} \text{ мкм}^2/\text{с}$, $D_B = 10^{-3} \text{ мкм}^2/\text{с}$

Поскольку в результате термической стабилизации образец становится двухфазным, причем поверхность образца со стороны покрытия состоит преимущественно из β -фазы, а основная часть образца со стороны подложки – из α -фазы, то можно утверждать, что поверхность имеет свойства, характерные для β -фазы, а объем – α -фазы.

Для реализации различных свойств поверхностного, промежуточного и объемного слоев необходим критерий относительного содержания фаз в каждом из этих слоев. Такой критерий должен определяться взаимосвязью физических свойств и фазового состава слоев. В наших расчетах в качестве критерия было выбрано 95% относительное содержание β -фазы в поверхностном слое и 95% относительное содержание α -фазы в объемном слое образца (см. рис. 3.9). Это условие позволяет однозначно определить толщины поверхностного (d_α), промежуточного ($d_{\alpha+\beta}$) и объемного (d_β) слоев.

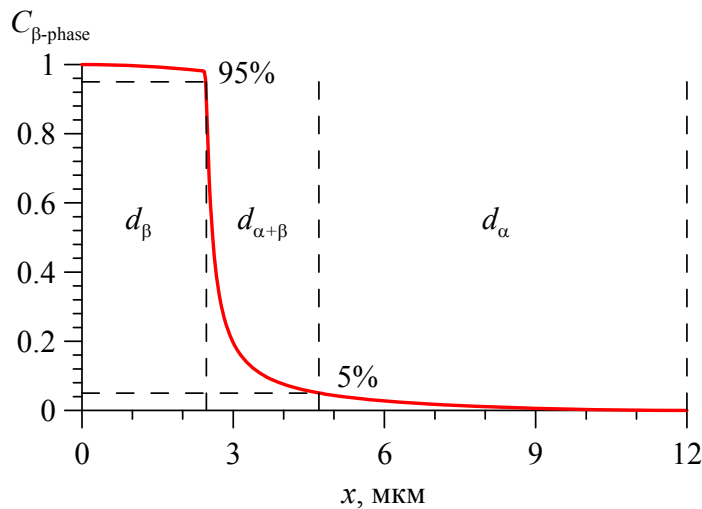


Рис. 3.9. К определению толщин поверхностного (d_α), промежуточного ($d_{\alpha+\beta}$) и объемного (d_β) слоев

На рис. 3.10 показана зависимость толщин d_α , $d_{\alpha+\beta}$ и d_β слоев от толщины образца d для модельных бинарных систем I, II и III при парциальных коэффициентах диффузии $D_A = 10^{-5}$ мкм²/с и $D_B = 10^{-3}$ мкм²/с (а); $D_A = 10^{-3}$ мкм²/с и $D_B = 10^{-5}$ мкм²/с (б); $D_A = 10^{-3}$ мкм²/с, $D_B = 10^{-3}$ мкм²/с (с). Штриховой линией указан предельный случай, когда какой-либо из слоев занимает весь объем образца.

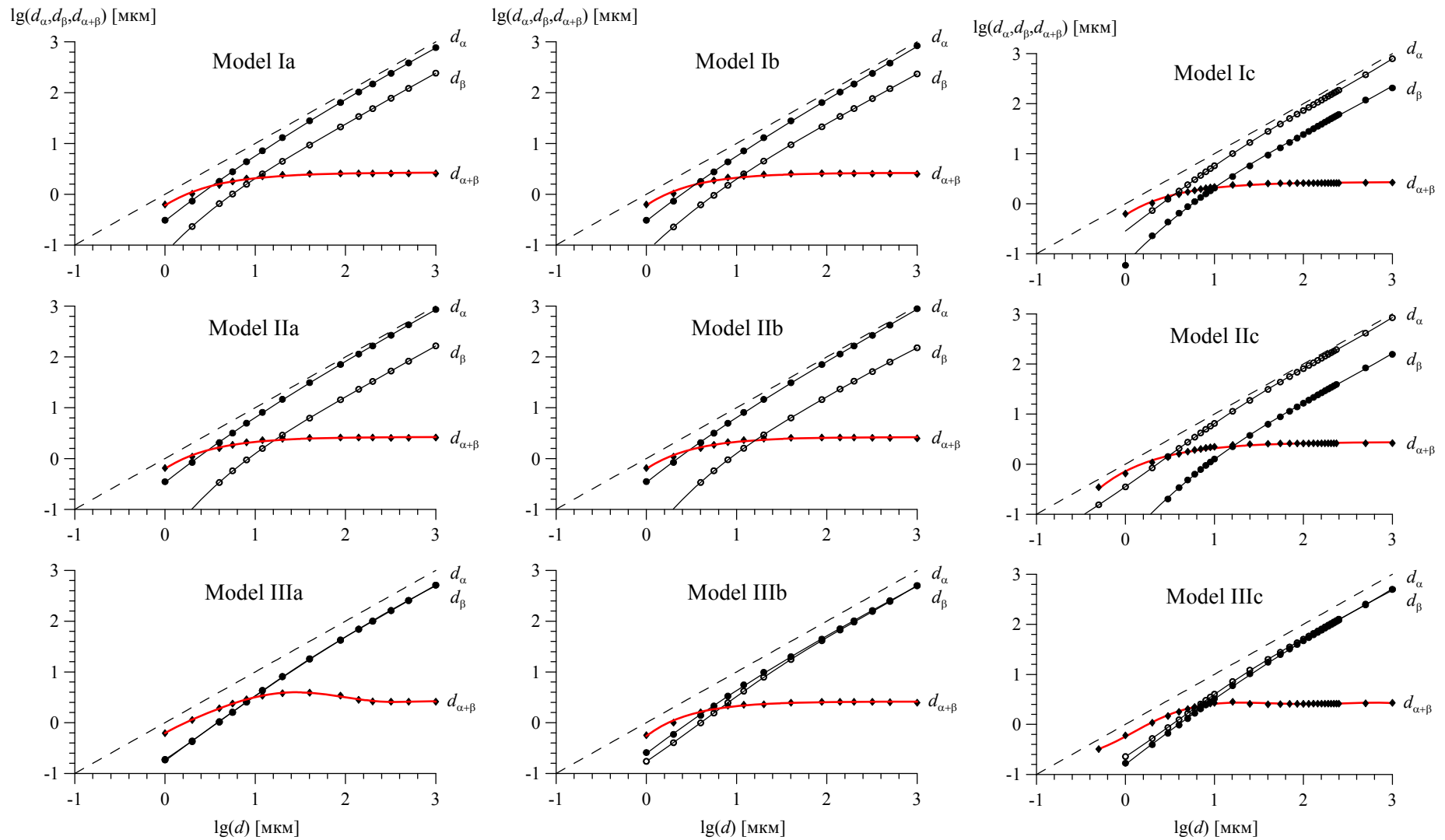


Рис. 3.10. Зависимости толщин поверхностного (d_α), промежуточного ($d_{\alpha+\beta}$) и объемного (d_β) слоев от толщины образца d для модельных бинарных систем I, II и III при различных парциальных коэффициентах диффузии: $D_A = 10^{-5}$ мкм²/с и $D_B = 10^{-3}$ мкм²/с (а); $D_A = 10^{-3}$ мкм²/с и $D_B = 10^{-5}$ мкм²/с (б); $D_A = 10^{-3}$ мкм²/с, $D_B = 10^{-3}$ мкм²/с (с)

Видно, что толщины поверхностного d_β и объемного d_α слоев возрастают при увеличении толщины образца d , а толщина промежуточного слоя $d_{\alpha+\beta}$ – стремится к постоянному значению ~ 2.6 мкм. Такое поведение толщин не зависит от особенностей диаграммы состояний бинарной системы А–В (см. рис. 3.10) и значений парциальных коэффициентов диффузии.

Заметим, что толщина поверхностного слоя в существенной степени определяется особенностями фазовой диаграммы (см. рис. 3.10). При постоянной средней концентрации \bar{C}_A компоненты А в слоистой системе, чем меньше предельная минимальная концентрация этой компоненты в β -фазе и предельная максимальная ее концентрация в α -фазе.

§3.5. Краткие итоги

С помощью проверочных расчетов путем сравнения их результатов с результатами, полученными аналитически, показано, что выбранный и реализованный численный метод, а также используемая степень дискретности представления рассматриваемых слоистых систем, обеспечивают достаточную для сравнения с экспериментальными данными точность решения диффузионных уравнений и описания процессов диффузии и фазообразования в этих системах.

В результате моделирования процессов диффузии и фазообразования в модельных двухслойных системах металл-металл установлено следующее:

- предложенная модель термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования описывает процесс термической стабилизации неоднородного по глубине структурно-фазового состояния слоистой системы, при котором система является двухфазной с преимущественным содержанием различных фаз на своих поверхностях;

- уменьшение задаваемого размера однофазных частиц λ в двухфазной области системы приводит к слабому относительному увеличению времени термической стабилизации в широком диапазоне значений λ ;

- фазовая диаграмма существенно влияет на вид концентрационного профиля и время стабилизации при одних и тех же остальных параметрах системы;

- при постоянном соотношении толщин покрытия и подложки получена степенная зависимость времени стабилизации от толщины образца с показателем 2.3 ± 0.1 , который практически не зависит от парциальных коэффициентов диффузии и особенностей фазовой диаграммы;

- в случае термической стабилизации при размерах слоистой системы больших ~ 10 мкм толщины поверхностных слоев с преимущественным содержанием различных фаз линейно зависят от толщины системы, при этом толщина промежуточного слоя остается практически постоянной; такое поведение толщин не зависит от парциальных коэффициентов диффузии и особенностей фазовой диаграммы состояний.

ГЛАВА IV. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ИССЛЕДОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СИСТЕМ

В настоящей главе приводятся результаты моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в экспериментально исследованных слоистых системах методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. В качестве таких систем были выбраны системы металл-металл с двумя (Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Sn, Cu–Be) и тремя (^{57}Fe –Ti–Fe(Ti)– ^{57}Fe) изотопами, полученные с помощью метода магнетронного распыления [15-20], а также система металл-металлоид ($^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$), полученная методом ионной имплантации [21, 22]. Данные системы отличаются в первую очередь многообразием особенностей своих фазовых диаграмм: различными ширинами областей растворимости компонентов, количеством и концентрационными областями гомогенности образующихся фаз в системе при различных температурах и т.д. При этом для выбранных систем характерны разные начальные концентрационные профили компонентов и парциальные коэффициенты диффузии.

§4.1. Система Fe–Ti

Для моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах Fe–Ti с двумя изотопами были выбраны системы с разными начальными концентрационными профилями – α -Fe(10 мкм)–Ti(2 мкм) и $\text{Fe}_{0,966}\text{Ti}_{0,034}$ (10 мкм)–Ti(2 мкм) [53-57], полученные методом магнетронного распыления. Эти системы, подвергнутые изохронным и изотермическим отжигам, были исследованы методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии [20, 53, 56-59].

Для приготовления образцов этих систем использовался чистый йодидный титан и армко-железо чистотой 99,8 ат.% Fe. Сплав $\text{Fe}_{0,966}\text{Ti}_{0,034}$ был получен путем сплавления шихты из α -Fe и Ti заданного состава в индукционной печи в вакууме. В качестве подложек для магнетронного напыления

использовались фольги из α -Fe и сплава $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$, приготовленные прокаткой на вальцах до толщины 10 мкм с последующим рекристаллизационным отжигом при температуре 950°C в вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ мм. рт. ст. в течение 3-х часов. Нанесение титана на фольги проводилось на ионно-плазменной установке «Аргамак» [60]. Подложки, предназначенные для нанесения покрытия, размещались на массивном медном держателе, что обеспечивало температуру на образце менее 150°C . Для лучшей адгезии поверхность подложек перед нанесением покрытия подвергали травлению ионами аргона. Толщина покрытия определялась по току и времени осаждения и контролировалась весовым методом.

Полученные таким путем образцы были подвергнуты последовательным изохронным и изотермическим отжигам в вакуумной печи с остаточным давлением $1 \cdot 10^{-7}$ мм. рт. ст. Скорость нагрева составляла 10°C в минуту, охлаждение образцов осуществлялось вместе с печью. После каждого этапа отжига образцы подвергались исследованиям с помощью метода ядерной γ -резонансной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Слоистая система $\alpha\text{-Fe}(10 \text{ мкм}) - \text{Ti}(2 \text{ мкм})$ соответствует средней концентрации титана в объеме образца $\bar{C}_{\text{Ti}} \cong 11.8 \text{ ат.}\%$ при условии его полного растворения. Средняя концентрация атомов Ti в системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}(10 \text{ мкм}) - \text{Ti}(2 \text{ мкм})$ составляет $\bar{C}_{\text{Ti}} \cong 9.6 \text{ ат.}\%$. Толщина напыленного слоя титана в каждом из образцов была выбрана так, чтобы в процессе отжига диффузионная пара в соответствии с равновесной диаграммой состояния [61, 62] находилась в двухфазной области $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti}) - \text{Fe}_2\text{Ti}$ (см. рис. 4.1).

Часть атомов титана, поглощая остаточный углерод из ампулы, в которой располагался образец, в процессе изохронных и изотермических отжигов участвовала в образовании небольшого количества карбида титана, который создавал на поверхности образца защитный слой. Поэтому толщина титанового покрытия при моделировании подбиралась для наилучшего описания

экспериментальных данных и для обеих слоистых систем оказалась несколько (на ~15–20%) меньше, чем полученная при напылении.

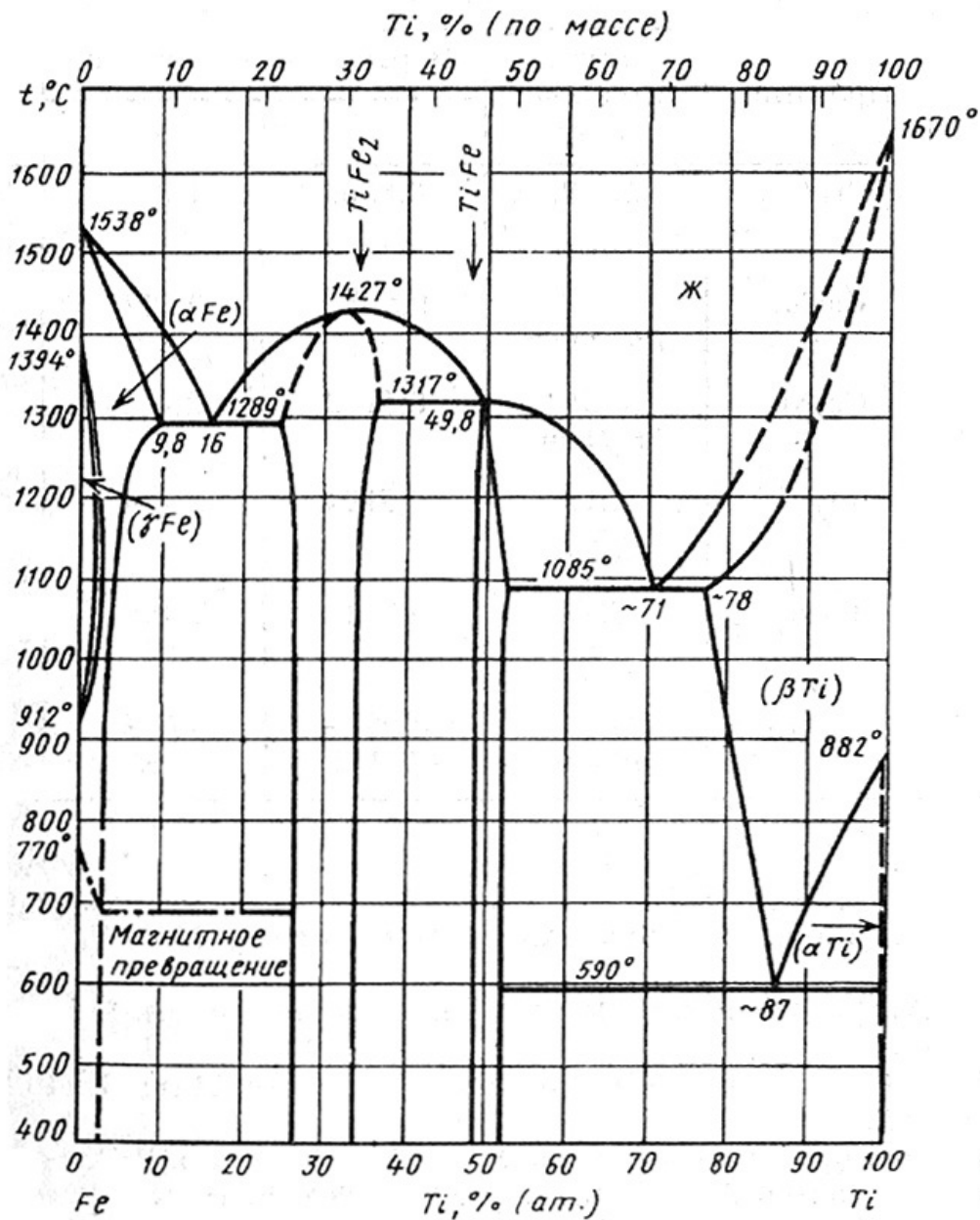


Рис. 4.1. Диаграмма состояния бинарной системы Fe-Ti

В бинарной системе Fe-Ti в соответствии с фазовой диаграммой состояний (рис. 4.1) в зависимости от содержания компонентов образуются растворы $\alpha\text{-Fe(Ti)}$, $\alpha\text{-Ti(Fe)}$ и $\beta\text{-Ti(Fe)}$, а также интерметаллиды FeTi и Fe_2Ti [61, 62]. Соединение FeTi образуется по перитектической реакции и имеет область гомогенности ~ 3 ат.%. Соединение Fe_2Ti имеет более широкую область гомогенности $\sim 8\text{--}10$ ат.%. Твердый раствор на основе $\beta\text{-Ti}$

претерпевает эвтектонический распад при температуре близкой к 585°C. Растворимость Fe в α -Ti плавно увеличивается с ростом температуры от 0,007 ат.% Fe при температуре 360°C до максимального значения 0,057 ат.% Fe при 790°C. Максимальное значение растворимости Ti в α -Fe по данным различных авторов, составляет ~9.8 ат.% [62]. При понижении температуры растворимость Ti в α -Fe снижается до ~3 ат.% при 500°C.

4.1.1. Изохронные отжиги

Слоистые системы α -Fe(10 мкм)–Ti(2 мкм) и $\text{Fe}_{0,966}\text{Ti}_{0,034}$ (10 мкм)–Ti(2 мкм) подвергались последовательным двухчасовым изохронным отжигам в вакууме, которые проводились при температурах от 500°C до 1050 С с шагом 50°C. После каждого этапа отжига определялись относительные интенсивности парциальных мессбауэровских спектров образующихся фаз в геометрии на прохождение и относительные интенсивности соответствующих им дифракционных рефлексов, полученных в геометрии Брэгга-Брентано с обеих сторон образца [20, 53-54, 56].

Моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах α -Fe(10 мкм)–Ti(2 мкм) и $\text{Fe}_{0,966}\text{Ti}_{0,034}$ (10 мкм)–Ti(2 мкм) осуществлялось с учетом всех особенностей фазовой диаграммы состояний бинарной системы Fe–Ti (см. рис.4.1).

Значения парциальных коэффициентов диффузии атомов Fe и Ti для массивных образцов, приведенные в работах [63-66], достаточно противоречивы и отличаются друг от друга на несколько порядков. Поэтому необходимые для моделирования процессов диффузии при изохронных отжигам обеих слоистых систем α -Fe(10 мкм)–Ti(2 мкм) и $\text{Fe}_{0,966}\text{Ti}_{0,034}$ (10 мкм)– Ti(2 мкм) частотные факторы D^0 и энергии активации Q^0 принимались одинаковыми для обоих компонентов и подбирались с целью наилучшего описания экспериментальных данных. В результате были подобраны следующие значения: $D_{\text{FeTi}}^0 = D_{\text{TiFe}}^0 = 2.0 \cdot 10^4 \text{ мкм}^2/\text{с}$ и $Q_{\text{FeTi}} = Q_{\text{TiFe}} = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$. Соответствующие этим значениям коэффициенты диффузии в интересующей нас области

температур оказались близкими к значениям, которые получаются при использовании частотного множителя и энергии активации в законе Аррениуса, приведенные в работах [63, 66].

При моделировании для обеих слоистых систем, как при изохронном, так и при изотермическом отжигах вероятности эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe в различных фазах бинарной системы считались близкими по величине, а рентгеновские характеристики компонентов принимались одинаковыми. В частности эффективные глубины $d_{\text{eff}}^{\text{Fe}}$ и $d_{\text{eff}}^{\text{Ti}}$ проникновения рентгеновского пучка для обоих компонентов принимались равными 3 мкм.

Экспериментально определенные и расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров (MS) и полученных со стороны титанового покрытия рентгеновских дифракционных рефлексов (X-ray) для фаз, образующихся в слоистой системе Fe(10 мкм)–Ti(2 мкм) от температуры $T_{\text{анн}}$ последовательного изохронного отжига показаны на рис. 4.2.

В соответствии с экспериментальными данными, полученными методом мессбауэровской спектроскопии, максимальное содержание интерметаллида FeTi наблюдается после отжига при $T_{\text{отж}} = 700^\circ\text{C}$. Дальнейший отжиг приводит к его распаду и росту более железосодержащей фазы Fe₂Ti. Образование интерметаллида Fe₂Ti сопровождается зарождением и ростом количества твердого раствора Ti в $\alpha\text{-Fe}$. Как видим, при $T_{\text{отж}} \geq 800^\circ\text{C}$ процесс фазообразования практически прекращается. Со стороны подложки фазовый состав не меняется и представлен твердым раствором $\alpha\text{-Fe(Ti)}$. Если сопоставить результаты расчетов с результатами эксперимента видно, что все особенности исследованного процесса (температурная последовательность фазообразования, относительное содержание образованных фаз) в слоистой системе $\alpha\text{-Fe(10 мкм)–Ti(2 мкм)}$ хорошо описываются теоретически в рамках предложенных физических представлений.

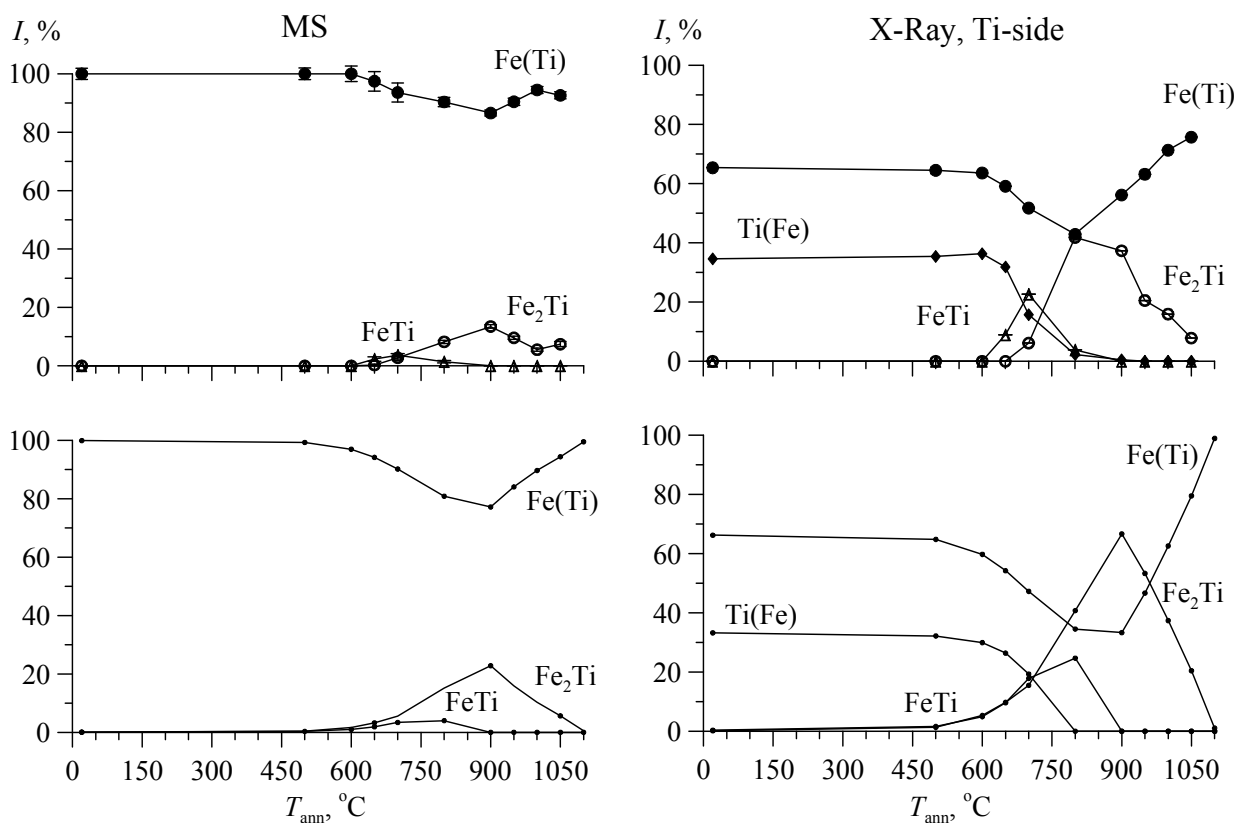


Рис. 4.2. Экспериментальные и расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров (MS), а также зависимости полученных со стороны титанового покрытия относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных рефлексов фаз и их относительного содержания в атомных единицах компонентов в области проникновения в систему рентгеновского излучения (X-ray) от температуры T_{ann} последовательных изохронных отжигов слоистой системы α -Fe(10 мкм)–Ti(2 мкм); экспериментальные зависимости – символы, соединенные линиями, в верхней части рисунка, расчетные зависимости – точки, соединенные линиями, в нижней части рисунка

Результаты моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования и результаты, наблюдаемые экспериментально, в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) в зависимости от температуры изохронного отжига показаны на рис. 4.3.

Как видим, и в этом случае все особенности термически индуцированного процесса фазообразования (температурная последовательность фазообразования, относительное содержание образованных фаз) в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм)-Ti(2 мкм), наблюдаемые экспериментально при последовательных изохронных отжигах, хорошо описываются теоретически в рамках предложенных физических представлений.

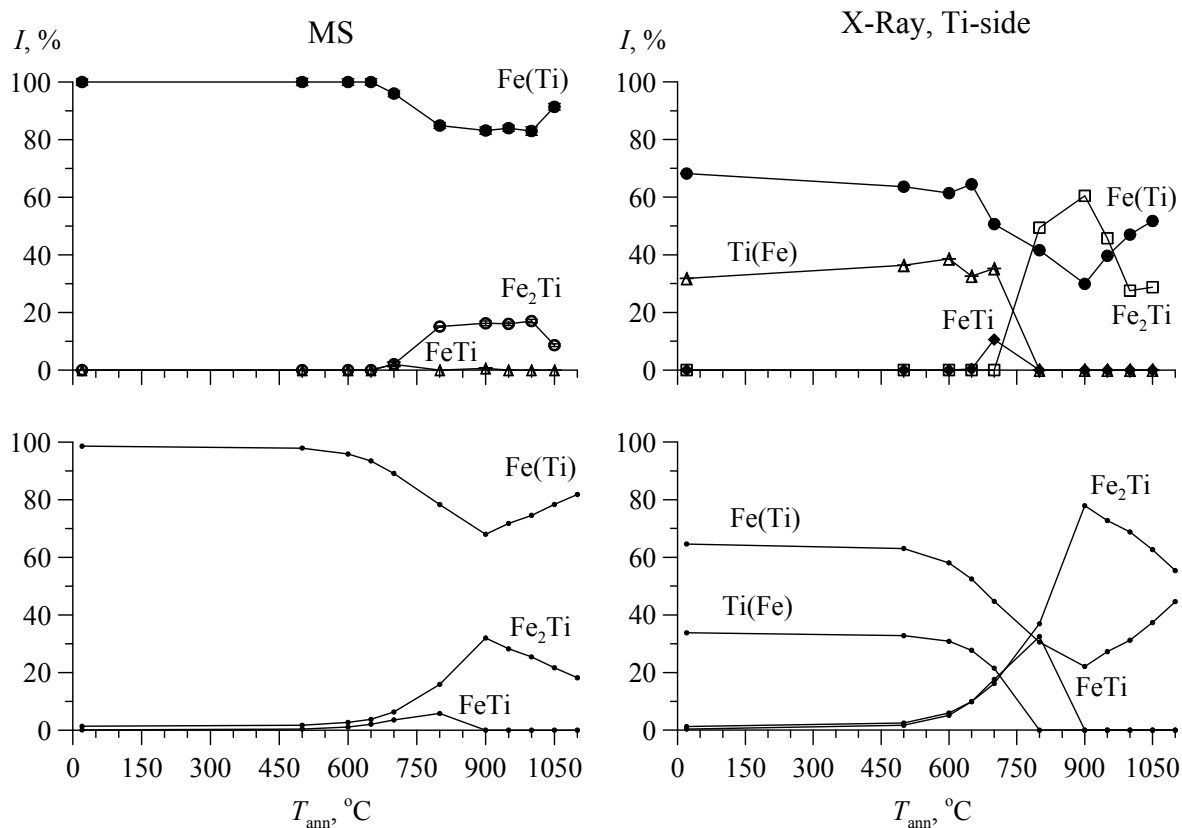


Рис. 4.3. Экспериментальные и расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров (MS), а также зависимости полученных со стороны титанового покрытия относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных рефлексов фаз и их относительного содержания в атомных единицах компонентов в области проникновения в систему рентгеновского излучения (X-ray) от температуры T_{ann} последовательных изохронных отжигов слоистой системы $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм)– Ti (2 мкм); экспериментальные зависимости – символы, соединенные линиями, в верхней части рисунка, расчетные зависимости – точки, соединенные линиями, в нижней части рисунка

4.1.2. Изотермические отжиги

Слоистые системы $\alpha\text{-Fe}$ (10 мкм)– Ti (2 мкм) и $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм)– Ti (2 мкм) подвергались также изотермическим отжигам при температуре 700°C . После каждого этапа отжига определялись относительные интенсивности парциальных мессбауэровских спектров образующихся фаз в геометрии на прохождение и относительные интенсивности соответствующих им дифракционных рефлексов, полученных в геометрии Брэгга-Брентано с обеих сторон образца [55, 57, 59]. Численное моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в этих слоистых системах было проведено с учетом всех особенностей фазовой диаграммы состояний бинарной системы Fe–Ti (см.

рис. 4.1).

С целью наилучшего описания экспериментальных данных, полученных с помощью мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции, подбирались оптимальные значения парциальных коэффициентов диффузии титана в железе D_{TiFe} и железа в титане D_{FeTi} при заданной температуре отжига. Их значения для обеих слоистых систем $\alpha\text{-Fe}(10\text{ мкм})\text{-Ti}(2\text{ мкм})$ и $\text{Fe}_{0,966}\text{Ti}_{0,034}(10\text{ мкм})\text{-Ti}(2\text{ мкм})$ были приняты равными $D_{\text{TiFe}} = 1.3 \cdot 10^{-5}$ мкм²/с и $D_{\text{FeTi}} = 2.6 \cdot 10^{-5}$ мкм²/с. Подобранные нами значения коэффициентов диффузии оказались близкими к значениям, которые получаются для 700°C при использовании частотного множителя и энергии активации в законе Аррениуса, приведенные в работе [63].

Следует обратить внимание на то, что образец исследовался экспериментально при комнатной температуре, которая значительно ниже температур отжига 700°C. При данной температуре коэффициенты диффузии компонентов уменьшаются настолько, что их диффузией в системе можно пренебречь. При этом твердый раствор $\beta\text{-Ti}(\text{Fe})$ распадается на $\alpha\text{-Ti}(\text{Fe})$ и интерметаллид FeTi. При расчете зависимостей, приведенных на рис. 4.4, количество всех образующихся фаз пересчитывалось в соответствии с фазовой диаграммой равновесных состояний бинарной системы Fe-Ti при переходе с температуры отжига на температуру, при которой проводились экспериментальные исследования.

Экспериментально определенные и расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров (MS) и полученных со стороны титанового покрытия рентгеновских дифракционных рефлексов (X-Ray) для фаз, образующихся в слоистой системе Fe(10 мкм)-Ti(2 мкм), от времени t_{ann} последовательных изотермических отжигов при температуре $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ показаны на рис. 4.4. Наблюдаемая с помощью рентгеновской дифрактометрии (X-Ray) последовательность фазообразования и характерные времена существования фаз в процессе изотермического

отжига слоистой системы соответствуют результатам, полученным методами мессбауэровской спектроскопии (MS).

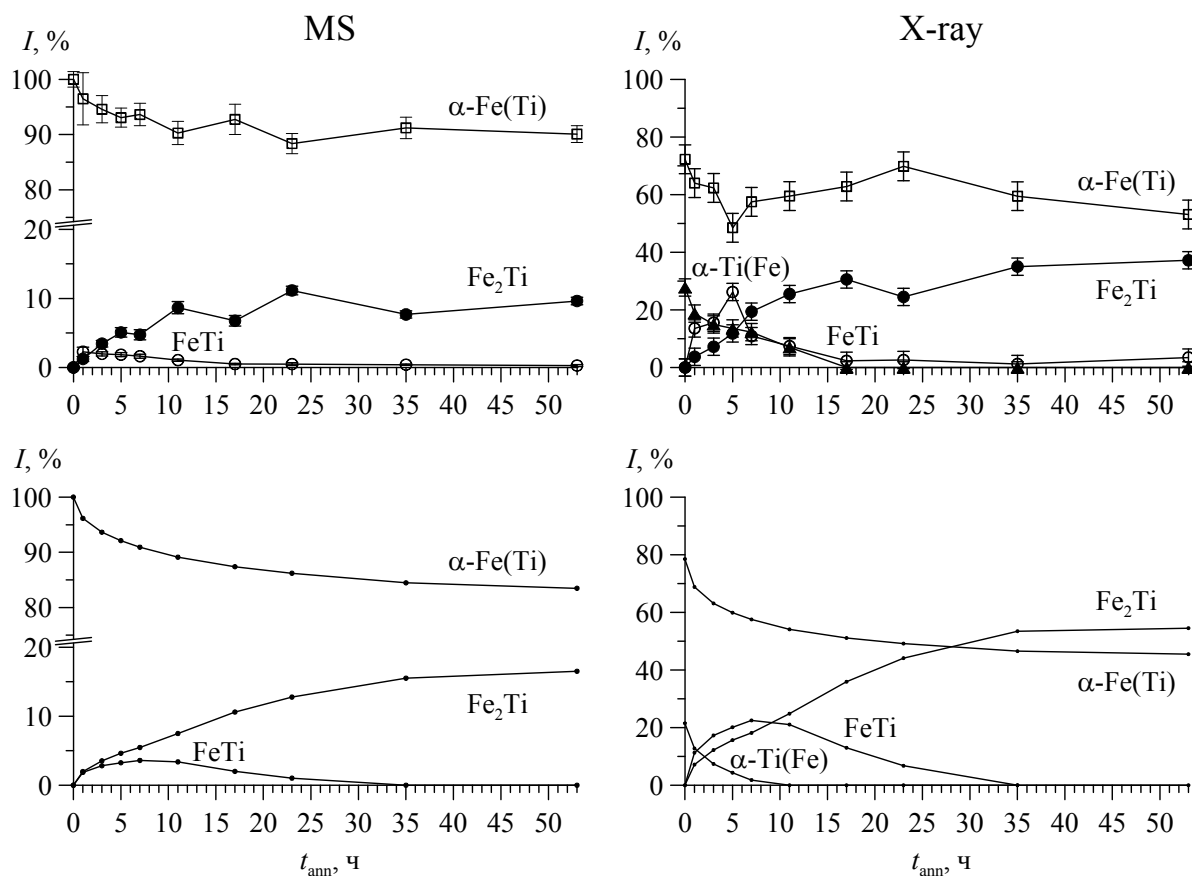


Рис. 4.4. Экспериментальные и расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров (MS), а также зависимости полученных со стороны титанового покрытия относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных рефлексов фаз и их относительного содержания в атомных единицах компонентов в области проникновения в систему рентгеновского излучения (X-ray) от времени t_{ann} последовательных изотермических отжигов слоистой системы Fe(10 мкм)–Ti(2 мкм) при температуре $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$; экспериментальные зависимости – символы, соединенные линиями, в верхней части рисунка, расчетные зависимости – точки, соединенные линиями, в нижней части рисунка

Наблюдаемое отличие значений относительных интенсивностей дифракционных рефлексов от значений относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров для образующихся фаз на всех этапах отжига объясняется главным образом тем, что рентгеновская дифрактометрия в геометрии Брэгга-Брентано дает информацию о приповерхностной слое образца, определяемой эффективной глубиной проникновения рентгеновского излучения, а мессбауэровская спектроскопия в геометрии на прохождение – обо всем объеме образца.

Как видим, система $\alpha\text{-Fe}(10\text{ мкм})\text{-Ti}(2\text{ мкм})$ остается слоистой на всех этапах изотермического отжига. При этом со стороны покрытия наблюдается последовательные фазовые изменения, а со стороны подложки – только наличие раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$ с малой концентрацией титана. После 17 ч отжига при температуре 700°C образец представляет собой слоистую систему с неоднородным по глубине структурно-фазовым состоянием, при этом в приповерхностных слоях со стороны покрытия формируется интерметаллид Fe_2Ti , а со стороны подложки – раствор $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$. Дальнейший отжиг приводит только к незначительным изменениям относительного содержания фаз и изменению концентрации титана в растворе $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$. Можно сказать, что наблюдается термически квазистабильное состояние слоистой системы.

Если сопоставить результаты моделирования с результатами, полученными экспериментально, видно, что все особенности исследованного процесса (температурная последовательность фазообразования, относительное содержание образованных фаз) хорошо описываются теоретически в рамках физической модели, в основе которой – феноменологическая теория Даркена и механизм взаимной диффузии компонентов по непрерывным каналам фаз в двухфазных областях системы (см. §2.1 и §2.2).

Результаты моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования и результаты, наблюдаемые экспериментально, в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) в зависимости от времени изотермического отжига приведены на рис. 4.5.

Как видим, содержание Fe_2Ti плавно увеличивается на всём протяжении отжига. Максимальное содержание FeTi достигается при 5 часах отжига, затем уменьшается и при 53 часах отжига практически исчезает. На последних этапах отжига слоистая система состоит из трёх фаз, это раствор $\text{Ti}(\text{Fe})$, насыщенный раствор $\text{Fe}(\text{Ti})$ и интерметаллид Fe_2Ti . Процесс фазообразования не прекратился (рис. 4.5) – концентрация Fe_2Ti растёт, а концентрация титана падает.

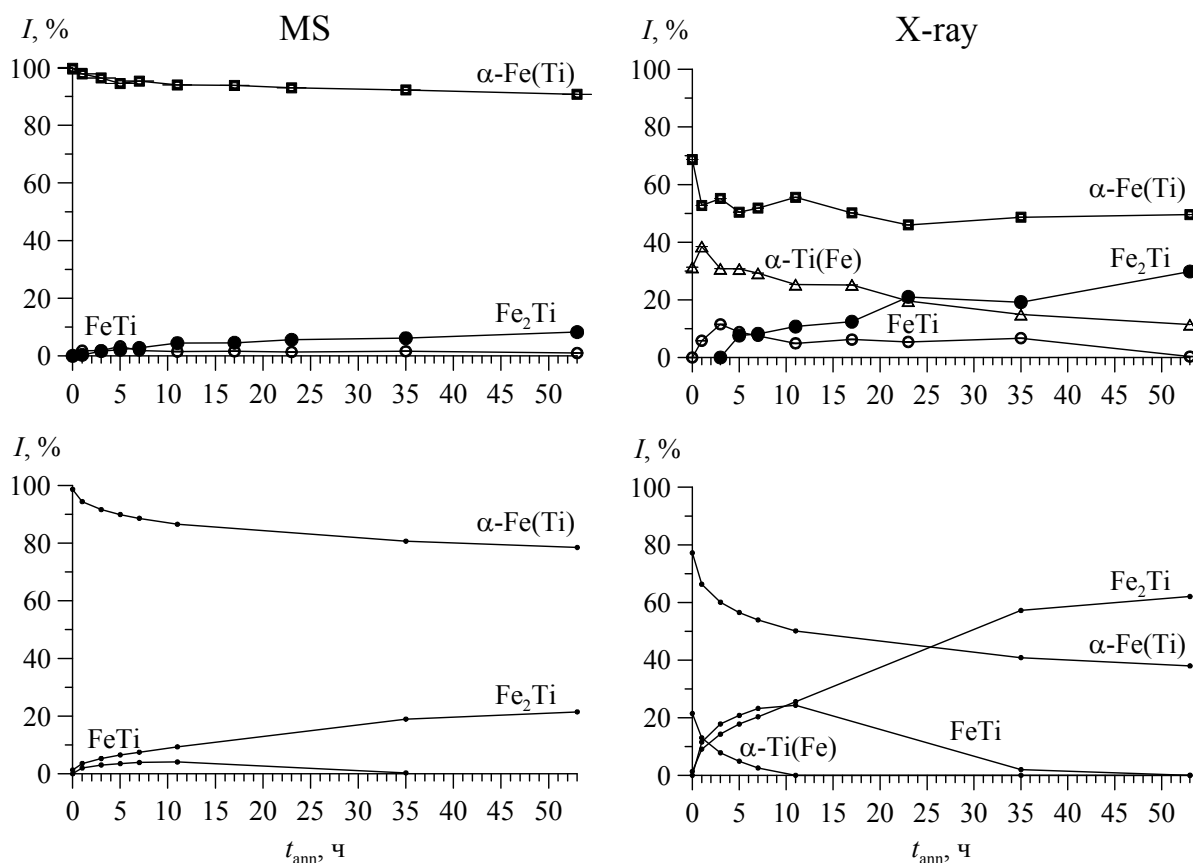


Рис. 4.5. Экспериментальные и расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров (MS), а также зависимости полученных со стороны титанового покрытия относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных рефлексов фаз и их относительного содержания в атомных единицах компонентов в области проникновения в систему рентгеновского излучения (X-ray) от времени t_{ann} последовательных изотермических отжигов слоистой системы $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) при температуре $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$; экспериментальные зависимости – символы, соединенные линиями, в верхней части рисунка, расчетные зависимости – точки, соединенные линиями, в нижней части рисунка

На рис. 4.6. приведены зависимости средней концентрации титана \bar{C}_{Ti} в твёрдом растворе на основе $\alpha\text{-Fe}$ от времени t_{ann} изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ для слоистых систем $\alpha\text{-Fe}(10 \text{ мкм})\text{-Ti}(2 \text{ мкм})$ и $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}(10 \text{ мкм})\text{-Ti}(2 \text{ мкм})$, полученные с помощью мессбауэровской спектроскопии и моделирования.

Расчет показывает, что система $\alpha\text{-Fe}(10 \text{ мкм})\text{-Ti}(2 \text{ мкм})$ постепенно стремится к неоднородному по глубине структурно-фазовому состоянию термодинамического равновесия и достигает термической стабильности при временах отжига более 1000 ч. При этом процентное содержание фазы Fe_2Ti медленно меняется от 15 ат.% Fe до 10 ат.% Fe. В результате, средняя

концентрация в растворе со временем достигает своего предельного при температуре 700°C значения 3.7 ат.%. В случае системы $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) практически на всех этапах изотермического отжига образец сохраняет предельную концентрацию титана в твердом растворе $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$, заложенную при синтезе сплава (рис. 4.6).

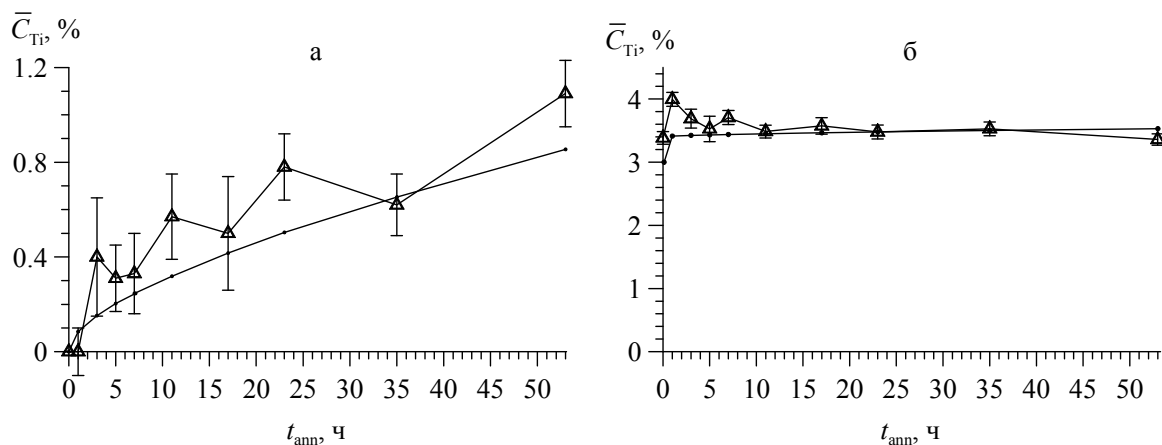


Рис. 4.6. Экспериментально определенная (треугольники, соединенные линиями) и расчетная (точки, соединенные линиями) зависимости средней концентрации титана \bar{C}_{Ti} в растворе железа от времени t_{ann} последовательных изотермических отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ для слоистых систем $\alpha\text{-Fe}(10 \text{ мкм})\text{-Ti}(2 \text{ мкм})$ (а) и $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}(10 \text{ мкм})\text{-Ti}(2 \text{ мкм})$ (б)

Координаты границ образующихся фаз x с двухфазными областями в зависимости от времени изохронных отжига t_{ann} представлены на рис. 4.7.

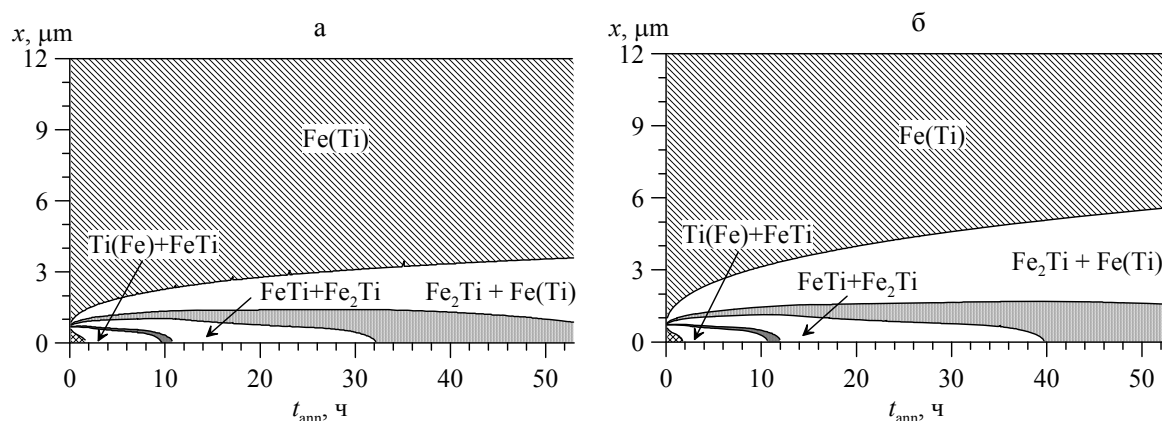


Рис. 4.7. Координаты x межфазных границ в зависимости от времени t_{ann} изотермического отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ в слоистых бинарных системах $\alpha\text{-Fe}(10 \text{ мкм})\text{-Ti}(2 \text{ мкм})$ (а) и $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}(10 \text{ мкм})\text{-Ti}(2 \text{ мкм})$ (б)

Как видим, последовательность и характерные времена фазообразования схожи для обеих систем. Все особенности термически индуцированного процесса фазообразования (временная последовательность фазообразования, относительное содержание образующихся фаз, изменение средней концентрации титана в растворе α -Ti(Fe)) в обеих исследованных слоистых системах α -Fe(10 мкм)–Ti(2 мкм) и $\text{Fe}_{0,966}\text{Ti}_{0,034}$ (10 мкм)-Ti(2 мкм), наблюдаемые экспериментально при последовательных изотермических отжигах, хорошо описываются теоретически в рамках предложенных физических представлений.

§4.2 Система Fe-Zr

Исследование фазовой диаграммы равновесных состояний бинарной системы Fe-Zr было начато еще в 1928 г. [67]. Однако окончательно диаграмма состояния системы Fe-Zr не построена до сих пор. Данную диаграмму изучали многие исследователи. Полученные результаты о количестве, составе, и кристаллической структуре промежуточных фаз в системе Fe-Zr весьма противоречивы. Исследования проводились методами микроскопического, рентгеновского фазового, дифференциального термического анализом, а также измерением твердости, магнитного анализа, Мессбауэровской спектроскопии и др. Для моделирования процессов диффузии и фазообразования в настоящей работе была взята обобщенная диаграмма состояний системы Fe-Zr (см. рис. 4.8), основанная на данных работ Н.П. Лякишева и О. Кубашевского [62, 68].

Диаграмма состояний бинарной системы Fe-Zr характеризуется наличием нескольких интерметаллических соединений – FeZr_3 , FeZr_2 , Fe_2Zr , Fe_3Zr и твердых растворов Zr(Fe) и Fe(Zr). Соединение FeZr_3 образуется по перитектоидной реакции при температуре 885°C . Граница области гомогенности этой фазы со стороны Fe расположена при 73.2 ат.% Zr, со стороны Zr граница области надежно не установлена. В ограниченном интервале температур 775 – 974°C существует соединение FeZr_2 [68].

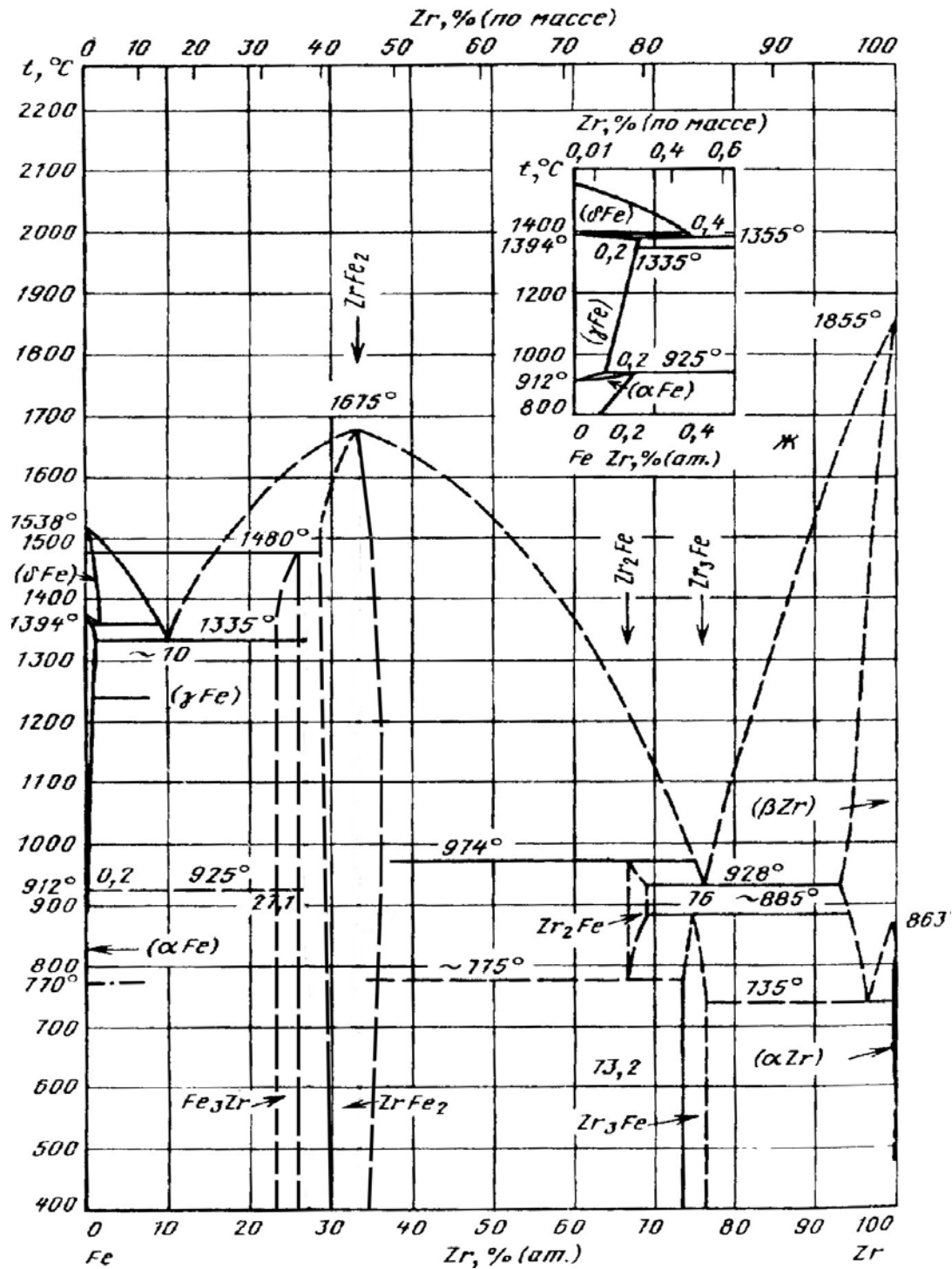


Рис. 4.8. Диаграмма состояния бинарной системы Fe-Zr

Интерметаллид Fe_2Zr в исследуемом нами интервале температур имеет область гомогенности с плавно увеличивающейся концентрационной протяженностью от 6% до 7% [62]. Соединение Fe_3Zr , которое плавится при 1480 $^\circ\text{C}$, имеет область гомогенности протяженностью 22.3–25 ат.% Zr [68]. Твердый раствор на основе $\beta\text{-Zr}$ претерпевает эвтектонический распад при тем-

пературе, близкой к 735°C . Растворимость Fe в $\alpha\text{-Zr}$ незначительна, около 0,033 ат.% при эвтектной температуре и около 0,02 ат.% при 700°C [62]. Растворимость Zr в $\alpha\text{-Fe}$ в отличие от Ti в $\alpha\text{-Fe}$ (см. §4.1) незначительна и имеет максимальное значение около 0,2 ат.% при 925°C [68].

Для моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах Fe–Zr нами выбраны системы $\alpha\text{-Fe}(10\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ и $\alpha\text{-Fe}(5\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ [69, 70], которые были исследованы методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии в процессе последовательных изохронных и изотермических отжигов [18-19, 71-74].

Для выбранных систем, полученных методом магнетронного распыления, характерны существенно различные толщины подложек из $\alpha\text{-Fe}$ при одинаковых толщинах покрытий из Zr. Толщины подложек и покрытия были подобраны таким образом, чтобы с одной стороны максимально облегчить исследования образцов с помощью методов мессбауэровской спектроскопии, а с другой обеспечить попадание средней по образцу концентрации компонентов в двухфазную область $\alpha\text{-Fe-Fe}_3\text{Zr}$ бинарной системы Fe-Zr. Подложки были приготовлены из бруска армко-железа прокаткой на вальцах до необходимых толщин 5 мкм и 10 мкм с промежуточными и окончательным гомогенизирующим отжигом в вакууме $5\cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. при температуре 850°C в течение 3 ч. Ионно-плазменное осаждение циркониевого покрытия толщиной 2 мкм осуществлялось на магнетронном распылителе «Аргамак» [60].

Полученные описанным выше образом слоистые системы $\alpha\text{-Fe}(10\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ и $\alpha\text{-Fe}(5\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ подвергались последовательным изохронным и изотермическим отжигам в вакуумной печи при остаточном давлении $5\cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Скорость нагрева и охлаждения образцов поддерживалась равной $\sim 10^{\circ}$ в минуту. Температура изотермических отжигов выбиралась на основе анализа предварительных результатов, полученных при проведении изохронных отжигов слоистых

систем Fe-Zr. Выбор был обусловлен тем, что при этих температурах отжига в обеих системах происходят достаточно интенсивные процессы фазообразования, которые не потребуют большого времени для стабилизации систем при соответствующих изотермических отжигах. После каждого отжига проводились исследования образцов методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

4.2.1. Изохронные отжики

Слоистая система α -Fe(10 мкм)–Zr(2 мкм) подвергалась последовательным двухчасовым термическим отжигам в интервале температур от 450 до 1100°C с шагом 50°C [19, 71-72]. После каждого этапа отжига система исследовалась при комнатной температуре методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe в геометрии на прохождение. В частности, определялись относительные интенсивности парциальных мессбауэровских спектров образующихся фаз.

Для моделирования процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе α -Fe(10 мкм)–Zr(2 мкм) использовалась приведенная выше (см. рис. 4.8) фазовая диаграмма равновесных состояний бинарной системы Fe-Zr. В соответствии с литературными данными [65], полученными в результате проведения экспериментов с массивными образцами, частотный фактор и энергия активации для циркония в железе принимались равными $D_{\text{ZrFe}}^0 = 1.0 \cdot 10^4$ мкм²/с и $Q_{\text{ZrFe}} = 2 \cdot 10^5$ Дж/моль. Поскольку в процессе получения слоистых систем методом магнетронного распыления циркония на подложку железа, как правило, возникает столбчатая структура покрытия, то коэффициенты диффузии железа в цирконии D_{FeZr} для слоистых систем и массивных образцов могут сильно отличаться друг от друга. Поэтому для железа в цирконии значения частотного фактора $D_{\text{FeZr}}^0 = 9 \cdot 10^5$ мкм²/с и энергии активации $Q_{\text{FeZr}} = 2 \cdot 10^5$ Дж/моль были подобраны с целью наилучшего описания экспериментальных данных.

На рис. 4.9 показаны зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образующихся фазах от температуры последовательных изохронных термических отжигов для системы $\alpha\text{-Fe}(10\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$, которые получены в результате проведенного эксперимента и численных расчетов. Экспериментальные данные показывают, что температурная область существования фаз FeZr_2 и FeZr_3 имеет границы от 650 до 800°C , при этом их относительное содержание в атомных единицах железа достаточно небольшое (менее 3%). При температурах отжига выше $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$ появляются фазы Fe_2Zr и Fe_3Zr , которые в проведенном мессбауэровском эксперименте не различаются [19].

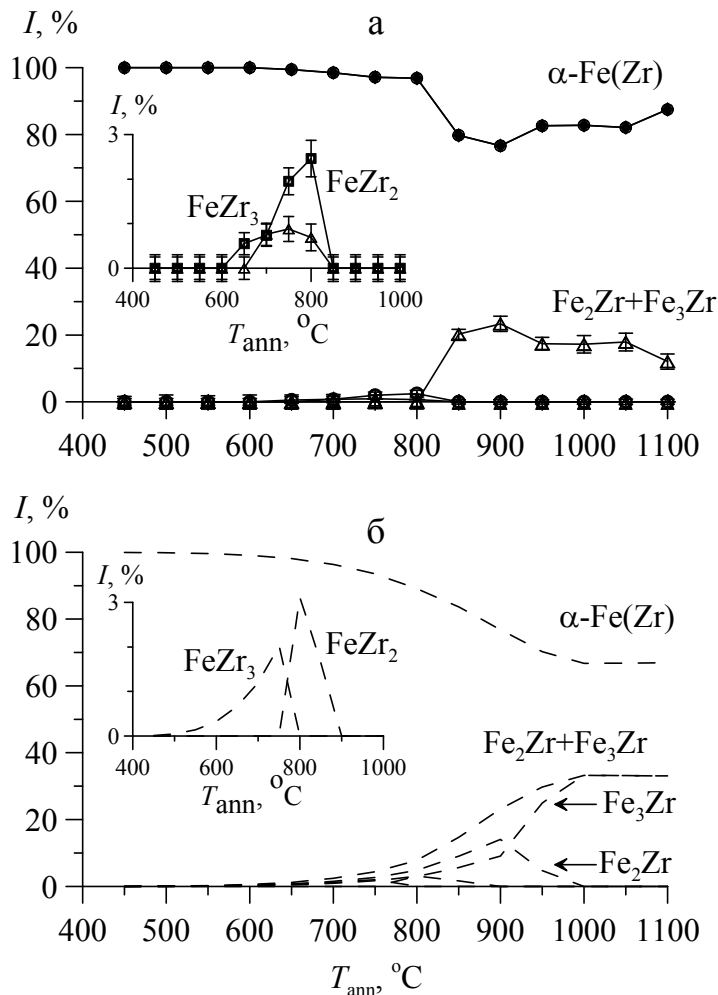


Рис. 4.9. Экспериментальные (а) и расчетные (б) зависимости относительных интенсивностей I парциальных мессбауэровских спектров для слоистой системы $\text{Fe}(10\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ от температуры T_{ann} последовательных изохронных отжигов

Сравнение расчетных зависимостей (рис. 4.9.б) с экспериментальными данными (рис. 4.9.а) показывает, что результаты моделирования хорошо описывают кинетику процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе α -Fe(10 мкм)-Zr(2 мкм), а также соотношение образующихся интерметаллидов на всех этапах термического изохронного отжига. Это позволяет считать, что результаты расчетов и других физических величин, описывающих кинетику процессов диффузии и фазообразования, близки к реальным значениям. В частности, локальные концентрации циркония и образующихся фаз в любой точке слоистой системы в произвольный момент времени отжига.

На рис. 4.10 представлены концентрационные профили (C_{Zr}) атомов Zr по глубине и относительное содержание фаз (C_{phase}) на различных этапах последовательных изохронных отжигов для слоистой системы α -Fe(10 мкм)-Zr(2 мкм). Как видно, при отжигах при температурах до 700°C относительное содержание промежуточных фаз, которые образуются на границе покрытие-подложка, мало. Расчет показывает, что при увеличении температуры отжига появляются интерметаллиды $FeZr_3$, Fe_2Zr и Fe_3Zr , которые расширяют свою область локализации в образце. Дальнейший отжиг при более высоких температурах (от 1000°C) приводит к образованию в системе α -Fe(10 мкм)-Zr(2 мкм) с одной стороны образца раствора α -Fe(Zr), а с другой – фазы Fe_3Zr (рис. 4.10). При этом фаза Fe_3Zr локализована в основном в приповерхностном слое образца толщиной ~4.5 мкм (рис. 4.10).

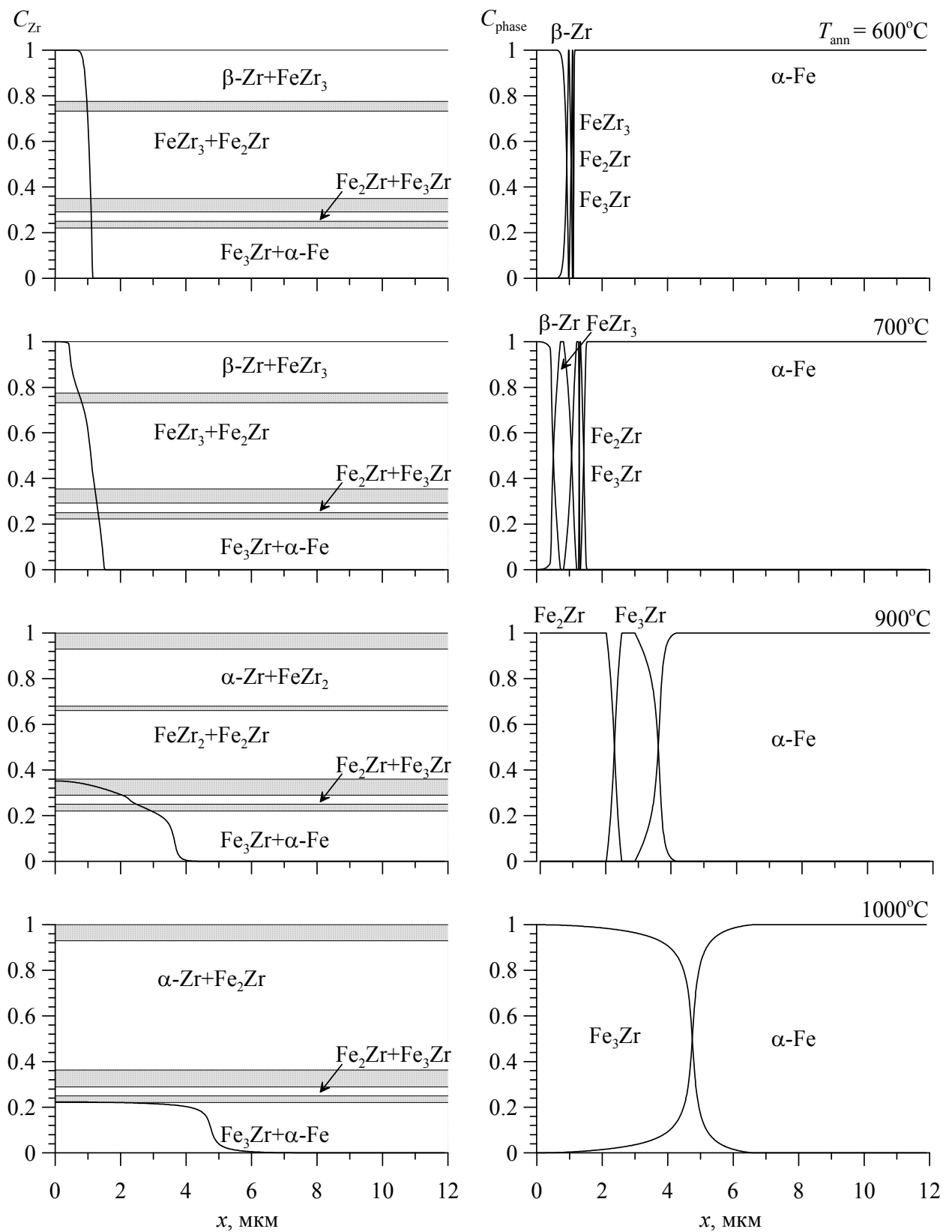


Рис. 4.10. Концентрационные профили атомов Zr по глубине слоистой системы α -Fe(10 мкм)–Zr(2 мкм) на различных этапах последовательного изохронного отжига

4.2.2. Изотермические отжиги

В настоящей работе проведено моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в бинарных двухслойных системах α -Fe(10 мкм)-Zr(2 мкм) и α -Fe(5 мкм)-Zr(2 мкм), подвергнутых последовательным изотермическим отжигам при температуре 900°C. Для сравнения с результатами моделирования использовались экспериментальные данные мессбуэровских исследований и рентгенофазового анализа, полученные в [18-19, 73-74].

Для моделирования процессов диффузии и фазообразования использовалась та же фазовая диаграмма равновесных состояний бинарной системы Fe-Zr, приведенная в начале данного параграфа. Парциальные коэффициенты диффузии железа в цирконии D_{FeZr} и циркония в железе D_{ZrFe} , которые рассчитывались для данной температуры отжига по закону Аррениуса (см. §1.5) для обеих слоистых систем. В соответствии с литературными данными для массивных образцов [65] необходимые для расчетов значения частотного фактора и энергии активации для циркония в железе, как и в случае изохронных отжигов (п. 4.2.1), были взяты равными $D_{\text{ZrFe}}^0 = 1.0 \cdot 10^4$ мкм²/с и $Q_{\text{ZrFe}} = 2.0 \cdot 10^5$ Дж/моль. Для коэффициента диффузии железа в цирконии D_{FeZr} в наших расчетах частотный фактор $D_{\text{FeZr}}^0 = 6 \cdot 10^5$ мкм²/с и энергия активации $Q_{\text{FeZr}} = 2.0 \cdot 10^5$ Дж/моль были подобраны с целью наилучшего описания экспериментальных данных, полученных при проведении последовательных изотермических отжигов. Заметим, эти параметры оказались близкими по значению к параметрам, использованным при моделировании термически индуцированных процессов при изохронных отжигам (см. п. 4.2.1).

Для сравнения результатов моделирования с относительными интенсивностями рефлексов образующихся фаз, полученными методами рентгеновской дифрактометрии, были проведены оценки эффективных глубин проникновения рентгеновского излучения в слоистую систему. Эти глубины зависят от коэффициента поглощения рентгеновского пучка компонентами слоистой системы и угла дифракции. Их оценки были получены в §2.8. Рент-

геновский фазовый анализ проводился после ряда отжигов в слоистых системах Fe-Zr в интервале углов $34^\circ \leq 2\theta \leq 85$. При расчетах были взяты средние на этих интервалах значения эффективных глубин проникновения рентгеновского излучения в образец: $d_{\text{eff}}^{\text{Fe}} = 1 \text{ мкм}$, $d_{\text{eff}}^{\text{Zr}} = 3 \text{ мкм}$. При этом были учтены также различия атомных факторов f (см., §2.7) для компонентов слоистой системы путем умножения вклада в рефлексы от компоненты Zr на корректирующий постоянный множитель: $f_{\text{Zr}}^2 / f_{\text{Fe}}^2 = 2.8$.

Цирконий обладает высокой степенью химического сродства к кислороду, поэтому в процессе отжига он подвержен окислению в остаточной атмосфере вакуумной печи. Исходя из рентгеновских дифрактограмм, полученных со стороны циркониевого покрытия при исследовании слоистой системы $\alpha\text{-Fe}(5 \text{ мкм})\text{-Zr}(2 \text{ мкм})$ [18], можно судить об образовании значительного оксидного слоя ZrO_2 на поверхности слоистой системы со стороны Zr. В связи с этим толщина диффундирующего слоя циркония $d_{\text{Zr}} = 1.3 \text{ мкм}$ была подобрана нами с целью наилучшего соответствия расчетных и экспериментально определенных с помощью методов мессбауэровской спектроскопии соотношений фаз. В экспериментах с системой $\alpha\text{-Fe}(10 \text{ мкм})\text{-Zr}(2 \text{ мкм})$ [19] при изотермических и изохронных отжигах наблюдался заметно меньший оксидный слой циркония на поверхности системы, поэтому подобранная толщина циркония, использованная при расчетах в этих случаях, оказалось равной 1.9 мкм.

После каждого отжига эти системы исследовались при комнатной температуре методами мессбауэровской спектроскопии в геометрии на прохождение. В частности, определялись относительные интенсивности парциальных мессбауэровских спектров образующихся фаз. После некоторых из этапов отжига были проведены рентгеновские исследования, в результате которых определялись относительные интенсивности дифракционных рефлексов образующихся фаз.

Зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров (MS) от времени t_{ann} изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$ для слоистой системы $\alpha\text{-Fe}(5\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ представлены на рис. 4.11.

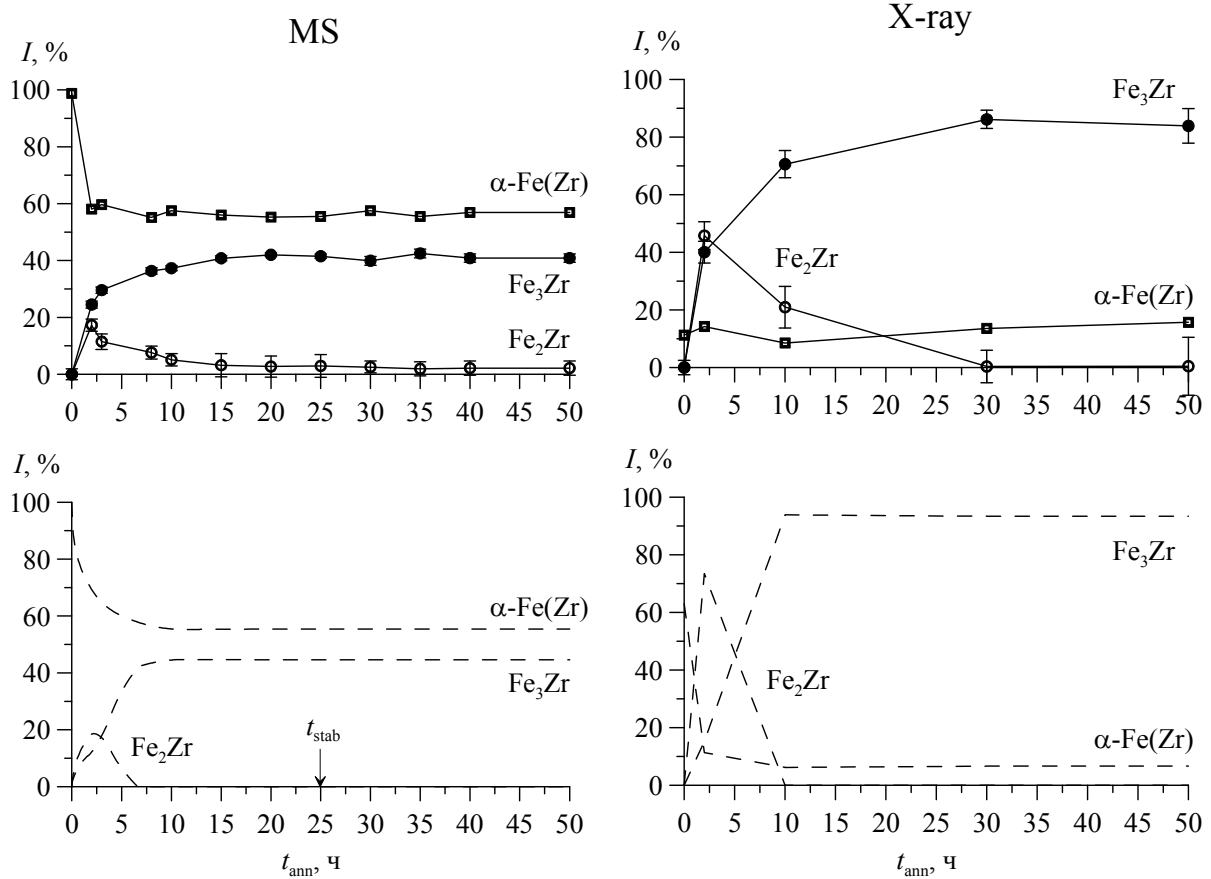


Рис. 4.11. Экспериментальные и расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров (MS), а также зависимости полученных со стороны циркониевого покрытия относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных рефлексов фаз и их относительного содержания в атомных единицах компонентов в области проникновения в систему рентгеновского излучения (X-ray) от времени t_{ann} последовательных изотермических отжигов слоистой системы $\alpha\text{-Fe}(5\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ при температуре $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$; экспериментальные зависимости – символы, соединенные линиями, в верхней части рисунка, расчетные зависимости – штриховые линии, в нижней части рисунка

Как видим, уже после первого этапа термического отжига ($t_{\text{ann}} = 2\text{ ч}$) появляются фазы Fe_2Zr и Fe_3Zr . Затем содержание интерметаллида Fe_3Zr плавно растет, а количество Fe_2Zr в образце уменьшается. После 10 ч отжига обнаружить соединение Fe_2Zr практически не удастся. При дальнейшем отжиге соотношение количества фаз Fe_3Zr и $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ практически не изменяется. Сравнение расчетных зависимостей с экспериментальными данными

(рис. 4.11) показывает, что результаты моделирования хорошо описывают кинетику процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе α -Fe(5 мкм)-Zr(2 мкм), а также соотношение образующихся интерметаллидов на всех этапах термического отжига.

На рис. 4.11 представлены также относительные интенсивности рентгеновских дифракционных рефлексов (X-ray) образующихся фаз для слоистой системы α -Fe(5 мкм)-Zr(2 мкм) со стороны циркония в зависимости от времени t_{ann} изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$.

Наблюдаемая с помощью рентгеновской дифрактометрии последовательность фазообразования и характерные времена существования фаз в процессе изотермического отжига слоистой системы соответствуют результатам, полученным методом мессбауэровской спектроскопии (рис. 4.11).

Существенное отличие относительных интенсивностей дифракционных рефлексов от относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров для образующихся фаз на всех этапах отжига объясняется главным образом тем, что рентгеновская дифрактометрия в геометрии Брэгга-Брентано дает информацию о приповерхностном слое образца, определяемом эффективной глубиной проникновения рентгеновского излучения, а мессбауэровская спектроскопия в геометрии на прохождение – обо всем объеме образца. Как видим, система α -Fe(5 мкм)-Zr(2 мкм) остается слоистой на всех этапах изотермического отжига. Результаты теоретических расчетов (штриховые линии) отражают основные особенности изменения относительных интенсивностей дифракционных рефлексов фаз, полученных экспериментально (штриховые линии).

Зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров (MS) и относительных интенсивностей рентгеновских рефлексов образующихся фаз (X-ray) от времени t_{ann} изотермического отжига для слоистой системы α -Fe(10 мкм)-Zr(2 мкм) представлены на рис. 4.12.

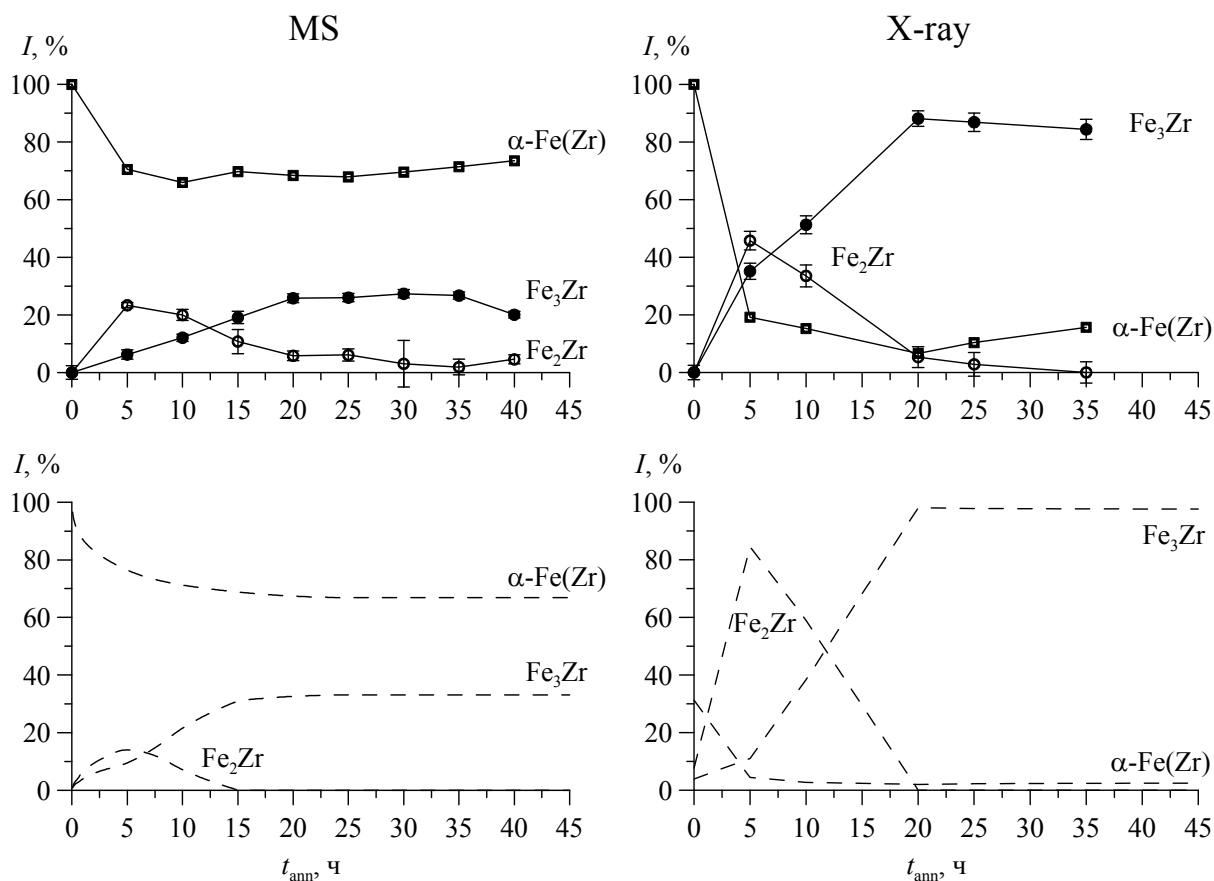


Рис. 4.12. Экспериментальные и расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров (MS), а также зависимости полученных со стороны циркониевого покрытия относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных рефлексов фаз и их относительного содержания в атомных единицах компонентов в области проникновения в систему рентгеновского излучения (X-ray) от времени t_{ann} последовательных изотермических отжигов слоистой системы $\alpha\text{-Fe}(10\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ при температуре $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$; экспериментальные зависимости – символы, соединенные линиями, в верхней части рисунка, расчетные зависимости – штриховые линии, в нижней части рисунка

Как видно на рисунке, последовательность фазообразования в системе $\alpha\text{-Fe}(10\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ такая же, что и в системе $\alpha\text{-Fe}(5\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$, но при других соотношениях и временах существования фаз (ср. рис. 4.11 с рис. 4.12). После ~ 20 ч отжига в обеих системах присутствуют в основном только интерметаллид Fe_3Zr и твердый раствор $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$, при этом их соотношение при дальнейшем отжиге, как для системы $\alpha\text{-Fe}(5\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$, так и для системы $\alpha\text{-Fe}(10\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ остается практически неизменным. Различие в этих соотношениях для обеих систем соответствует различию в толщине подложек из α -железа при одинаковой толщине напыленных слоев циркония.

Хорошее согласие на всех этапах изотермического отжига результатов расчета с экспериментальными данными, полученными с помощью мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии, позволяет считать, что результаты расчетов и других физических величин, описывающих кинетику процессов диффузии и фазообразования, близки к реальным значениям. В частности, это координаты x границ образующихся однофазных областей с двухфазными областями (см. рис. 4.13) в зависимости от времени отжига t_{ann} и концентрационные профили циркония $C_{\text{Zr}}(x)$ и фаз $C_{\text{phase}}(x)$ по глубине на всех этапах отжига (рис. 4.14 и рис. 4.15).

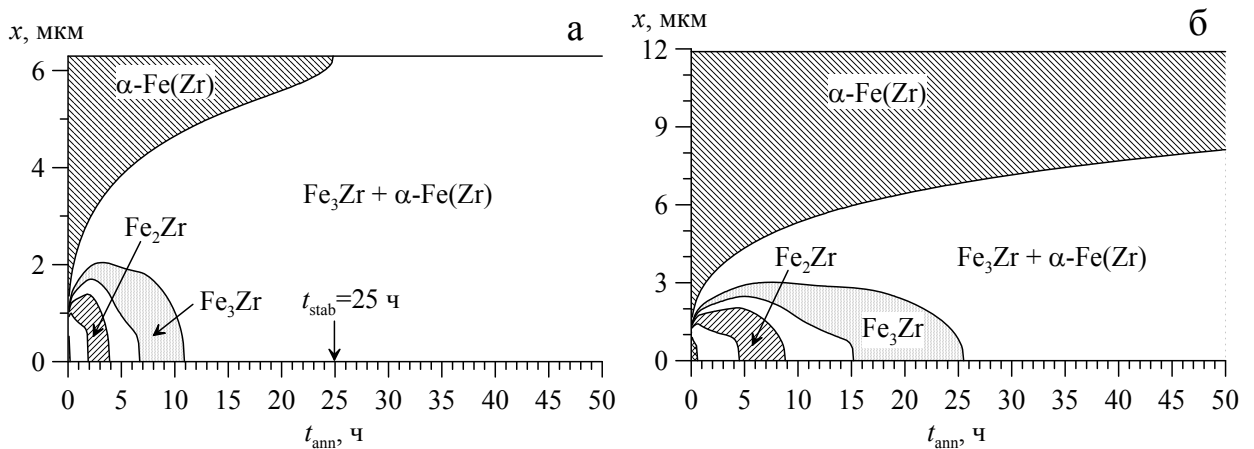


Рис. 4.13. Координаты x межфазных границ в зависимости от времени t_{ann} изотермического отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$ в слоистых бинарных системах: $\alpha\text{-Fe}(5\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ (а) и $\alpha\text{-Fe}(10\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ (б)

На рис. 4.13 видно, что в начале отжига границы всех фаз появляются из межслойной области систем. В системе $\alpha\text{-Fe}(5\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ (рис. 4.13а) граница однофазной области интерметаллида Fe_2Zr с двухфазной областью $\text{FeZr}_2 + \text{Fe}_2\text{Zr}$ уже при 2 ч отжига достигает поверхности, а в системе $\alpha\text{-Fe}(10\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ – при $t_{\text{ann}} = 4$ ч. Однофазная область существования Fe_3Zr пропадает в случае первой системы при 11 ч, а в случае второй – после 25 ч.

Расчет показывает, что система $\text{Fe}(5\text{ мкм})\text{-Zr}(2\text{ мкм})$ достигает состояния термической стабилизации при 25 ч отжига, когда координата границы фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ достигает граничного значения и вся слоистая система становится двухфазной. В этом состоянии слоистая система неоднородна по глу-

бине – со стороны покрытия образуется в основном интерметаллид Fe_3Zr , а со стороны подложки – насыщенный раствор $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ (рис. 4.13б).

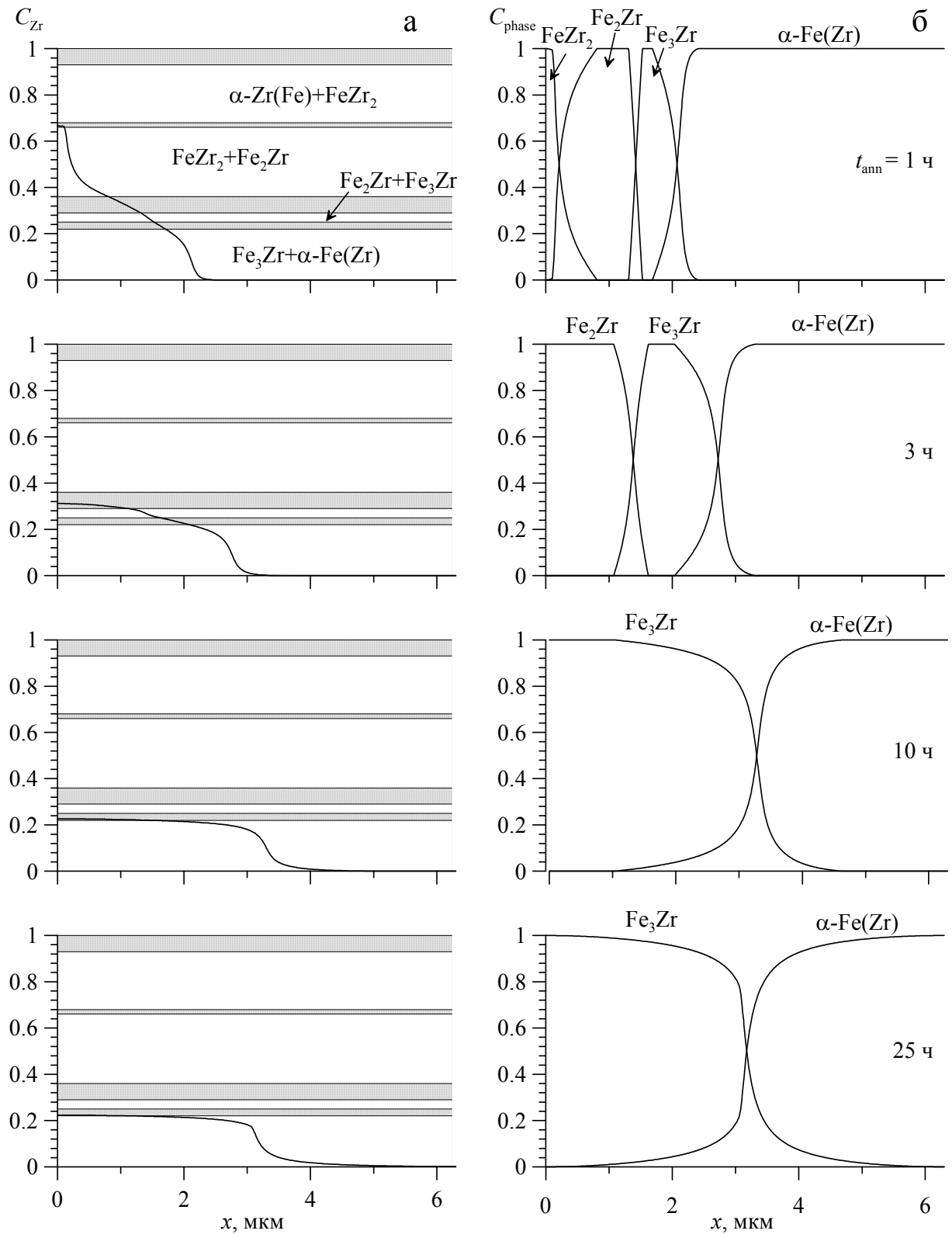


Рис. 4.14. Концентрационные профили атомов Zr по глубине слоистой системы $\alpha\text{-Fe}(5 \mu\text{м})\text{-Zr}(2 \mu\text{м})$ на различных этапах последовательного изотермического отжига

В отличие от системы α -Fe(5 мкм)-Zr(2 мкм) координата границы фазы α -Fe(Zr) для системы α -Fe(10 мкм)-Zr(2 мкм) не достигает граничного значения даже после 50 ч отжига (см. рис. 4.13б). Это означает, что состояния стабилизации в этой системе в ходе проведения эксперимента не наблюдалось. Расчет показал, что система α -Fe(10 мкм)-Zr(2 мкм) достигнет состояния стабилизации при временах отжига, превышающих 150 ч.

На рис. 4.14 и 4.15, на которых приведены результаты расчета концентрационных профилей циркония $C_{Zr}(x)$ и образующихся фаз $C_{phase}(x)$, видно, что на начальном этапе отжига обеих слоистых систем термически индуцированные процессы диффузии и фазообразования идут достаточно быстро. В то же время, в обеих системах еще до достижения состояния стабилизации, когда остаются только две фазы – интерметаллид Fe_3Zr и раствор α -Fe(Zr), относительное содержание фаз меняется очень медленно (см. рис. 4.11 и 4.12). Это обусловлено тем, что скорость диффузии и фазообразования в системах определяется величиной взаимного коэффициента диффузии, который зависит от локальной концентрации и парциальных коэффициентов диффузии компонентов (см. §2.2). На начальном этапе отжига, когда образуются фазы $FeZr_2$, Fe_2Zr и Fe_3Zr с достаточно большим содержанием Zr, в соответствии с (2.8) скорости процессов определяются в основном парциальным коэффициентом диффузии железа в цирконии D_{FeZr} , который в десятки раз превышает парциальный коэффициент диффузии циркония в железе D_{ZrFe} .

На последующих этапах отжига концентрация атомов Zr в однофазных областях системы становится малой и в соответствии с (2.8) взаимный коэффициент диффузии определяется в основном существенно меньшим по величине парциальным коэффициентом диффузии циркония в железе D_{ZrFe} .

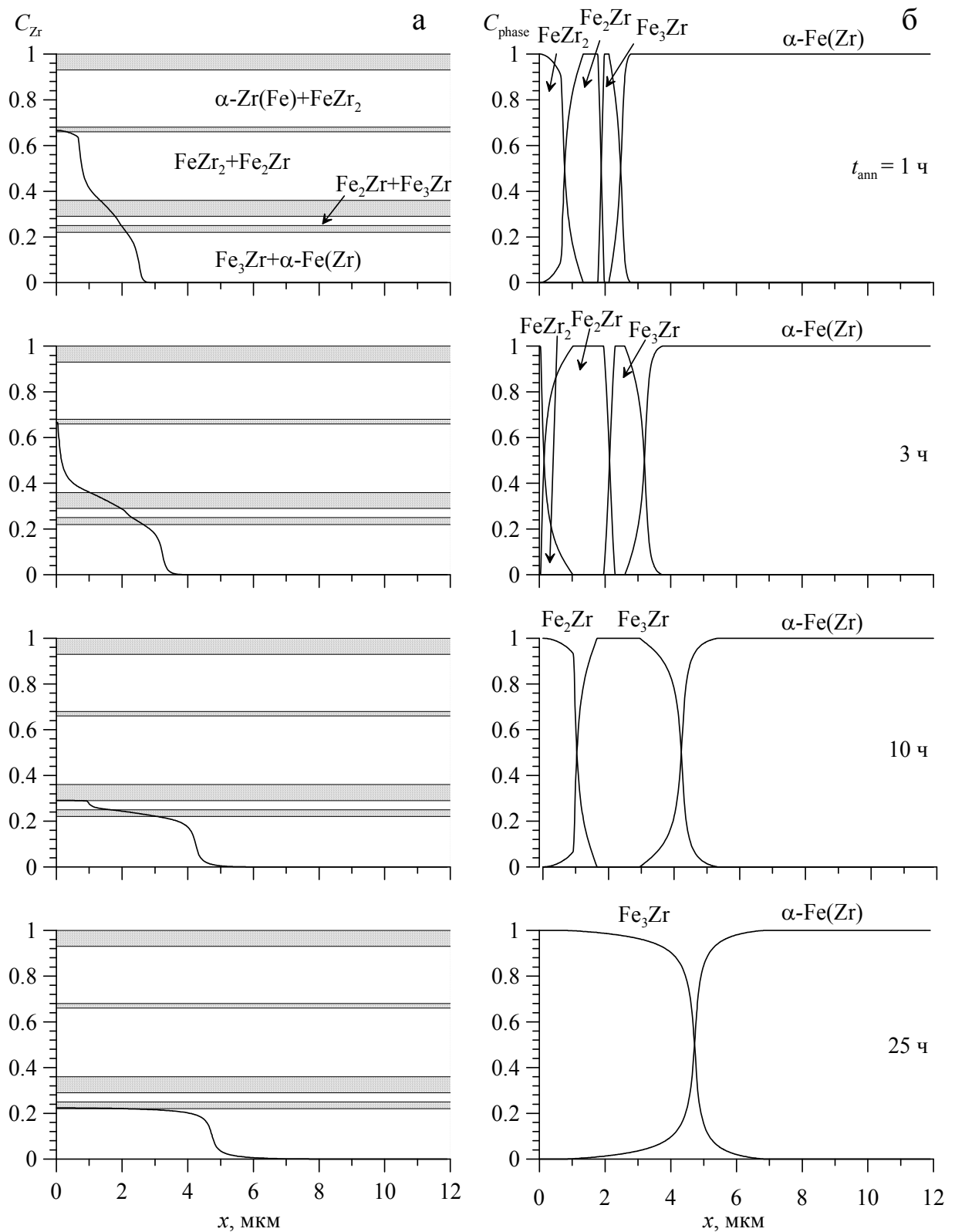


Рис. 4.15. Концентрационные профили атомов Zr по глубине слоистой системы α -Fe(10 мкм)–Zr(2 мкм) на различных этапах последовательного изотермического отжига

Экспериментально установленные методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии последовательности фазовых превращений и относительное содержание интерметаллидов в исследованных

слоистых системах Fe–Zr на всех этапах последовательных изохронных и изотермических отжигов показывают хорошее соответствие с результатами расчетов в рамках описанной выше модели, полученных с помощью программы DIFFUSION (см. рис. 4.9, 4.11 и 4.12). Как видим, и в этом случае характер фазовых превращений определяется изменением локальной концентрации компонентов в процессе их диффузии и отражает особенности соответствующей фазовой диаграммы равновесных состояний.

§4.3 Система Fe-Sn

Для моделирования процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных системах Fe–Sn была выбрана система α -Fe(10 мкм)–Sn(4 мкм) [70], которая исследовалась ранее методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn в процессе последовательных изохронных и изотермических отжигов [74-81].

Для получения образцов использовалось α -Fe, которое прокатывалось до толщины 10 мкм и отжигалось при температуре 850°C в вакууме $6.6 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 2-х часов для устранения наведенных при прокатке дефектов кристаллической структуры. На приготовленные фольги из α -Fe методом магнетронного напыления наносились слои олова толщиной 4 мкм. Напылительная камера предварительно промывалась аргоном, который очищался с помощью газоочистительного магнетрона, распыляющего титан. При парциальном давлении очищенного аргона $2.78 \cdot 10^{-1}$ Па сначала в течении 20 мин проводилась ионная очистка напыляемой поверхности образца, а затем напыление олова. Температура подложки во время напыления не превышала 150°C.

В бинарной системе Fe-Sn существует пять промежуточных фаз с узкими концентрационными областями существования, ограниченными по температуре: FeSn₂, FeSn, Fe₃Sn₂, Fe₅Sn₃ и Fe₃Sn (см. рис. 4.16) [62]. Первые четыре из них образуются по перитектической реакции при температурах $T = 513, 770, 806, 910^\circ\text{C}$ соответственно, в то время как интерметаллид Fe₃Sn

образуется по перитектоидной реакции при температуре $T = 838^\circ\text{C}$. Растворимость Sn в α -Fe становится заметной только при температуре превышающей 500°C и возрастает до ~ 10 ат.% Sn при повышении температуры. В твердой фазе растворимость Fe в β -Sn не наблюдается, а в жидкой фазе плавно возрастает при повышении температуры.

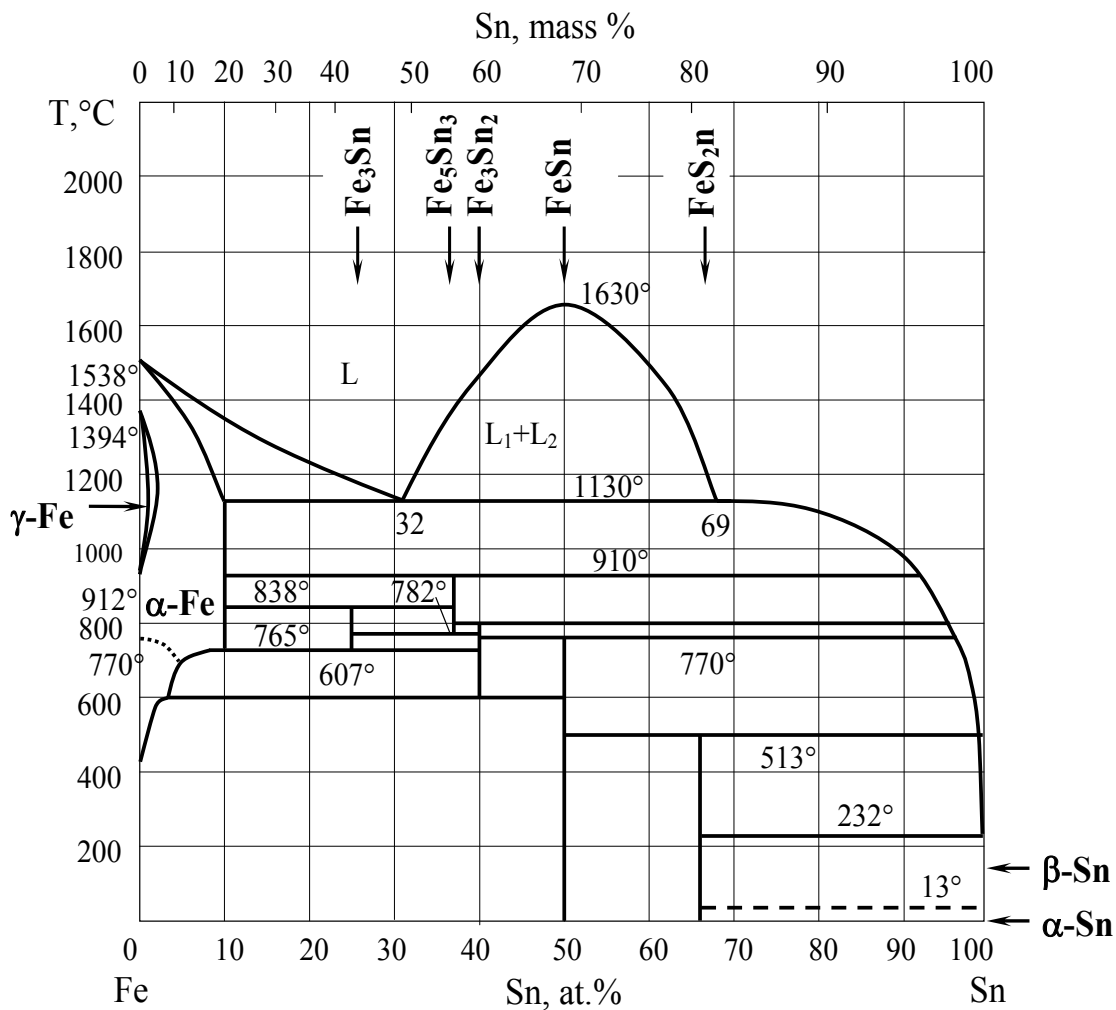


Рис. 4.16. Диаграмма состояния бинарной системы Fe-Sn

Основными особенностями фазовой диаграммы бинарной системы Fe-Sn по сравнению с системами Fe-Ti и Fe-Zr являются (ср. рис. 4.16 с рис. 4.1 и рис. 4.8): резкое возрастание предельной концентрации атомов Sn в растворе α -Fe(Sn), очень узкие области гомогенности образующихся фаз и последовательное изменение двухфазного состояния системы в области концентраций $10 \text{ ат.}\% < C_{\text{Sn}} < 25 \text{ ат.}\%$ при повышении температуры – $(\alpha\text{-Fe} + \text{FeSn}) \rightarrow (\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{Sn}_2) \rightarrow (\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{Sn}) \rightarrow (\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_5\text{Sn}_3)$. Как раз к этой области

концентраций и относится средняя концентрация олова $\bar{C}_{\text{Sn}} \cong 14.8$ ат.% в выбранной для экспериментальных и теоретических исследований слоистой системе $\alpha\text{-Fe}(10 \text{ мкм})\text{-Sn}(4 \text{ мкм})$.

При моделировании термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в системе $\alpha\text{-Fe}(10 \text{ мкм})\text{-Sn}(4 \text{ мкм})$ толщина покрытия принималось равной толщине напыленного слоя в отличие от слоистых систем Fe–Ti (см. §4.1) и Fe–Zr (§4.2), для которых учитывалось образования карбидов титана и оксидов циркония.

4.3.1. Изохронные отжиги

Слоистая система $\alpha\text{-Fe}(10 \text{ мкм})\text{-Sn}(4 \text{ мкм})$, полученная с помощью магнетронного распыления олова на фольги из $\alpha\text{-Fe}$, подвергалась последовательным пятичасовым термическим отжигам в вакууме в интервале температур от 50 до 700°C с шагом 50°C [75-77]. После каждого этапа отжига система исследовалась при комнатной температуре методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn в геометрии на прохождение. В результате чего определялись относительные интенсивности парциальных мессбауэровских спектров образующихся фаз.

Моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе $\alpha\text{-Fe}(10 \text{ мкм})\text{-Sn}(4 \text{ мкм})$ осуществлялось с учетом всех особенностей фазовой диаграммы равновесных состояний бинарной системы Fe–Sn. Для описания экспериментальных данных, полученных при проведении термических отжигов, необходимы парциальные коэффициенты диффузии железа в олове D_{FeSn} и олова в железе D_{SnFe} , которые рассчитывались для каждой температуры отжига по закону Аррениуса. В соответствии с литературными данными для массивных образцов [65] необходимые для расчетов значения частотного фактора и энергии активации для олова в железе были взяты равными $D_{\text{SnFe}}^0 = 1.3 \cdot 10^8 \text{ мкм}^2/\text{с}$ и $Q_{\text{SnFe}} = 2.3 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$. Поскольку в процессе получения слоистых систем

методом магнетронного распыления олова на подложку железа, возможно возникновение столбчатой структуры покрытия, то коэффициенты диффузии железа в олове D_{FeSn} для слоистых систем и массивных образцов могут сильно отличаться друг от друга. Поэтому в наших расчетах частотный фактор $D_{\text{FeSn}}^0 = 1.4 \cdot 10^4$ мкм²/с и энергия активации $Q_{\text{FeSn}} = 9.6 \cdot 10^4$ Дж/моль были подобраны с целью наилучшего описания экспериментальных данных, полученных при последовательных изохронных термических отжигах.

При моделировании учитывалось различие вероятностей эффекта Мессбауэра на ядрах ^{119}Sn . Согласно работе [82] значение вероятности эффекта при комнатной температуре для твердого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn})$ равно ~ 0.045 , что значительно меньше, чем для остальных фаз. Например, для фазы FeSn_2 вероятность эффекта имеет величину порядка 0.50 [83]. Вероятности эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe в различных железосодержащих фазах принимались близкими по значению.

На рис. 4.17 показаны экспериментальные и расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров ядер ^{119}Sn и ^{57}Fe в образующихся фазах от температуры последовательных термических отжигов для системы $\alpha\text{-Fe}(10 \text{ мкм})\text{-Sn}(4 \text{ мкм})$.

Как следует из эксперимента на ядрах ^{119}Sn (см. рис. 4.17), в процессе термических отжигов фаза $\beta\text{-Sn}(\text{Fe})$ уже при $T_{\text{ann}} = 250^\circ\text{C}$ полностью исчезает. При дальнейшем увеличении температуры отжига с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn в образце наблюдаются интерметаллиды FeSn_2 и FeSn . Температурные области существования этих олово-содержащих фаз от 200° до 450°C и от 250° до 600°C соответственно. Твердый раствор $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn})$ и фаза Fe_3Sn_2 наблюдаются при температурах выше $T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$, при этом относительное содержание фазы Fe_3Sn_2 в атомных единицах олова заметно выше, чем раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn})$.

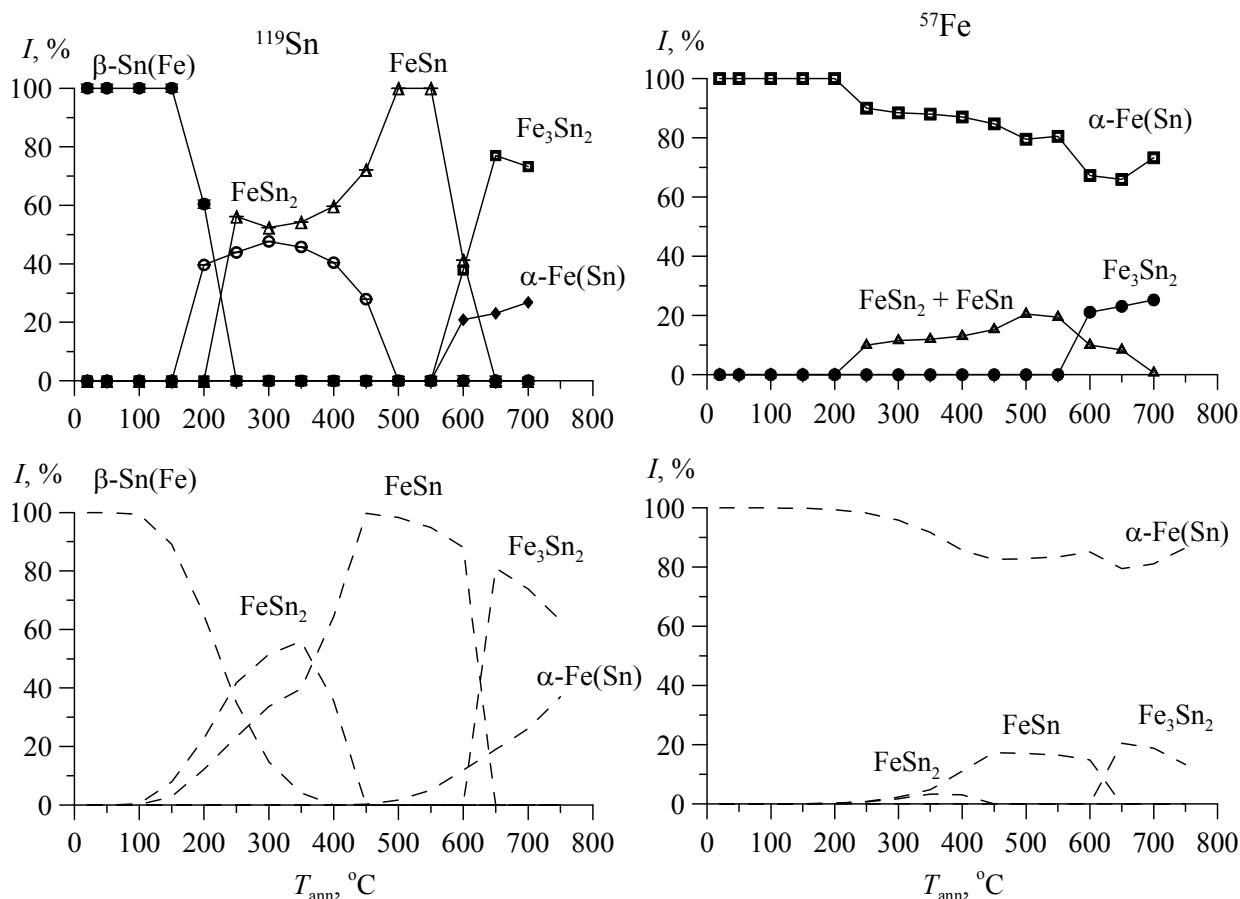


Рис. 4.17. Зависимости относительных интенсивностей I парциальных мессбауэровских спектров ядер ^{119}Sn и ядер ^{57}Fe для слоистой системы Fe(10 мкм)–Sn(4 мкм) от температуры T_{ann} последовательного изохронного отжига. Экспериментальные данные – символы, соединенные сплошными линиями; результаты расчета – штриховые линии

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe были определены зависимости относительного содержания железосодержащих фаз от температуры отжига в атомных единицах железа (рис. 4.17), которые показывают, что наблюдаемая последовательность фазообразования соответствует результатам, полученным на ядрах ^{119}Sn .

Результаты численного моделирования процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе $\alpha\text{-Fe}(10\text{ мкм})\text{-Sn}(4\text{ мкм})$, полученные при помощи программы DIFFUSION в рамках описанной выше физической модели (см. §2.1 и §2.2), демонстрируют хорошее соответствие последовательности фазовых превращений и относительного содержания образующихся интерметаллидов на всех этапах отжига с зависимостями, установленными экспериментально методами мессбауэровской спектроскопии как на ядрах ^{119}Sn , так и на ядрах ^{57}Fe (см. рис. 4.17).

На рис. 4.18 представлены концентрационные профили атомов Sn по глубине (C_{Sn}) и относительное содержание фаз на различных этапах последовательного изохронного отжига (C_{phase}) для слоистых систем Fe(10 мкм)–Sn(4 мкм).

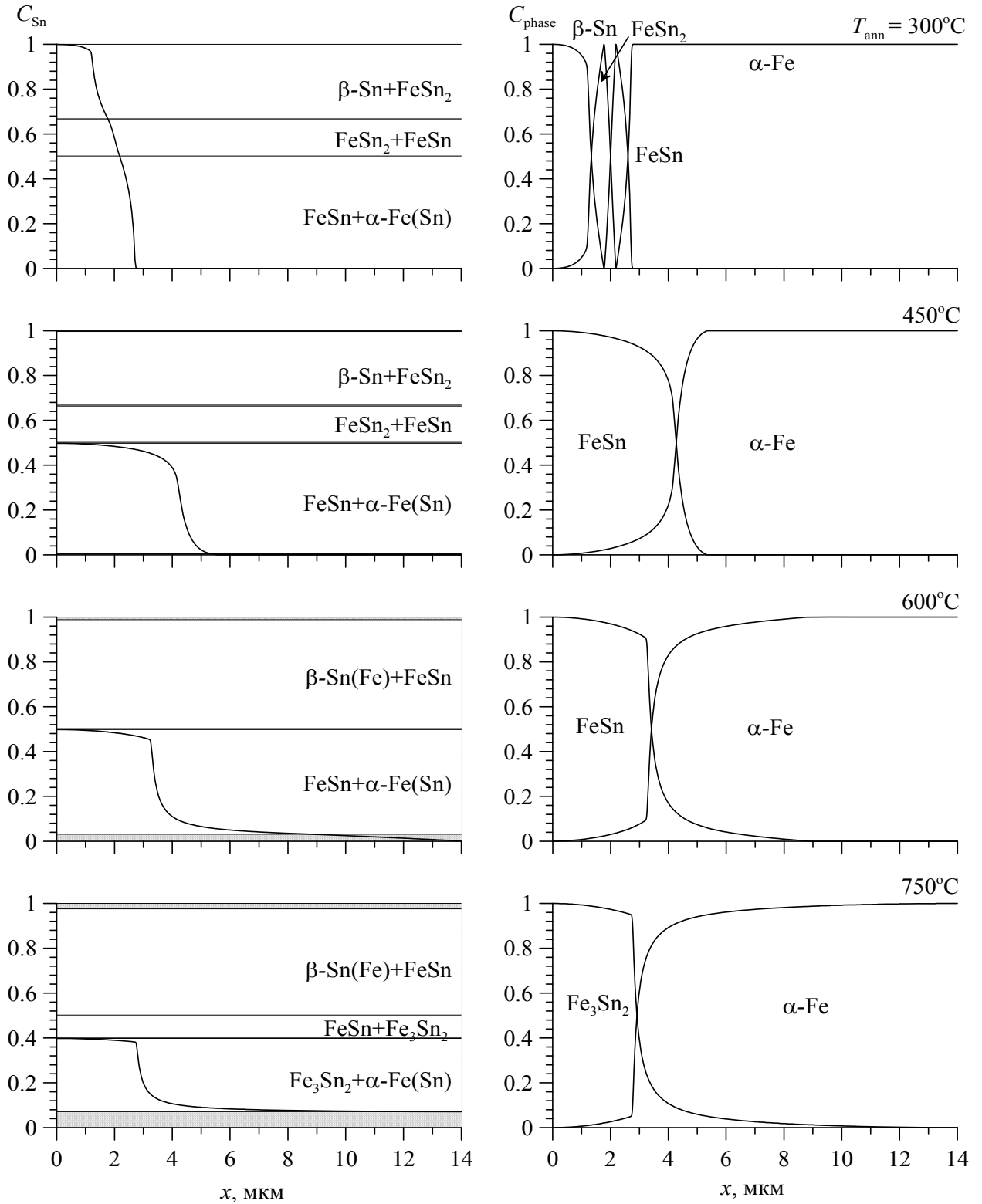


Рис. 4.18. Концентрационные профили атомов Sn по глубине слоистой системы Fe(10 мкм)–Sn(4 мкм) на различных этапах последовательного изохронного отжига

Уже при 300°C заметны значительные изменения фазового состава систем. В поверхностном слое образца со стороны олова, кроме β -Sn появляются фазы FeSn₂ и FeSn. Затем в процессе последующих термических отжигов в поверхностном слое образца постепенно исчезают фазы β -Sn и FeSn₂. Далее, при более высоких температурах, идут конкурирующие процессы фазообразования между фазами FeSn, Fe₃Sn₂ и α -Fe(Sn). При температуре $T_{\text{ann}} = 750^\circ\text{C}$ в системе Sn(4 мкм)–Fe(10 мкм) с одной стороны образца образуется твердый раствор α -Fe(Sn), а с другой – фаза Fe₃Sn₂ в слое толщиной ~3 мкм (рис. 4.18).

Как видим, моделирование позволяет получить дополнительную информацию о поведении компонентов и образующихся фаз в слоистой системе

4.3.2. Изотермические отжиги

В настоящей работе проведено моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в образцах бинарной двухслойной системы α -Fe(10 мкм)–Sn(4 мкм), подвергнутых изотермическим отжигам при температурах $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ и $T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$ в вакууме [78-80]. Для моделирования процессов диффузии и фазообразования использовалась фазовая диаграмма равновесных состояний бинарной системы Fe-Sn, приведенная в работе [62] (см. рис. 4.16). Для описания экспериментальных данных, полученных при проведении термических отжигов, необходимы парциальные коэффициенты диффузии железа в олове D_{FeSn} и олова в железе D_{SnFe} , которые рассчитывались для заданных температур отжига по закону Аррениуса с частотным фактором и энергией активации, которые были использованы нами при моделировании в случае изохронных отжигов (см. п. 4.3.1). В результате значения парциальных коэффициентов диффузии олова в железе D_{SnFe} и железа в олове D_{FeSn} при температуре отжига $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ были равными $D_{\text{SnFe}} = 8.5 \cdot 10^{-5}$ мкм²/с и $D_{\text{FeSn}} = 1.0 \cdot 10^{-1}$ мкм²/с, а при $T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$ – $D_{\text{SnFe}} = 5.0 \cdot 10^{-7}$ мкм²/с и $D_{\text{FeSn}} = 1.1 \cdot 10^{-2}$ мкм²/с. Для сравнения с результатами

моделирования использовались полученные ранее экспериментальные данные мессбауэровских исследований на ядрах ^{119}Sn и ^{57}Fe [78-80]. Как и в случае изохронных отжигов учитывалось различие вероятностей эффекта Мессбауэра для ядер ^{119}Sn в образующихся фазах (см. п. 4.3.1).

Экспериментальные и расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров ядер ^{119}Sn и ^{57}Fe образующихся фаз от времени последовательных изотермических отжигов при $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ для системы Fe(10 мкм)–Sn(4 мкм) показаны на рис. 4.19.

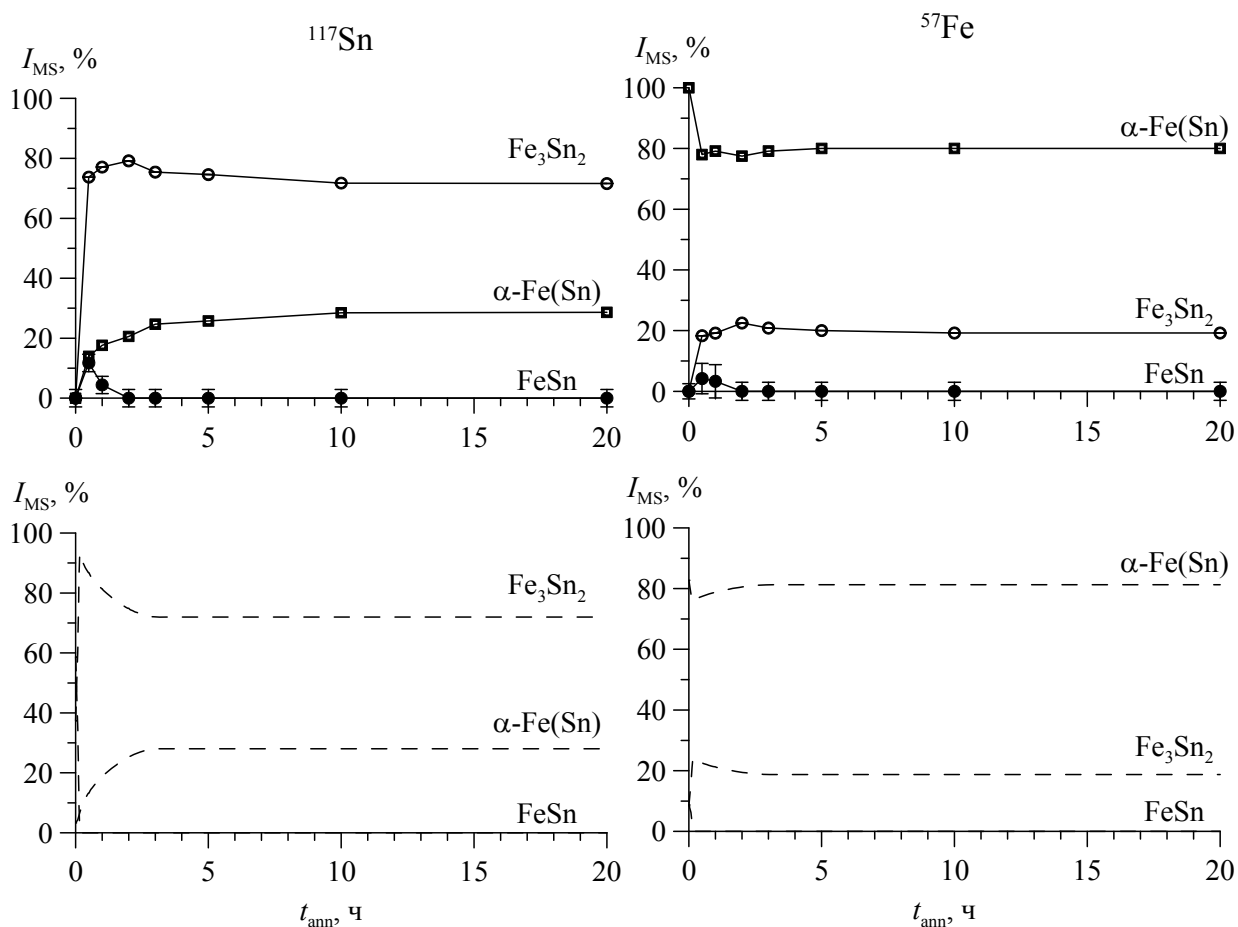


Рис. 4.19. Зависимости относительных интенсивностей I_{MS} парциальных мессбауэровских спектров ядер ^{119}Sn и ^{57}Fe для слоистой системы Fe(10 мкм)–Sn(4 мкм) от времени t_{ann} последовательного изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$. Экспериментальные данные – символы, соединенные сплошными линиями, результаты расчета – штриховые линии

Как следует из эксперимента на ядрах ^{119}Sn , в процессе термических отжигов уже при $t_{\text{ann}} = 1$ ч появляются фазы Fe_3Sn_2 , FeSn и твердый раствор $\alpha\text{-Fe(Sn)}$. После 3 ч отжига интерметаллид FeSn пропадает, а относительное содержание твердого раствора $\alpha\text{-Fe(Sn)}$ плавно увеличивается. Затем

в системе наблюдаются только твердый раствор α -Fe(Sn) и фаза Fe_3Sn_2 , при этом их соотношение практически не изменяется при дальнейшем отжиге.

Наблюдаемая с помощью эксперимента на ядрах ^{57}Fe последовательность фазообразования и характерные времена существования фаз в процессе изотермического отжига слоистой системы соответствуют результатам, полученным методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn (см. рис. 4.19). Наблюдаемое существенное отличие относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe и ядер ^{119}Sn для образующихся фаз на всех этапах отжига объясняется главным образом тем, что эксперимент на ядрах олова лучше обнаруживает более оловосодержащие фазы, а на железе – более железосодержащие.

Сравнение расчетных зависимостей с экспериментальными данными (рис. 4.19) показывает, что результаты моделирования хорошо описывают кинетику процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе α -Fe(10 мкм)-Sn(4 мкм), а также соотношение образующихся интерметаллидов на всех этапах термического отжига.

На рис. 4.20 показаны экспериментальные и расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров ядер ^{119}Sn и ^{57}Fe в образующихся фазах от времени последовательных изотермических отжигов при $T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$ для системы α -Fe(10 мкм)-Sn(4 мкм). В отличие от изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ в случае изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$ на всех этапах проведенного отжига наблюдаются только фазы α -Fe(Sn) и фазы FeSn. Хорошее согласие на всех этапах изотермического отжига результатов расчета с экспериментальными данными, полученными с помощью мессбауэровской спектроскопии как на ядрах ^{57}Fe , так и на ядрах ^{119}Sn (см. рис. 4.20), позволяет считать, что результаты расчетов и других физических величин, описывающих кинетику процессов диффузии и фазообразования, близки к реальным значениям. В частности, это координаты границ образующихся фаз x с двухфазными областями (см. рис. 4.21) в зависимости от времени отжига t_{ann} .

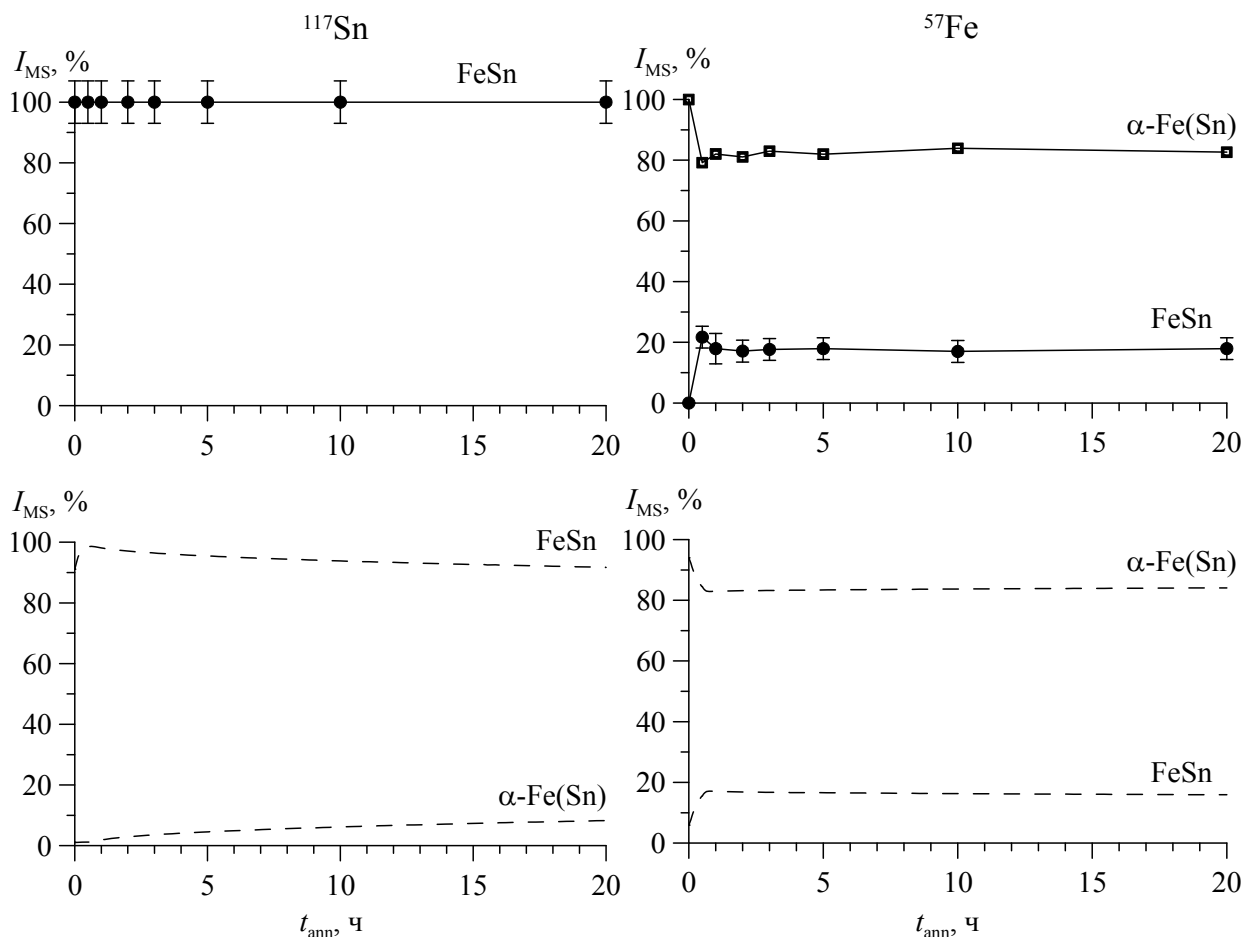


Рис. 4.20. Зависимости относительных интенсивностей I парциальных мессбауэровских спектров ядер ^{119}Sn и ^{57}Fe для слоистой системы Fe(10 мкм)–Sn(4 мкм) от времени t_{ann} последовательного изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$. Экспериментальные данные – символы, соединенные сплошными линиями, результаты расчета – штриховые линии

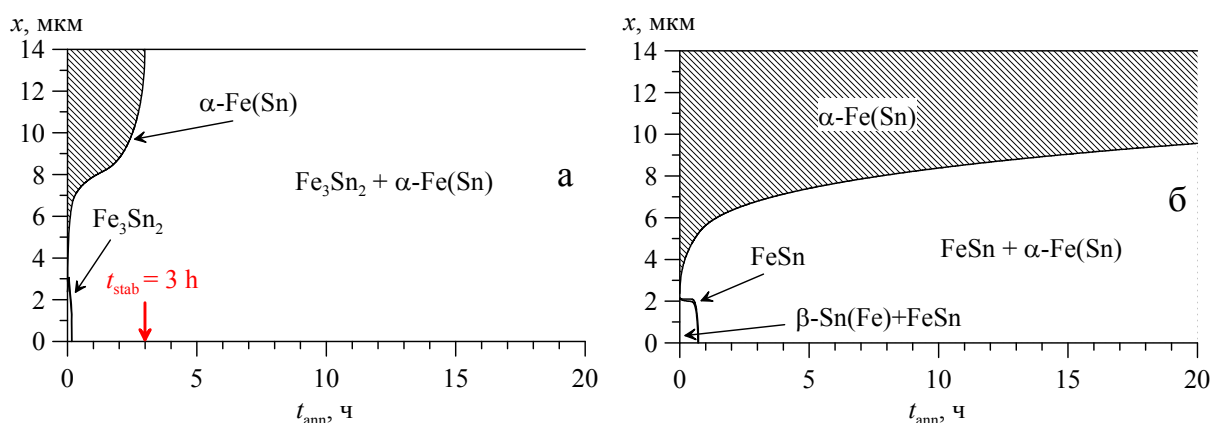


Рис. 4.21. Координаты x межфазных границ в зависимости от времени t_{ann} изотермического отжига в слоистой системы Fe(10 мкм)–Sn(4 мкм) от времени t_{ann} последовательного изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ и при $T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$

На рис. 4.21 видно, что в начале отжига границы всех фаз появляются из межслойной области систем. Расчет показывает, что система α -Fe(10 мкм)–Sn(4 мкм) при $T_{\text{анн}} = 700^\circ\text{C}$ достигает состояния термической стабилизации при 3 ч отжига, когда координата границы фазы α -Fe(Sn) достигает граничного значения и вся слоистая система становится двухфазной. В этом состоянии слоистая система неоднородна по глубине – со стороны покрытия образуется в основном интерметаллид Fe_3Sn , а со стороны подложки – насыщенный твердый раствор α -Fe(Sn) (рис. 4.21а). В отличие от изотермического отжига при $T_{\text{анн}} = 700^\circ\text{C}$ в случае изотермического отжига при $T_{\text{анн}} = 550^\circ\text{C}$ координата границы фазы α -Fe(Sn) в системе α -Fe(10 мкм)–Sn(4 мкм) не достигает граничного значения даже после 20 ч (см. рис. 4.21б). Это означает, что состояния стабилизации в этой системе в ходе проведения эксперимента не наблюдалось. Расчет показал, что система α -Fe(10 мкм)–Zr(4 мкм) при $T_{\text{анн}} = 550^\circ\text{C}$ достигнет состояния стабилизации при временах отжига, превышающих 40 ч.

Хорошее соответствие результатов моделирования термически индуцированных процессов в исследованной слоистой системе α -Fe(10 мкм)–Sn(4 мкм) с экспериментальными данными, полученными методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn и ^{57}Fe в процессе последовательных изохронных и изотермических отжигов, позволяет утверждать, что для исследованной системы характер и кинетика фазовых превращений определяется изменением локальной концентрации олова в процессе диффузии компонентов и соответствует особенностям фазовой диаграммы равновесных состояний бинарной системы Fe-Sn.

§4.4. Система Cu-Be

Для моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах Cu–Be была выбрана система Cu(10 мкм)–Be(2.5 мкм) [37], исследованная ранее методами рентгеновской дифрактометрии с обеих сторон образца в процессе последовательных изо-

хронных и изотермических отжигов [17, 84]. Эта система, также как и слоистые системы Fe-Ti (§4.1), Fe-Zr (§4.2) и Fe-Sn (§4.3), была получена методом магнетронного распыления на установке «Аргмак» ИЯФ НЯЦ РК [55]. Подложки для нанесения бериллия были приготовлены из медного бруска прокаткой на вальцах до толщины – 10 мкм и последующего гомогенизирующего отжига при температуре 700°C в течение 2 ч с целью снятия напряжений и дефектов, наведенных при прокатке и предотвращения текстурированности образца. Подложка размещалась на массивном медном держателе, температура которого вместе с подложкой во время напыления не превышала 150°C, что обеспечивало отсутствие заметной диффузии во время напыления. Для лучшей адгезии перед осаждением бериллия на этой же установке в едином вакуумном цикле поверхность подложки была подвергнута травлению ионами аргона.

Толщина покрытия из Ве в слоистой системе Cu(10мкм)–Ве(2.5мкм) задает среднюю концентрацию бериллия по образцу $\bar{C}_{\text{Ве}} = 26.4\%$, которая в соответствии с фазовой диаграммой равновесных состояний (см. рис. 4.22; [85, 86]) попадает практически в середину двухфазной концентрационной области Cu(Be) + CuBe вплоть до 600°C. Растворимость Ве в Cu сильно зависит от температуры - от ~3 ат.% при 400°C до 10 ат.% при 600°C и 16 ат.% при перитектической температуре 866°C (рис. 4.22). Максимальная растворимость Cu в (α -Ве) равна 9.5% (ат.) при 1000°C и уменьшается с понижением температуры до значений 7.5; 7.0; 6.5; и 4.5% (ат.) при 1000, 900, 800 и 700°C соответственно.

Бинарная система Cu-Ве кроме твердых растворов на основе чистых металлов компонентов имеет в своем составе несколько интерметаллических соединений: Cu₂Ве, CuBe, CuBe₂ и CuBe₃ (см. рис. 4.22). Иногда фазы Cu₂Ве и CuBe рассматриваются как упорядоченные твердые растворы Ве в Cu с разной степенью упорядоченности. Фаза Cu₂Ве имеет неупорядоченную ОЦК структуру и претерпевает распад при температуре 600°C. Фаза CuBe имеет область гомогенности 48-50 ат.% Ве. Соединение CuBe₂ обладает

кубической решеткой и имеет область гомогенности 66-69 ат.% Ве, а соединение CuBe_3 имеет гексагональную структуру, его область гомогенности – 71-80 ат.% Ве.

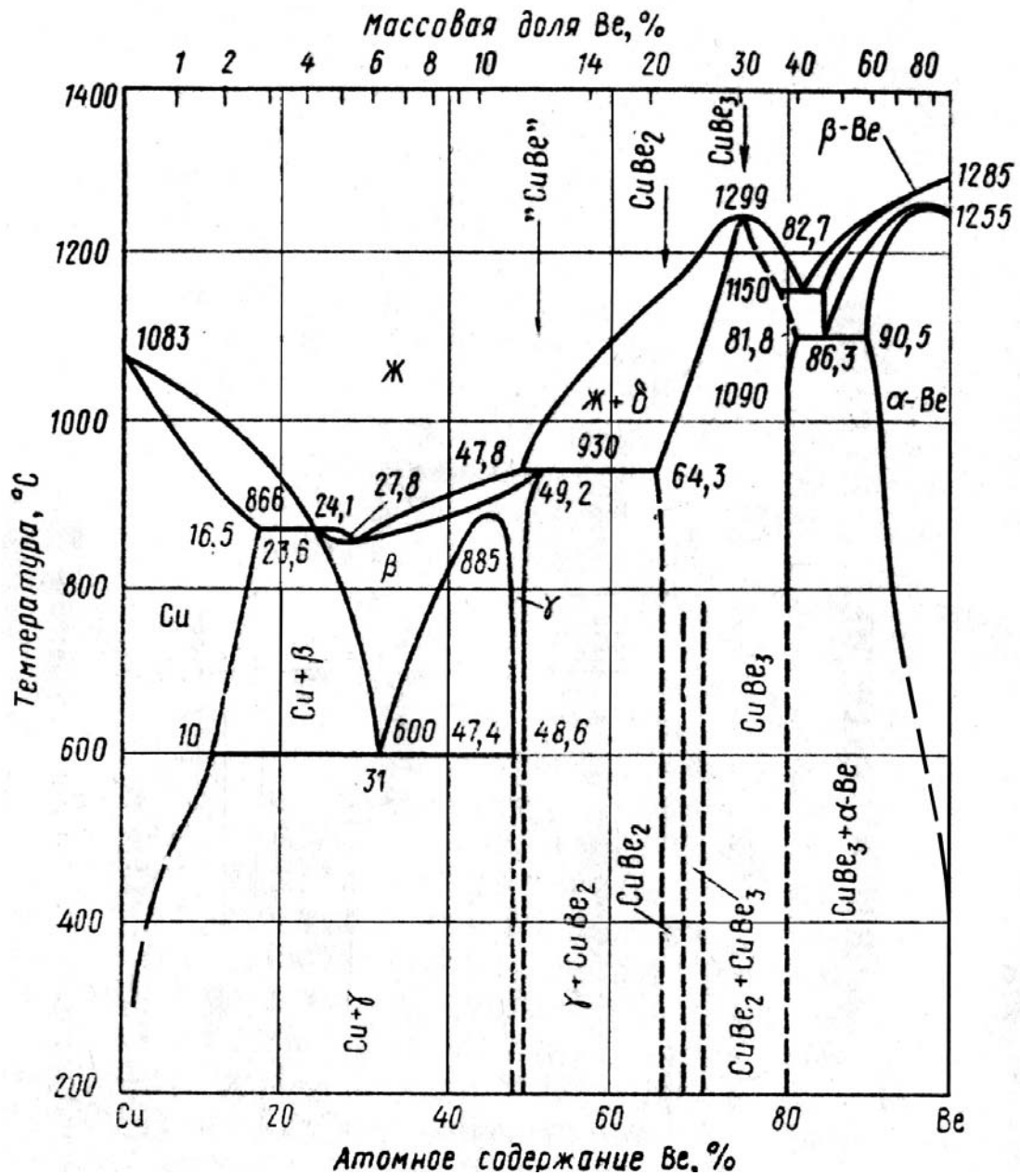


Рис. 4.22. Диаграмма состояния бинарной системы Cu-Be

При моделировании термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в системе Cu(10мкм)–Be(2.5мкм) толщина покрытия принималось равной толщине напыленного слоя, как и в случае системы Fe–Sn (см. §4.3) в отличие от слоистых систем Fe–Ti (§4.1) и Fe–Zr (§4.2), для которых учитывалось образования карбидов титана и оксидов циркония.

4.4.1. Изохронные отжиги

Слоистая система Cu(10мкм)–Be(2.5мкм), полученная с помощью магнетронного распыления бериллия на тонкие фольги меди, подвергалась последовательным двухчасовым изохронным отжигам в вакууме в диапазоне температур от 200°C до 600°C [17]. После каждого этапа отжига образец исследовался методами рентгенодифракционного анализа в геометрии Брэгга-Брентано с обеих сторон образца. В частности определялись относительные интенсивности дифракционных рефлексов, принадлежащих различным фазам, которые образовывались в результате отжига.

Как и в случае других бинарных систем, при моделировании термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе Cu(10мкм)–Be(2.5мкм) использовалась экспериментально определенная фазовая диаграмма равновесных состояний Cu-Be (рис. 4.22). Частотный фактор $D_{\text{BeCu}}^0 = 6.6 \cdot 10^8 \text{ мкм}^2/\text{с}$ и энергии активации $Q_{\text{BeCu}} = 1.96 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$ для парциального коэффициента диффузии бериллия в меди D_{BeCu} задавались в соответствии с литературными данными для массивных образцов [64]. Для парциального коэффициента диффузии D_{CuBe} энергия активации $Q_{\text{CuBe}} = 1.92 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$ также задавалась в соответствии с [64], а значение частотного фактора $D_{\text{CuBe}}^0 = 7 \cdot 10^{10} \text{ мкм}^2/\text{с}$ подбиралось с целью наилучшего описания экспериментальных данных, полученных при проведении как изохронных, так и изотермических (п. 4.4.2) отжигов. Поскольку атомы меди и бериллия сильно различаются, была проведена оценка средних значений эффективных глубин проникновения рентгеновского излучения $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ в интервале углов дифракции $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ для обоих компонентов бинарной системы Cu-Be: $d_{\text{eff}}^{\text{Cu}} = 5 \text{ мкм}$, $d_{\text{eff}}^{\text{Be}} = 1800 \text{ мкм}$ (см. рис. 2.3 в §2.7), которая и использовалась при расчетах. При этом были учтены также различия атомных факторов f для компонентов слоистой системы (см. §2.7) путем умножения вклада в рефлексы от компоненты Cu на корректирующий множитель: $f_{\text{Cu}}^2 / f_{\text{Be}}^2 = 120$.

На рис. 4.23 приведены экспериментально определенные и рассчитанные зависимости относительных интенсивностей рефлексов образующихся фаз, полученные с двух сторон образца слоистой системы Cu(10 мкм) – Be(2.5 мкм) в зависимости от конечной температуры T_{ann} последовательного изохронного отжига.

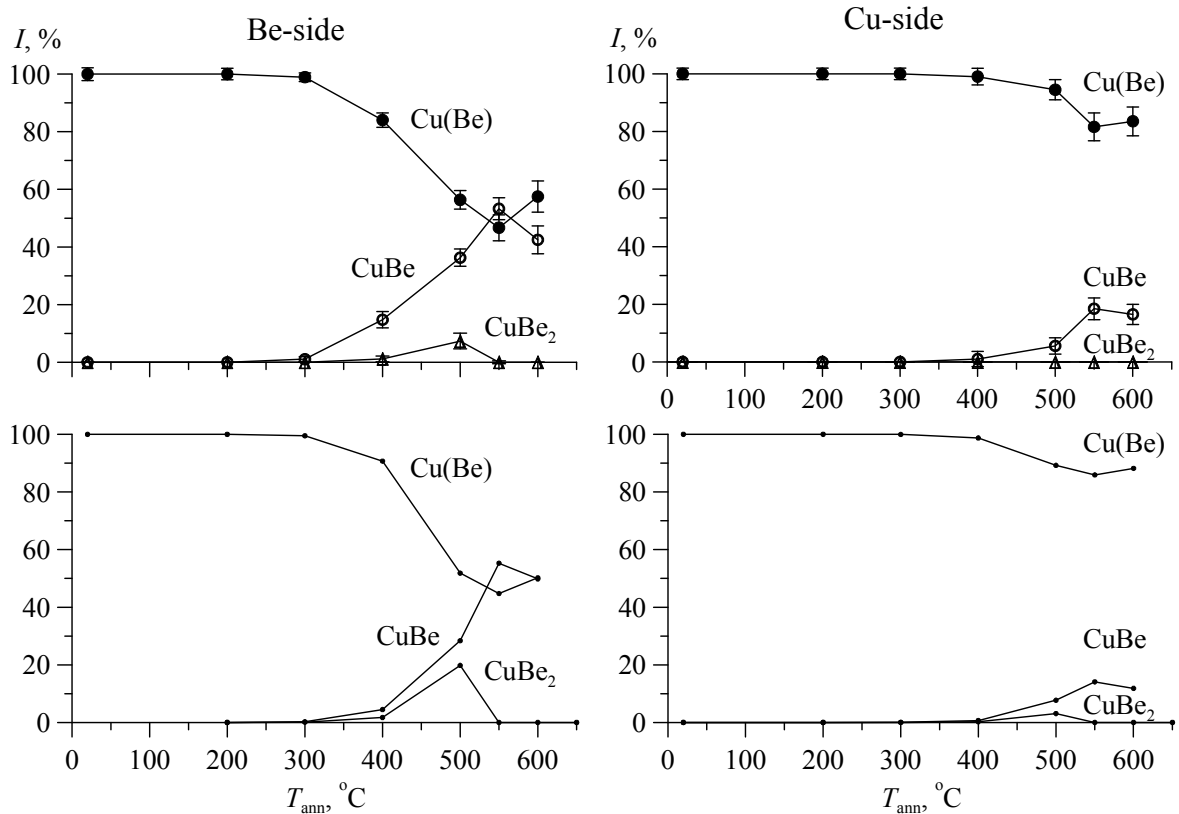


Рис. 4.23. Экспериментальные (символы, соединенные сплошными линиями) зависимости относительных интенсивностей I рентгеновских дифракционных рефлексов образующихся фаз, полученных со стороны бериллия (Be-side) и со стороны меди (Cu-side), а также рассчитанные (точки, соединенные линиями) зависимости относительного содержания фаз в атомных единицах компонентов в области проникновения в слоистую систему рентгеновского излучения для слоистой системы Cu(10 мкм)–Be(2.5 мкм) от температуры последовательных изохронных отжигов

Как видим, заметные фазовые превращения начинаются при $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$: появляются фазы CuBe_2 и CuBe . Экспериментальные данные как со стороны Be, так и со стороны Cu показывают, что максимальное содержание интерметаллида CuBe_2 наблюдается после отжига при $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры отжига пропадает фаза CuBe_2 и увеличивается количество фазы CuBe . Соотношения образующихся фаз с обеих сторон образца на всех этапах отжига было

разным. Это означает, что исследуемая система в процессе отжига оставалась слоистой.

При сравнении экспериментальных и теоретических данных относительного содержания фаз в атомных единицах компонентов в области проникновения в слоистую систему рентгеновского излучения (рис. 4.23) можно сделать вывод о том, что они хорошо соответствуют друг-другу – теоретические расчеты корректно описывают последовательность фазовых преобразований и количественные соотношения относительных содержаний образующихся фаз.

4.4.2. Изотермические отжиги

Изотермические отжиги слоистой системы Cu(10 мкм)–Be(2.5 мкм) проводились при $T_{\text{анн}} = 500^\circ\text{C}$ в интервале времени от 0.5 ч до 10 ч [84]. Экспериментально определенные и рассчитанные относительные интенсивности рефлексов образующихся фаз в области проникновения рентгеновского излучения с двух сторон слоистой системы Cu(10 мкм) – Be(2.5 мкм) в зависимости от длительности последовательного изотермического отжига при $T_{\text{анн}} = 500^\circ\text{C}$ показаны на рис. 4.24.

Парциальные коэффициенты диффузии меди в берилии D_{CuBe} и бериллия в меди D_{BeCu} , необходимые при моделировании, рассчитывались для заданной температуры отжигов $T_{\text{анн}} = 500^\circ\text{C}$ по закону Аррениуса (см. §1.5) с частотными факторами и энергиями активации, использованными нами при изохронных отжигах (см. п. 4.4.1). При этом был использован тот же корректирующий множитель, что и при изохронных отжигах (см. п. 4.4.1).

Как следует из результатов рентгеновского эксперимента, проведенного со стороны Be, уже при термическом отжиге $t_{\text{анн}} = 0.5$ ч появляются фазы CuBe_2 , CuBe и твердый раствор $\text{Cu}(\text{Be})$. После 3 ч отжига фаза CuBe_2 пропадает, и в системе наблюдаются только твердый раствор $\text{Cu}(\text{Be})$ и фаза CuBe , при этом их соотношение практически не изменяется при дальнейшем отжиге. Результаты эксперимента, проведенного со стороны Cu, показывают толь-

ко наличие фазы CuBe и твердого раствора Cu(Be). При этом со стороны покрытия обнаруживается больше фазы CuBe, а со стороны подложки – больше раствора Cu(Be), что говорит о наличии неоднородного структурно-фазового состояния по глубине образца. Сравнение результатов расчета (рис. 4.24) относительного содержания фаз в атомных единицах компонентов в области проникновения в слоистую систему рентгеновского излучения с результатами эксперимента позволяет утверждать, что как и в случае изохронных отжигов, они хорошо соответствуют друг-другу.

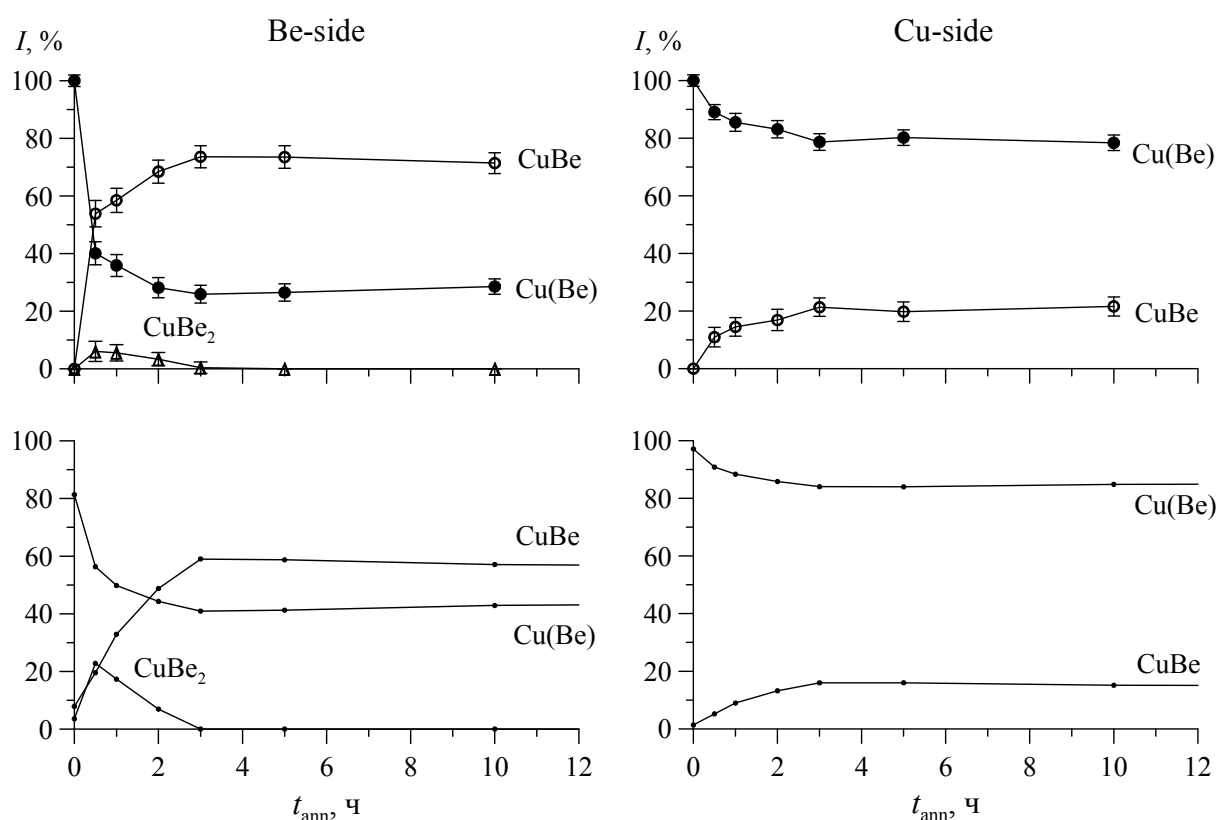


Рис. 4.24. Экспериментальные (символы, соединенные сплошными линиями) зависимости относительных интенсивностей I рентгеновских дифракционных рефлексов образующихся фаз, полученных со стороны бериллия (Be-side) и со стороны меди (Cu-side), а также рассчитанные (точки, соединенные линиями) зависимости относительного содержания фаз в атомных единицах компонентов в области проникновения в слоистую систему рентгеновского излучения для слоистой системы Cu(10 мкм)–Be(2.5 мкм) от времени t_{ann} последовательного изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$

Рассчитанные концентрационные профили бериллия $C_{\text{Be}}(x)$ и образующихся фаз $C_{\text{phase}}(x)$ по глубине слоистой системы Cu(10 мкм) – Be(2.5 мкм) на некоторых из этапов последовательных изотермических отжигов при $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$ приведены на рис. 4.25.

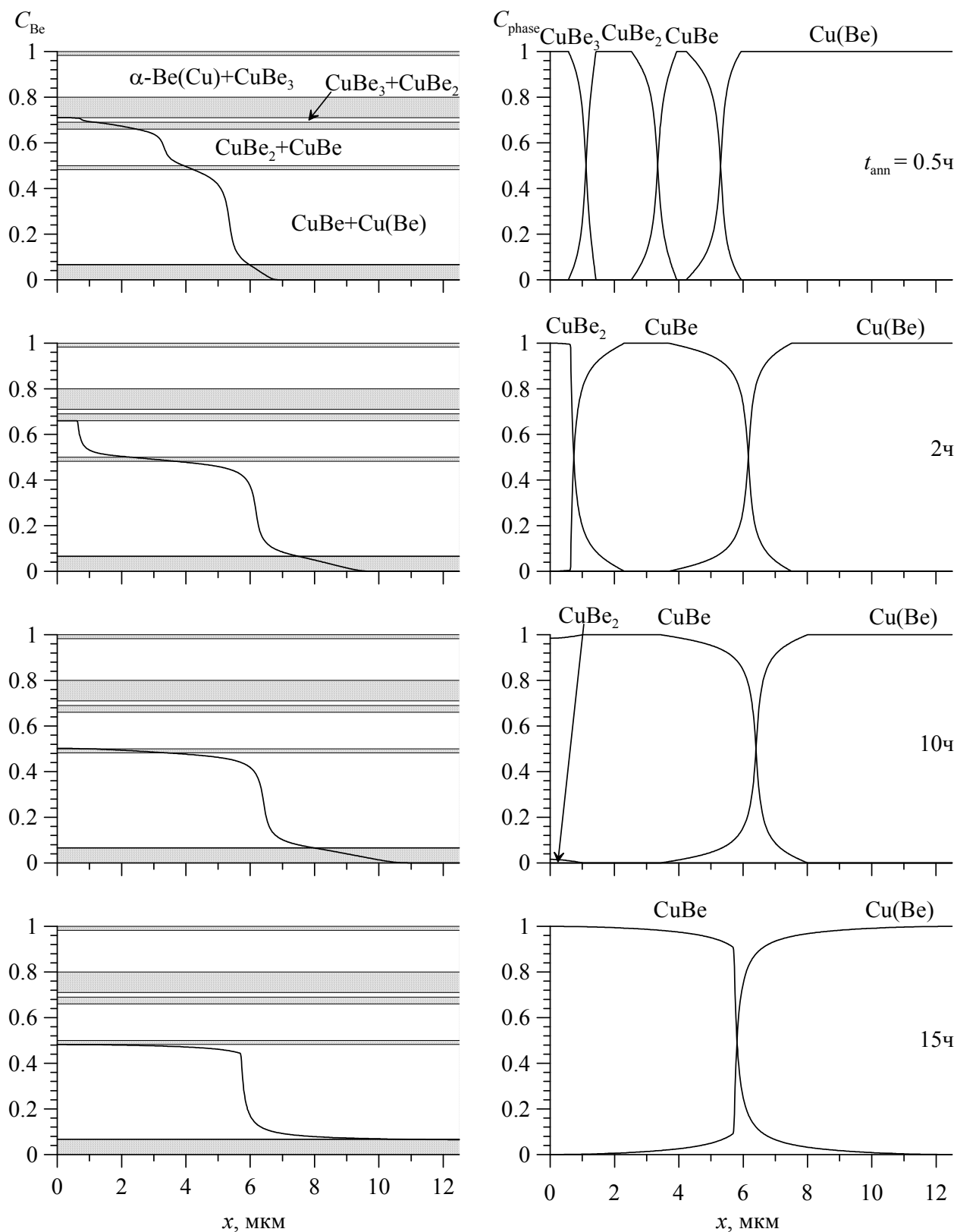


Рис. 4.25. Концентрационные профили атомов Be по глубине (C_{Be}) и относительное содержание фаз на различных этапах последовательного изохронного отжига (C_{phase}) для слоистых систем Cu(10 мкм)–Be(2.5 мкм)

Как видим, на начальном этапе отжига в системе термически индуцированные процессы диффузии и фазообразования идут достаточно быстро.

Уже после 30 мин отжига образуются фазы с достаточно большим содержанием Be – CuBe_3 , CuBe_2 и CuBe .

После 2 ч отжига фаза CuBe_3 пропадает и на поверхность образца со стороны покрытия выходит фаза CuBe_2 . Фаза CuBe_2 практически исчезает при 10 ч отжига, и в системе остаются только две фазы – интерметаллид CuBe и раствор $\text{Cu}(\text{Be})$.

На рис. 4.26 представлены зависимости положения границ образующихся фаз от времени последовательного изотермического отжига слоистой системы $\text{Cu}(10 \text{ мкм}) - \text{Be}(2.5 \text{ мкм})$.

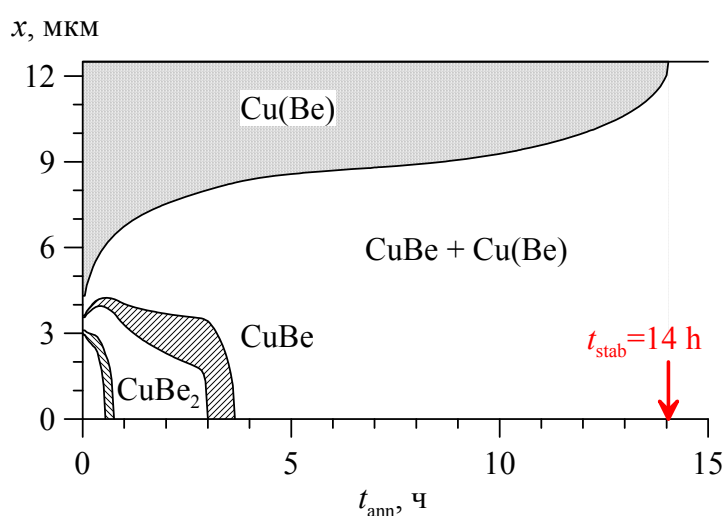


Рис. 4.26. Положение границ фазовых областей в слоистой системе $\text{Cu}(10 \text{ мкм})\text{--Be}(2.5 \text{ мкм})$ в зависимости от длительности изотермического отжига при $T_{\text{анн}} = 500^\circ\text{C}$

Видно, что после 14 ч отжига система достигает термически стабильного неоднородного по глубине структурно-фазового состояния, в котором со стороны покрытия образуется в основном интерметаллид CuBe , а со стороны подложки – насыщенный раствор $\text{Cu}(\text{Be})$.

Экспериментально установленные методами рентгеновской дифрактометрии с обеих сторон образца последовательности фазовых превращений и относительное содержание интерметаллидов в исследованных слоистых системах $\text{Cu}\text{--Be}$ на всех этапах последовательных изохронных и изотермических отжигов показывают хорошее соответствие с результатами расчетов в рамках

описанной выше модели, полученных с помощью программы DIFFUSION (см. рис. 4.23 и 4.24).

Следовательно, и в этом случае можно утверждать, что характер фазовых превращений определяется изменением локальной концентрации компонентов в процессе их диффузии и отражает особенности соответствующей фазовой диаграммы равновесных состояний.

§4.5. Система с тремя изотопами двух элементов $^{57}\text{Fe}-\text{Ti}-\text{Fe}(\text{Ti})-^{57}\text{Fe}$

Для моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе с тремя изотопами двух элементов и сравнения с результатами экспериментальных исследований была выбрана система $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})-\text{Ti}(1 \text{ мкм})-\text{Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})-^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$ [38]. Эта система была получена с помощью магнетронного распыления титана на подложку из раствора $\text{Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})$ титана в $\alpha\text{-Fe}$ с естественным обогащением (2.16 %) изотопом ^{57}Fe и последующего термовакuumного напыления железа, обогащенного до 86 ат.% ^{57}Fe [16]. Полученная таким образом слоистая система подвергалась последовательным изотермическим отжигам в вакууме при температуре 650°C . После каждого отжига проводились исследования при комнатной температуре методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Измерения мессбауэровских спектров осуществлялись путем регистрации γ -квантов в геометрии на прохождение (MS) и конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния (CEMS), а измерения рентгеновских дифрактограмм – в геометрии Брэгга-Брентано [16].

При моделировании процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})-\text{Ti}(1 \text{ мкм})-\text{Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})-^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$ использовалась та же фазовая диаграмма равновесных состояний бинарной системы Fe-Ti, которая использовалась для слоистых систем Fe-Ti с двумя изотопами (см. рис. 4.1). Для описания термически индуцированных процессов диффузии, необходимы также коэффициенты самодиффузии

(парциальные коэффициенты диффузии) компонентов – $D_{\text{TiFe}} \equiv D_A = D_3^*$ и $D_{\text{FeTi}} \equiv D_B = D_1^* = D_2^*$ (см. §2.3). Данные коэффициенты подбирались нами с целью наилучшего описания экспериментальных данных, полученных при проведении последовательных изотермических отжигов, и были взяты равными $D_{\text{FeTi}} = 1 \cdot 10^{-5}$ мкм²/с и $D_{\text{TiFe}} = 4.4 \cdot 10^{-6}$ мкм²/с соответственно. Значения этих коэффициентов оказались того же порядка, но несколько меньше значений, подобранных нами при исследовании слоистых систем Fe–Ti с двумя изотопами, подвергнутых изотермическому отжигу при 700°C (см. §4.1.2).

Для выявления роли напыленных слоев железа, обогащенных изотопом ⁵⁷Fe, на процессы диффузии и фазообразования в исследуемой системе и их регистрацию с помощью методов мессбауэровской спектроскопии, было проведено дополнительное моделирование термически индуцированных процессов, протекающих в слоистой системе Ti(1 мкм)–Fe_{0.96}Ti_{0.04}(13 мкм). При этом использовались та же фазовая диаграмма бинарной системы Fe–Ti и те же парциальные коэффициенты диффузии.

Экспериментально определенные и расчетные зависимости относительных интенсивностей I_{MS} парциальных мессбауэровских спектров, полученных регистрацией γ -квантов в геометрии на прохождение, от времени t_{ann} изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$ для слоистой системы ⁵⁷Fe(0.07 мкм)–Ti(1 мкм)–Fe_{0.96}Ti_{0.04}(13 мкм)–⁵⁷Fe(0.07 мкм) представлены на рис. 4.27 (MS). Эти относительные интенсивности парциальных мессбауэровских спектров различных фаз равны относительным количествам этих фаз во всем объеме слоистой системы в атомных единицах мессбауэровского изотопа ⁵⁷Fe, если предположить одинаковую вероятность эффекта Мессбауэра на ядрах ⁵⁷Fe в этих фазах.

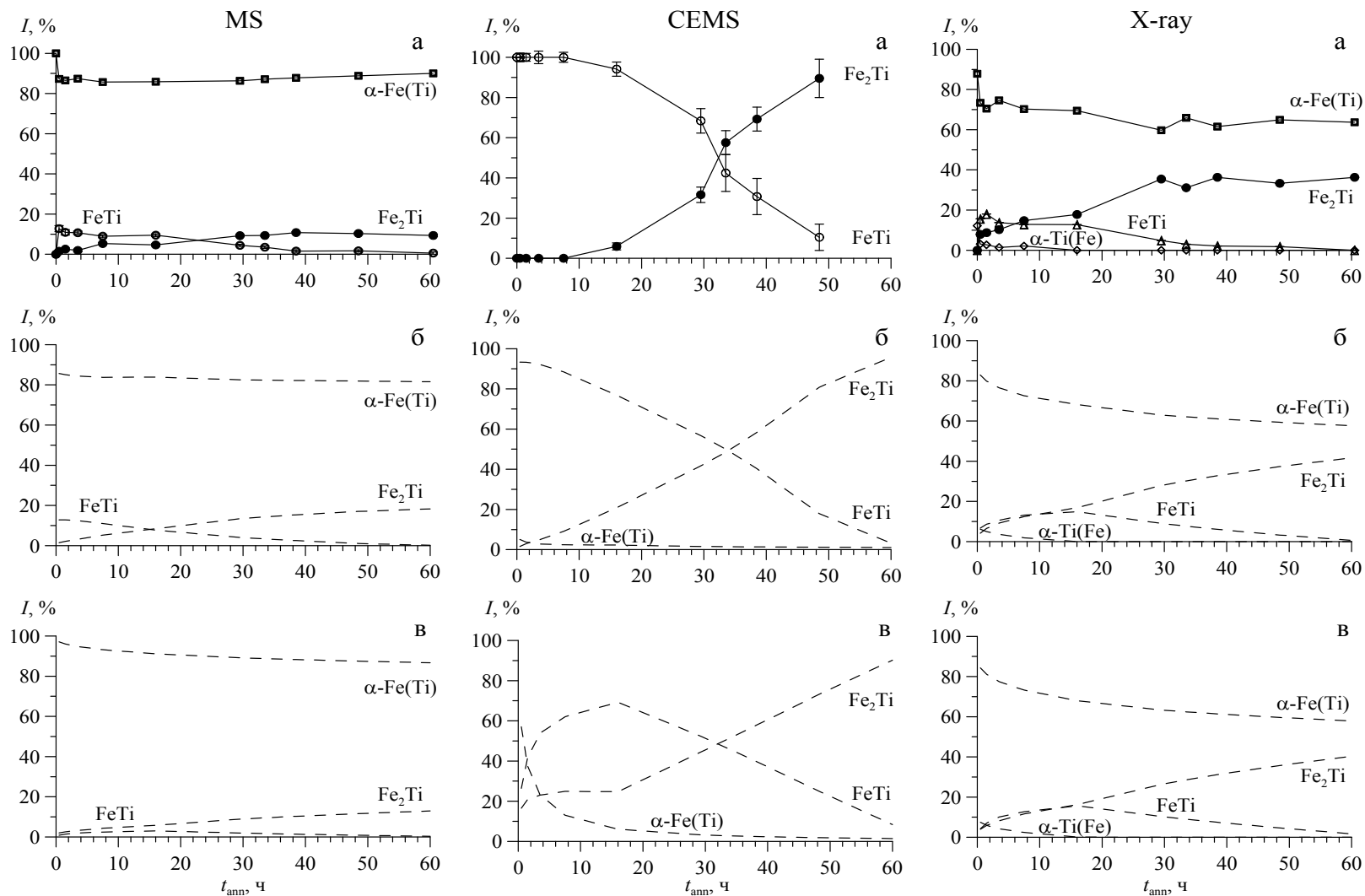


Рис. 4.27. Зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров (MS и CEMS) и полученных со стороны титанового покрытия рентгеновских дифракционных рефлексов (X-ray) от времени t_{ann} изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$ для слоистых систем $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$ (а – эксперимент, б – расчет) и $\text{Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})$ (в – расчет)

Сравнение расчетных зависимостей (рис. 4.27б) с экспериментальными данными (рис. 4.27а) показывает, что результаты моделирования хорошо описывают кинетику процессов диффузии и фазообразования, а также соотношение образующихся интерметаллидов в слоистой системе $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{--Ti}(1 \text{ мкм})\text{--Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})$ на всех этапах отжига.

Для сравнения на рис. 4.27в представлены зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров (MS) от времени t_{ann} изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$, полученные в результате численных расчетов для слоистой системы $\text{Ti}(1 \text{ мкм})\text{--Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})$. Как видим, рассчитанные таким образом относительные интенсивности заметно отличаются от экспериментально определенных и расчетных относительных интенсивностей для системы $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{--Ti}(1 \text{ мкм})\text{--Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{--}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$. При этом особенно заметные отличия наблюдаются в соотношении относительных интенсивностей фаз на начальных этапах отжига (ср. рис. 4.27в с рис. 4.27а и 4.27б).

На рис. 4.27 приведены также экспериментально определенные (а) и расчетные (б) зависимости относительных интенсивностей парциальных CEMS-спектров ядер ^{57}Fe (CEMS) от времени t_{ann} изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$ для слоистой системы $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{--Ti}(1 \text{ мкм})\text{--Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{--}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$ со стороны титанового покрытия (CEMS).

В случае CEMS-спектров относительные интенсивности парциальных мессбауэровских спектров различных фаз в тех же предположениях, что и в случае MS-спектров, равны относительным количествам этих фаз в атомных единицах мессбауэровского изотопа ^{57}Fe , но уже не во всем объеме, а в приповерхностных слоях образца. Для расчета относительных интенсивностей парциальных спектров, полученных путем регистрации конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния, учитывалась функция выхода регистрируемых электронов конверсии экспоненциального вида (см. §2.6). В нашем случае значения эффективных глубин выхода электронов конверсии для однородных слоев железа и титана были взяты

равными $h_{\text{CEMS}}^{\text{eff}} = 0.04$ мкм. Данное значение согласуется с оценкой глубины выхода, приведенной в работе [87], и было использовано нами в аналогичных расчетах для слоистой системы Fe-Be [11].

На рис. 4.27 (CEMS) видно, что при малых временах отжига в приповерхностном слое со стороны титанового покрытия наблюдается в основном интерметаллид FeTi. С увеличением времени изотермического отжига t_{ann} происходит уменьшение относительной интенсивности парциального спектра интерметаллида FeTi. Другими словами, в приповерхностном слое наблюдается распад интерметаллида FeTi, сопровождающийся увеличением содержания интерметаллида Fe₂Ti. В конце рассматриваемого процесса, на поверхности наблюдается преимущественно интерметаллид Fe₂Ti.

Как видно на рис. 4.27б, расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных CEMS-спектров (CEMS) различных фаз слоистой системы ⁵⁷Fe(0.07 мкм)–Ti(1 мкм)–Fe_{0.96}Ti_{0.04}(13 мкм)–⁵⁷Fe(0.07 мкм) от времени изотермического отжига t_{ann} , полученные в рамках описанной выше физической модели, соответствуют наблюдаемым экспериментальным данным (ср. с рис. 4.27а). Заметим, что малое количество (< 5 ат.% ⁵⁷Fe) раствора α-Fe(Ti), предсказываемое в результате расчета, с учетом характера соответствующего ему парциального спектра (в отличие от парамагнитных спектров интерметаллидов Fe₂Ti и FeTi, он представляет собой хорошо расщепленный зеемановский секстет) находится за пределами чувствительности проведенного мессбауэровского эксперимента.

Для сравнения на рис. 4.27в приведены расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных CEMS-спектров ядер ⁵⁷Fe (CEMS) от времени t_{ann} изотермического отжига для слоистой системы Ti(1 мкм)–Fe_{0.96}Ti_{0.04}(13 мкм). Как видим расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров фаз существенно отличаются на начальных этапах отжига (вплоть до ~25 часов отжига) и практически совпадают на последующих этапах. Наблюдаемое различие

объясняется тем, что в случае слоистой системы Ti(1 мкм)–Fe_{0.96}Ti_{0.04}(13 мкм) SEMS-спектры несут в себе информацию из области интерфейса между титановым покрытием и подложкой из раствора Fe_{0.96}Ti_{0.04}. В случае слоистой системы ⁵⁷Fe(0.07 мкм)–Ti(1 мкм)–Fe_{0.96}Ti_{0.04}(13 мкм)–⁵⁷Fe(0.07 мкм) – в основном из области интерфейса между слоем обогащенного железа и слоем титана, в которой быстро образуются интерметаллиды Fe–Ti и Fe₂Ti из-за соотношения толщин этих слоев и высокой подвижности атомов железа.

На рис. 4.27 представлены относительные интенсивности дифракционных рефлексов образующихся фаз (X-ray) для слоистой системы ⁵⁷Fe(0.07 мкм)–Ti(1 мкм)–Fe_{0.96}Ti_{0.04}(13 мкм)–⁵⁷Fe(0.07 мкм), полученных со стороны титана в зависимости от времени t_{ann} изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$. Наблюдаемая с помощью рентгеновской дифрактометрии (рис. 4.27а) последовательность фазообразования и характерные времена существования фаз в процессе изотермического отжига слоистой системы соответствуют результатам, полученным методами мессбауэровской спектроскопии (рис. 4.27). Наблюдаемое существенное отличие значений относительных интенсивностей дифракционных рефлексов от значений относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров для образующихся фаз на всех этапах отжига объясняется главным образом тем, что рентгеновская дифрактометрия в геометрии Брэгга-Брентано дает информацию о приповерхностной слое образца, определяемой эффективной глубиной проникновения рентгеновского излучения, а мессбауэровская спектроскопия в геометрии на прохождение – обо всем объеме образца, а в геометрии обратного рассеяния – о приповерхностных слоях образца.

Для сравнения относительных интенсивностей рефлексов образующихся фаз, полученных методами рентгеновской дифрактометрии, с результатами моделирования (рис. 4.27б), использовалась эффективная глубина проникновения рентгеновского излучения (см. §2.7) в слоистую систему: $h_{\text{X-ray}} = 4\text{ мкм}$. Как видим, результаты теоретических расчетов относительного содержания фаз в атомных единицах компонентов в области

проникновения в систему рентгеновского излучения отражают основные особенности изменения относительных интенсивностей дифракционных рефлексов фаз, полученных экспериментально (ср. рис. 4.27б с 4.27а).

Для сравнения на рис. 4.27в приведены расчетные зависимости относительных интенсивностей дифракционных рефлексов (X-ray) образующихся фаз от времени t_{ann} изотермического отжига при $T_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$ для слоистой системы Ti(1 мкм)–Fe_{0.96}Ti_{0.04}(13 мкм) со стороны титанового покрытия. Как и следовало ожидать, зависимости практически повторяют результаты, полученные для слоистой системы ⁵⁷Fe(0.07 мкм)–Ti(1 мкм)–Fe_{0.96}Ti_{0.04}(13 мкм)–⁵⁷Fe(0.07 мкм), поскольку информация в данном случае собирается со значительной части образца и в нем участвуют как атомы железа (вне зависимости от изотопного состава), так и атомы титана.

Следует обратить внимание на то, что образец исследовался экспериментально при температурах значительно ниже температуры отжига – при комнатной температуре. При данной температуре коэффициенты диффузии уменьшаются настолько, что диффузией можно пренебречь. При этом твердый раствор β-Ti(Fe) распадается на α-Ti(Fe) и интерметаллид FeTi (см. рис. 4.1). При расчете зависимостей на рис. 4.27б и 4.27в количество всех фаз, в том числе и количество β-Ti(Fe), пересчитывалось в соответствии с фазовой диаграммой равновесных состояний бинарной системы Fe-Ti с температуры отжига на температуру, при которой проводились экспериментальные исследования.

Хорошее согласие на всех этапах изотермического отжига результатов расчета с экспериментальными данными, полученными с помощью методов мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии, позволяет считать, что результаты расчетов и других физических величин, описывающих кинетику процессов диффузии и фазообразования, близки к реальным значениям. В частности, это концентрационные профили титана $C_{\text{Ti}}(x)$, изотопа железа $C_{\text{Fe}^{57}}(x)$ и образующихся фаз $C_{\text{phase}}(x)$ по глубине образца на всех этапах отжига (см рис. 4.28), а также координаты границ образующихся фаз x с

двухфазными областями (см. рис. 4.29) при температуре $T_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$ в зависимости от времени отжига t_{ann} .

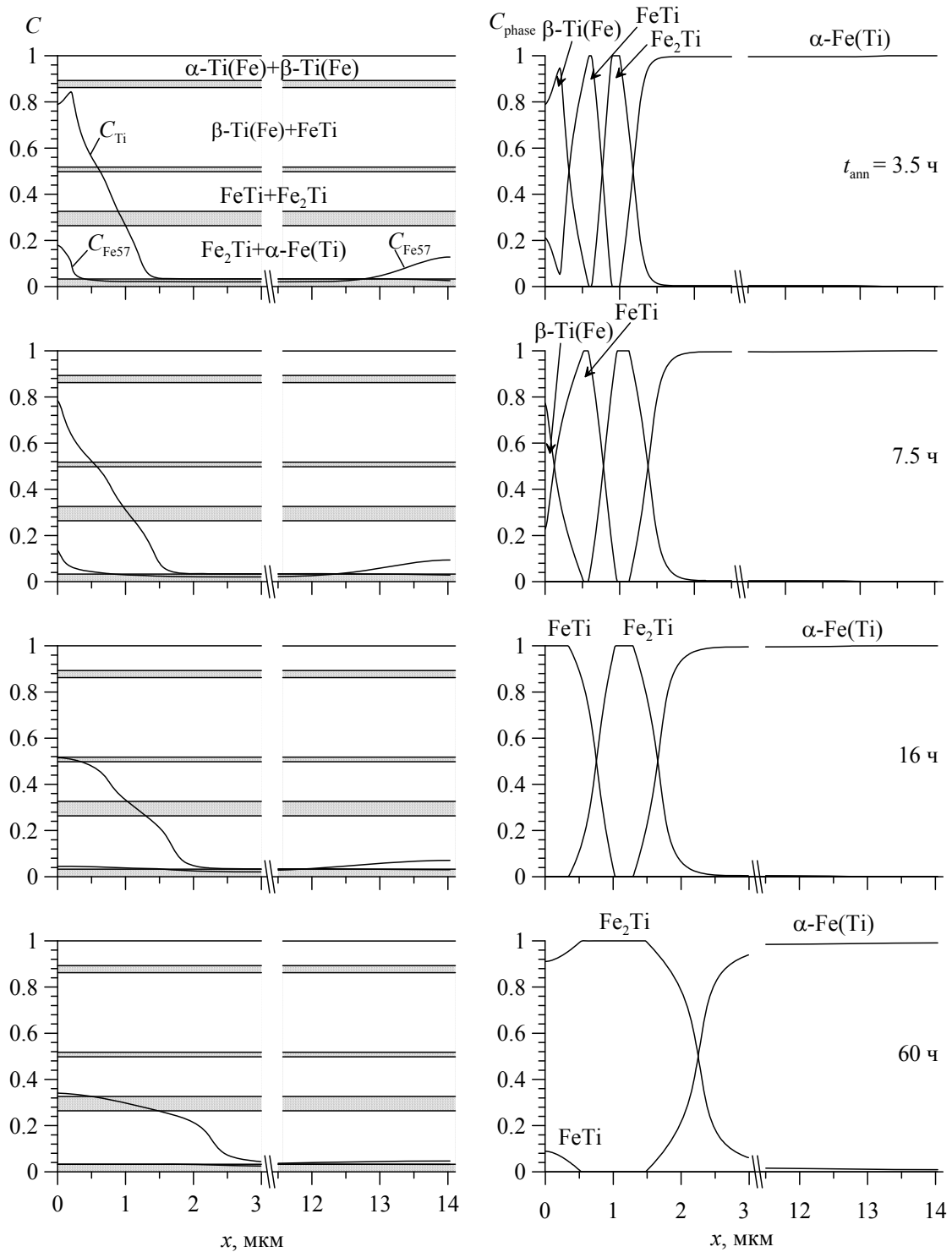


Рис. 4.28. Концентрационные профили атомов Ti (C_{Ti}), изотопа ^{57}Fe (C_{Fe57}) и относительное содержание фаз (C_{phase}) по глубине слоистой системы $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$ на различных этапах последовательного изотермического отжига

На рис. 4.28 видно, что на первых этапах отжига в приповерхностном слое образца со стороны титанового покрытия образуются фазы $\beta\text{-Ti(Fe)}$,

FeTi и Fe₂Ti. Затем фаза β-Ti(Fe) исчезает и на поверхность выходит фаза FeTi, при этом в остальных частях образца остаются только две фазы – интерметаллид Fe₂Ti и раствор α-Fe(Ti).

Концентрационный профиль $C_{Ti}(x)$ атомов титана по глубине образца на первых этапах отжига имеет максимум. После 7.5 ч отжига он становится монотонно убывающим по глубине. К концу отжига концентрационная область титана значительно сокращается, при этом он не проникает в глубину образца более чем на 3 мкм. Концентрационный профиль $C_{Fe57}(x)$ изотопа ⁵⁷Fe на всех этапах отжига имеет максимальные значения с обеих сторон образца. С увеличением времени отжига профиль постепенно выравнивается.

Границы всех однофазных областей в системе ⁵⁷Fe(0.07 мкм)–Ti(1 мкм)–Fe_{0.96}Ti_{0.04}(13 мкм) в начале отжига появляются в межслойных областях (с учетом слоев обогащенного ⁵⁷Fe) (см. рис. 4.29).

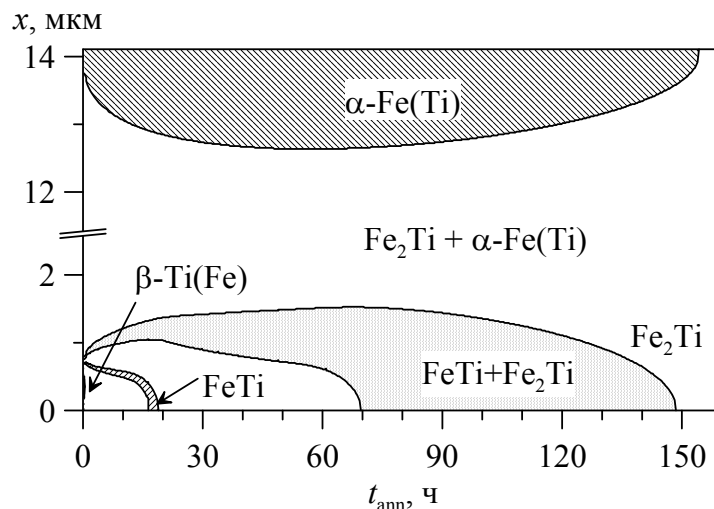


Рис. 4.29. Координаты x межфазных границ в зависимости от времени $t_{\text{анн}}$ изотермического отжига в слоистой системе ⁵⁷Fe(0.07 мкм)–Ti(1 мкм)–Fe_{0.96}Ti_{0.04}(13 мкм)–⁵⁷Fe(0.07 мкм)

Границы однофазной области фазы β-Ti(Fe) с двухфазной областью β-Ti(Fe) + FeTi пропадают сразу после первого этапа ($t_{\text{анн}} = 0.5$ ч отжига). По мере прохождения изотермического отжига границы однофазной области фазы FeTi плавно движутся к поверхности и достигают ее при $t_{\text{анн}} = 19$ ч. Ширина однофазной области существования Fe₂Ti постепенно расширяется от

0 мкм в начале отжига до 1 мкм в конце отжига. Граница раствора α -Fe(Ti) с двухфазной областью α -Fe(Ti) + Fe₂Ti смещается вглубь образца. Как показывают результаты расчетов, данная система достигнет состояния термической стабилизации при 154 ч отжига.

Экспериментально установленные методами MS- и SEMS-спектроскопии, а также рентгеновской дифрактометрии последовательности фазовых превращений и относительное содержание интерметаллидов в слоистой системе ⁵⁷Fe(0.07 мкм)–Ti(1 мкм)–Fe_{0.96}Ti_{0.04}(13 мкм)–⁵⁷Fe(0.07 мкм) на всех этапах последовательного изотермического отжига показывают хорошее соответствие с результатами расчетов в рамках предложенной модели для слоистых систем с тремя изотопами двух элементов (§2.3). Такое соответствие позволяет сделать вывод о том, что и в этих системах характер фазовых превращений определяется изменением локальной концентрации компонентов в процессе их диффузии и отражает особенности соответствующей фазовой диаграммы равновесных состояний.

§4.6. Имплантационная система ⁵⁷Fe:O⁺

Предлагаемая нами модель процессов диффузии и фазообразования в системах металл-металлоид (см. §2.4) использовалась при моделировании процессов диффузии и фазообразования в имплантационной системе ⁵⁷Fe:O⁺ [39], которая была получена методами ионной имплантации ионов кислорода с энергией 50 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{17}$ ион/см² в приповерхностные слои фольги из α -железа толщиной 50 мкм, обогащенного до 95т.% ⁵⁷Fe. Система подвергалась последовательным изохронным получасовым термическим отжигам в интервале температур от 180 до 700°C. После каждого отжига проводились исследования при комнатной температуре методами мессбауэровской спектроскопии на конверсионных электронах в геометрии обратного рассеяния со стороны поверхности α -Fe, подвергнутой имплантации ионами кислорода [21-22]. В результате были получены зависимости относительных интенсив-

ностей парциальных СЕМС-спектров образующихся фаз от температуры последовательных изохронных отжигов.

При моделировании процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе $^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$ использовалась фазовая диаграмма равновесных состояний бинарной системы Fe-O (см. рис. 4.30), приведенная в [88].

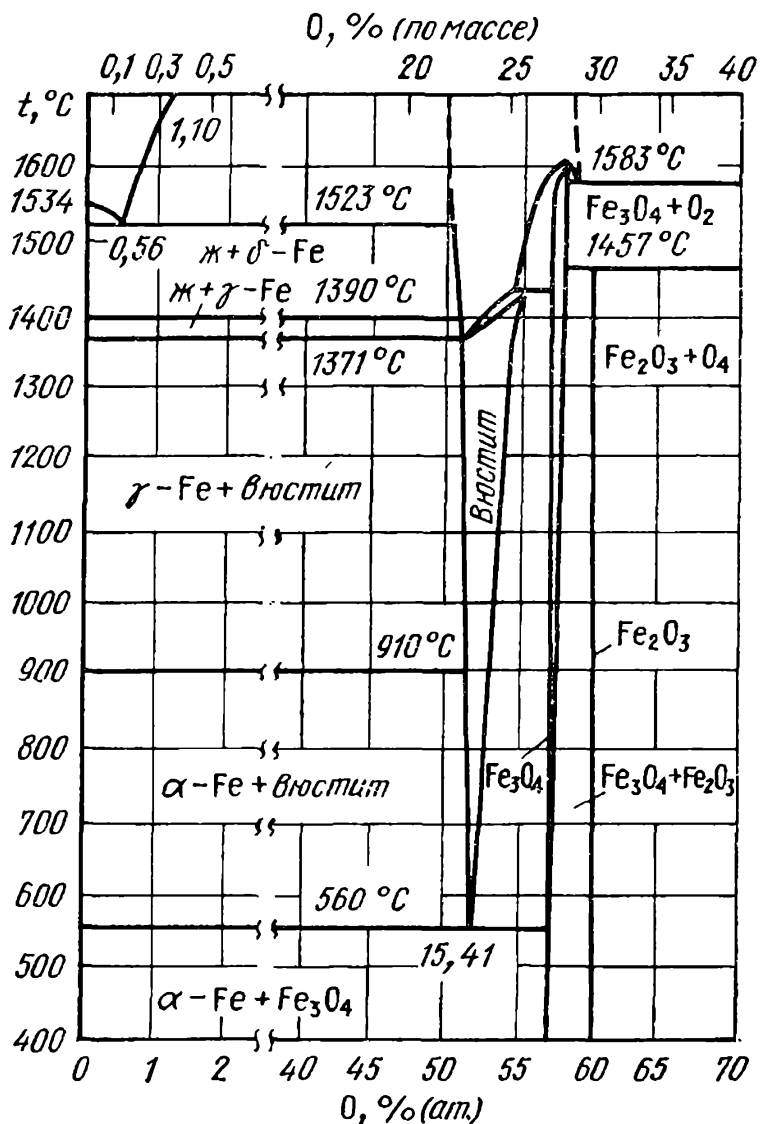


Рис. 4.30. Диаграмма состояния бинарной системы Fe-O

В системе Fe-O установлено существование трех соединений: соединения переменного состава – вюстита Fe_{1-x}O со стехиометрией, близкой к FeO, а также магнетита Fe_3O_4 и гематита Fe_2O_3 . Растворимость кислорода в железе достаточно мала (не более 0.1 ат.%). Вюстит распадается по эвтектидной реакции при 560°C. Концентрационная область существования вюстита со-

ставляет порядка 1 ат.% (например, при 700°C – от 51.34 до 52.44 ат.% O), несколько возрастая с повышением температуры. Область гомогенности магнетита Fe₃O₄ заметно уже и также несколько возрастает с температурой. Соединение Fe₂O₃, имеет очень узкую область гомогенности во всей температурной области существования.

Начальный концентрационный профиль имплантированных в ⁵⁷Fe ионов кислорода $n_O(x,t)|_{t=0}$, использованный нами при моделировании, был получен в результате расчета при помощи пакета программного обеспечения SRIM [89], предназначенного для моделирования процессов распыления и перемещения ионов в веществе при их имплантации (см. рис. 4.31).

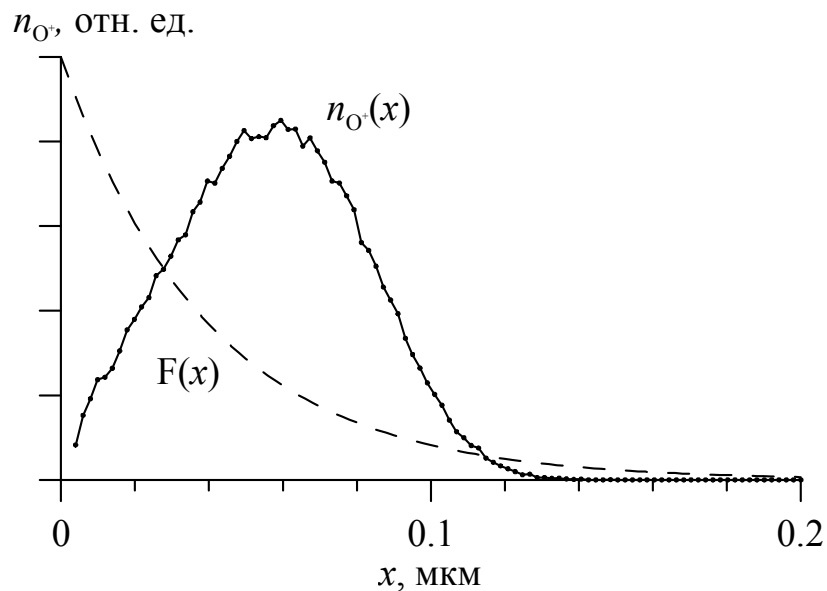


Рис. 4.31. Начальный концентрационный профиль, полученный при помощи программного обеспечения SRIM

При этом задавались тип мишени – Fe, тип имплантируемых ионов – O⁺ и их энергия – 50 кэВ. Доза облучения подбиралась для наилучшего описания экспериментальных данных. При моделировании нами было сделано допущение, что с обеих поверхностей слоистой системы в процессе имплантации и последующих термических отжигов не происходит заметной потери кислорода – $P_O^{\text{out}} = 0$ (см. §2.5).

Необходимые для расчетов значения частотного фактора $D_0^0 = 7 \cdot 10^{-4}$ мкм²/с и энергии активации $Q_0 = 4.1 \cdot 10^4$ Дж/моль для коэффициентов диффузии $D_0(T_{\text{ann}})$ атомов кислорода в α -Fe подбирались с целью лучшего описания экспериментальных данных.

При вычислении относительных интенсивностей парциальных СЕМС-спектров эффективная глубина выхода электронов конверсии также как и в случае системы $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{--Ti}(1 \text{ мкм})\text{--Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{--}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$ для железа была взята равной 0.04 мкм (см. §4.5). Эффективная глубина выхода электронов конверсии для кислорода принималась значительно большей.

Зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауровских спектров электронов конверсии образующихся фаз от температуры последовательных получасовых изохронных термических отжигов для имплантационной системы $^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$, которые получены в результате проведенного эксперимента и численных расчетов в рамках описанной выше физической модели, изображены на рис. 4.32.

Экспериментальные данные (рис. 4.32а) показывают, что после первого этапа отжига образуются фазы α -Fe, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Фаза Fe_2O_3 существует при температурах отжига до 300°C. Фаза FeO появляется при температурах отжига с $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$ и выше. Расчетные зависимости в случае закалки (рис. 4.32б) и отсутствия закалки (рис. 4.32в) образца после отжигов при температурах ниже $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$ хорошо соответствуют экспериментальным данным, а при температурах выше $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$ имеются различия, обусловленные конечной скоростью остывания образца.

Концентрационные профили атомов кислорода (C_{O}) и относительное содержание образующихся фаз (C_{phase}) по глубине слоистой системы $^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$ на различных этапах последовательных изохронных отжигов в случае закалки и в случае отсутствия закалки образца представлены на рис. 4.33 и рис. 4.34 соответственно.

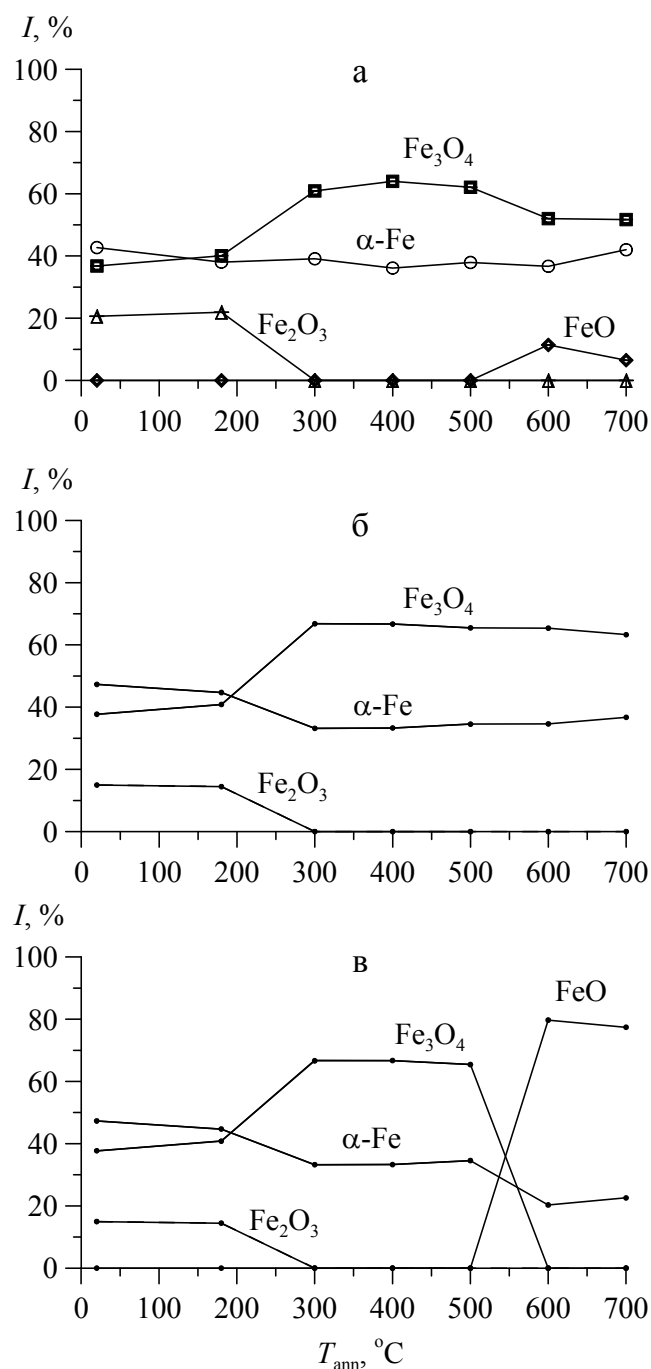


Рис. 4.32. Зависимости относительных интенсивностей I парциальных SEMS-спектров от температуры T_{ann} последовательных изохронных отжигов: экспериментальные (а) и расчетные в случае закалки (б) и отсутствия закалки (в) образца после отжигов для имплантационной системы $^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$ со стороны кислорода

Начальный концентрационный профиль кислорода представляет собой одномодальное распределение концентрации по глубине со значением концентрации 28 ат.% O на поверхности образца и с максимумом величиной 62 ат.% O на глубине около 0.06 мкм, что превышает концентрацию кислорода в Fe_2O_3 .

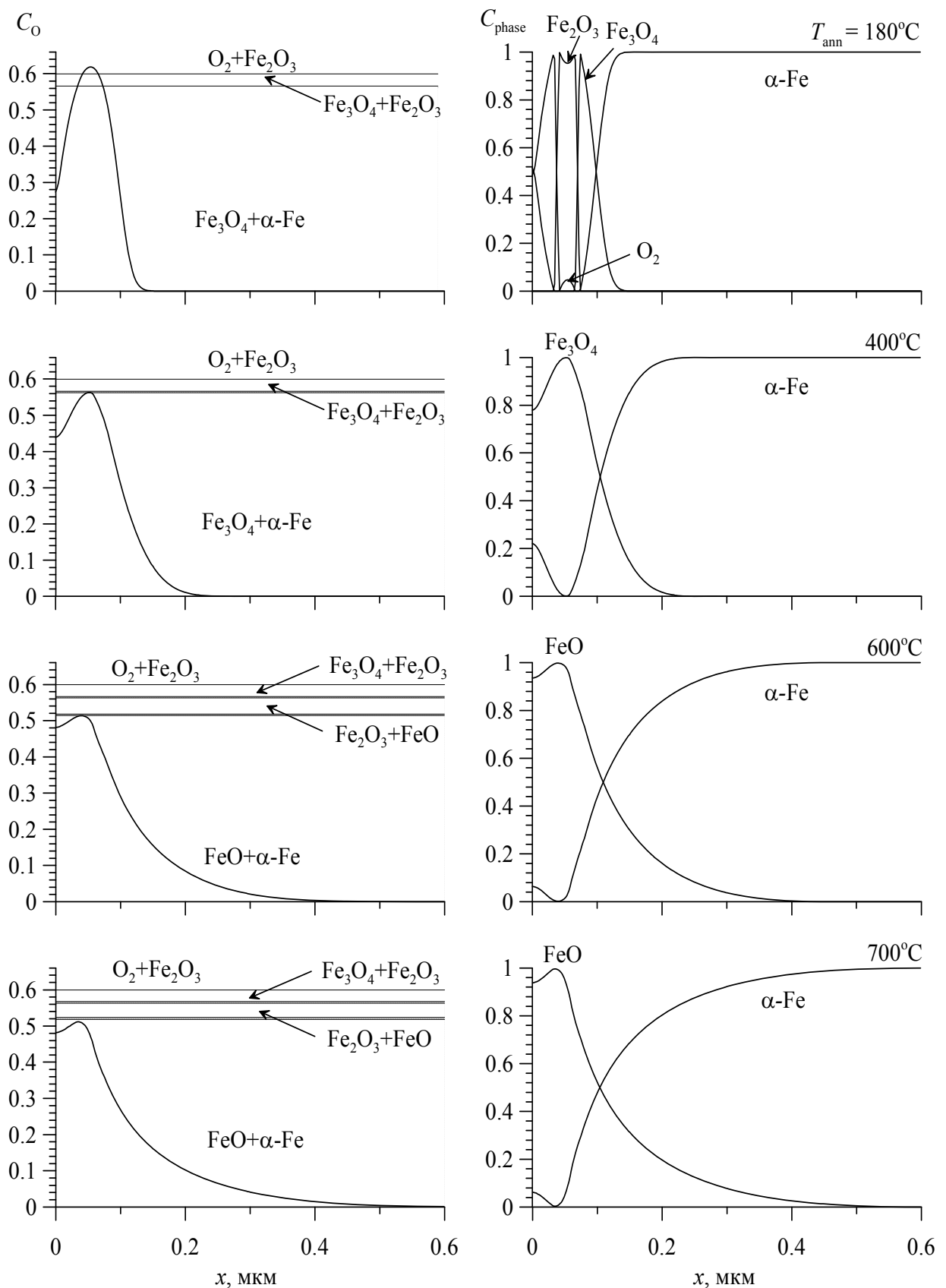


Рис. 4.33. Концентрационные профили атомов кислорода C_O и относительное содержание образующихся фаз C_{phase} по глубине слоистой системы $^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$ на различных этапах последовательных изохронных отжигов в случае закалки образца после отжигов

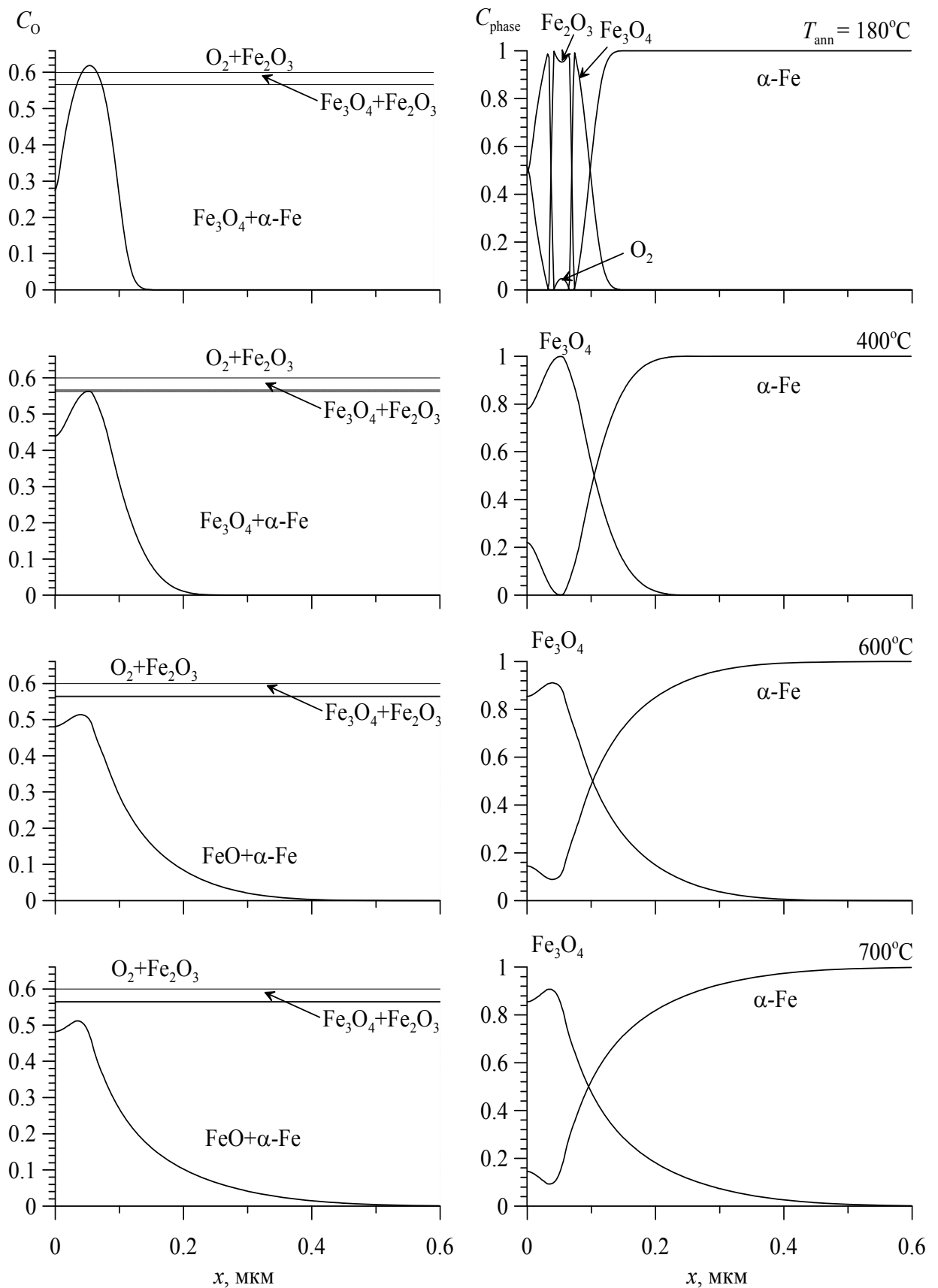


Рис. 4.34. Концентрационные профили атомов кислорода C_O и относительное содержание образующихся фаз C_{phase} по глубине слоистой системы $^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$ на различных этапах последовательных изохронных отжигов в случае отсутствия закалки образца после отжигов

При $T_{\text{ann}} = 180^\circ\text{C}$ концентрационный профиль кислорода практически не изменяется и соответствует начальному. Как видим, на первых этапах отжига в приповерхностном слое образца со стороны кислорода образуются фазы: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и O_2 . При последующих отжигах концентрация в приповерхностном слое толщиной 0.05 мкм выравнивается около среднего значения 50 ат.% O, и на поверхность выходит фаза Fe_3O_4 , при этом в остальных частях образца остается только $\alpha\text{-Fe}$. Расчет в случае закалки образца после отжигов показывает (см. рис. 4.33), что при высоких температурах (более $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$) фаза Fe_3O_4 исчезает и на поверхность выходит фаза FeO . В отсутствие закалки (рис. 4.34) фазовый состав практически не меняется.

Координаты границ однофазных областей образующихся фаз x с двухфазными областями в зависимости от времени изохронных отжигов t_{ann} представлены на рис. 4.35.

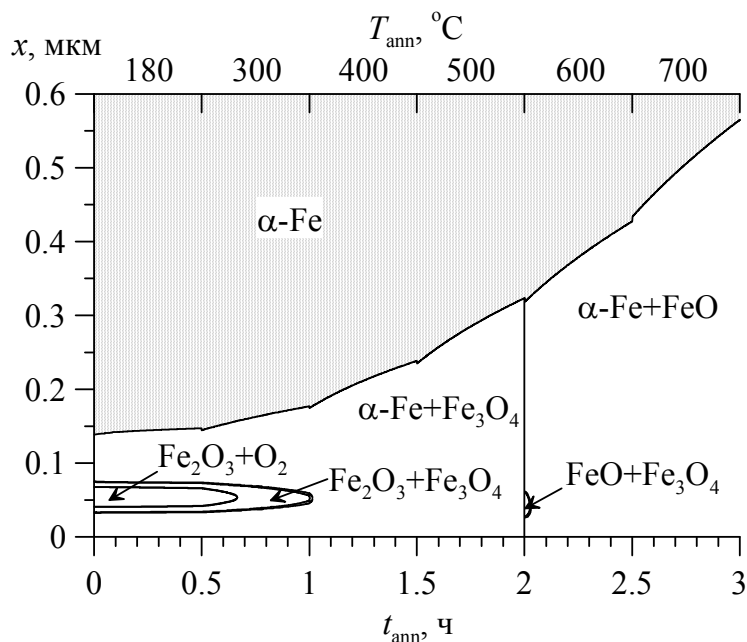


Рис. 4.35. Координаты x межфазных границ в зависимости от времени t_{ann} последовательных изохронных термических отжигов в имплантационной системе $^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$

Как видим, сразу после имплантации в образце кроме $\alpha\text{-Fe}$ присутствуют различные фазы — Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и O_2 , которые располагаются на глубинах не более 0.15 мкм. Первый отжиг при $T_{\text{ann}} = 180^\circ\text{C}$ не приводит к заметным изменениям в фазовом составе. Во время следующего отжига при

$T_{\text{ann}} = 300^{\circ}\text{C}$ через ~ 0.15 ч (~ 0.65 ч от общего времени) пропадает фаза O_2 и постепенно сужается двухфазная область $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$. В начале отжига при $T_{\text{ann}} = 400^{\circ}\text{C}$ пропадает фаза Fe_2O_3 и постепенно расширяется двухфазная область $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$. Фаза FeO появляется в процессе отжига при $T_{\text{ann}} = 600^{\circ}\text{C}$ и сохраняется до конца последовательных отжигов. При этом ее однофазная область исчезает менее чем через 0.05 ч (2.05 ч от общего времени отжига), а двухфазная область $\alpha\text{-Fe} + \text{FeO}$ постепенно расширяется. В результате проведенных последовательных изохронных отжигов граница области проникновения кислорода в матрицу $\alpha\text{-Fe}$ перемещается вглубь образца и при $T_{\text{ann}} = 700^{\circ}\text{C}$ достигает глубины ~ 0.55 мкм.

Результаты расчетов в рамках предложенной модели процессов диффузии и фазообразования в бинарных системах металл-металлоид согласуются с экспериментально установленными последовательностью фазовых превращений и зависимостью от температуры отжига относительного содержания образующихся фаз в системе $^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$. Следовательно, можно сделать вывод, что характер фазовых превращений в имплантационной системе $^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$ определяется в первую очередь изменением локальной концентрации компонентов в процессе межзельной диффузии кислорода и отражает особенности фазовой диаграммы равновесных состояний бинарной системы Fe-O.

§4.7. Краткие итоги

В рамках предложенных моделей впервые проведено моделирование процессов термической диффузии и фазообразования с учетом особенностей фазовых диаграмм равновесных состояний для экспериментально исследованных слоистых бинарных систем: металл-металл с двумя (Fe-Ti, Fe-Zr, Fe-Sn, Cu-Be) и тремя (^{57}Fe -Ti-Fe(Ti)- ^{57}Fe) изотопами, полученных с помощью метода магнетронного распыления, а также металл-металлоид ($^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$), полученной методом имплантации.

Результаты моделирования хорошо описывают экспериментально установленные с помощью методов MS- и CEMS-спектроскопии и

рентгеновской дифрактометрии последовательности фазовых превращений и относительное содержание образующихся фаз на всех этапах различных температурно-временных режимов отжига исследованных слоистых систем Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Sn, Cu–Be, ^{57}Fe –Ti–Fe(Ti)– ^{57}Fe , $^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$, в том числе процесс термической стабилизации в системах Fe–Zr, Fe–Sn и Cu–Be.

При моделировании термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в исследованных слоистых системах на каждом температурно-временном этапе рассчитаны локальные концентрации компонентов, относительные содержания образующихся фаз, коэффициенты диффузии и диффузионные потоки компонентов на любой глубине слоистой системы, а также положения границ однофазных областей.

Согласие численных расчетов с экспериментальными данными указывает на то, что характер фазовых превращений в исследованных слоистых системах в соответствии с предложенными физическими моделями определяется изменением локальной концентрации компонентов в процессе их диффузии и соответствует особенностям фазовых диаграмм равновесных состояний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты и выводы

1. Предложены физические модели термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных системах металл-металл с тремя изотопами двух элементов и металл-металлоид. В основе физических моделей – линейная термодинамическая теория неравновесных процессов, механизм взаимной диффузии компонентов по непрерывным каналам фаз в двухфазных областях системы и предположение о квазистационарном процессе фазообразования.

2. Осуществлена программная реализация предложенных моделей, позволяющая количественно описывать кинетику термически индуцированных процессов в слоистых бинарных системах с учетом особенностей фазовых диаграмм равновесных состояний при произвольных температурно-временных режимах термических отжигов. Для сравнения с результатами экспериментальных исследований на всех этапах процесса в программе предусмотрен расчет относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских (MS и CEMS) спектров, а также относительных содержаний образующихся фаз в атомных единицах компонентов в области проникновения в слоистую систему рентгеновского излучения.

3. Проведено моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в модельных двухслойных бинарных системах металл-металл, которое позволило установить характер и степень влияния особенностей фазовых диаграмм равновесных состояний, коэффициентов диффузии и толщины системы на кинетику процесса термической стабилизации неоднородного по глубине структурно-фазового состояния слоистой системы и термически стабилизированный концентрационный профиль.

4. Впервые проведено моделирование процессов термической диффузии и фазообразования с учетом особенностей фазовых диаграмм равновесных состояний для экспериментально исследованных слоистых

систем: металл-металл с двумя (Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Sn, Cu–Be) и тремя (^{57}Fe –Ti–Fe(Ti)– ^{57}Fe) изотопами, полученных с помощью метода магнетронного распыления, а также металл-металлоид ($^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$), полученной методом имплантации. Результаты моделирования хорошо описывают экспериментально установленные с помощью методов MS- и SEMS-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии последовательности фазовых превращений и относительное содержание образующихся фаз на всех этапах различных температурно-временных режимов отжига исследованных систем, в том числе процессы термической стабилизации в системах Fe–Zr, Fe–Sn и Cu–Be.

5. При моделировании термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в исследованных слоистых бинарных системах на каждом температурно-временном этапе впервые рассчитаны локальные концентрации компонентов, относительные содержания образующихся фаз, коэффициенты диффузии и диффузионные потоки компонентов на любой глубине слоистой системы, а также положения границ однофазных областей.

6. Согласие численных расчетов с экспериментальными данными указывает на то, что характер фазовых превращений в исследованных слоистых системах в соответствии с предложенными физическими моделями определяется изменением локальной концентрации компонентов в процессе их диффузии и соответствует особенностям фазовых диаграмм равновесных состояний.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ивановский Г.Ф., Петров В.И.* Ионно-плазменная обработка материалов. – М.: Радио и связь. 1986. 232 с.
2. *Попов В.Ф., Горин Ю.Н.* Процессы и установки электроионной технологии. – М.: Высшая школа, 1988, 255 с.
3. *Комаров Ф.Ф., Буренков А.Ф., Новиков А.П.* Ионная имплантация. – Мн.: Изд-во Университетское. 1994. 415 с.
4. *Белый А.В., Кукаренко В.А., Лободаева О.В., Таран И.И., Ших С.К.* Ионно-лучевая обработка металлов, сплавов и керамических материалов. – Мн.: Наука и техника. 1997. 185 с.
5. *Андриевский Р.А., Рагуля А.В.* Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005, 192 с.
6. *Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э.* Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. – М.: Изд-во МГУ. 2005. 640 с.
7. *Фетисов Г.П., Карпман В.М., Матюнин и др.* Материаловедение и технология металлов. – М.: Высш. Шк.. 2005. 640 с.
8. *Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д.* Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов. Харьков: ХНУ, 2007. – 560 с.
9. *Кузнецов Г.Д., Кушхов А.Р., Биланов Б.А.* Элионная технология в микро- и наноиндустрии. – М.: Изд. Дом МИСиС. 2008. 156 с.
10. *Кузьмичев А.И.* Магнетронные распылительные системы. – К.: Аверс. 2008. 244 с.
11. *Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E., Kerimov E.A., Lopuga A.D.* Diffusion and phase formation in thin two-layer Fe-Be films after subsequent isochronous annealing. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **В.** 2001. V.174. P.463-474.
12. *Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E., Kerimov E.A., Plaksin D.A.* Mössbauer Study of Thin Iron Film Beryllization. // Hyp. Int. 2002. V. 141-142. № 1-4. P. 453-457.
13. *Кадыржанов К.К., Керимов Э.А., Плаксин Д.А., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э.* Мёссбауэровские исследования фазообразования в слоистых системах железо-бериллий. // Поверхность. 2003. № 8. С. 74-78.
14. *Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Суслов Е.Е., Плаксин Д.А., Туркебаев Т.Э.* Термически индуцированные фазовые преобразования в слоистой системе Fe-Al. // Поверхность. 2004. № 12. С. 22-30.
15. *Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Коршиев Б.О., Туркебаев Т.Э., Верещак М.Ф.* Мессбауэровские исследования на ядрах ^{119}Sn и ^{57}Fe слоистой системы Sn-Fe-Sn, подвергнутой термическому отжигу. // Поверхность. 2005. №. 1. С. 60-68.
16. *Сергеева Л.С., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Антонюк В.И., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Исследование кинетики формирования фаз на

- поверхности Fe-Ti сплава с титановым покрытием. – Вестник НЯЦ РК. 2006. № 4. С. 28-36.
17. *Арғынов А.Б., Жанкадамова А.М., Иманбеков Ж.Ж., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Влияние изохронного отжига на фазовые превращения в медных фольгах с бериллиевым покрытием // Вестник НЯЦ РК. 2007. № 3. С. 5-11.
 18. *Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э.* Мессбауэровские исследования термической стабильности слоистых металлических систем. // Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 104. № 4. С. 387-395.
 19. *Арғынов А.Б., Жубаев А.К., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Мессбауэровские исследования термически индуцированных фазовых превращений в слоистой системе Fe-Zr. // ФММ. 2008. Т. 105. № 2. С. 182-190.
 20. *Манаква И.А., Верещак М.Ф., Сергеева Л.С., Шоканов А.К., Антонюк В.И., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Закономерности термически индуцированного формирования фаз в α -Fe с титановым покрытием. // ФММ, 2010. т.109, вып.5, с.483-496.
 21. *Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Айманов М.Ш., Жуков В.Н.* Мессбауэровские исследования поверхности железа, имплантированного ионами кислорода. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1995. №7-8. С.28-35.
 22. *Жетбаев А.К., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Русаков В.С., Айманов М.Ш.* Фазовые преобразования в имплантационных системах металл-металлоид. - Алматы: Гылым. 1995. - 178с. ISBN 5-628-01713-2.
 23. *Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Туркебаев Е.Э., Айманов М.Ш., Жуков В.Н.* Мессбауэровские исследования фазовых превращений в имплантационной системе Fe:V⁺. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1996. №11. С.80-90.
 24. *Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э.* Мессбауэровские исследования поверхности железа, имплантированного ионами углерода. // Поверхность. Физика, химия, механика. 2000. №4. С.27-33.
 25. *Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E.* Phase Transformation Studies in Implantation Induced Iron–Metalloid Systems Studied by Mossbauer Spectroscopy. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **В.** 2000. V.170 (1-2). P.85-97.
 26. *Терехов С.В.* Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем. – Донецк: «Вебер» (Донецкое отделение), 2007. – 306 с.
 27. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды, т.1. Учебник для университетов.– М.: Наука, 1970.– 492 с.
 28. *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука. 1981. 350с.
 29. *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. Том.1. Изд. 2, испр. и доп. М.: УРСС, 2002. 240 с.
 30. *Кубо Р.П.* Термодинамика необратимых процессов: перевод с англ. Под. Ред. Д.Н. Зубарева. М.: ИЛ. 1962. 345с.
 31. *Даркен Л.С., Гурри Р.В.* Физическая химия металлов. М.: Металлургиздат. 1960. 582с.

32. *Жданов Г.С., Хунджуа Ф.Г.*, Лекции по физике твердого тела – М: Изд-во МГУ, 1988.
33. *Кацнельсон А.А.* Введение в физику твердого тела – М: Изд-во МГУ, 1984.
34. *Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э.* Механизм термической стабилизации слоистых металлических систем. Известия РАН. 2005. Т.69. №10. С.1482-1487.
35. *Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E.* Thermal stabilization of phase and structural state in binary lamellar metallic systems. J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V.18. P.4113-4126.
36. *Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Плаксин Д.А., Жанкадамова А.М.* Физическая модель процессов диффузии и фазообразования в бинарных слоистых системах. Поверхность. 2006. №1. С.33-40.
37. *Русаков В.С., Сухоруков И.А., Жанкадамова А.М., Кадыржанов К.К.* Моделирование процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных металлических системах. Сравнение с мессбуэровскими и рентгеновскими данными. // ФММ. 2010. т.109, вып.5, с.584-593.
38. *Русаков В.С., Сухоруков И.А., Жанкадамова А.М., Кадыржанов К.К.* Физическая модель термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах с тремя изотопами двух элементов. // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2011. №6. стр. 67-74.
39. *Русаков В.С., Сухоруков И.А., Жанкадамова А.М., Кадыржанов К.К.* Моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах металл-металлоид. Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2012 (в печати)
40. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.*. Уравнения математической физики. Изд. Московского университета М. Наука, 1977, 735с.
41. *Приклонский В.И.*. Численные методы. МГУ. Физфак 1999, 146 с.
42. *Новакова А.А., Кузьмин Р.Н.* Мессбуэровская конверсионная спектроскопия и её применение. М.: МГУ. 1989. – 72 с.
43. *Белозерский Г.Н.* Мессбуэровская спектроскопия, как метод исследования поверхности. - М.: Энергоатомиздат. 1990. – 352с.
44. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей, 2 изд., М., 1978. – 278 с.
45. *Русаков А.А.* Рентгенография металлов. М., Атомиздат, 1977, 480 с.
46. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. : Учебн. Пособие для вузов. – 4 изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
47. Рентгенография. Спецпрактикум.// *Авдюхина В.М., Батсурь Д., Зубенко В.В.* и др. Под общ. ред. *А.А. Канцельсона.* – М. Изд-во Моск. ун-та, 1986, 240 с.
48. Физические величины. Справочник. Под ред. *Григорьева И.С., Мейлихова Е.З.* М. Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

49. Свидетельство о государственной регистрации программы DIFFUSION №2012610880 от 20 января 2012 г. Авторы: *Русаков В.С., Сухоруков И.А.*
50. *Donze G., Le Hazif R., Maurice F., Dutilloy D., Adda Y.* Diffusion and solubility of iron in beryllium. // *C.R. Acad. Sci.* 1962. V. 254. P. 2328-2330.
51. *Naik M.C., Dupouy J.M., Adda Y.* Diffusion of iron and silver in beryllium. // *Mem. Sci. Rev. Met.* 1966. V. 63. P. 488-494.
52. *Григорьев Г.В., Павлинов Л.В.* Диффузия бериллия в железе и в никеле. // *ФММ.* 1968. Т. 25. С. 836-839.
53. *Сергеева Л.С. Манакова И.А., Верещак М.Ф., Сухоруков И.А., Жанкадамова А.М., Яскевич В.И., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Термически индуцированные процессы диффузии и фазообразования в слоистой системе $Fe_{0.966}Ti_{0.034}-Ti$ при изохронном отжиге // *Известия НАН РК. Серия Физико-математическая*, 2010. №5. Стр. 66-75.
54. *Жанкадамова А.М., Сухоруков И.А., Сергеева Л.С., Манакова И.А., Верещак М.Ф., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Исследование фазовых превращений при последовательном изохронном отжиге слоистой системы $Fe_{0.96}Ti_{0.04}-Ti$. // 7-я Международная конференция "Ядерная и радиационная физика" (ICNRP'09), Алматы, Казахстан, 2009 г. Доклады. Институт ядерной физики НЯЦ РК. 2010. с.235-238.
55. *Жанкадамова А.М., Сухоруков И.А., Манакова И.А., Верещак М.Ф., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Экспериментальные и теоретические исследования фазовых превращений при последовательном изотермическом отжиге слоистой системы $Fe-Ti$. // 7-я Международная конференция "Ядерная и радиационная физика" (ICNRP'09), Алматы, Казахстан, 2009 г. Доклады. Институт ядерной физики НЯЦ РК. 2010. с.360-364.
56. *Манакова И.А., Верещак М.Ф., Сергеева Л.С., Сухоруков И.А., Жанкадамова А.М., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Термически индуцированные процессы диффузии и фазообразования в слоистой системе $Fe-Ti$ при изохронном отжиге // *Вестник НЯЦ РК*, 2011. Вып. 2. С. 103-108.
57. *Манакова И.А., Верещак М.Ф., Сергеева Л.С., Яскевич В.И., Антонюк В.И., Тулеушев Ю.Ж., Жанкадамова А.М., Сухоруков И.А., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Диффузия и фазообразование в слоистой системе $Fe(10\text{ мкм})-Ti(2\text{ мкм})$ при изотермическом отжиге. // *Вестник НЯЦ РК*, 2011. Вып. 4. С. 110-116.
58. *Манакова И.А., Верещак М.Ф., Сергеева Л.С., Шоканов А.К., Антонюк В.И., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Закономерности термически индуцированного формирования фаз в $\alpha-Fe$ с титановым покрытием. // XI Международная конференция "Мессбауэровская спектроскопия и ее применения", Екатеринбург, 2009. с.51.
59. *Манакова И.А., Верещак М.Ф., Сергеева Л.С., Яскевич В.И., Антонюк В.И., Тулеушев Ю.Ж., Шоканов А.К., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Процессы диффузии и фазообразования в слоистой системе $Fe-Ti$ при изотермических отжигах. // 7-я Международная конференция "Ядерная и радиационная физика" (ICNRP'09), Алматы, Казахстан, 2009 г. Доклады. Институт ядерной физики НЯЦ РК. 2010. с.284-291.

60. *Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Удовский А.Л.* Физические основы ионных технологий создания стабильных многослойных металлических систем. Алматы: ИЯФ НЯЦ РК, 2001. – 315 с.
61. *Корнилов И.И.* Титан. Источники, составы, свойства, металлохимия и применение. М.: "Наука", 1975. – 310 с.
62. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2. // Под общ. ред. *Н.П. Лякишева*. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
63. *А.Я.Шиняев*. Диффузия железа в сплавах системы Fe-Ti. Известия АН СССР, 1971, № 4, с.264-267.
64. *Алешин А.Н., Бокиштейн Б.С., Никольский Г.С.* Применение эффекта Мессбауэра для изучения механизма диффузии железа в β -титане». // Известия АН СССР. Металлы. 1973. № 1. С.223-226.
65. *Ларионов Л.Н., Исайчев В.И.* Структура и свойства металлов и сплавов. Диффузия в металлах и сплавах. Киев: Наукова Думка, 1987. – 511 с.
66. *Ефименко Л.П., Петрова Л.П., Полякова И.Г.* Кинетика взаимодействия в системе Fe-Ti при температурах 1050-1250⁰С. // Известия АН СССР. Металлы. 1997, № 1, с.168-173.
67. *Хансен М. Андерко К.* Структуры двойных сплавов. М., Metallurgizdat Т.2. 1962. 1188с.
68. *Кубашевский О.* Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. М., Metallurgia, 1985, 182 с.
69. *Русаков В.С., Сухоруков И.А., Жанкадамова А.М., Кадыржанов К.К.* Моделирование процессов диффузии и фазообразования при изотермических отжигах слоистых систем Fe-Zr. // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2011. №2. стр. 49–56.
70. *Русаков В.С., Сухоруков И.А., Жанкадамова А.М., Кадыржанов К.К.* Моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах Fe-Sn и Fe-Zr. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. №6, стр. 103–112
71. *Жубаев А. К., Аргынов А.Б., Кадыржанов К.К., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э.* Фазовые превращения в железе с циркониевым покрытием при изохронных термических отжигах. // Известия НАН РК. 2005. С.110-116
72. *Жубаев А.К., Аргынов А.Б., Кутербеков Е.К., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Экспериментальные исследования влияния термического отжига на фазовые превращения в системе Fe-Zr. // 6-ая Международная конференция "Ядерная и радиационная физика", Алматы, Казахстан, 2007. Тезисы, стр. 433-434.
73. *Аргынов А.В., Жубаев А.К., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Исследования процессов фазообразования и термической стабилизации в слоистой системе Fe-Zr после изотермических отжигов. // Материалы 7-й Международной конференции "Взаимодействия излучения с твердыми телами", Минск, Беларусь, 2007 г. С. 277-279.

74. *Жубаев А.К., Аргынов А.Б., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Мессбауэровские исследования термически индуцированных фазовых превращений в слоистых системах на основе железа, олова и циркония // Известия вузов, «Физика», Томск 2007, т. 50, С. 79-85.
75. *Коршиев Б.О., Асанов Г.С, Верещак М.Ф., Кадыржанов К.К., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э.* Исследование процессов фазообразования в системе Fe-Sn. // Материалы VII Международной конференции "Физика твердого тела". Усть-Каменогорск, 2002. С.166.
76. *Коршиев Б.О., Кадыржанов К.К., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э., Верещак М.Ф.* Исследования термически индуцированных процессов фазовых преобразований в слоистой системе Fe-Sn. // Известия НАН РК. Серия физико-математическая. 2003. Т.2. С.26-32.
77. *Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Korshiyev B.O., Turkebaev T.E., Vereschak M.F.* Thermally induced processes of intermetalloid phase formation in laminar systems Fe-Sn. // *Нур. Int.* 2004. V.156-157 (1-4), 623-628.
78. *Коршиев Б.О., Русаков В.С., Туркебаев Т. Э., Старков Ю.Е., Кадыржанов К.К.* Термическая стабилизация в слоистой системе Fe-Sn. // 8-th International conference "Solid State Physics". 2004. Almaty, Kazakhstan. Abstracts. P.449-450.
79. *Kadyrzhanov K.K., Zhubaev A.K., Starkov Yu.E., Rusakov V.S., Turkebaev T.E., Antonyuk V.I., Korshiyev B.O.* Mossbauer study of Fe-Sn laminar system subjected isothermal annealing. // International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect. Programme and Abstracts. 2005. T9-P11.
80. *Жубаев А.К., Кутербекоев Е.К., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Исследование фазообразования в двухслойной системе Sn-Fe при изотермическом отжиге. // 6-ая Международная конференция "Ядерная и радиационная физика", Алматы, Казахстан, 2007. Тезисы, стр. 293-294.
81. *Жанкадамова А.М., Жубаев А.К., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Компьютерное моделирование фазовых превращений при последовательных отжигах слоистых систем Sn-Fe. // Материалы 6-ой междунар. конф. "Ядерная и Радиационная физика", 2007. – Алматы: ИЯФ НЯЦ РК, 2008, Т.2, с.234-242.
82. *Bahgat A.A.* The Electric Field Gradient Direction in Tin Metal. // *Phys. Stat. Sol.* 1980. V. 97. Issue 2. P. K129-132.
83. *Николаев В.И., Русаков В.С.* Магнитные аномалии параметров мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn в антиферромагнетике FeSn_2 . // Физика твердого тела. 1975. Т. 17. № 4. С. 326-327.
84. *Аргынов А.Б., Жанкадамова А.М., Слюсарев А.П., Иманбеков Ж.Ж., Лисицын В.Н., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.* Исследования термически индуцированных процессов фазообразования в слоистой системе бериллий-медь. // 6-ая Международная конференция "Ядерная и радиационная физика", Алматы, Казахстан, 2007. Тезисы, стр. 294-296.
85. *Папиров И.И.* Структура и свойства сплавов бериллия. М., Энергоиздат 1981. 368 с.

86. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3т: Т.1. / Под общ. ред. *Н.П. Лякишева*. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
87. *Krakowski R.A., Miller R.B.* An analysis of backscatter Mossbauer spectra obtained with internal conversion electrons. // Nucl. Instr. Meth. 1972. V. 100. P. 93-105
88. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Под ред. *Банных О.А., Дрица М.Е.* Москва. Металлургия. 1986.
89. *Ziegler J., Ziegler M., Biersack J.* SRIM - The stopping and range of ions in matter // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **В.** 2010. V. 268. P. 1818-1823

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору В.С. Русакову за предложенную интересную тему исследований, постановку задачи, помощь и внимательное отношение на всех этапах работы над диссертацией. Автор благодарит сотрудников Института Ядерной Физики Национального ядерного центра Республики Казахстан доктора физико-математических наук, профессора Кадыржанова К.К., кандидата физико-математических наук Жанкадамову А.М., а также Айманова М.Ш., Аргынова А.Б., Верещака М.Ф., Жубаева А.К., Коршиева Б.О., Сергееву Л.С. и Манакову И.А. за предоставленный экспериментальный материал мессбауэровских и рентгеновских исследований слоистых систем.