

# Эффекты высокоэнергетической имплантации ионов ксенона в бериллиевой бронзе

С. И. Жукова, Л. А. Васильева, Н. И. Поляк, В. А. Скуратов

---

Методами измерения микротвердости, рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии исследовано влияние имплантации ионов ксенона с энергией 130 МэВ в интервале доз  $10^{12} - 10^{14}$  см<sup>-2</sup> на структурно-фазовое состояние предварительно состаренного сплава БрБ2 (бериллиевая бронза). Установлена последовательность фазовых превращений при увеличении дозы имплантации, которая может быть представлена схемой  $\gamma''$ -фаза  $\xrightarrow{10^{12}-5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}}$  ЗГП  $\xrightarrow{10^{14} \text{ см}^{-2}}$  ЗГП,  $\gamma''$ -фаза.

---

## Введение

Работа является продолжением исследования влияния малых повреждающих доз  $10^{-4} - 10^{-2}$  смещений на атом (сна) при высокоэнергетической ионной имплантации на структурно-фазовое состояние дисперсионно твердеющих сплавов. В предыдущих работах [1, 2] установлены последовательности фазовых превращений при имплантации ионов Кг с энергией 245 МэВ и Вi с энергией 710 МэВ в бериллиевую бронзу на разных стадиях старения, отличающиеся от происходящих в условиях термического старения. Нарушение последовательности фазовых превращений связано с тем, что при облучении одновременно происходят радиационно-индуцированные процессы растворения и выделения промежуточных фаз, и результирующий эффект зависит как от режимов имплантации, так и от исходного структурно-фазового состояния сплава.

В настоящей работе исследованы эффекты имплантации высокоэнергетических ионов ксенона в бериллиевую бронзу.

## Материалы и методика исследования

Исследовано влияние имплантации ионов ксенона с энергией 130 МэВ в интервале малых доз  $10^{12} - 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> на микротвердость, физическое уширение дифракционных линий 111 и 222  $\alpha$ -фазы и структурно-фазовое состояние бериллиевой бронзы БрБ2 с содержанием 2,2 вес.% Ве.

После закалки в воду от температуры 1053 К сплав подвергался старению при 473 К в течение 1 часа. Имплантацию осуществляли на циклотроне ИЦ-100 в ОИЯИ (г. Дубна) при  $T \approx 300$  К. Расчет, проведенный с помощью программы SRIM, показал, что проективный пробег ионов Хе с  $E = 130$  МэВ в исследуемом сплаве составляет  $R_p = 8,4$  мкм. Избранный интервал доз имплантации соответствует повреждающим дозам  $10^{-3} - 10^{-2}$  сна в приповерхностном слое.

Измерение микротвердости по методу Виккерса проводили при нагрузке на индентор 1,0 Н, при этом глубина отпечатка  $h \approx 5$  мкм. Физическое уширение  $\beta$  определяли методом аппроксимации, для съемки дифрактограмм использовали излучение  $\text{Cu } K_{\alpha}$ . Анализ отношения  $\beta_{222}/\beta_{111}$  показал, что уширение дифракционных линий обусловлено только микроискажениями кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы.

Структурно-фазовое состояние анализировали с помощью электронной просвечивающей микроскопии на микроскопах Hitachi и JEM-200, а также с помощью метода двухступенчатого старения сплава, включающего предварительное старение для создания исходного структурно-фазового состояния ( $T_1 = 473$  К) и постимплантационное старение при более высокой температуре ( $T_2 = 623$  К).

Образцы для электронномикроскопических исследований были получены путем одностороннего электролитического утонения дисков диаметром 3 мм на установке STRUERS. В качестве электролита использован водный раствор (500 мл) ортофосфорной кислоты и этанола (по 25 мл), пропанола

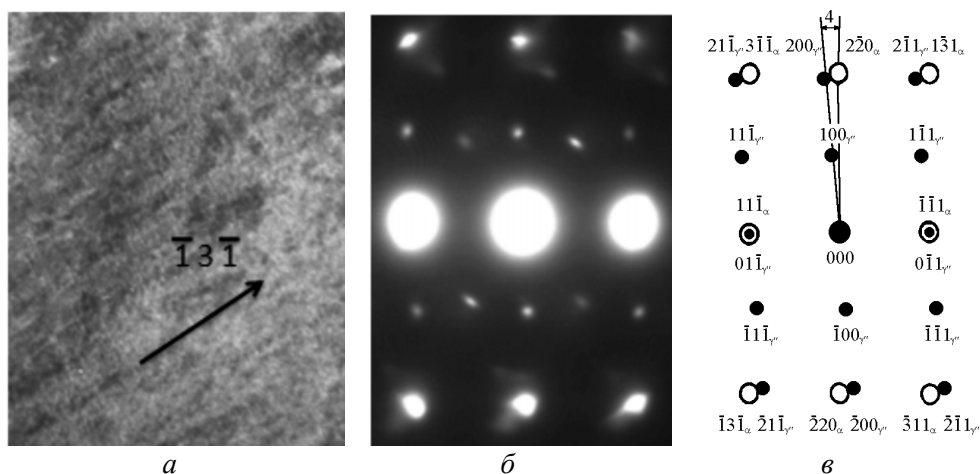


Рис. 1. Светлопольное изображение структуры бериллиевой бронзы в исходном состоянии ( $a - \times 100000$ ), соответствующая картина микродифракции ( $b$ ) и ее интерпретация ( $c$ ). Ось зоны  $[112]$ .

(50 мл) и карбамида (5 г). Оптимальный режим электрополировки соответствовал  $U = 30 - 50$  В,  $T = 263$  К.

### Результаты и обсуждение

Исходное структурно-фазовое состояние бериллиевой бронзы после предварительного старения соответствует наличию в матричном  $\alpha$ -твердом растворе включений  $\gamma'$ -фазы. На рис. 1 приведены светлопольное изображение структуры, соответствующая картина микродифракции (КМД) и схема ее интерпретации. На микрофотографии (рис. 1а) видна упорядоченность в расположении выделений, которые выстроены в направлении  $\bar{1}3\bar{1}$ . Период модуляции составляет  $\sim 100 - 150$  Å. Модулированная структура, заключающаяся в периодическом расположении метастабильных когерентных выделений вдоль определенных кристаллографических направлений, характерна для бериллиевой бронзы на фазовой стадии старения [3]. КМД (рис. 1б, в) с осью зоны  $[112]$  показывает, что выделения в сплаве соответствуют  $\gamma'$ -фазе с упорядоченной структурой, связанной с кристаллической решеткой матричной  $\alpha$ -фазы ориентационным соотношением  $(112)_{\alpha} \parallel (110)_{\gamma'}$  и  $[\bar{1}10]_{\alpha} \parallel [001]_{\gamma'}$ . Согласно [4],  $\gamma'$ -фаза имеет ОЦ-тетрагональную решетку с моноклинным искажением и параметрами  $a = b = 2,54$  Å,  $c = 3,24$  Å,  $\beta = 85,42^{\circ}$ . Отклонение направлений  $[001]_{\gamma'}$  от  $[\bar{2}20]_{\alpha}$  на  $\sim 4^{\circ}$  на КМД (рис. 1в) обусловлено моноклинным искажением кристаллической решетки выделений  $\gamma'$ , рассчитанные параметры этой фазы совпадают с указанными в [4].

Поскольку  $\gamma'$ -фаза когерентна матрице сплава по плоскостям  $\{001\}$  и имеет большое объемное

несоответствие (10,25%), это приводит к сильному искажению кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы и появлению эффектов диффузного рассеяния в виде тяжей в направлениях  $\langle 110 \rangle$  на КМД с осью зоны  $[001]$  (рис. 2). Такой эффект наблюдали для бериллиевой бронзы в [5].

Имплантиация высокоэнергетических ионов Хе приводит к изменению структурно-фазового состояния сплава. В интервале доз имплантации  $10^{12} - 5 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$  наблюдается частичное нарушение модулированной структуры (рис. 3а). На соответствующей КМД появляются протяженные тонкие тяжи в направлениях  $\langle 100 \rangle$ , проходящие через нулевой узел, что свидетельствует о наличии в сплаве монослойных пластинчатых зон Гинье – Престона (ЗГП). Дифракционные эффекты, указывающие на присутствие  $\gamma'$ -фазы, отсутствуют.

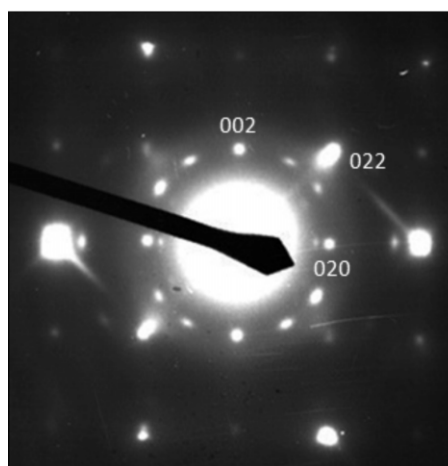


Рис. 2. Картина микродифракции с осью зоны  $[100]$  от образца бериллиевой бронзы, состаренной при  $T_1 = 473$  К в течение 1 ч.

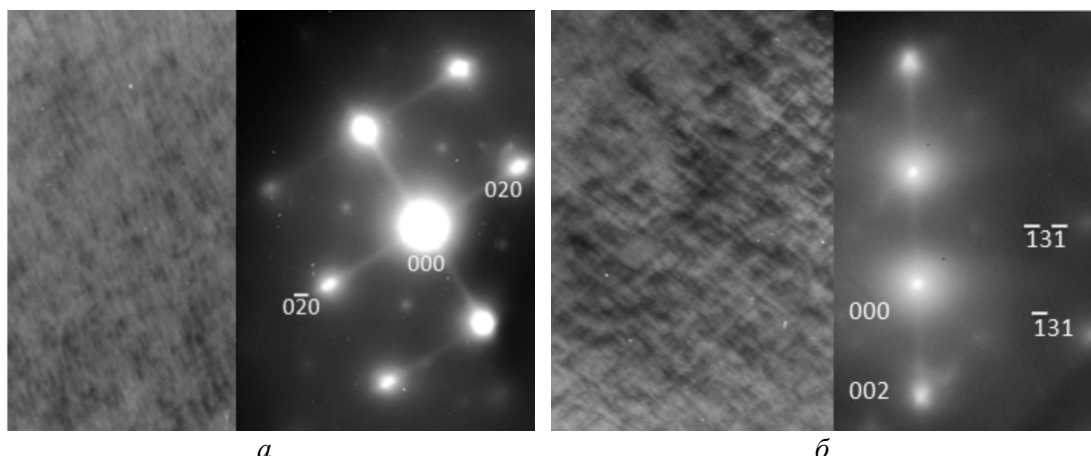


Рис. 3. Светлопольные изображения структуры бериллиевой бронзы, имплантированной ионами ксенона, и соответствующие КМД: *a* –  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ , *б* –  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

При увеличении дозы микроструктура вновь приобретает более четкий модулированный характер, тяжи на КМД в  $\langle 001 \rangle$ -направлениях становятся прерывистыми, и при дозе  $10^{14} \text{ см}^{-2}$  на них появляются “сгущения” интенсивности в позициях  $2/3 \langle 002 \rangle$  и тяжи в направлениях  $\langle \bar{1}3\bar{1} \rangle$  (рис. 3б).

Как показано в работах [5, 6], при исследовании ранних стадий старения бериллиевой бронзы зарождение  $\gamma'$ -фазы происходит на ЗГП. Когда монослойные зоны утолщаются и начинают приобретать кристаллическую решетку с упорядоченным расположением атомов Cu и Be, длинные тонкие тяжи в  $\langle 100 \rangle$ -направлениях разбиваются на отдельные удлиненные максимумы, превращающиеся впоследствии в точечные рефлексы. “Сгущения” интенсивности в позициях  $2/3 \langle 002 \rangle$  соответствуют положениям рефлексов от формирующихся включений  $\gamma'$ -фазы.

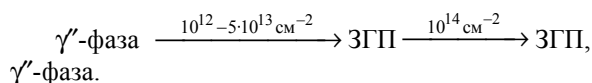
Эти же эффекты присутствуют на КМД, приведенной на рис. 3б. Поскольку ось зоны для этой КМД —  $[310]$ , эффект искажений кристаллической решетки матрицы сплава проявляется в виде тяжей в направлениях  $\langle \bar{1}3\bar{1} \rangle$ .

Эффекты диффузного рассеяния на КМД от сплава, имплантированного ионами ксенона дозой  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ , усиление модуляции структуры свидетельствуют о радиационно-стимулированном появлении когерентных включений  $\gamma'$ -фазы.

Таким образом, имплантация ионов Xe первоначально приводит к разрушению имеющихся в сплаве пластинчатых включений  $\gamma'$ -фазы и одновременно стимулирует формирование монослойных ЗГП, которые в процессе радиационно-стимулированного роста уже при дозе  $10^{14} \text{ см}^{-2}$  превращаются в  $\gamma'$ -фазу.

Последовательность фазовых превращений в бериллиевой бронзе, инициируемых высокоэнерге-

тической имплантацией ионов ксенона, можно представить в виде следующей схемы:



Наблюдаемая эволюция микроструктуры и фазового состава определяет изменение микротвердости  $H$  и физического уширения  $\beta_{222}$  имплантированного сплава. Дозовые зависимости  $H$  и  $\beta$  представлены на рис. 4.

Микротвердость имплантированных образцов несколько превышает исходное значение, но при дозе  $10^{14} \text{ Xe/cm}^2$  ее увеличение более существенно. Дозовая зависимость  $\beta_{222}$  имеет немонотонный характер: в интервале доз ( $10^{12} - 5 \cdot 10^{13}$ )  $\text{см}^{-2}$  величина физического уширения снижается, затем наблюдается ее рост.

Поскольку физическое уширение  $\beta_{222}$  характеризует общее напряженное состояние сплава и

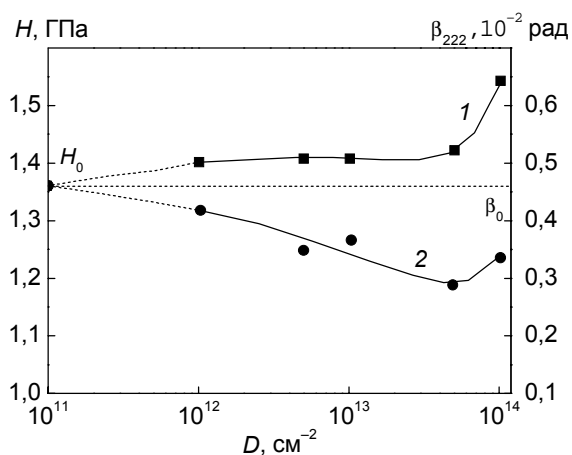


Рис. 4. Дозовые зависимости микротвердости  $H$  (1) и физического уширения  $\beta_{222}$  (2) бериллиевой бронзы, имплантированной ионами ксенона.

определяется в основном типом упрочняющих фаз и их дисперсностью, снижение величины  $\beta_{222}$  обусловлено процессами растворения имеющихся в исходном состоянии сплава включений  $\gamma'$ -фазы и образованием ЗГП.

Микротвердость как более интегральная характеристика не отражает тонкие процессы распада твердого раствора при имплантации. Незначительное увеличение  $H$  в интервале доз  $10^{12} - 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  может быть обусловлено твердорастворным упрочнением при растворении  $\gamma'$ -включений.

Возрастание  $\beta_{222}$  и  $H$  после имплантации  $10^{14} \text{ Xe/см}^2$  связано с радиационно-индуцированными процессами распада твердого раствора с образованием выделений  $\gamma'$ -фазы.

Как показано нами в предыдущих работах [2, 7], кинетика повторного старения бериллиевой бронзы, имплантированной высокоэнергетическими ионами Вi и Кг, определяется структурно-фазовым состоянием сплава, созданным к моменту начала отжига. Кривые повторного старения можно разделить на три стадии: первоначальное незначительное изменение свойств либо их постоянство, затем резкое увеличение скорости старения с последующим замедлением процесса старения. Вторая и третья стадии связаны с выделением  $\gamma'$ -фазы, ее коалесценцией и превращением в  $\gamma$ -фазу. Наиболее существенные изменения в кинетике старения имплантированного сплава наблюдаются в первые минуты отжига.

На рис. 5 представлены кривые повторного старения бериллиевой бронзы в течение 17 мин при  $T_2 = 623 \text{ К}$  до и после имплантации  $10^{13}$  и  $10^{14} \text{ Xe/см}^2$ .

Повторный отжиг приводит к начальному уменьшению величины  $\beta_{222}$ , после которого наблюдается ее резкое возрастание (рис. 5а). Период времени, необходимого для перехода к интенсивному старению, для имплантированного сплава меньше, чем для исходного, и с ростом дозы сокращается. Так, для неимплантированного сплава интенсивное старение начинается после 16 мин отжига, а для сплава после дозы имплантации  $10^{14} \text{ Xe/см}^2$  этот этап начинается с 4-й минуты. Уменьшение  $\beta_{222}$  связано с тем, что температура повторного отжига  $T_2$  превышает температуру сольвуса ЗГП для бериллиевой бронзы [4, 6]. Кроме того, следует учитывать, что критический размер зародышей промежуточных фаз при  $T_2$  больше, чем при  $T_1$ , в связи с чем в первые минуты отжига происходит растворение ЗГП и включений с размером  $r < r_{кр}$ . Пересыщение матрицы сплава при этом повышается, что в свою очередь приводит к развитию процессов распада твердого раствора, то есть к старению сплава. Повышенная концентрация радиационных дефектов способствует

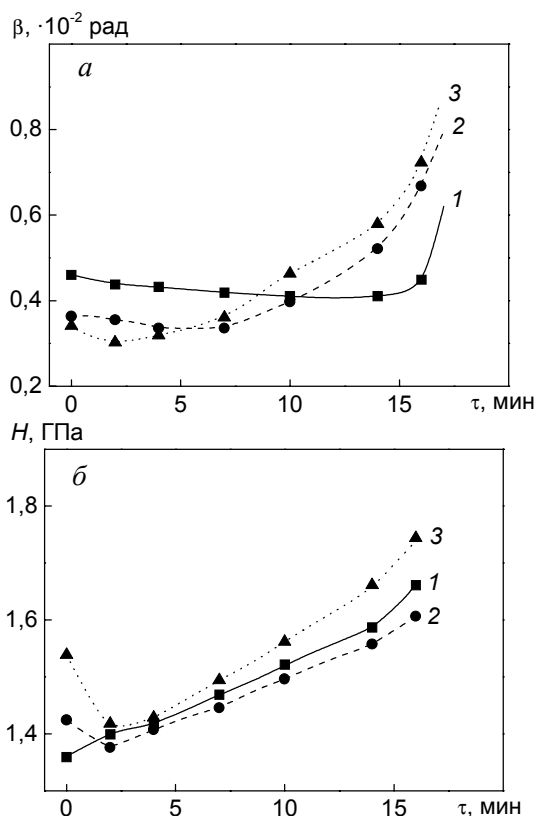


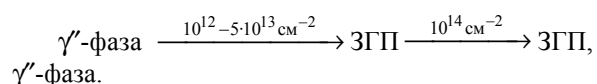
Рис. 5. Изменение физического уширения  $\beta_{222}$  (а) и микротвердости  $H$  (б) сплава БрБ2 при повторном старении ( $T_2 = 623 \text{ К}$ ): 1 — до имплантации, 2 — после имплантации  $10^{13} \text{ Xe/см}^2$ , 3 — после имплантации  $10^{14} \text{ Xe/см}^2$ .

сокращению продолжительности первой стадии отжига для имплантированного сплава.

Как уже отмечалось ранее, физическое уширение  $\beta_{222}$  — более чувствительная характеристика фазовых превращений в бериллиевой бронзе при начальных стадиях распада пересыщенного твердого раствора по сравнению с микротвердостью. Изменение микротвердости при повторном старении (рис. 5б) имплантированного сплава отличается от исходного только наличием частичного возврата  $H$  в первые две минуты отжига, что связано с растворением образованных в процессе имплантации ЗГП (кривая 2) и  $\gamma'$ -выделений с размером меньше  $r_{кр}$  (кривая 3).

### Заключение

При имплантации ионов ксенона с энергией 130 МэВ в предварительно состаренной бериллиевой бронзе происходят радиационно-индуцированные фазовые превращения, которые можно представить в виде схемы



Эти структурно-фазовые превращения являются определяющими в изменении микротвердости  $H$  и физического уширения  $\beta_{222}$  сплава после имплантации и при постимплантационном отжиге.

### Литература

1. Анищик В.М., Жукова С.И., Поляк Н.И., Васильева Л.А. Эволюция фазового состава бериллиевой бронзы БрБ2, имплантированной на зонной стадии старения ионами криптона с энергией 245 МэВ. Доклады АН Беларуси, 2005, т. 49, с. 60 – 63.
2. Жукова С.И., Поляк Н.И., Скуратов В.А. Особенности старения бериллиевой бронзы, имплантированной высокоэнергетическими ионами висмута. ФХОМ, 2007, № 6, с. 22 – 26.
3. Чуистов К.В. Модулированные структуры в стареющих сплавах. Киев: Наукова думка, 1975, 216 с.
4. Geisler A.H., Mallery J.H., Steigert F.E. On the mechanism of precipitation in copper-beryllium alloys. Journal of Metals. 1952, no. 4, p. 307 – 316.
5. Гаврилова А.В., Тяпкин Ю.Д. Изменения кристаллической структуры при старении сплавов никель-бериллий и медь-бериллий. Сб. Проблемы металлостроения и физика металлов. 1964, № 8, с. 326 – 354.
6. Rioja R.J., Langhlich D.E. The sequence of precipitation in Cu – 2%Be alloys. Acta Metal., 1980, no. 9, p. 1301 – 1312.
7. Жукова С.И., Поляк Н.И., Васильева Л.А., Дидык А.Ю., Скуратов В.А. Изотермический пострадиационный отжиг бериллиевой бронзы, имплантированной высокоэнергетическими ионами криптона. ФХОМ, 2006, № 1, с. 26 – 31.

**Жукова Светлана Ивановна** — Белорусский государственный университет (г. Минск), физический факультет, кандидат физико-математических наук. Специалист в области радиационной физики твердого тела и физического материаловедения.

**Васильева Лилиана Анатольевна** — Белорусский государственный университет (г. Минск), физический факультет, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области электронной микроскопии стареющих сплавов.

**Поляк Наталья Ипполитовна** — Белорусский государственный университет (г. Минск), физический факультет, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель. Специалист в области радиационной физики твердого тела.

**Скуратов Владимир Алексеевич** — Объединенный институт ядерных исследований (г. Дубна, Московской обл.), кандидат физико-математических наук, руководитель сектора. Специалист в области радиационной физики твердого тела и радиационного материаловедения.