

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА С АРГОНОМ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Е.И. Богданов¹⁾, С.Е. Богданов¹⁾, Д.С. Герцрикен¹⁾, Д.В. Миронов²⁾, А.Д. Рудь¹⁾

¹⁾ Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
01680, Киев, бул. Вернадского, № 36, (044)4440531, Украина, bob@t.kiev.ua, rud@imp.kiev.ua

²⁾ Самарская государственная сельскохозяйственная академия,
446409, п. Усть-Кинельский Самарской обл., ул. Учебная, № 2, Россия, dvonorim@mail.ru

Методами рентгеноструктурного анализа и микродюриметрии изучены структура, свойства и состав приповерхностных слоев порошкового поликристаллического вольфрама, обработанного в плазме нормального тлеющего разряда в среде аргона. Показано образование метастабильного твердого раствора аргона в вольфраме и увеличение на 40 % плотности дефектов дислокационного типа в слоях глубиной до 4 мкм. Установлено, что микротвердость материала меняется с глубиной сложным образом (с максимумом на середине диффузионной зоны).

Введение

Ранее было показано, что ионная бомбардировка металлов в плазме тлеющего разряда, горящего в среде инертных газов, приводит к растворению атомов аргона и криптона в поли- и моно-кристаллах в приповерхностном слое и дальнейшему проникновению в глубь металла на макроскопические расстояния [1]. Причем, несмотря на низкие (~400 К) температуры и малые времена (~6 ч) обработки, имела место миграция нерастворимых примесей в тугоплавкие металлы (W, Nb, Mo). Введение инертных газов в ряде случаев способствует улучшению механических свойств материалов [2]. В этой связи представляет интерес изучение взаимодействия порошкового тугоплавкого металла с инертным газом.

Основная часть

Облучение проводилось на стандартной установке ВУП-5М с использованием плазмы нормального тлеющего разряда в среде аргона. Напряжение горения разряда находилось в пределах 3,0±0,5 кВ, плотность тока ≈ 1 мА/см². Средняя энергия ионов аргона составляла 300-700 эВ, доза облучения - 4·10²³ м⁻². Температура облучаемых образцов контролировалась специально введенной в рабочий объем термопарой и на поверхности образца варьировалась в пределах 400-450 К. Образцами исследования служили порошковые образцы кубической формы, которые вырезались из сваренных штабиков (сечением 10×10 мм), изготовленных из крупнозернистого порошка вольфрама чистотой 99,95%. Исследуемая поверхность образцов для снятия нарушенных слоев шлифовалась, а затем электрополировалась. Контроль качества электрополировки проводился рентгеновским методом, качество поверхности определялось с помощью оптического микроскопа. Структурные исследования образцов проводились на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении ($\lambda_{Cu} = 0,1542$ нм) (табл. 1, 2). Оценку плотности дислокаций ρ проводили по методике [3]. Измерение микротвердости H_V осуществлялось на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г, что приводило к глубине отпечатков < 2 мкм.

Проведенные исследования (табл. 1, 2, рис. 1, 2) показали, что при бомбардировке W ионами Ar возникает твердый раствор металл-инертный газ с

увеличенным периодом решетки – на $2,6 \cdot 10^{-5}$ нм с ошибкой не более $6 \cdot 10^{-5}$ нм.

Таблица 1. Вольфрам в исходном состоянии.

n	2 θ°	sin θ	λ	d, нм	(hkl)	I, %
1	36,60	0,3140	$\beta_{(110)}$			34
2	40,53	0,3463	α	0,2223	110	100
3	52,16	0,4396	$\beta_{(200)}$			12,5
4	58,29	0,4870	α	0,1581	200	25
5	65,71	0,5425	$\beta_{(211)}$			22
6	73,90	0,6011	α	0,1281	211	77
7	77,95	0,6290	$\beta_{(220)}$			6
8	88,35	0,6968	$\alpha + \beta_{(310)}$	0,1105	220	19
9	101,12	0,7723	α	0,0997	310	35
10	110,67	0,8225	$\beta_{(321)}$			9
11	114,60	0,8415	α	0,0915	222	9
12	131,35	0,9112	α	0,0845	321	49

Таблица 2. W-Ar, после обработки (700 В, 2 мА, 3 ч.).

n	2 θ°	sin θ	λ	d, нм	(hkl)	I, %
1	36,18	0,3105	$\beta_{(110)}$			34
2	40,25	0,3441	α	0,2238	110	100
3	52,13	0,4493	$\beta_{(200)}$			12,5
4	58,25	0,4867	α	0,1582	200	25
5	65,09	0,5379	$\beta_{(211)}$			22
6	73,16	0,5960	α	0,1292	211	77
7	76,79	0,6211	$\beta_{(220)}$			6
8	89,96	0,6881	$\alpha + \beta_{(310)}$	0,1119	220	19
9	99,48	0,7631	α	0,1009	310	35
10	110,50	0,8240	$\beta_{(321)}$			9
11	114,80	0,8215	α	0,0914	222	9
12	131,06	0,9102	α	0,0846	321	49

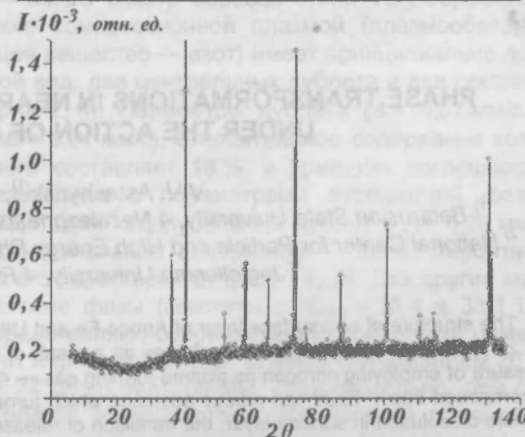


Рис. 1. Рентгенограмма W в исходном состоянии.

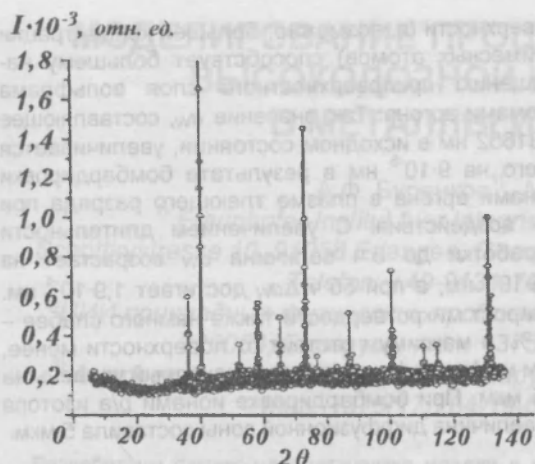


Рис. 2. Рентгенограмма твердого раствора W-Ar.

Сдвиг дифракционных максимумов на малых и больших углах иллюстрируют рис. 3 и 4.

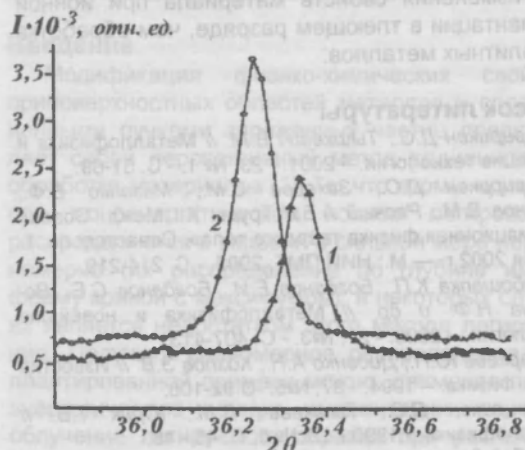


Рис. 3. Линия (110) исходного (1) и обработанного (2) W.

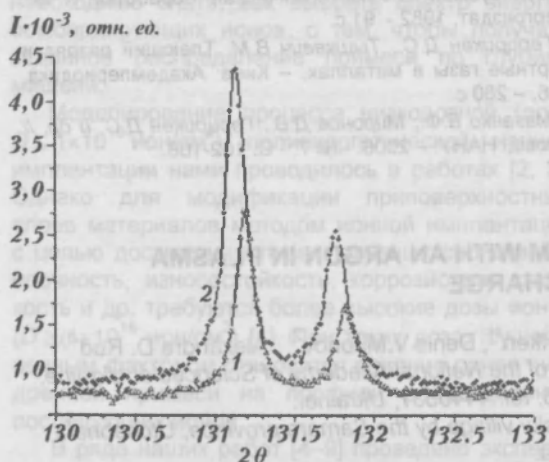


Рис. 4. Линия (321) исходного (1) и обработанного (2) W.

С помощью линии (321) по разрешенному дублету $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ были рассчитаны параметры решетки W и W-Ar, составившие, соответственно 0,31621 нм и 0,31647 нм. Поскольку атомный радиус Ar значительно больше атомного радиуса W, то можно предположить, что имплантированный из плазмы тлеющего разряда аргон образует в вольфраме пересыщенный твердый раствор типа замещения или вычитания высокой концентрации

(вплоть до величины ~0,1%). В железе, меди и алюминии аргон и криптон растворяются по типу замещения при малой длительности обработки, но при 6 ч бомбардировки и выше образуется твердый раствор вычитания [2].

Также изменяется полуширина линии (321) - для вольфрама $\Gamma = 0,11^\circ = 1,9 \cdot 10^{-3}$ рад, для W-Ar — $\Gamma = 0,16^\circ = 2,8 \cdot 10^{-3}$ рад, т.е. дополнительное уширение в результате насыщения вольфрама аргонem достигает, примерно, 1,5 раз. Отношение интенсивностей дифракционных максимумов (насыщенного аргонem и исходного) в среднем составляет 2,3 (в одинаковых условиях съемки).

Плотность хаотически распределенных дислокаций, определенная из уширения рентгеновских дифракционных линий, возрастает после плазменного облучения на 40% и достигает величины $5,4 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$. Причем информативная глубина (т.е. толщина слоя половинного ослабления) при съемке вольфрама в медном излучении не превышает 3 - 4 мкм. Последующий послойный анализ со стороны облученной поверхности (с шагом 1 мкм) показал резкое снижение плотности хаотически распределенных дислокаций до уровня исходного состояния. Сопоставимые глубины модификации приповерхностных слоев (структурно-фазовые превращения в слоях толщиной до 4-6 мкм) наблюдали в поликристаллическом Mo после облучения гелием с энергией 55 кэВ и монокристаллическом Mo, облученном в тлеющем разряде ионами He⁺ при ускоряющем напряжении 0,5 кВ (дислокационная структура менялась на глубине до 10 мкм при генерации отдельных винтовых дислокаций вплоть до 20 мкм от облученной поверхности), в монокристаллах W после облучения ионами Ar с энергией 15 кэВ дозами до $1 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$. В этом случае наблюдали перестройку дислокационной структуры и повышение плотности дислокаций в приповерхностных слоях толщиной до 15 мкм. Вместе с тем, в поликристаллическом W и Mo зафиксированы более глубокие (порядка 100 мкм) структурные изменения в результате облучения ионами D⁺ и H⁺ (E = 25 кэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$), а также в поликристаллическом Mo после обработки в плазме тлеющего разряда при напряжении 0,8 - 3,0 кВ и плотности тока $2,5 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ [4].

Из данных микродюрметрии, приведенных на рис.5, следует, что облучение порошкового вольфрама низкоэнергетическими ионами аргона приводит к ожидаемому изменению микротвердости по глубине образца: микротвердость существенно увеличивается на глубинах до 3 - 5 мкм, максимальное увеличение микротвердости достигается на глубине 4 мкм, а затем она плавно убывает. На глубине 8 мкм микротвердость выходит на значение, соответствующее уровню исходного поликристаллического порошкового вольфрама. Данный результат свидетельствует о значительном влиянии обработки на прочностные свойства приповерхностных слоев металлов плазмой тлеющего разряда. Кроме того, характер изменения микротвердости коррелирует с данными об изменении плотности дислокаций, что подтверждает вывод о вышерассмотренном механизме упрочнения при облучении металлов плаз-

мой тлеющего розряда при достаточно заметной роли твердорастворного упрочнения.

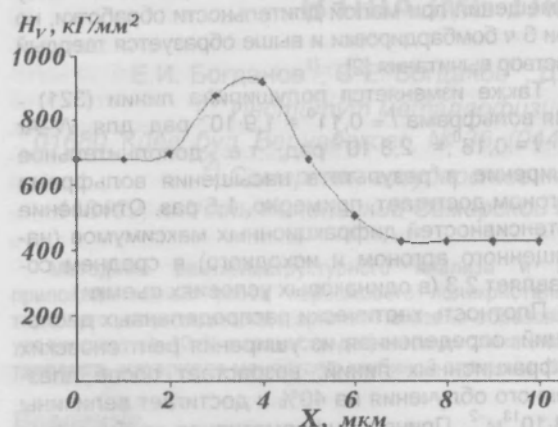


Рис. 5. Изменение микротвердости обработанного W по глубине.

При облучении поликристаллов в тлеющем разряде атомы инертных газов (аргона и криптона [5]) диффундируют преимущественно по объему зерна, но, безусловно, есть некоторый вклад переноса и по границам зерен. Накопление же газа и образование пор происходят преимущественно по границам зерен и субзерен, чем, по-видимому, обусловлена большая толщина дефектного слоя в монокристаллах [6]. И наоборот, чем больше протяженность границ, тем менее глубоко «проникают» дефекты.

В исследуемом порошковом вольфраме это наблюдается весьма наглядно – лишь на 40 % увеличивается плотность линейных дефектов на глубинах до 4 мкм и на 0,08% параметр решетки. Следовательно, основной вклад в наблюдаемое повышение микротвердости приповерхностных слоев инициируют дефекты, находящиеся на границах зерен и субзерен, например, дислокационные стенки и т.п.

Сравнение параметров кристаллической решетки, полученных на порошковых образцах и на высокочистых монокристаллических материалах (поли- и монокристаллических металлах чистотой 99,9999%) [7,8], показывает, что наличие развитой

поверхности (и, возможно, большей концентрации примесных атомов) способствует большему насыщению приповерхностного слоя вольфрама атомами аргона. Так, значение a_w , составляющее 0,31652 нм в исходном состоянии, увеличивается всего на $9 \cdot 10^{-5}$ нм в результате бомбардировки ионами аргона в плазме тлеющего разряда при 3 ч воздействия. С увеличением длительности обработки до 6 ч величина a_w возрастает на $1,5 \cdot 10^{-4}$ нм, а при 55 ч Δa_w достигает $1,9 \cdot 10^{-4}$ нм. Прирост микротвердости также намного слабее – 10 %, и максимум отстоит от поверхности менее, чем на 1 мкм. H_v выходит на исходный уровень на 3,5 мкм. При бомбардировке ионами р/а изотопа Ag величина диффузионной зоны составила 5 мкм.

Заключение

Таким образом, использование компактированных порошков W является более перспективным для изменения свойств материала при ионной имплантации в тлеющем разряде, чем обработка монокристаллических металлов.

Список литературы

1. Герцикен Д.С., Тышкевич В.М. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2001. – 23, № 1. – С. 51-69.
2. Герцикен Д.С., Захаров С.М., Мазанко В.Ф., Миронов В.М., Рясный А.В. // Труды XII Межд. Совещ. «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 1-6 июня 2002 г. — М.: НИИ ПМТ, 2002. – С. 214-219.
3. Рябошапка К.П., Богданов Е.И., Богданов С.Е., Воронина Н.Ф. и др. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2005. – 27, №3. – С. 407-413.
4. Шаркеев Ю.П., Диденко А.Н., Козлов Э.В. // Известия вузов. Физика. – 1994. – 37, №5. – С.92-108.
5. Герцикен Д.С., Тышкевич В.М., Юрик Т.В. // Металлофизика. – 1990. – 12, № 5, С. 45 - 48.
6. Бабад-Захряпин А.А., Кузнецов Г.Д. Радиационно-стимулируемая химико-термическая обработка. – М.: Энергоиздат, 1982. – 91 с.
7. Герцикен Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах. – Киев: Академперіодика, 2006. – 280 с.
8. Мазанко В.Ф., Миронов Д.В., Герцикен Д.С. и др. // Доповіді НАНУ. – 2006. – № 7. – С. 102-108.

INTERACTION OF A DUST OF WOLFRAMIUM WITH AN ARGON IN PLASMA OF THE GLOW DISCHARGE

Evgeniy I. Bogdanov¹⁾, Sergey E. Bogdanov¹⁾, Dina S. Gertsriken¹⁾, Denis V. Mironov²⁾, Alexandre D. Rud¹⁾

¹⁾ The Physics of Metal Institute in the name of G. V. Kurdiumov of the National Academy of Sciences of Ukraine, 01680, Kiev-142, Vernadsky avenue, 36, tel. 4440531, Ukraine..

²⁾ Samarsky State Agricultural Academy, 446409, Ust – Kinelsky village by the Samara province, Utchebnaia street., 2, Russia.

The structure, property and composition of the surface layers of the powder polycrystalline tungsten which was treated in the argon plasma normal glow discharge are studied by the methods of the X-Ray structure analysis and microhardness. The formation of metastable solid solution of argon in tungsten powdery and a 40% increase of the defects density of dislocation type in the layers at a depth of 4 μm is first showed. It is established, that material microhardness is changing with depth (with maximum at the middle of diffusion zone). The comparison of the mechanical properties and changing of the parameter lattice at the powder and non-powder (single crystal, bicrystal and polycrystal of identical purity) materials is performed. Is detected, that the presence of a developed surface (and, probably, greater concentration of impurity atoms) promotes the greater saturation of a surface layers of wolframium by atoms of an argon. Is shown, that usage of densing powder of wolframium is more perspective for change of properties of a material at an ionic implantation in a glow discharge, than processing of monolithic metals.