

## ВЛИЯНИЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

В.Ф. Мазанко<sup>1)</sup>, Д.С. Герцрикен<sup>1)</sup>, О.А. Новомлынец<sup>2)</sup>, Д.В. Миронов<sup>3)</sup>, В.М. Миронов<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,  
бул. Вернадского 36, 01680 Киев, Украина, deciatinka@gmail.com)

<sup>2)</sup>Черниговский национальный технологический университет,  
ул. Шевченко 95, 14035 Чернигов, Украина, oon1@ukr.net

<sup>3)</sup>Самарский государственный аграрный университет,

ул. Учебная 2, 446442 п. Усть-Кинельский Самарской обл., Россия, dvonorim@mail.ru

С помощью методов, основанных на использовании радиоактивных изотопов, рентгеноструктурного, микрорентгено-спектрального анализа и Оже-спектроскопии изучали перераспределение атомов инертных газов по поверхности металлов под действием плазмы тлеющего разряда. Установлены особенности распределения атомов инертных газов по глубине диффузионной зоны, формы концентрационных профилей, скорости миграции и изменения в параметрах решетки металла, связанные с образованием газонаполненных пор.

**Ключевые слова:** миграция; тлеющий разряд; инертный газ; концентрационный профиль; изотоп.

## THE INFLUENCE OF THE GLOW DISCHARGE ON THE DISTRIBUTION OF INERT GASES ON METAL SURFACES

V.F. Mazanko<sup>1)</sup>, D.S. Gertsriken<sup>1)</sup>, O.A. Novomlynets<sup>2)</sup>, D.V. Mironov<sup>3)</sup>, V.M. Mironov<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
36 Vernadsky Ave., 01680 Kiev, Ukraine, deciatinka@gmail.com

<sup>2)</sup>Chernihiv National University of Technology

95 Shevchenka Str., 14027 Chernihiv, Ukraine, oon1@ukr.net

<sup>3)</sup>Samara State Agrarian University,

2 Uchebnaya Str., 446442 Ust-Kinelsky village by the Samara province, Russia, dvonorim@mail.ru

Using methods based on the use of radioactive isotopes, x-ray micro-x-ray micro-x-ray analysis and Auger spectroscopy studied the redistribution of inert gas atoms on the surface of metals under the action of glow discharge plasma. The features of the distribution of inert gas atoms in the depth of the diffusion zone, the shape of the concentration profiles, the migration rate and changes in the parameters of the crystal lattice associated with the formation of gas-filled pores are established.

Processing of materials (Al, Cu, Ni, Fe, Mo, W, Ti, C) and a number of their alloys in the glow discharge plasma burning in various media (He, Ar, Kr, Xe) leads to volumetric and surface diffusion of bombarding ions ( $10^{-8} - 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s) in the temperature range of 300-700 K. In this case, metastable solid solutions of metal-inert gas and gas-filled pores are formed. The form of the concentration profile, the depth of penetration and the concentration of inert gas in the solution depend on the duration and temperature of treatment, the nature of the bombarding ion and the composition of the medium, the structural-phase state of the metal.

**Keywords:** migration; glow discharge; inert gas; concentration profile; isotope.

### Введение

Известно, что в процессе бомбардировки ионами с энергиями в несколько кэВ в плазме тлеющего разряда, несмотря на распыление поверхности, происходит непрерывно возобновляемое накопление бомбардирующих ионов в слое, соизмеримом с их свободным пробегом, и их миграция вглубь обрабатываемого металла. При этом глубина диффузионного проникновения ионов, бомбардирующих металл в тлеющем разряде с энергией  $W \sim 1$  кэВ, превышает глубину проникновения имплантированных ионов с  $W \sim 1$  мэВ независимо от размера и растворимости бомбардирующих ионов [1].

### Методика эксперимента

Эксперименты проводили на алюминии, железе, цинке, меди, никеле, титане и др., подвергнутых ионной бомбардировке в тлеющем разряде, горящем в аргоне, криптоне или ксеноне. Иногда применяли смесь инертных газов. Обработка осуществлялась по диодной схеме, описанной в [1].

### Результаты и их обсуждение

Как следует из рис. 1, в процессе обработки образцов на их торцевых поверхностях образуются две области: внешняя – светлая и внутренняя – темная, что свидетельствует о наличии во внутренней области атомов радиоактивного криптона. Причем это справедливо не только для алюминия и железа, представленных на рисунке, но и других исследованных металлов и сплавов, в том числе и тугоплавких.

Из рассмотрения приведенных на рисунках авторадиограмм следует, что наблюдаемый характер распределения радиоактивного криптона, т.е. возникновение двух областей с различным содержанием инертного газа, не зависит от формы облучаемой поверхности образца. Так, в случае прямоугольной поверхности насыщенная инертным газом внутренняя область также имеет вид прямоугольника, а для цилиндрического образца – круга. Исследования, проведенные на образцах, имеющих в плане форму полукруга, эллипса, треугольника, многоугольника с числом сторон от 5 до 8 показали

те же закономерности. Причем данное распределение инертного газа сохраняется и в объеме металла по всей диффузионной зоне.

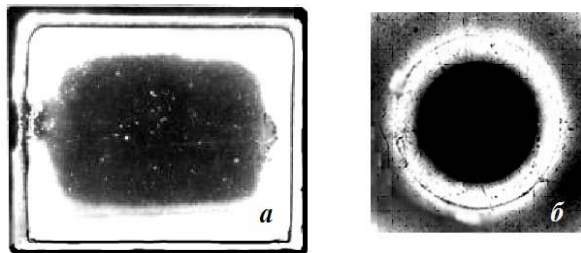


Рис. 1. Макроавтордиограммы поверхности железного образца прямоугольной (а) и алюминиевого цилиндрической (б) формы после обработки в плазме тлеющего разряда в течение 1 часа, <sup>85</sup>Kr

Fig. 1. Macroautoradiograms of the surface of the iron sample of rectangular (a) and aluminum cylindrical (b) shape after treatment in glow discharge plasma for 1 hour, <sup>85</sup>Kr

Исследование кинетики насыщения показало, что неравномерность в распределении начинается в первые секунды обработки (рис. 2 а). После ~ 10 мин. обработки вдоль края образца на торце (рис. 2 б) и на образующей появляются полосы в виде колец, практически не содержащие инертный газ. С увеличением времени бомбардировки ионами криптона на поверхности цилиндрического образца возникают новые концентрические круги с высоким содержанием инертного газа и его следами (рис. 2 в, г).

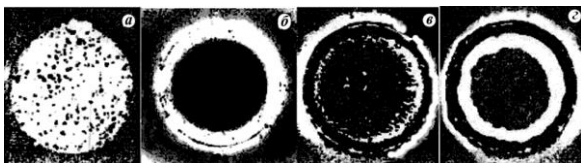


Рис. 2. Автордиограммы торцевой поверхности образцов алюминия  $\varnothing$  1 см после ионной бомбардировки: а – 30 с, б – 15 мин., в – 90 мин., г – 5 час., <sup>85</sup>Kr

Fig. 2. Autoradiograms of the end surface of aluminum samples  $\varnothing$  1 cm after ion bombardment: a – 30 s, b – 15 min., c – 90 min., g – 5 hours, <sup>85</sup>Kr

Подобная неравномерность при больших временах обработки свойственна также другим металлам и бомбардирующим ионам инертных газов (рис. 3). Более того, обедненная область размером менее 1 мм диаметром может возникнуть даже в середине торца, но, как правило, в центре присутствует инертный газ.

Следовательно, если обеднение краев можно объяснить более сильным распылением, то возникновение концентрических кругов или подобных прямо- и многоугольников на обработанной поверхности, очевидно, имеет другую причину. По-видимому, это связано с какими-то особыми условиями протекания поверхностной диффузии. При этом в обедненных зонах возникают новые свойства. Так, попытка нанести гальваническое покрытие на всю обработанную торцевую поверхность, в частности, никель на медь и железо на железо и алюминий, не увенчалась успехом. В соответствии с данными металлографии и автордиографиче-

ского анализа наносимый металл оказался только на тех участках поверхности, где присутствовал инертный газ. Кроме того, согласно [1-3], на вышеуказанных участках обработанных железа и алюминия замедлена коррозия в различных агрессивных средах.

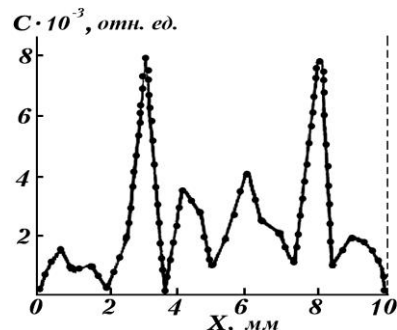


Рис. 3. Распределение ксенона по поверхности вдоль диаметра никелевого цилиндрического образца после бомбардировки ионами Хе с энергией 1 кэВ в течение 72 ч, Оже-спектроскопия

Fig. 3. The distribution of xenon on the surface along the diameter of a cylindrical Nickel sample after bombardment with Xe ions with energy of 1 Kev within 72 h, Auger spectroscopy

Отметим, что в тех местах поверхности, где инертный газ присутствует, распределение инертных газов является равномерным по изучаемому участку. На примере аргона и криптона, проникающих в алюминий, медь, никель и железо было обнаружено, что нет никакой взаимосвязи между локализацией меченых атомов инертных газов, растворяющихся в процессе ионной бомбардировки в металле, и дефектами кристаллической структуры.

О наличии незначительного количества инертного газа на обедненных краях торца после ионной бомбардировки в плазме тлеющего разряда можно было судить по макроавтордиограммам образцов после удаления радиоактивного слоя в центральной части поверхности. Так, после экспозиции в течение одного месяца на пленках появилось слабое и неравномерное почернение, для центральной части для такого почернения было достаточно нескольких часов. То же самое было на пленке, прижатой к образующей цилиндрического образца и взаимно перпендикулярным граням кубического образца.

Исследования концентрации аргона в алюминии, проведенные методом ВИМС с диаметром распыляющего пучка 50 мкм, т.е. дающие интегральную информацию по площади  $\sim 2 \cdot 10^{-2}$  мм<sup>2</sup>, показали, что ионный ток на краях образца пренебрежимо мал по сравнению с таковым для центральной части. Причем, если после снятия слоя в  $\sim 5$  мкм в центральной части уменьшилось содержание аргона и, следовательно, ионный ток, то на краях величина тока осталась без изменений.

Однако рентгеноструктурный анализ образцов алюминия, насыщенных аргоном или ксеноном в аналогичных условиях, показал, что параметр решетки не только в центральной части, но и на краях образца выше, чем в исходном состоянии до обработки  $a_{Al} = 0.40497$  нм (табл. 1). Отметим, что при

насыщении решетка алюминия сохраняет кубическую симметрию.

Таблица 1. Периоды решетки  $a_{Al}$  после бомбардировки ионами Ar, Kr и Xe, 24 ч, 1 кэВ

Table 1. Periods of the  $a_{Al}$  lattice after bombardment with Ar, Kr and Xe ions, 24 h, 1 Kev

Элемент	В центре	На краях
Аргон	0,40526	0,40507
Криптон	0,40538	0,40508
Ксенон	0,40557	0,40511

Можно было бы предположить, что изменение параметра  $a_{Al}$  на краях образца связано, в первую очередь, с тем незначительным проникновением, которое все же имеет место. Однако согласно данным работ [4], помимо растворения инертного газа также происходит образование газонаполненных пор, то есть даже то небольшое количество вещества, которое проникло в алюминий не может быть полностью в твердом растворе, и столь заметное увеличение параметра решетки наряду с уширением дифракционных максимумов, скорее всего, связано с макро- и микронапряжениями, возникающими при ионной бомбардировке. В этой связи краевая часть образцов была исключена из рассмотрения, и образцы перед дальнейшими исследованиями протачивались для ее удаления.

При исследовании насыщения криптоном медной фольги толщиной 10 мкм было установлено, что параметр решетки (в областях, содержащих газ) изменяется пропорционально времени ионной бомбардировки:

$\tau$	0	15 с	20 минут	1 час	18 часов	2 суток
$a$ , нм	0,36184	0,36189	0,36205	0,36217	0,36232	0,36249

При этом плотность содержащей инертный газ меди уменьшилась с ростом  $\tau$  и после 48 часов обработки достигла значения 8.3399 г/см<sup>3</sup> ( $\rho_{исх} = 8.89278$  г/см<sup>3</sup>). Количество атомов, приходящихся на элементарную ячейку  $n_a$ , составило 3.6. При 15 с величина  $n_a = 4$ , а при 1 ч – 3.9. То есть наблюдается переход от твердого раствора замещения к твердому раствору вычитания подобно тому, что следует из анализа результатов работ [1, 3], проведенных на алюминии. Однако предположение авторов [1] о возможном появлении упорядоченной фазы между двумя типами твердого раствора в данной работе не подтвердилось.

## Заключение

Обработка материалов (Al, Cu, Ni, Fe, Mo, W, Ti, C) и ряда их сплавов в плазме тлеющего разряда, горящего в различных средах (He, Ar, Kr, Xe) приводит к объемной и поверхностной диффузии бомбардирующих ионов ( $10^8 - 10^{15}$  см<sup>2</sup>/с) в интервале температур 300 – 700 К. При этом образуются метастабильные твердые растворы металл-инертный газ и газонаполненные поры. Форма концентрационного профиля, глубина проникновения и концентрация инертного газа в растворе зависят от длительности и температуры обработки, природы бомбардирующего иона и состава среды, структурно-фазового состояния металла.

## Библиографические ссылки

1. Герцрикен Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах. Киев: Академперіодика; 2006. 280 с.
2. Тышкевич В.М. Влияние ионной бомбардировки на коррозионную стойкость армо-железа. ДАН УССР. Сер. А. 1981; (6): 96–98.
3. Герцрикен Д.С., Тышкевич В.М., Фальченко В.М. Изучение процессов, происходящих в металлах при бомбардировке ионами инертных газов. В кн.: Труды XI Всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (25-27 мая 1981 г.), г. Москва. М.: МГУ; 1982. С. 449–454.
4. Гуревич М.Е., Крушинская Л.А., Лариков Л.Н. Исследование процессов распухания алюминия, облученного низкоэнергетическими ионами аргона. ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1985; 1(34): 20–22.

## References

1. Gertsriken D.S., Tyshkevich V.M. Tleyushchiy razryad i inertnye gazy v metallakh. Kiev: Akademperіodika; 2006. 280 s. (In Russian).
2. Tyshkevich V.M. Vliyanie ionnoy bombardirovki na korrozionnyuyu stoykost' armko-zheleza. DAN USSR. Ser. A. 1981; (6): 96–98. (In Russian).
3. Gertsriken D.S., Tyshkevich V.M., Fal'chenko V.M. Izuchenie protsessov, proiskhodyashchikh v metallakh pri bombardirovke ionami inertnykh gazov. V kn.: Trudy XI Vsesoyuznogo soveshchaniya po fizike vzaimodeystviya zaryazhennykh chastits s kristallami (25-27 maya 1981 g.), g. Moskva. M.: MGU; 1982. S. 449–454. (In Russian).
4. Gurevich M.E., Krushinskaya L.A., Larikov L.N. Issledovanie protsessov raspukhaniya alyuminiya, obluchennogo nizkoenergeticheskimi ionami argona. VANT. Ser. Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoe materialovedenie. 1985; 1(34): 20–22. (In Russian).