

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи
УДК 539.292:539.172.3:539.2

Плаксин Денис Александрович

**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ
ДИФФУЗИИ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СЛОИСТЫХ СИСТЕМАХ
Fe-Be, Fe-Al и Fe-Al-Be**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2005

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Для направленной модификации приповерхностных слоев металлических материалов с целью улучшения их поверхностных свойств широко применяются методы ионно-плазменного нанесения покрытий. При магнетронном осаждении используется последующая термическая обработка материала, приводящая к улучшению адгезии покрытия с подложкой, образованию и гомогенизации фаз 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. 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 исследования процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах, полученных методом магнетронного осаждения, представляют интерес бинарные системы железо-бериллий и железо-алюминий. Железо является основным компонентом конструкционных материалов. Уникальные ядерные характеристики, радиационная и коррозионная стойкость, высокие температура плавления и теплопроводность обусловили широкое применение бериллия в атомной и ракетной технике. Механические свойства (прочность, пластичность, ковкость), высокие электро- и теплопроводность алюминия обусловили его широкое применение в аэрокосмической технике и автомобилестроении. Для бинарной системы железо-бериллий характерно большое разнообразие структурных и магнитных превращений. Бинарная система железо-алюминий обладает комплексом ценных физико-химических свойств: высокой теплопроводностью, твердостью, жаропрочностью и окалинстойкостью. В то же время направленность, кинетика и механизм процессов диффузии и фазовых превращений, а также локальная структура

продуктов превращений при термической обработке слоистых систем Fe-Be и Fe-Al имеют ряд особенностей и до сих пор не достаточно изучены.

Использование тонких фольг в качестве образцов при исследовании термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования имеет по сравнению с массивными образцами ряд преимуществ:

1) на порядки величин меньшие времена релаксации неравновесных процессов;

2) возможность комплексного использования неразрушающих методов исследования – мессбауэровской спектроскопии, рентгенофазового анализа и резерфордовского обратного рассеяния нейтронов и др.;

3) возможность определения концентрации примеси и относительного содержания образующихся фаз на поверхности и в объеме образца.

С технологической точки зрения использование магнетронного осаждения позволяет создавать контролируемые по толщине покрытия.

Использование в качестве подложки железа позволяет в полной мере применять уникальные методические возможности методов мессбауэровской спектроскопии. Комбинируя два метода мессбауэровской спектроскопии - регистрацию γ -квантов в геометрии на прохождение и регистрацию электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния, можно получить качественную и количественную информацию о происходящих фазовых и структурных превращениях в приповерхностных слоях и объеме образца.

Цель работы.

Целью настоящей работы являлось исследование термических индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах железо-бериллий, железо-алюминий и железо-алюминий-бериллий методами мессбауэровской спектроскопии с привлечением рентгенофазового анализа и их теоретическое описание.

Основные положения, выносимые на защиту.

Результаты исследования термически индуцированных процессов в слоистых системах Fe-Be, Fe-Al и Fe-Al-Be: последовательность и характерные времена фазовых преобразований в приповерхностных слоях и объеме

исследованных систем; обнаружение термической стабильности фаз в бинарной слоистой системе Fe-Be.

Коррелированные изменения дисперсии функции распределения и среднего значения эффективного магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в растворах $\alpha\text{-Fe(Be)}$ и $\alpha\text{-Fe(Al)}$ от времени термического отжига.

Метод определения концентрации атомов примеси замещения в растворе $\alpha\text{-Fe}$ по параметрам функции распределения эффективного магнитного поля на ядрах ^{57}Fe .

Физическая модель, описывающая диффузию, фазообразование и термическую стабилизацию пространственно неоднородного структурно-фазового состояния бинарной слоистой металлической системы.

Программная реализация физической модели, позволяющая количественно описывать кинетику термически индуцированных процессов в любой области слоистой системы при произвольных режимах отжига.

Научная новизна.

Научная новизна работы определяется впервые проведенными исследованиями методами мессбауэровской спектроскопии термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах Fe-Be, Fe-Al и Fe-Al-Be и разработкой физической модели для количественного описания этих процессов, что позволило получить ряд важных результатов.

1. Установлена последовательность фазовых преобразований в приповерхностных слоях и объеме исследованных систем.

2. Обнаружена термическая стабильность фаз в бинарной слоистой системе Fe-Be.

3. Определены характерные времена фазовых превращений и термической стабилизации в исследуемых системах.

4. Показано, что направленность фазовых преобразований определяется изменением локальной концентрации компонентов в процессе их взаимной диффузии в исследуемых системах и соответствует особенностям фазовых диаграмм равновесных состояний бинарных систем Fe-Be и Fe-Al.

5. Предложен метод определения концентрации атомов примеси в растворе $\alpha\text{-Fe}$ по параметрам функции распределения эффективного магнитного

поля на ядрах ^{57}Fe , с помощью которого определена концентрация примеси как в приповерхностных слоях, так и в объеме исследованных образцов.

6. Предложена физическая модель, описывающая диффузию, фазообразование и термическую стабилизацию пространственно неоднородного структурно-фазового состояния бинарной слоистой металлической системы.

Научная и практическая значимость.

Данные о термически индуцированных процессах диффузии и фазообразования в исследованных слоистых системах Fe-Be, Fe-Al и Fe-Al-Be, полученных с помощью магнетронного распыления, могут быть использованы при разработке методов направленной модификации приповерхностных слоев металлических материалов с целью улучшения их поверхностных свойств.

Предложенный метод определения концентрации атомов примеси в растворе α -Fe по параметрам функции распределения эффективного магнитного поля на ядрах ^{57}Fe может быть использован при исследовании произвольных растворов внедрения на основе α -железа.

Предложенная физическая модель и созданная на ее основе компьютерная программа позволяют моделировать процессы диффузии, фазообразования и термической стабилизации в бинарных металлических слоистых системах при произвольном температурно-временном режиме термической обработки.

Личный вклад диссертанта.

Мессбауэровские исследования проведены автором совместно с сотрудниками Института ядерной физики Национального ядерного центра республики Казахстан. Автору принадлежит основная роль в обработке и анализе полученных экспериментальных данных. Автор принял непосредственное участие в разработке физической модели и создании на ее основе программы для проведения расчетов.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы докладывались на 6 Международных конференциях:

Международных конференциях «International conference on the applications of the Mössbauer effect» (UK, Oxford - ICAME'2001; Sultanate of Oman, Muscat -

ICAME'2003), Международных конференциях «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Россия, Санкт-Петербург 2002; Russia, Ekaterinburg 2004), 8-ой Международной конференции «Физика твердого тела» (Kazakhstan, Almaty 2004), 3-ей Евразийской конференции «Ядерные исследования и их применение» (Uzbekistan, Tashkent 2004).

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 8-и статьях, 3-х публикациях в материалах и 7-ми тезисах Международных конференций, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. В заключительных параграфах каждой из глав формулируются краткие итоги. Объем диссертации составляет 124 машинописные страницы, включает 46 рисунков, 6 таблиц и список литературы из 91 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость работы, выдвигаются защищаемые положения.

Первая глава содержит обзор литературы по теме диссертационной работы. Представлены данные о структуре и физических свойствах сплавов в бинарных системах железо-бериллий и железо-алюминий, содержится информация по системе бериллий-алюминий и приведены диаграммы состояния этих бинарных систем.

Представлены литературные данные о сверхтонких параметрах мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe , принадлежащих различным фазам исследуемых систем.

Описана феноменологическая теория Даркена с учетом эффекта Киркендалла, которая является основой для анализа экспериментальных результатов по взаимной диффузии компонентов в бинарных металлических

системах. Проанализированы температурные зависимости парциальных коэффициентов диффузии атомов железа в бериллии D_{FeBe} , атомов бериллия в железе D_{BeFe} , атомов железа в алюминии D_{FeAl} и алюминия в железе D_{AlFe} . В соответствии с этими данными, полученными в результате проведения экспериментов с массивными образцами, определены необходимые для дальнейшего теоретического описания экспериментальных данных парциальные коэффициенты диффузии.

Во второй главе приводится технология приготовления образцов, описывается метод магнетронного напыления, условия и интервалы термических отжигов исследуемых слоистых систем, а также используемые экспериментальные методы исследования.

В качестве подложки использовались тонкие фольги α -железа (89 ат.% ^{57}Fe , общее содержание примесей менее 0.06 ат.%) равномерно прокатанных до ~ 10 - 11 мкм. Толщина фольги выбиралась из соображений эффективного применения методов мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа, поскольку, комбинируя эти методы, можно получить информацию о фазовых преобразованиях в объеме и в приповерхностных слоях исследуемого образца.

Нанесение бериллия или алюминия на подложку с одной или с двух сторон проводилось методом магнетронного напыления на установке «Аргмак» при температуре 150°C . При этом толщина покрытий варьировалась в интервале значений $0,6$ - $2,2$ мкм, с точностью $\sim 5\%$. Для лучшей адгезии перед напылением на этой же установке подложка подвергалась травлению ионами аргона в едином вакуумном цикле.

Использовались два режима термических отжигов - последовательные изотермические отжиги при температурах 600 , 650 , 710 и 720°C в интервале от $0,5$ до 190 ч и последовательные изохронные отжиги в интервале температур 300 - 900°C с временем каждого отжига 5 часов. Отжиги проводились в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. Время выхода на заданную температуру ~ 30 минут, остывание образцов происходило вместе с печью.

Мессбауэровские спектры снимались при комнатной температуре двумя методами: регистрацией γ -квантов в геометрии на прохождение (МС-спектры) и регистрацией электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния с обеих сторон образца (КЭМС-спектры). Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометрах ДРОН-2 и D8 ADVANCE с использованием Cu-K_α излучения.

Обработка экспериментальных мессбауэровских спектров проводилась методом восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров с помощью программы DISTRI, входящей в программный комплекс MStools.

В третьей главе представлены результаты мессбауэровских исследований термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах Fe-Be, Fe-Al и Fe-Al-Be.

В начале каждого параграфа приведены экспериментальные мессбауэровские спектры, которые в общем случае представляют собой совокупность парциальных спектров магнитоупорядоченного и парамагнитного типов с явно уширенными резонансными линиями (см. рис.1).

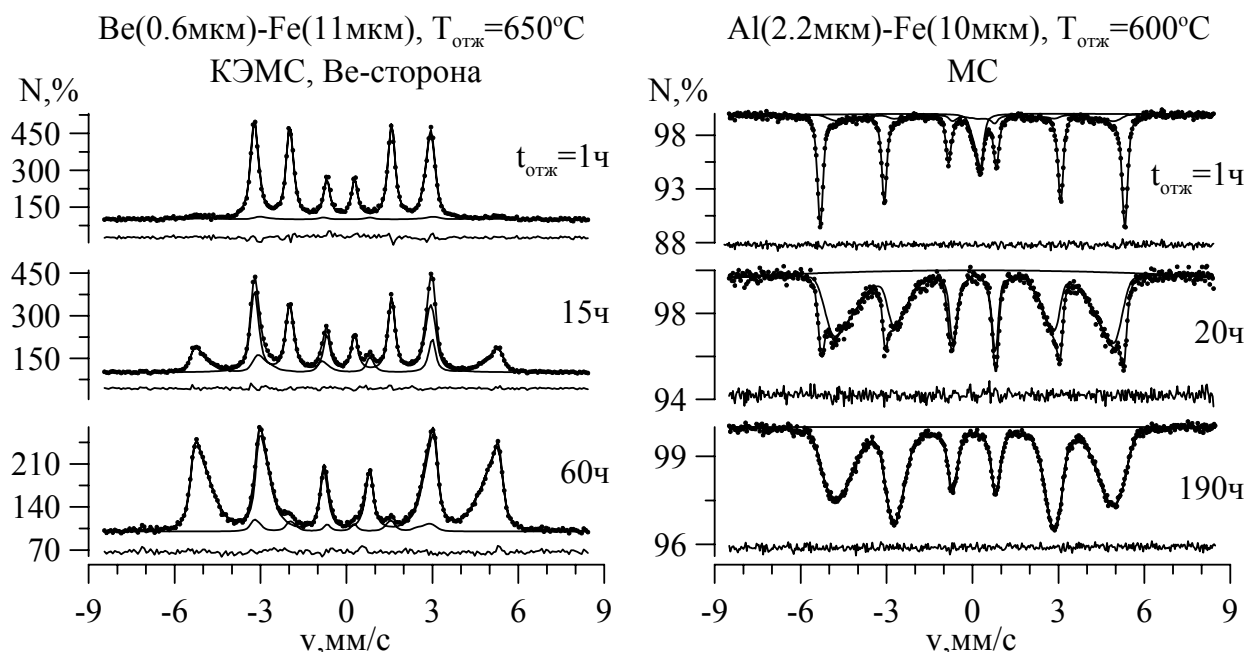


Рис.1. Характерные МС-спектры и КЭМС спектры ядер ^{57}Fe для двухслойных систем Be(0,6μм)-Fe(11μм) и Al(2,2μм)-Fe(10μм) после соответствующих последовательных изотермических отжигов при температурах 650°C и 600°C , соответственно.

При этом внешние компоненты парциальных спектров уширены и асимметричны сильнее, чем средние, а средние - сильнее, чем внутренние. Отмеченные особенности спектров позволили сделать вывод о том, что каждый из наблюдаемых парциальных спектров состоит из большого числа зеемановских секстетов, либо квадрупольных дублетов с близкими значениями сверхтонких параметров спектра. В связи с этим обработка и анализ всех спектров проводилась методом восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров. Анализ восстановленных функций распределения позволил получить значения относительных интенсивностей и параметров сверхтонких взаимодействий для всех парциальных спектров исследуемых систем. Значения сверхтонких параметров парциальных спектров - сдвиг мёссбауэровской линии δ , квадрупольное смещение ε , эффективное магнитное поле в области расположения ядра H_n , позволили идентифицировать парциальные спектры.

А) Слоистые системы железо-бериллий

При исследовании слоистых систем Fe-Be использовались двухслойные системы Be(0,6мкм)-Fe(11мкм) и Be(1,2мкм)-Fe(11мкм), в которых средняя концентрация бериллия не превосходила предел растворимости в матрице α -Fe и трехслойная система Be(1,0мкм)-Fe(11мкм)-Be(1,2мкм), в которой средняя концентрация бериллия превосходила предел растворимости в α -Fe.

В результате обработки и анализа парциальных МС- и КЭМС-спектров, полученных для двухслойных систем Fe-Be, выявлено, что при малых временах отжига в приповерхностном слое со стороны покрытия наблюдается в основном β -бериллид $FeBe_{2+\delta}$ (относительное содержание которого в приповерхностном слое при $t_{отж}=0,5$ ч составляет $\sim 93\%$ в атомных единицах железа (рис. 2), а по всему объему образца $\sim 12\%$). Однако, с увеличением времени изотермического отжига происходит полное растворение β -бериллида в матрице α -Fe, с характерными временами τ представленными в таблице.

Слоистая система	$T_{отж}, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	
		МС	КЭМС
Be(0,6мкм)-Fe(11мкм)	650	~ 30	$28,9 \pm 2,1$
Be(0,6мкм)-Fe(11мкм)	710	$1,9 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$
Be(1,2мкм)-Fe(11мкм)	720	$6,2 \pm 0,4$	$5,3 \pm 0,3$

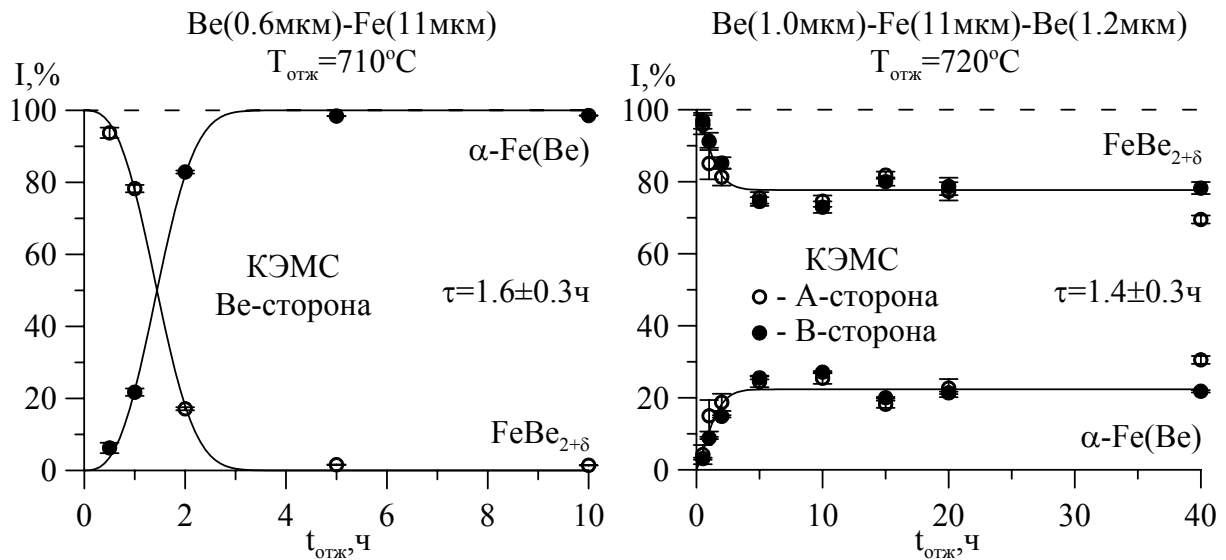


Рис.2. Относительные интенсивности I парциальных КЭМС-спектров, снятых со стороны бериллиевого покрытия, для слоистых систем Be(0,6мкм)-Fe(11мкм) и Be(1,0мкм)-Fe(11мкм)- Be(1,2мкм) в зависимости от длительности последовательного изотермического отжига при температурах $T_{отж}=710^\circ\text{C}$ и 720°C , соответственно.

Характерные времена τ процессов фазовых превращений в слоистых системах Fe-Be, Fe-Al и термической стабилизации в слоистой системе Fe-Be определялись с помощью кинетического уравнения, описывающего изменение относительной интенсивности I парциального спектра со временем отжига $t_{отж}$:

$$I(t_{отж}) = (100 - A) \cdot \left(1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t_{отж}}{\tau_1} \right)^{n_1} \right\} \right) + A \cdot \left(1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t_{отж}}{\tau_2} \right)^{n_2} \right\} \right). \quad (1)$$

Здесь A , τ_1 , τ_2 , n_1 и n_2 – варьируемые параметры, причем τ_1 и τ_2 - характерные времена в общем сторон двух одновременно происходящих термически индуцированных процессов.

В трехслойной системе Be(1,0мкм)-Fe(11мкм)-Be(1,2мкм) с увеличением времени изотермического отжига при температуре $T_{отж}=720^\circ\text{C}$ наблюдался процесс термической стабилизации фаз, в результате которого прекращаются все

процессы диффузии и фазообразования по всему объему образца. При этом на поверхности фаза $\text{FeFe}_{2+\delta}$ составляет примерно $\sim 80\text{ат.}\% \text{ Fe}$, а по всему объему образца $\sim 10\%$ (рис. 2). Характерное время этого процесса по данным МС - $t_{\text{отж}}=1,2\pm 0,3\text{ч}$, а по данным КЭМС - $t_{\text{отж}}=1,4\pm 0,3\text{ч}$.

Полный распад β -бериллида $\text{FeFe}_{2+\delta}$ и термическую стабилизацию фаз в приповерхностных слоях исследованных двух- и трехслойной систем Fe-Be подтвердили проведенные рентгенофазовые исследования.

Б) Слоистые системы железо-алюминий

При исследовании слоистых систем Fe-Al использовалась двухслойная система Al(2,2мкм)-Fe(10мкм), подвергнутая изотермическому отжигу при температуре $T_{\text{отж}}=600^\circ\text{C}$ со временем отжига $t_{\text{отж}}$ в интервале от 1ч до 190ч.

В результате обработки и анализа МС- и КЭМС-спектров ядер ^{57}Fe для этой системы и в соответствии с принятой кристаллохимической идентификацией парциальных спектров установлено, что в начале отжига, при $t_{\text{отж}} < 10\text{ч}$, сохраняется слой чистого Al на поверхности $\alpha\text{-Fe}$, при этом происходит образование высоких алюминидов FeAl_x , превращение FeAl_x в фазу Fe_3Al и фазы Fe_3Al в раствор алюминия в железе $\alpha\text{-Fe(Al)}$ в соответствии с фазовой диаграммой (характерное время этих процессов $\tau_1=5.4\pm 0.4\text{ч}$) (рис. 3а). В интервале от 10ч до 40ч в приповерхностном слое образца чистый Al и высокие алюминиды полностью растворяются в железе и наблюдается процесс фазового преобразования Fe_3Al в раствор $\alpha\text{-Fe(Al)}$, с увеличением концентрации Al в растворе. После 40ч отжига происходит только процесс выравнивания концентрации Al в растворе $\alpha\text{-Fe(Al)}$ по глубине образца ($\tau_2=122\pm 8\text{ч}$) (рис. 3а).

Полученные значения среднего эффективного магнитного поля \bar{H}_n и стандартного отклонения $S_{p(H_n)}$ для магнитоупорядоченной части парциальных МС- и КЭМС-спектров показали свое коррелированное изменение со временем изотермического отжига (рис. 3б). При этом увеличению поля соответствует уменьшение стандартного отклонения.

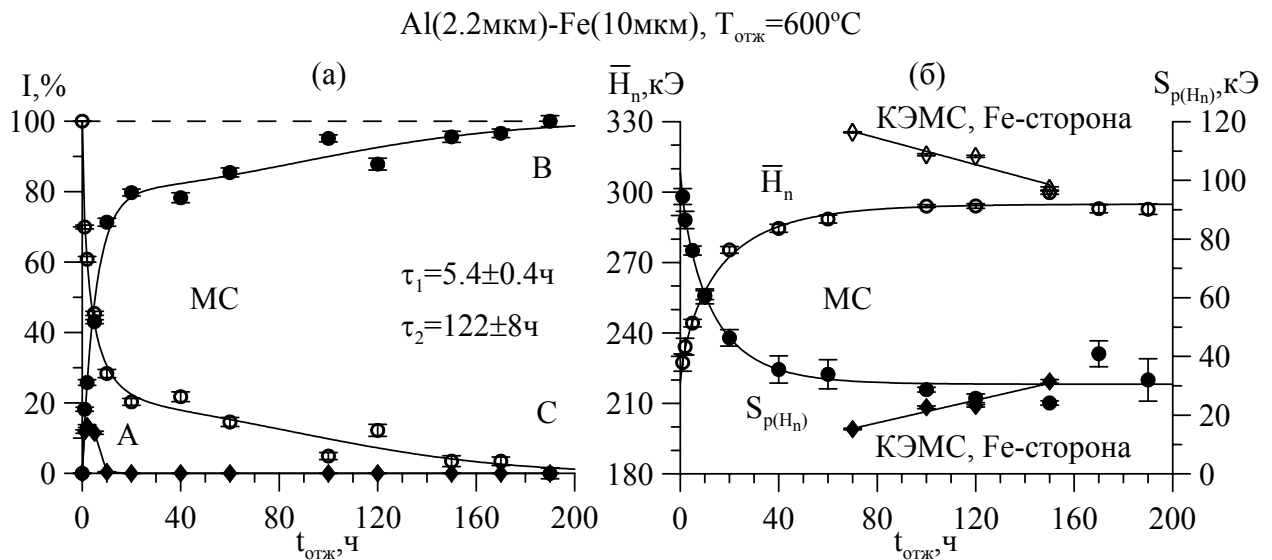


Рис.3. Зависимости относительных интенсивностей I парциальных мессбауэровских спектров A (для атомов Fe в (FeAl_x)), B (для атомов Fe в Fe_3Al и $\alpha\text{-Fe(Al)}$ с атомами алюминия в ближайшем окружении) и C (для атомов Fe в $\alpha\text{-Fe(Al)}$ без атомов алюминия в ближайшем окружении и чистом $\alpha\text{-Fe}$) (а), а также среднего значения поля \bar{H}_n и стандартного отклонения $S_{p(H_n)}$ функции распределения $p(H_n)$ эффективного магнитного поля H_n для парциального спектра B (б) от времени отжига $t_{отж}$.

Хорошее соответствие практически линейной корреляционной зависимости дисперсии $S_{p(H_n)}^2$ функции распределения $p(H_n)$ и среднего значения эффективного магнитного поля \bar{H}_n для КЭМС-спектров двухслойной системы Fe-Al и расчетных данных (сплошная и штриховые линии), показало, что определяющей причиной изменения среднего значения поля \bar{H}_n и дисперсии $S_{p(H_n)}^2$ со временем отжига $t_{отж}$ является изменение концентрации атомов Al в матрице $\alpha\text{-Fe}$ и что такое изменение можно использовать для определения средней концентрации C_{Al} (рис. 4а). Сплошная и штриховые линии на этом рисунке проведены в предположении, что сверхтонкое магнитное поле H_n на ядре атома железа определяется в основном первой координационной сферой и аддитивно зависит от числа расположенных на них атомов Fe.

С помощью указанного метода определены концентрации Al в растворе $\alpha\text{-Fe(Al)}$, которые подтвердили, что с увеличением времени изотермического отжига происходит увеличение концентрации алюминия со стороны железа и уменьшение ее со стороны покрытия (рис. 4б). Эти две зависимости сходятся при $t_{отж} \sim 170$ ч; после этого времени отжига практически прекращаются все

процессы диффузии. На этом же рисунке приведены средние по объему образца концентрации Al, которые получены с использованием параметров функций распределения парциальных МС-спектров ^{57}Fe , принадлежащих раствору $\alpha\text{-Fe(Al)}$ и чистому $\alpha\text{-Fe}$, при временах отжига $t_{\text{отж}} \geq 40$ ч, когда перестают фиксироваться парциальные спектры алюминидов. Эти значения лежат между данными, полученными в результате обработки КЭМС-спектров, практически не меняются со временем последовательного отжига и хорошо согласуются с расчетным значением средней концентрации атомов Al по всему объему образца, которое соответствует толщинам исходных слоев Al (2,2 мкм) и Fe (10 мкм) в образце и достигается при полном растворении атомов Al в матрице $\alpha\text{-Fe}$ - $C_{\text{Al}}^{\text{cp}} = 13,5 \pm 0,6\%$.

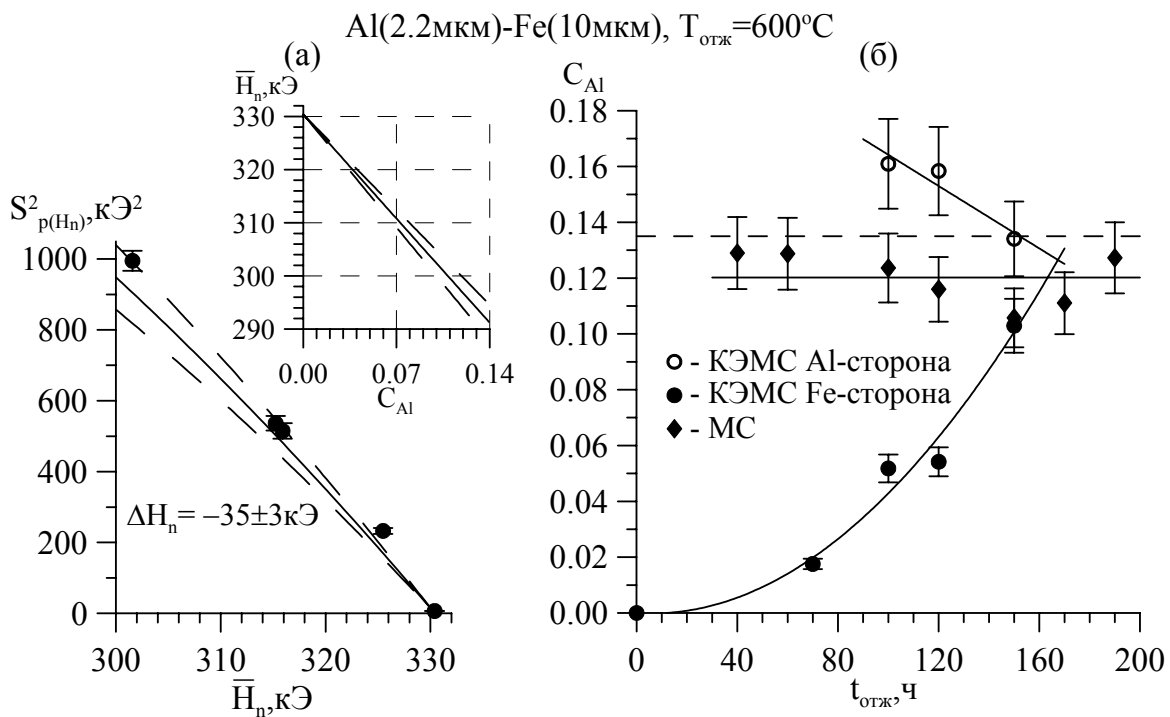


Рис.4. Корреляционная зависимость дисперсии $S^2_{p(H_n)}$ функции распределения $p(H_n)$ от среднего значения эффективного магнитного поля \bar{H}_n на ядрах ^{57}Fe для раствора $\alpha\text{-Fe(Al)}$. В верхнем правом углу рисунка – взаимосвязь среднего значения поля \bar{H}_n с концентрацией атомов Al в растворе $\alpha\text{-Fe(Al)}$ (а). Зависимость концентрации алюминия C_{Al} в приповерхностных слоях и объеме слоистой системы от времени изотермического отжига, полученная с помощью мессбауэровской спектроскопии (б).

В) Слоистые системы железо-алюминий-бериллий

Для исследования трехкомпонентных слоистых систем использовалась двухслойная система $\text{Al}_{25\%}\text{Be}_{75\%}(2\text{мкм})\text{-Fe}(10\text{мкм})$, подвергнутая

последовательному ($t_{отж}=5ч$) изохронному отжигу в интервале от 300°C до 900°C.

С помощью предложенного метода были определены концентрации примесей в растворе $\alpha\text{-Fe(Al,Be)}$ в объеме образца исследуемой трехкомпонентной слоистой системы при различных температурах изохронного отжига (рис. 5а). В интервале температур от 300 до 550°C концентрация атомов примеси практически постоянна и не превышает 0.8%. Повышение температуры отжига от 600°C до 750°C привело к резкому увеличению концентрации примесей в среднем по объему до предельного значения, соответствующего полному растворению атомов Al и Be ($C_{Al,Be}^{cp} = C_{Al}^{cp} + C_{Be}^{cp} = 21.3 \pm 1.5\%$) в матрице $\alpha\text{-Fe}$. В интервале температур 800-900°C концентрация атомов примеси практически не меняется.

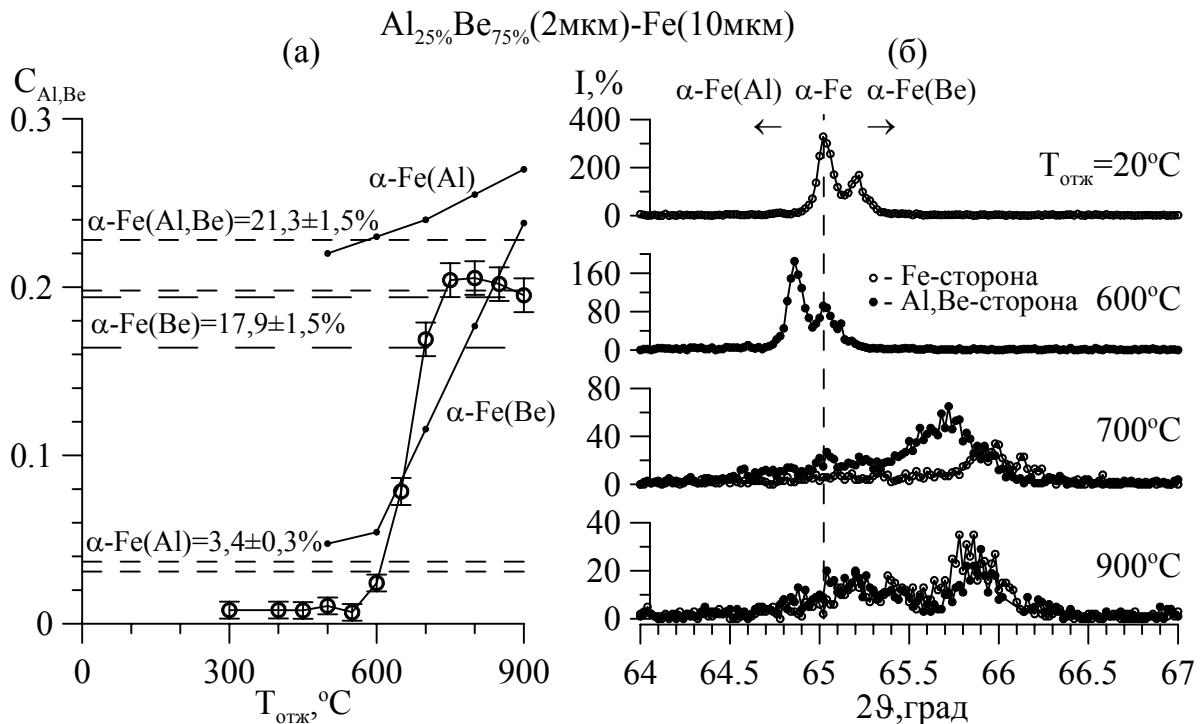


Рис.5. Концентрация атомов Al и Be в растворе $\alpha\text{-Fe(Al,Be)}$ в объеме образца (по данным МС) (а) и фрагменты рентгеновских дифрактограмм (б) для слоистой системы $\text{Al}_{25\%}\text{Be}_{75\%}(2\mu\text{m})\text{-Fe}(10\mu\text{m})$ при различных температурах последовательного изохронного отжига.

Характер изменения концентрации примесей в результате последовательного изохронного отжига в исследуемой системе не противоречит фазовым диаграммам. В подтверждение этому на рис. 5а приведены зависимости предельных концентрации атомов бериллия и алюминия от температуры, полученные по данным фазовых диаграмм бинарных систем Fe-Be и Fe-Al.

Проведенные рентгенофазовые исследования показали, что с увеличением температуры отжига, наблюдается очередность растворения напыленных компонентов в α -Fe, сначала алюминий (после отжига при 600°C наблюдается смещение рефлекса в сторону меньших углов рассеяния 2θ , что свидетельствует об увеличении параметра элементарной ячейки a , вследствие диффузии атомов Al в α -Fe), а затем бериллий (сдвиг той же линии при увеличении температуры отжига в сторону больших углов рассеяния говорит об уменьшении параметра a из-за замещения атомов железа атомами бериллия). При температуре отжига 900°C наблюдается практически полное совпадение дифракционных линий, что соответствует приближению к концентрационному равновесию, когда градиент концентрации примеси становится близким к нулю.

В четвертой главе приведено описание предложенной нами физической модели процессов диффузии и фазообразования в бинарных слоистых металлических системах А-В. Основные положения модели:

- 1) локальная концентрация $C_{A,B}(x,t)$ ($C_A(x,t)+C_B(x,t)=1$) компонентов А и В на глубине образца с координатой x в произвольный момент времени t определяется процессом взаимной диффузии атомов;
- 2) парциальные коэффициенты диффузии $D_{A,B}$ компонентов А и В друг в друге не зависят от фазово-структурного состояния образца;
- 3) скорость фазообразования намного превосходит скорость диффузии;
- 4) 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 - $p^\alpha = \frac{C(x,t) - C^\beta}{C^\alpha - C^\beta}$, $p^\beta = \frac{C^\alpha - C(x,t)}{C^\alpha - C^\beta}$ (C^α, C^β - предельные концентрации компонентов в α - и β -фазе).

В соответствии с феноменологической теорией взаимной диффузии Даркена, и принимая во внимание, что в случае слоистых систем концентрации и коэффициент взаимной диффузии зависят только от одной пространственной координаты x , уравнение диффузии можно записать в виде:

$$\frac{\partial C_{A,B}(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial D(x, t)}{\partial x} \cdot \frac{\partial C_{A,B}(x, t)}{\partial x} + D(x, t) \cdot \frac{\partial^2 C_{A,B}(x, t)}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Для решения этого дифференциального уравнения граничные условия определялись отсутствием потоков компонентов на границах слоистой системы

$$\left. \frac{\partial C_{A,B}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \text{ и } \left. \frac{\partial C_{A,B}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=d} = 0,$$

а начальные условия соответствовали толщине наносимого покрытия

$$C_A(t=0, 0 \leq x < d_A) = 1, \quad C_A(t=0, d_A \leq x < d = d_B + d_A) = 0.$$

Для однофазных областей (α - или β -фазы) слоистой системы согласно закону Даркена коэффициент взаимной диффузии в бинарной системе равен:

$$D(C_A(x,t)) = D_A C_B(x,t) + D_B C_A(x,t) = D_A(1-C_A(x,t)) + D_B C_A(x,t). \quad (3)$$

Здесь $D_{A,B}$ – парциальные коэффициенты диффузии компонентов А и В друг в друге, которые в соответствии с предлагаемой нами физической моделью (п.2) не зависят от фазово-структурного состояния образца, а следовательно от координаты x и времени t .

Для двухфазной области (совокупности α - и β -фаз) слоистой системы необходимо учесть наличие межфазной границы. В связи с этим нами предложен механизм взаимной диффузии в двухфазной области слоистой бинарной системы, в соответствии с которым диффузия происходит только по непрерывным каналам, образованным частицами одной (α - или β -) фазы.

Пусть в двухфазной области слоистой системы образуются частицы обеих фаз одинакового линейного размера λ . Тогда в двухфазной области, в j -ом слое с координатой $x_j = x^\alpha + j \cdot \lambda$ (см. рис.6), образуются частицы α -фазы с вероятностью p_j^α , определяемой по правилу рычага. Вероятность образования непрерывных каналов α -фазы длиной, превышающей $x_j - x^\alpha$, по которым происходит взаимная диффузия компонентов от однофазной области вплоть до j -го слоя:

$$W_j^\alpha = \sum_{i=j}^m P_i^\alpha, \quad (4)$$

где m — число слоев в двухфазной области, определяемое линейным размером частиц и шириной двухфазной области (см. рис. 6), $P_j^\alpha = \prod_{i=1}^j p_i^\alpha \cdot (1 - p_{j+1}^\alpha)$ - вероятность образования канала со стороны однофазной области α -фазы до j -го слоя включительно, с учетом того, что образование фаз в различных слоях происходит независимо друг от друга.

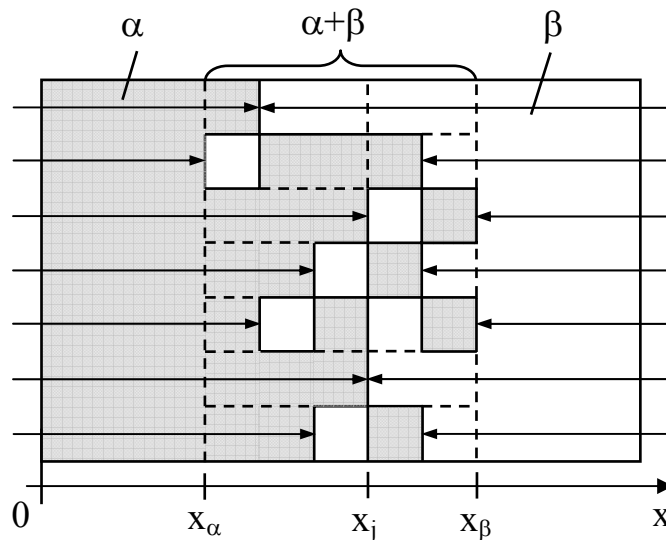


Рис.6. Схематическое изображение каналов взаимной диффузии, образованных зернами одной фазы в двухфазной области слоистой системы.

В результате эффективный коэффициент взаимной диффузии в двухфазной области на глубине x_j равен:

$$D(x_j) = D^\alpha(x_j) + D^\beta(x_j) = (D_A C_B^\alpha + D_B (1 - C_B^\alpha)) W_j^\alpha + (D_A C_B^\beta + D_B (1 - C_B^\beta)) W_j^\beta. \quad (5)$$

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

На основе предложенной модели создана программа, основные функциональные возможности которой следующие:

- предусмотрено наличие трех фаз и двух двухфазных областей на фазовой диаграмме бинарной системы;

- произвольный температурно-временной режим термической обработки;
- определение локальной концентрации компонентов и относительного содержания фаз на любой глубине слоистой системы и на любом этапе термической обработки;
- определение относительных интенсивностей парциальных МС- и КЭМС-спектров.

С помощью программы проведены расчеты термически индуцированных процессов в бинарных слоистых системах Fe-Be, которые хорошо согласуются с экспериментальными мессбауэровскими данными (рис. 7).

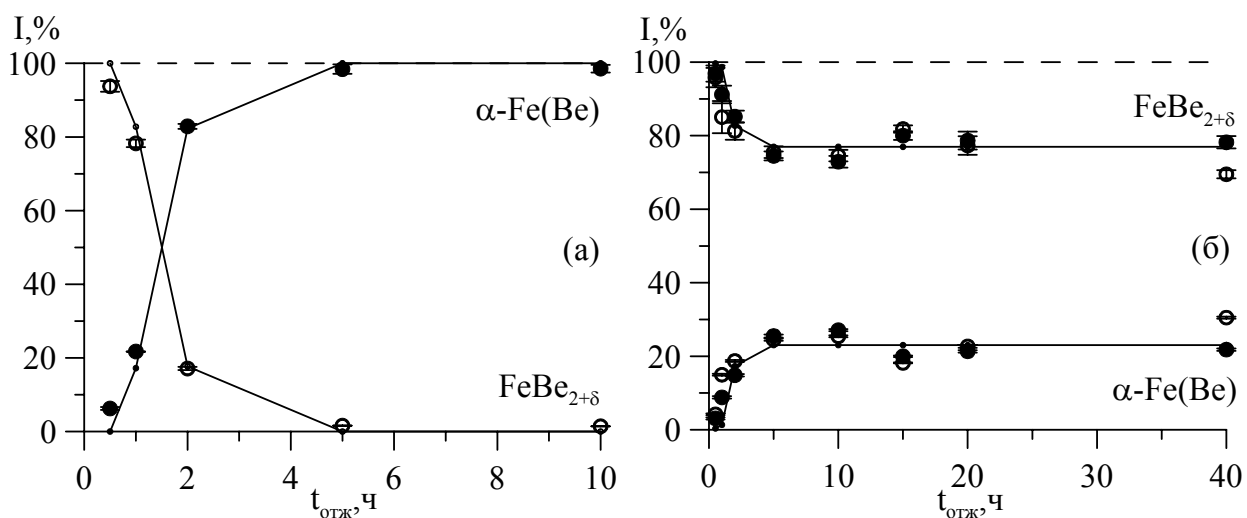


Рис.7. Зависимости относительных интенсивностей I парциальных КЭМС-спектров для слоистых систем Be(0.6 мкм)-Fe(11 мкм) (а) и Be(1.0 мкм)-Fe(11 мкм)-Be(1.2 мкм) (б) от времени $t_{отж}$ последовательного изотермического отжига. Кружками показаны экспериментальные данные, сплошными линиями – результаты расчета.

Основные результаты и выводы.

Впервые методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe с привлечением рентгенофазового анализа проведены исследования термически индуцированных процессов диффузии и фазовых превращений в слоистых системах железо-бериллий, железо-алюминий и железо-алюминий-бериллий. В результате проведенных исследований:

- 1) установлена последовательность фазовых преобразований в приповерхностных слоях и объеме исследованных систем;
- 2) обнаружена термическая стабильность фаз в слоистой системе Fe-Be, в которой средняя концентрация атомов бериллия превосходит предел

растворимости в железе, при этом на поверхности системы содержится в основном β -бериллид $\text{FeBe}_{2+\delta}$, а в объеме – насыщенный раствор $\alpha\text{-Fe(Be)}$;

3) определены характерные времена фазовых превращений в слоистых системах Fe-Be, Fe-Al и термической стабилизации в бинарной слоистой системе Fe-Be;

4) показано, что направленность фазовых преобразований определяется изменением локальной концентрацией компонентов в процессе их взаимной диффузии в исследуемых системах и соответствует особенностям фазовых диаграмм равновесных состояний бинарных систем Fe-Be и Fe-Al;

5) предложен метод определения концентрации атомов примеси замещения в растворе $\alpha\text{-Fe}$ по параметрам функции распределения сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe , с помощью которого определена концентрация примеси как в приповерхностных слоях, так и в объеме исследованных образцов.

Для количественного описания термических индуцированных процессов диффузии и фазовых превращений в бинарных слоистых металлических системах:

1) предложена физическая модель, описывающая диффузию, фазообразование и термическую стабилизацию пространственно неоднородного структурно-фазового состояния системы;

2) осуществлена программная реализация модели, позволяющая количественно описывать кинетику термически индуцированных процессов в любой области слоистой системы при произвольных режимах отжига.

На основе предложенной модели получено хорошее соответствие результатов теоретических расчетов с результатами проведенных мессбауэровских исследований бинарных слоистых систем, подвергнутых термическим отжигам.

Основные публикации по теме диссертации.

1. Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E., Vereshcak M.F., Kerimov E.A., Lysitsin V.N., Tuleushev Yu.Yu., Plaksin D.A.. Mössbauer study of thin iron film beryllization. // International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. ICAME2001. Oxford UK. Programme and Abstracts. T9.8. P.118.

2. Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E., Kerimov E.A., Plaksin D.A. Mössbauer Study of Thin Iron Film Beryllization. // *Нур. Int.* 2002. V.141-142. №1-4. P.453-457.
3. Кадыржанов К.К., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э., Керимов Э.А., Плаксин Д.А. Исследование диффузии и фазовых превращений в слоистых системах железо-бериллий. // VIII Международная конференция "Мессбауэровская спектроскопия и ее применения". Санкт-Петербург 2002. Тезисы докладов. С.106.
4. Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Suslov E.E., Plaksin D.A., Turkebaev T.E., Vereschak M.F. Mössbauer investigations of laminar system Fe-Al at thermal annealing. // *International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect.* Muscat, Sultanate of Oman. ICAME'2003. T9/3.
5. 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.
6. Верещак М.Ф., Кадыржанов К.К., Плаксин Д.А., Русаков В.С., Суслов Е.Е., Туркебаев Т.Э. Мессбауэровские исследования слоистой системы железо-алюминий. // *Вестник КазГУ.* 2003. №2 (15). С.94-100.
7. Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Суслов Е.Е., Русаков В.С., Плаксин Д.А. Исследования методом мессбауэровской спектроскопии термически индуцированных фазовых превращений в слоистой системе железо-алюминий. // *Изв. НАН РК. Сер. физ. мат.* 2003. № 6. С.163-167.
8. Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Русаков В.С., Плаксин Д.А., Жанкадамова А.М., Кислицин С.Б., Енсебава М.З. Компьютерное моделирование механизма термической стабилизации слоистых систем железо-бериллий. // *Вестник НЯЦ РК.* 2003. №4. С.32-38.
9. Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebayev T.E., Zhankadamova A.M., Plaksin D.A. Kinetics of phase transformations in thin foils with coatings produced by the methods of ion-plasma deposition // *Eurasian «Nuclear bulletin»*, №2, 2003, P.69-73.
10. Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Русаков В.С., Плаксин Д.А., Жанкадамова А.М. Численные расчеты температурно индуцированных диффузии и фазовых превращений в слоистых системах. // *Известия НАН РК. Серия физико-математическая-* 2003. №6. С.175-178.
11. 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.
12. Суслов Е.Е., Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Плаксин Д.А., Туркебаев Т.Э., Слюсарев А.П. Термически индуцированные фазовые превращения в слоистой системе железо-алюминий. // *IX International Conference Mossbauer Spectroscopy and Its Applications. Abstracts.* Ekaterinburg, Russia, 2004. P.65.
13. Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Русаков В.С., Плаксин Д.А., Жанкадамова А.М. Компьютерное моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в бинарных слоистых системах. 8-th International conference "Solid State Physics". 2004. Almaty, Kazakhstan. Abstracts. P.447-448.
14. Суслов Е.Е., Туркебаев Т.Э., Русаков В.С., Плаксин Д.А., Антонюк В.И., Кадыржанов К.К. Термически индуцированные фазовые превращения в

- слоистой системе железо-алюминий-бериллий. 8-th International conference "Solid State Physics". 2004. Almaty, Kazakhstan. Abstracts. P.450-451.
15. Kadyrzhanov K.K., Turkebaev T.E., Rusakov V.S., Plaksin D.A., Zhankadamova A.M., Ensebaeva M.Z. Computer simulation of thermally induced process in laminar systems. // The thied Eurasian conference "Nuclear science and its application", Tashkent, Usbekistan, 2004. Book of abstracts. C.53-54.
 16. Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E., Zhankadamova A.M., Plaksin D.A. Theoretical description of diffusion and phase transformations in binary lamellar systems // 8-th International Conference "Solid State Physics", August 23-26, 2004, Almaty, Kazakhstan, v.1 – Plenary reports, p.155-174.
 17. Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E., Plaksin D.A., Zhankadamova A.M. Computer simulations of thermally induced diffusion and phase formation processes in binary lamellar system Fe-Be // 8-th International Conference "Solid State Physics", August 23-26, 2004, Almaty, Kazakhstan, v.1 – Mossbauer spectroscopy of locally heterogeneous systems, p.242-255.
 18. Суслов Е.Е., Плаксин Д.А., Жубаев А.К., Антонюк В.И., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э., Кадыржанов К.К. Термически индуцированные фазовые превращения в слоистой системе железо-алюминий-бериллий. // 8-th International Conference "Solid State Physics", August 23-26, 2004, Almaty, Kazakhstan, v.1 – Mossbauer spectroscopy of locally heterogeneous systems, p.408-417.