

**ВЛИЯНИЕ
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ
НА СТРУКТУРУ
И НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ
ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ
КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ TiC-WC**

О. В. Соболев¹, О. А. Шовкопляс²

¹*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,*

Украина,

²*Сумской государственной университет,*

Украина

Поступила в редакцию 04. 03. 2014

Методами широкоугольной рентгеновской дифрактометрии в сочетании с тензометрией изучено влияние облучения протонами ионно-плазменных покрытий квазибинарной системы TiC-WC на изменение их характеристик в триаде фазовый состав — структура (субструктура) — напряженно-деформированное состояние. Установлено, что используемая квазибинарная система является устойчивой по своим фазово-структурным характеристикам к облучению протонами с энергией 200 кэВ до дозы $6,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Существенные изменения под действием облучения происходят только в напряженно-деформированном состоянии. Обсуждены физические причины наблюдаемых эффектов.

Ключевые слова: ионно-плазменные покрытия, квазибинарная система, фазовый состав, структура, субструктура, напряженно-деформированное состояние, облучение протонами.

**ВПЛИВ
ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНОГО ПРОТОННОГО ОПРОМІНЕННЯ
НА СТРУКТУРУ ТА НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНИЙ СТАН
ЙОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ КВАЗІБІНАРНОЇ СИСТЕМИ TiC-WC**

О. В. Соболев, О. А. Шовкопляс

Методами ширококутової рентгенівської дифрактометрії у поєднанні з тензометрією вивчено вплив опромінення протонами йонно-плазмових покриттів квазібінарної системи TiC-WC на зміну їх характеристик у триаді фазовий склад — структура (субструктура) — напружено-деформований стан. Установлено, що використовується квазібінарна система є стійкою за своїми фазово-структурними характеристиками до опромінення протонами з енергією 200 кеВ до дози $6,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Суттєві зміни під дією опромінення відбуваються тільки в напружено-деформованому стані. Обговорені фізичні причини спостережуваних ефектів.

Ключові слова: йонно-плазмові покриття, квазібінарна система, фазовий склад, структура, субструктура, напружено-деформований стан, опромінення протонами.

**INFLUENCE
HIGH ENERGY PROTON IRRADIATION
ON STRUCTURE AND STRESS-STRAIN STATE
ION-PLASMA COATING QUASI-BINARY SYSTEM TiC-WC**

O. V. Sobol', O. A. Shovkoplyas

Using wide angle X-ray diffraction methods in conjunction with tensometry studied the effect of proton irradiation of ion-plasma coatings quasi-binary system TiC-WC. on change their characteristics in the triad phase composition — structure (substructure) — stress-strain state. Found that used quasi-binary system is stable in its phase-structural characteristics to irradiation with protons with an energy of 200 keV to a dose of $6.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Significant changes under irradiation occur only in

stress-strain state. Physical reasons for the effects observed have been discussed.

Keywords: ion-plasma coatings, quasi-binary system, phase composition, structure, substructure, stress-strain state, proton irradiation.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема надежности и долговечности материалов и приборов аэрокосмической техники стала особенно важной и актуальной в связи с их применением в космических аппаратах с длительными сроками эксплуатации (15—20 лет).

Главная трудность на пути решения данной проблемы — это недостаточный уровень фундаментальных знаний и физических представлений о природе, механизмах и закономерностях (на атомном и молекулярном уровнях) основных элементарных актов и процессов, которые происходят в конструкционных материалах при сильном воздействии на них многих факторов космического пространства. При этом необходимо отметить, что по степени влияния на структуру и свойства материалов наибольшее воздействие оказывает высокоэнергетическое облучение протонами и электронами. Для моделирования такого влияния используются комплексные имитаторы, в которых облучение осуществляется в смешанных пучках с помощью ускорителя протонов и электронов в рабочем диапазоне энергий 50—200 кэВ при величине суммарного тока 0,01—20 мкА и плотности потока $5,2 \cdot 10^8$ — $1,0 \cdot 10^{12}$ част/см²·с [1].

К материалам со стойкими к радиационному воздействию функциональными свойствами относятся композиты из тяжелой матрицы и легкого наполнителя [2]. В качестве таких материалов хорошую перспективу имеют системы из твердого раствора в металлической матричной решетке и легкого элемента внедрения, такого как углерод, азот или бор [3—5].

В данной работе поставлена цель исследовать влияние облучения в скрещенных потоках протонов и электронов на фазовый состав, структуру, субструктуру и напряженное состояние покрытий квазибинарных систем на основе металлического твердого раствора из атомов титана и вольфрама в сочетании с элементом внедрения — углеродом. При этом следует отметить, что используемая

в работе титан-вольфрамовая матрица уже априори является стойкой к действию электронного облучения с энергией 40 кэВ, т. к. для имеющих большие атомные массы титана и вольфрама облучение электронами приведет только к небольшому нагреву за счет увеличения амплитуды колебания атомов в узлах решетки [6].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере Ar мишенной квазибинарной системы TiC-WC в широком диапазоне составов (от 90 мол. % до 10 мол. % TiC) (диаметр мишени равен 50 мм, толщина — 4 мм) получены ионно-плазменные конденсаты на подложках из монокристаллического кремния (111) толщиной около 300 мкм и бериллиевые ленты толщиной 20 мкм. Температура осаждения (T_s) составляла 570 К и 770 К. Давление аргона (p_{Ar}) в вакуумной камере в процессе распыления мишени составляло 0,1—0,2 Па. Скорость нанесения покрытия 0,3 нм/с.

Облучение проводилось пучком протонов и электронов, который был развернут на площадь 100 см² при общем токе протонов и электронов 5—20 мкА.

Принцип действия применяемого ускорителя протонов заключается в том, что с помощью высокочастотного источника питания происходит ионизация нейтрального водорода H₂ с образованием ионов H₁⁺, H₂⁺, H₃⁺.

Из области ионизации с помощью вытягивающего электрода добываются заряженные частицы, которые проходят сквозь фокусирующую систему и направляются в магнитное поле масс-анализатора с углом поворота 60°. Подбирая соответствующую напряженность магнитного поля можно выделять ионы нужной массы и направлять их в ускорительную трубку, где за счет высокого напряжения (до 200 кВ) энергию ионов можно довести до 200 кэВ. Рабочий объем вакуумной камеры, где осуществляются испытания, откачивался турбомолекулярным

насосом, оборудованным также азотными ловушками и экранами. Время экспозиции составило 14,5 часов, что отвечает дозе облучения $6,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При облучении температура поверхности покрытия не превышала 370 К.

Рентгендифракционные исследования образцов осуществлялись на дифрактометре ДРОН-3М в излучении Cu-K_α при регистрации рассеяния в дискретном режиме съемки с шагом сканирования, который задавался в интервале $\Delta(2\theta) = 0,01\text{—}0,05$ в зависимости от полуширины и интенсивности дифракционных линий. Время экспозиции в точке составляло 20—100 с.

Для поточечной регистрации использовались электронные блоки управления и передачи информации (БУИП-2), (БУИП-3М). Выделение дифракционных профилей для анализа субструктурных характеристик методом аппроксимации осуществлялось с использованием программных пакетов «New_profile» [7] и «ScsDec» [8]. Объемная доля фаз в пленке рассчитывалась по стандартной методике, учитывающей интегральную интенсивность и отражательную способность нескольких линий каждой из фаз. Анализ фазового состава проводился с использованием картотеки ASTM.

Макронапряженно-деформированное состояние в ионно-плазменных конденсатах изучалось методом рентгеновской тензометрии путем проведения многократных наклонных съемок (« $a\text{-sin}^2\psi$ »-метод).

В случае поликристаллических ионно-плазменных покрытий с кубической решеткой кристаллической фазы (квазибинарная система WC-TiC) использовалась стандартная схема съемки отражений от плоскости (511) при углах наклона 30, 45 и 60°.

Для сильнотекстурированных покрытий (с шириной кривой качания $\Delta\psi < 10^\circ$) для съемки использовался модифицированный « $a\text{-sin}^2\psi$ »-метод, в котором производилась съемка дифракционных пиков от плоскости текстуры (333), а также от плоскостей (331), (420), (422) и (511) под соответствующими кристаллографическими углами к плоскости текстуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Энергия 200 кэВ, придаваемая в имплантационном ускорителе протонам определяет на уровне микрона расчетную глубину дефектообразования (с учетом страгглинга) при их бомбардировке покрытия [9], что сопоставимо с информативной глубиной для данных материалов рентгендифракционных исследований в Cu-K_α излучении.

Учитывая, что при облучении покрытия действует термический фактор, вначале отдельно было рассмотрено влияние температуры на фазово-структурное состояние покрытий. Для этого были получены покрытия при разной температуре подложки при осаждении.

На рис. 1 приведены дифракционные спектры покрытий квазибинарной системы TiC-WC с эквивалентным содержанием титана и вольфрама. Как видно из дифракционных спектров, увеличение температуры подложки при конденсации, что отвечает наиболее сильному проявлению термического фактора [10], не приводит к изменению фазового состава, а влияет на тип преимущественной ориентации роста кристаллитов (аксиальной текстуры). Видно, что при относительно невысокой температуре подложки при осаждении (спектр 1 на рис. 1) формируется преимущественная ориентация кристаллитов с плоскостью (111), параллельной поверхности роста.

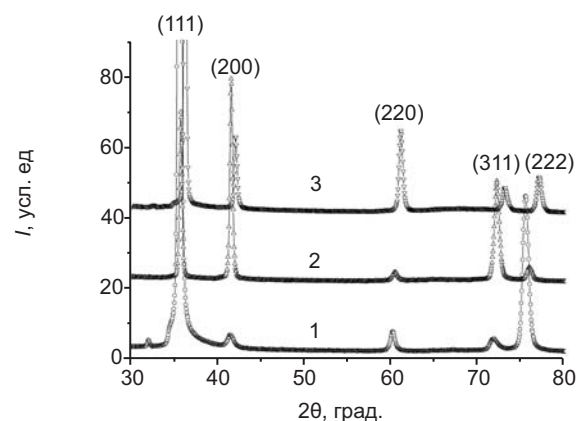


Рис. 1. Участки дифракционных спектров покрытий состава 50 мол. % TiC — 50 мол. % WC, полученных при: 1 — 570 К, 2 — 770 К, 3 — 970 К

Повышение температуры при осаждении приводит к смене преимущественной ориентации роста (111) при низкой температуре

на (100) при =770 К и (110) при =970 К (спектры 2 и 3 на рис. 1 соответственно). Такое изменение преимущественного роста обусловлено повышением поверхностной подвижности осаждаемых частиц при увеличении температуры подложки при осаждении. Отметим, что степень совершенства такой текстуры роста повышается с увеличением толщины покрытия [11].

Облучение в скрещенных потоках определяет комплексное терморadiационное действие, где действие имплантации протонов высокой энергии является определяющим, что делало необходимым проведения полного комплекса исследований такого влияния, т. е. влияния на: 1 — фазовый состав, 2 — структуру и субструктурные характеристики, 3 — напряженно-деформированное состояние.

Как показал сравнительный анализ дифрактограмм, спектр дифракционных пиков до и после облучения не изменился. На рис. 2 и 3 приведены спектры для двух составов с диаметрально различным содержанием вольфрама/титан компонент.

Спектры на рисунке 2 соответствуют преимущественному содержанию атомов титана в металлической основе покрытия, а спектры на рисунке 3 — преимущественному содержанию атомов вольфрама.

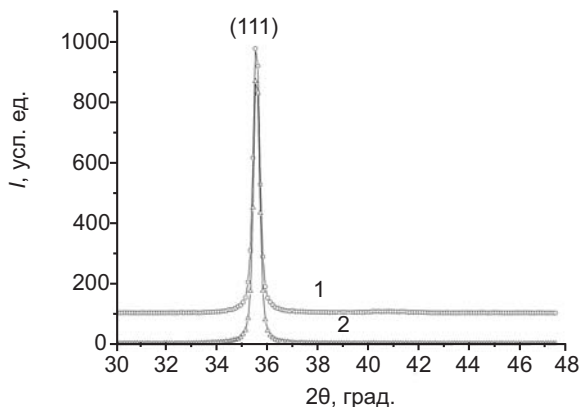


Рис. 2. Участки дифракционного спектра покрытия состава 90 мол. % TiC — 10 мол. % WC, полученного при $T_s = 570$ К; 1 — исходный, 2 — после облучения

Видно, что как для большого, так и для малого содержания TiC составляющей дифракционные спектры практически не изменили свой вид (образование новых фаз под действием облучения не выявляется), при

этом сохранилось и соотношение интенсивностей дифракционных пиков от разных плоскостей.

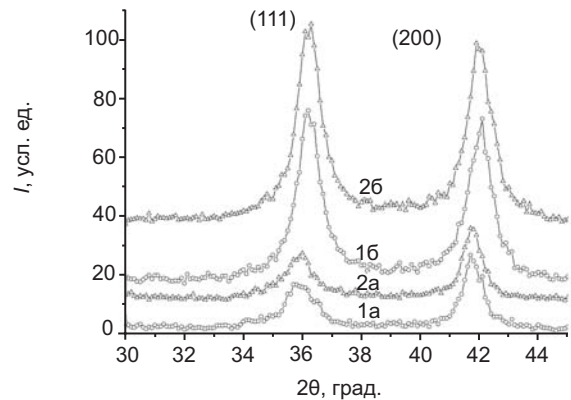


Рис. 3. Участки дифракционных спектров покрытий состава 20 мол. % TiC — 80 мол. % WC, полученных при $T_s = 570$ К (а) и $T_s = 770$ К (б), 1 — исходный, 2 — после облучения

Таким образом, можно считать стабильным к действию облучения имитирующего факторы открытого пространства фазовый состав и структуру (на уровне текстуры) покрытия карбидных квазибинарных систем.

Анализ субструктурных характеристик, проведенных по уширению дифракционных рефлексов покрытий до и после облучения показал, что размер кристаллитов практически не изменяется, оставаясь на уровне 28—31 нм в случае сильной текстуры [111] при большом содержании TiC составляющей (рис. 2), на уровне значительно меньшего размерного диапазона 8—9 нм при большом содержании WC составляющей и температуре осаждения 570 К (рис. 3а) и на уровне 10—12 нм при большом содержании WC составляющей и температуре осаждения 770 К (рис. 3б).

Отметим, что при малом содержании TiC составляющей в покрытиях кроме малого размера зерен-кристаллитов характерным является отсутствие текстурированности при температуре осаждения 570 К и появление слабой текстуры (111) с шириной кривой качания 23° при более высокой температуре осаждения 770 К (рис. 3б).

По данным [12] в TiC покрытиях переход к текстуре [111] наблюдается при повышении относительного содержания углерода в конденсате.

Таким образом, покрытия квазибинарной системы TiC-WC показали стойкость к облучению как на уровне фазового состава, так и на структурно-субструктурном уровне.

Для исследования напряженно-деформированного состояния в работе использовался « $a\text{-sin}^2\psi$ »-метод. Исследуемые покрытия находились под действием сжимающих напряжений, приводящих к деформации сжатия в плоскости роста покрытия. Это проявлялось в уменьшении периода решетки с увеличением угла наклона ψ от нормали к плоскости поверхности. Величина деформации сжатия кристаллической решетки в покрытиях с низким содержанием TiC составляющей (10—30 мол. %) в постконденсационном состоянии была $-0,5\dots-1,4$ %. При большом содержании TiC составляющей (70—90 мол. %) максимальное значение деформации сжатия в покрытии было выше и достигало $-2,4\dots-2,5$ %.

Высокие значения упругой деформации в покрытиях с большим содержанием TiC составляющей объясняются большей силой связи в TiC фазе по сравнению с WC (об этом можно судить, исходя из отрицательной энтальпии образования TiC, которая почти в 5 раз выше, чем WC [13]). В табл. 1 приведены результаты исследования макродеформированного состояния необлученной и облученной частей покрытия (для уменьшения ошибки при сравнении половина покрытия плотно закрывалась металлической фольгой, что позволяло оставаться пленке под фольгой в исходном (необлученном) состоянии).

В последней колонке таблицы приведены данные по периоду решетки в ненапряженном сечении, которые показывают непрерывное снижение периода при увеличении WC составляющей, что определяется меньшим радиусом атомов и ионов вольфрама в сравнении с атомами и ионами титана.

Как видно из табл. 1 наблюдается общая для всех исследованных образцов тенденция: облучение приводит к частичной релаксации исходной деформации сжатия.

При этом в покрытиях с наибольшей исходной упругой деформацией сжатия (что отвечает образцам с самым большим содержанием TiC составляющей) такая релаксация наименьшая по сравнению с исходной (колонка $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ в таблице 1, где $\Delta\varepsilon$ — разница между деформацией в исходном состоянии и после облучения). Относительное изменение для состава 90 мол. % TiC — 10 мол. % WC при дозе облучения протонами $6,5 \cdot 10^{17}$ см⁻² составляет 25 %. В облученном при тех же условиях покрытии состава 80 мол. % TiC — 20 мол. % WC относительное уменьшение упругой деформации сжатия составило 29,5 %.

Наибольшее относительное изменение исходной упругой деформации сжатия происходит в покрытиях наиболее обогащенных WC составляющей. Наблюдаемый характер релаксации структурной деформации сжатия в кристаллитах покрытия можно объяснить исходя из модели каскадообразования при облучении высокоэнергетичными протонами. При объяснении с этих позиций, в

Таблица 1

Результаты исследования макродеформированного состояния покрытий « $a\text{-sin}^2\psi$ »-методом

Состав покрытия	T_s , К	ε , %		$\Delta\varepsilon/\varepsilon$, %	a_0 , нм
		исходный	облученный		
90 мол. %TiC – 10 мол.% WC	570	-2,4	-1,8	25	0,4332
80 мол. %TiC – 20 мол.% WC	570	-2,2	-1,55	29,5	0,4327
30 мол. %TiC – 70 мол.% WC	570	-1,27	-0,65	49	0,4293
20 мол. %TiC – 80 мол.% WC	770	-0,95	-0,4	58	0,4287

материале с преобладанием карбида с малой отрицательной величиной энтальпии образования (в данном случае WC) каскадообразование облегчено, а соответственно, в большей степени становится возможным релаксация исходных напряжений сжатия, обусловленных избыточными межузельными атомами в исходном (непосредственно после получения) состоянии покрытия. В каскаде смещений происходит аннигиляция части избыточных межузельных атомов с вакансиями, радиационно-стимулированными в процессе облучения. Тем самым обеспечивается частичная релаксация исходной структурной упругой деформации сжатия, что и наблюдается в облученных покрытиях.

ВЫВОДЫ

1. Методами рентгеновской дифрактометрии в сочетании с тензометрией изучено влияние облучения протонами на фазовый состав, структуру, субструктуру и напряженно-деформированное состояние ионно-плазменных покрытий квазибинарной системы TiC-WC.
2. Установлено, что при высокодозном облучении (доза $6,5 \cdot 10^{17}$ см⁻²) протонами с энергией 200 кэВ ионно-плазменных покрытий квазибинарной системы TiC-WC с разным соотношением составляющих, в триаде: фазовый состав — структура (субструктура) — напряженно-деформированное состояние существенные изменения происходят только в напряженно-деформированном состоянии.
3. Под действием облучения происходит релаксация ростовой деформации сжатия, которая наиболее сильно проявляется в покрытиях обогащенных WC составляющей, достигая относительного изменения на 58 % при дозе облучения протонами $6,5 \cdot 10^{17}$ см⁻².

ЛИТЕРАТУРА

1. Абраимов В. В., Негода А. А., Колыбаев Л. В. Комплексная имитация факторов космического пространства // Космічна наука і технологія. — 1995. — Т. 1, № 2—6. — С. 76—80.
2. Радиационное материаловедение / Под ред. Паршина А. М. и Тихонова А. Н. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. — 331 с.
3. Wang W. Y., Dong X. M., Xu J., Xie J. P., G. L. and Li L. L. Influence of the TiC content on microstructure and wear resistance of laser surface alloying coatings // *Rev. Adv. Mater.* — 2013. — Sci. 33. — P. 102—105.
4. Dobrzański L. A., Żukowska L.W., Structure and properties of gradient PVD coatings deposited on the sintered tool materials // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* — 2011. — Vol. 44/2. — P. 115—139.
5. Andrievski R. A. Radiation stability of nanomaterials. // *Nanotechnologies in Russia* 6. — 2011. — No. 5—6. — P. 357—369.
6. Комаров Ф. Ф. Ионная имплантация в металлы — М.: Металлургия, 1990. — 216 с
7. Решетняк М. В., Соболев О. В. Расширение возможностей анализа структуры и субструктурных характеристик нанокристаллических конденсированных и массивных материалов квазибинарной системы $W_2B_5-TiB_2$ при использовании программы обработки рентгендифракционных данных «New_profile» // *Физическая инженерия поверхности.* — 2008. — Т. 6, № 3—4. — С. 180—188.
8. Shovkoplyas O. A., Sobol' O. V. Regularities in Forming the Phase Composition, Structure, Substructure and Growth Morphology of Nanostructured Ion-plasma Coatings of Quasi-binary Section Ti-W-B System // *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties.* — 2013. — Vol. 2, No. 1. — 01001(3PP).
9. Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А., Темкин М. М.. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений в твердых телах. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 248 с.
10. Mayrhofer P. H., Mitterer C., Clemens H. Self-organized Nanostructures in Hard Ceramic Coatings // *Advanced Engineering Materials.* — 2005. — Vol. 7, No. 12. — P. 1071—1082.
11. Sobol' O. V., Shovkoplyas O. A. On Advantages of X-Ray Schemes with Orthogonal Diffraction Vectors for Studying the Structural State of Ion-Plasma Coatings // *Technical Physics Letters.* — 2013. — Vol. 39, No. 6. — P. 536—539.
12. Li-Ying Kuo and Pouyan Shen On the condensation and preferred orientation of TiC nanocrystals — effects of electric field, substrate temperature and second phase // *Materials Science and Engineering A.* — 2000. — Vol. 276, No. 1—2. — P. 99—107.

13. Самсонов Г. В., Упадхья Г. Ш., Нешпор В. С., Физическое материаловедение карбидов. — Киев: Наукова думка, 1974. — 456 с.

LITERATURA

1. Abraimov V. V., Negoda A. A., Kolybaev L. V. Kompleksnaya imitaciya faktorov kosmicheskogo prostranstva // Kosmichna nauka i tehnologiya. — 1995. — Т. 1, No. 2—6. — P. 76—80.
2. Radiacionnoe materialovedenie / Pod red. Parshina A. M. i Tihonova A. N. — SPb.: Izd-vo SPbGPU, 2003. — 331 p.
3. Wang W. Y., Dong X. M., Xu J., Xie J. P., G. L. and Li L. L. Influence of the TiC content on microstructure and wear resistance of laser surface alloying coatings // Rev. Adv. Mater. — 2013. — Sci. 33. — P. 102—105.
4. Dobrzański L. A., Żukowska L.W., Structure and properties of gradient PVD coatings deposited on the sintered tool materials // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering — 2011. — Vol. — 44/2. — P. 115—139.
5. Andrievski R. A. Radiation stability of nanomaterials. // Nanotechnologies in Russia 6. — 2011. — No. 5—6. — P. 357—369.
6. Komarov F. F. Ionnyaya implantaciya v metally — M.: Metallurgiya, 1990. — 216 p.
7. Reshetnyak M. V., Sobol' O. V. Rasshirenie vozmozhnostej analiza struktury i substrukturnyh harakteristik nanokristallicheskih kondensirovannyh i massivnyh materialov kvazibinarnoj sistemy W_2B_5 - TiB_2 pri ispol'zovanii programmy obrabotki rentgendifrakcionnyh dannyh «New_profile» // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2008. Vol. 6, No. 3—4. — P. 180—188.
8. Shovkoplyas O. A., Sobol' O. V. Regularities in Forming the Phase Composition, Structure, Substructure and Growth Morphology of Nanostructured Ion-plasma Coatings of Quasi-binary Section Ti-W-B System // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties — 2013. — Vol. 2, No. 1. — 01001(3PP).
9. Burenkov A. F., Komarov F. F., Kumahov M. A., Temkin M. M. Prostranstvennyye raspredeleniya energii, vydelennoj v kaskadah atomnyh stolknovenij v tverdyh telah. — M.: Energoatomizdat, 1985. — 248 p.
10. Mayrhofer P. H., Mitterer C., Clemens H. Self-organized Nanostructures in Hard Ceramic Coatings // Advanced Engineering Materials. — 2005. — Vol. 7, No. 12. — P. 1071—1082.
11. Sobol' O. V., Shovkoplyas O. A. On Advantages of X-Ray Schemes with Orthogonal Diffraction Vectors for Studying the Structural State of Ion-Plasma Coatings // Technical Physics Letters. — 2013. — Vol. 39, No. 6. — P. 536—539.
12. Li-Ying Kuo and Pouyan Shen On the condensation and preferred orientation of TiC nanocrystals — effects of electric field, substrate temperature and second phase // Materials Science and Engineering A. — 2000. — Vol. 276, Issues 1—2. — P. 99—107.
13. Samsonov G. V., Upadhaya G. Sh., Neshpor V. S., Fizicheskoe materialovedenie karbidov. — Kiev: Naukova dumka, 1974. — 456 p.