

ПРОНИКНОВЕНИЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В ПОРИСТЫЕ И МОНОЛИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Д.В.Миронов¹⁾, В.М.Мазанко²⁾, Д.С.Герцрикен²⁾, С.Е.Богданов²⁾

¹⁾Самарская государственная сельскохозяйственная академия,

ул. Учебная, №2, 446442, п. Усть-Кинельский Самарской обл., Россия, dvonorim@mail.ru,

²⁾Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины,

бул. Вернадского, 36, 01680, Киев, Украина, (044)4240531, dina_izotop@mail.ru; besal@ukr.net

С помощью ряда методов физико-химического анализа изучено проникновение Ag и Kr в Ti, W и C, находящиеся в монолитном и порошкообразном состояниях, и перераспределение атомов по поверхности в Al, Zn, Cu, Ni. Определены распределение атомов и фазовый состав диффузионной зоны после обработки в тлеющем разряде. Выявлена роль пористости и поверхностной диффузии в ускорении миграции атомов инертных газов.

Введение

Ранее было показано, что при насыщении порошкового вольфрама аргоном в тлеющем разряде происходит интенсивное растворение инертного газа по сравнению с монолитным (монокристаллическим) металлом [1]. В этой связи представляет интерес рассмотрение диффузии атомов аргона и криптона в порошковых и сплошных материалах, а также роли поверхностной диффузии в переносе вещества, инициируемом тлеющим разрядом.

Основная часть

Исследование кинетики насыщения металлов инертными газами (аргоном и криптоном) по методике, описанной в работе [2] показало, что неравномерность в распределении начинается в первые секунды обработки (рис. 1 а). После ~ 10 мин. обработки вдоль края образца на торце (рис. 1 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. 1 в, г).

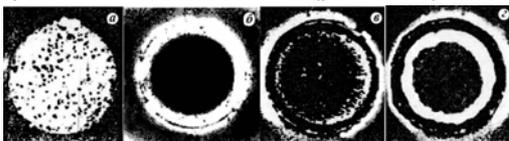


Рис. 1. Авторадиограммы торцевой поверхности образцов из Al \varnothing 1 см после ионной бомбардировки: а – 30 с, б – 15 мин., в – 90 мин., г – 5 час., ⁸⁵Kr.

Подобная неравномерность при больших временах обработки свойственна также другим металлам и бомбардирующим ионам инертных газов (рис. 2). Более того, обедненная область диаметром менее 1 мм может возникнуть на поверхности 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 обеднен-

ных зонах возникают новые свойства. Так, попытка нанести гальваническое покрытие на всю обработанную торцевую поверхность, в частности, Ni на Cu, не увенчалась успехом. В соответствии с данными металлографии и автордиографического анализа наносимый металл оказался только на тех участках поверхности, где присутствовал инертный газ. Кроме того, согласно [3], на вышеуказанных участках обработанных железа и алюминия замедлена коррозия в различных агрессивных средах.

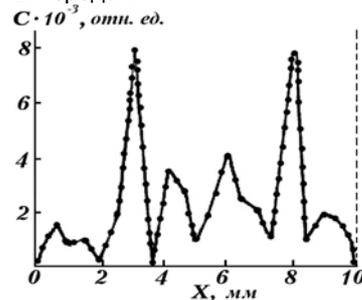


Рис. 2. Распределение аргона по поверхности вдоль диаметра титанового цилиндрического образца после бомбардировки ионами Ag с энергией 1 кэВ в течение 72 ч, Оже-спектроскопия.

Отметим, что в тех местах поверхности, где инертный газ присутствует, его распределение является равномерным по всему участку (рис. 3). Причем не было обнаружено никакой взаимосвязи между локализацией инертных газов, растворяющихся в процессе ионной бомбардировки в металле, и дефектами кристаллической структуры.



Рис. 3. Авторадиограмма-реплика, снятая с центральной части поверхности после насыщения ⁴¹Ar, 16 ч, $\times 2\ 800$.

Анализ формы экспериментального профиля (рис. 4) показывает, что он соответствует формуле

$$C(t) = \frac{C_0}{\sqrt{2\pi Dt}} \cdot \exp\left[-\frac{X^2}{4Dt}\right].$$

Отметим, что квадратичная зависимость логарифма концентрации диффундирующих атомов от глубины проникновения, как известно, является признаком проявления объемного механизма диффузии [4]. Это обстоятельство позволяет точно определить скорости миграции атомов.

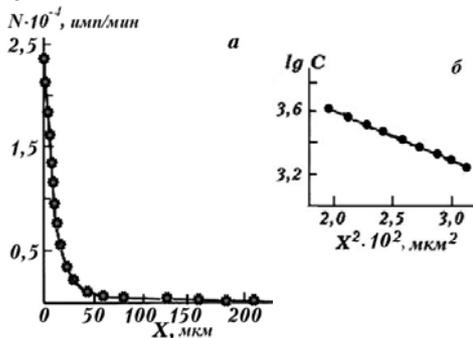


Рис. 4. Распределение криптона в цинке после обработки в течение 5 ч (а) и зависимость логарифма концентрации от квадрата глубины проникновения (б).

Прямолинейная зависимость логарифма концентрации от квадрата глубины проникновения оказалась справедливой для диффузии не только криптона, но и других инертных газов в различных металлах (рис. 5).

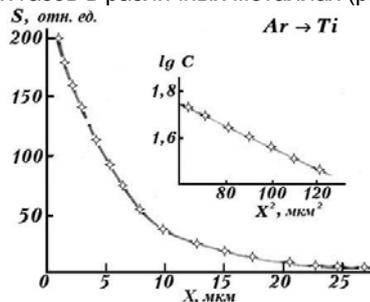


Рис. 5. Концентрационный профиль распределения аргона в титане в течение 2 ч при 500 К.

Таким образом, в каждый момент времени обработки возникает тонкий слой пересыщенного твердого раствора, из которого идет дальнейшая диффузия вглубь металла по объемному механизму. О переносе вещества по объему также свидетельствует преимущественное равномерное распределение бомбардирующих ионов (рис. 3, 6).

Действительно, как показывает сопоставление данных металлографии, рентгеноструктурного и автордиографического анализа и Оже-спектроскопии, атомы инертного газа, растворенные в кристаллической решетке металла, в каждой плоскости, параллельной поверхности, располагаются равномерно внутри зерна, а не локализуются на дефектах кристаллической структуры типа границ зерен или дислокаций. В то же время, следует отметить, что образование пор связано с границами зерен, и на автордиограммах видны скопления меченых атомов инертных газов именно вблизи границ либо на самих границах зерен (рис. 6). Следовательно, стремление системы к понижению общей энергии приводит к частичному перераспределению атомов инертных газов

таким образом, что они, уходя из решетки кристалла, скапливаются на его дефектах.



Рис. 6. Автордиограмма-реплика, снятая с поверхности образца в центральной части после насыщения $W^{41}Ag$, 24 ч, $\times 2800$. Стрелками отмечены поры.

Анализ автордиограмм-реплик и профилей инертных газов показал, что преимущественным механизмом проникновения бомбардирующих ионов вглубь металла является диффузия по объему кристаллической решетки, а вклад зернограничного переноса вещества не был обнаружен. В то же время наблюдается интенсивное перераспределение аргона и криптона по торцевой и образующей поверхностях облученного металла. Следовательно, необходимо рассмотреть вклад поверхностной диффузии при обработке в тлеющем разряде в процесс проникновения аргона и криптона вглубь металла, точнее роль развитой поверхности в ускорении диффузионных процессов.

Рассмотрим такие материалы как титан (иодидный с пористостью 10 % и кованный), углерод (пиролитический графит и активированный уголь) и вольфрам (компактированный пористый, поли- и монокристаллический).

Как показали проведенные исследования, при обработке титана в тлеющем разряде, горящем в среде криптона (энергия ионов криптона ^{85}Kr $W - 0,5$ кэВ, длительность тока $I - 30$ мА/см², температура на поверхности образца $T - 473$ К), имеет место различная скорость миграции атомов криптона. Коэффициенты диффузии в пористый и кованный титан составили соответственно $4,5 \cdot 10^{-9}$ и $1,1 \cdot 10^{-11}$ см²/с. Следовательно, в пористом материале подвижность атомов инертных газов на 2,5 порядка выше, чем в монолитном.

При обработке углерода по вышеуказанному режиму, но с временем обработки, равным 48 ч, в тлеющем разряде, горящем в среде аргона, появляется твердый раствор инертного газа в углероде. Ранее растворимость инертного газа наблюдалось только в металлах. Однако в зависимости от плотности материала-активированный уголь и пиролитический графит (оба с ГПУ-решеткой)- наблюдаются различные глубины проникновения и количество растворенного аргона. Так, при использовании порошка графита с сильно развитой поверхностью концентрация Ar в поверхностном слое толщиной ~ 1 мкм составляет более 1,7 %, в то время как на поверхности плотного материала присутствует

порядка 0,12 мас. % Ar. При этом в обоих случаях сохраняется симметрия решетки, но с меньшими значениями параметров решетки. На глубине 15 мкм концентрация аргона в пиролитическом графите составила ~0,01 %, а на 30 мкм – находится в пределах ошибки эксперимента. Аналогичные результаты получены при введении в графит ионов N, также нерастворимых в углероде, как и инертные газы. За 52 ч бомбардировки ионами N на поверхности активированного угля возник твердый раствор азота в углероде с концентрацией ~1,5 %, в то время как в растворе, образовавшемся на поверхности плотного пиролитического графита, содержалось менее 0,1 % N. Растворение азота не изменило симметрию кристалла. Интересно, что, несмотря на большее время обработки, C_{Ar} в углероде превышает концентрацию азота. Таким образом, в пористом углероде наблюдается существенно большее содержание проникающих ионов в поверхностных слоях.

Рассмотрим насыщение W криптоном. Сравнение результатов, полученных на пористом (уменьшение плотности составляет 20 %) и массивном вольфраме, представлено на рис. 7.

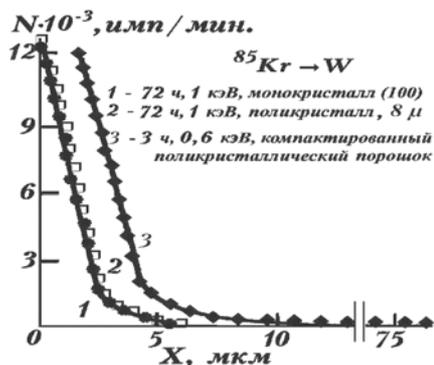


Рис. 7. Концентрационные профили распределения криптона в вольфраме: монокристаллический (1), поликристаллический (2) и пористый (3).

Проводить обработку в тлеющем разряде с одинаковой длительностью не представлялось возможным из-за резкого отличия в глубинах проникновения атомов в монолитный и пористый материал. За 3 часа и при меньшей энергии

бомбардирующих ионов в компактированном порошке образуется диффузионная зона, превышающая более, чем на порядок, глубину проникновения в массивный вольфрам. Эффективный коэффициент диффузии криптона составляет $2,2 \cdot 10^{-11}$ см²/с. Отметим, что глубина проникновения в монокристаллический вольфрам несколько меньше, чем в поликристаллический при одинаковых условиях обработки, что, по-видимому, связано с некоторым переносом вдоль границ зерен. Эффективные коэффициенты диффузии криптона составляют соответственно $9,0 \cdot 10^{-16}$ и $1,1 \cdot 10^{-15}$ см²/с. То есть в монокристаллическом вольфраме подвижность атомов все же ниже. Отметим, что при облучении аргоном молибдена в тлеющем разряде авторами [5] была обнаружена обратная закономерность.

Аналогичным образом, наблюдается различие в подвижности атомов аргона в вольфраме разной компактности. Определенные методом активационной автордиографии глубины проникновения в монокристалл и порошок W достигают тех же значений, что и для диффузии Kr, 5 и 75 мкм при 72 и 3 ч соответственно.

Таким образом, можно утверждать, что наличие пористости в тугоплавких материалах способствует резкому росту скорости миграции аргона и криптона в условиях действия тлеющего разряда. Поэтому при сравнении результатов различных исследований необходимо учитывать структурное состояние обрабатываемого материала, поскольку имеет место интенсивный поток вещества в приповерхностных слоях.

Список литературы

1. Богданов Е.И., Богданов С.Е., Герцирик Д.С., Миронов Д.В., Рудь А.Д. // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы 7-й Международной конференции. – Мн, 2007. – С. 24.
2. Герцирик Д.С., Тышкевич В.М., Юрик Т.В. // Металлофизика. - 1990. - 12, № 5, С. 45.
3. Герцирик Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах. – Киев: Академперіодика, 2006. – 280 с.
4. Грузин П.Л. // ДАН СССР. - 1952. - 86, № 2. - С. 289.
5. Бабад-Захряпин А.А., Кузнецов Г.Д. Радиационно-стимулируемая химико-термическая обработка. - М.: Энергоиздат, 1982. - 91 с.

PENETRATION OF INERT GASES INTO POROUS AND MONOLITHIC MATERIALS IN THE GLOW DISCHARGE PLASMA

D.V. Mironov¹⁾, V.F. Mazanko²⁾, D.S. Gertsriken²⁾, S.E. Bogdanov²⁾

¹⁾ Samarsky State Agricultural Academy, 446409, Ust-Kinelsky village by the Samara province, Uchebnaya avenue, 2, Russia, dvonorim@mail.ru

²⁾ The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 01680, Kiev-142, Vernadsky, 36, tel. 4240531, Ukraine, dina_izotop@mail.ru; besal@ukr.net

Argon and Krypton ions penetration in Titanium, Wolframium (tungsten) and Carbon, being in monolithic and powdery states, and redistribution of atoms on a other metal surface is studied by means of of some modern and traditional methods of the physical and chemical analysis (X-ray diffraction analysis, layer-by-layer Auger analysis, layer-by-layer radiometric analysis, macro-, micro- and submicroscopy autoradiography). Distribution of atoms and phase structure of diffusion zone after processing in the glow discharge are certain. Diffusion coefficients of inert gases in W and Ti, penetration depth and soluted elements Ar, N concentration in Carbon are established. The role of porosity and superficial diffusion in acceleration of migration of atoms of inert gases is revealed.