

КИНЕТИКА РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА СИСТЕМЫ Al-He

© 2009 А.В. Рясный

Самарский государственный аэрокосмический университет

Поступила в редакцию 20.07. 2009

Методами электронной микроскопии, термодесорбции, гидростатического взвешивания, электросопротивления, микротвердости изучены кинетика распада пересыщенного твердого раствора Al-He в алюминии, обработанном в плазме нормального тлеющего разряда. Показано эффективное насыщение гелием не только поверхностных, но и объемных слоев облученного поликристаллического алюминия. Установлено, что при тепловом воздействии распад метастабильного твердого раствора проходит несколько последовательных стадий.

Ключевые слова: электронная микроскопия, термодесорбция, гидростатическое взвешивание, электросопротивление, микротвердость, кинетика распада, пересыщенный твердый раствор, плазма.

Сегодня достаточно хорошо известны большие возможности методов радиационной обработки для модификации трибологических, коррозионных, механических и других различных свойств материалов. Так в ряде промышленных технологий при обработке деталей часто используют ионизированные потоки инертных газов, к которым относится и плазма тлеющего разряда. Поэтому всестороннее изучение происходящих на поверхности и в объеме обрабатываемого материала физических явлений, особенно в условиях низкоэнергетической плазмы (менее $1,6 \cdot 10^{-16}$ Дж), весьма актуально как с практической, так и научной точки зрения [1-3].

Интерес к этому не случаен, так как возникновение и эволюция радиационных дефектов в процессе и после обработки определяет изменения многих свойств материала, эффективность самой обработки, а также особенности протекания физических и химических процессов. Кроме того, закономерности дефектообразования могут быть использованы для получения дополнительной информации о природе взаимодействия низкоэнергетических ионов инертных газов с твердым телом. Обсуждаемые режимы плазменной обработки материалов легко реализуемы в технологических процессах для решения задач целенаправленного изменения структуры и свойств материалов (прежде всего, металлов и сплавов) и являются малодефектообразующими по сравнению с ионно-лучевой и ионно-плазменной обработкой.

В связи с этим данная работа посвящена изучению структурных превращений и кинетики распада пересыщенного твердого раствора сис-

темы Al-He, полученной при обработке алюминия в плазме тлеющего разряда гелия

Облучение образцов поликристаллического алюминия чистотой 99,99 % проводилось по стандартной методике на установке ВУП-5М с использованием плазмы нормального тлеющего разряда аргона. Напряжение горения разряда $2,0 \pm 0,2$ кВ, плотность тока ≈ 1 мА/см². Средняя энергия ионов гелия при этом находилась в пределах 200-400 эВ, доза облучения – $2,5 \cdot 10^{23}$ м⁻². Температура облучаемых образцов контролировалась специально введенной в рабочий объем термомпарой и на их поверхности не превышала 450 К.

Исследования, проведенные ранее автором [4, 5] методами оптической и растровой электронной микроскопии, показали, что кроме существенной радиационной эрозии, обусловленной ионным распылением, на поверхности поликристаллического алюминия наблюдается интенсивный блистеринг.

Также для изучения особенностей проникновения гелия в глубину алюминия, облученного низкоэнергетическими ионами гелия в плазме тлеющего разряда, проводилось [6] предварительное снятие слоев со стороны облученной поверхности с шагом 20 мкм. Распределение плазмообразующего газа по глубине, изученное методом масс-спектрометрии вторичных ионов, показывает аномально глубокое (до 100 мкм) проникновение инертного газа в алюминий, что по оценкам в 10^4 раз превышает средний проективный пробег имплантируемых ионов гелия в алюминий. Кроме того, на концентрационном профиле распределения имеется интенсивный максимум в приповерхностном слое и второй максимум на глубине около 150 нм.

Внедренный гелий, практически нерастворимый в металлах (10^{-18} - 10^{-19} ат % при нормальных

Рясный Александр Валентинович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры производства летательных аппаратов и управления качеством в машиностроении. E-mail: ryanuji@mail.ru.

условиях) образует вскоре после начала облучения аномально пересыщенный твердый раствор гелия в алюминии. При этом наблюдается некоторое уменьшение (на 0,2 %) параметра кристаллической решетки, увеличение микротвердости на 15 % и электросопротивления (до 30 % при температуре 293К и 20 % при 77К) облученного алюминия. Поскольку атомы гелия даже при концентрации порядка миллиардных долей объединяются на дефектах решетки в виде различных комплексов, то уже в процессе облучения в матрице образуются газовакансионные кластеры, т.е субмикروпузырки.

Наличие в матрице газовакансионных комплексов в сочетании с ее непрерывным насыщением гелием и стабилизированными примесным водородом вакансиями при достаточно высокой температуре облучения ($0,45 T_{пл.}$) создает условия для формирования газовых пузырьков (газонаполненных пор). Методом просвечивающей электронной микроскопии обнаружено присутствие микропузырьков (рис. 1) размером до 0,1 мкм на глубине около 100 мкм (поскольку утонение фольги производилась с обеих сторон) от бомбардируемой ионами поверхности алюминия.

Более того, благодаря большой степени пересыщения в некоторых участках матрицы плотность микропузырьков столь велика, что они образуют неупорядоченную систему микропузырьков размерами $0,01 \div 0,1$ мкм с локальными областями упорядочения. Подобная структура с весьма высокой пористостью (“пинхольная”) наблюдалась [7] на поверхности алюминия, нанесенного методом испарения и облученного при температуре 400 К ионами гелия с энергией 140 кэВ до дозы $5 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$. Однако хаотическое распределение пузырьков при ионном облучении металлов (дозы $\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ м}^{-2}$) обычно предшествует образованию суперрешеток в ходе последующего облучения и затем – блистеров на поверхности.



Рис. 1. Субструктура облученного гелием в плазме тлеющего разряда алюминия (x20000, ПЭМ)

Для исследования поведения гелия в облученном алюминии и термической стабильности системы *Al-He* проведено изучение газовой выделенной гелия и водорода при нагреве алюминия с постоянной скоростью.

Спектры термодесорбции (рис. 2) свидетельствуют о том, что гелий и водород остаются захваченными в алюминии вплоть до высоких температур $0,45 T_{пл.}$. Более того, количество гелия, выделившееся при плавлении и повышении температуры до 1300 К ($\approx 5 \times 10^{-3}$ ат.%), примерно равно количеству гелия, выделившемуся до плавления. Отметим, что процессы выделения гелия и водорода взаимосвязаны, поскольку имеется совпадение максимумов пиков десорбции *H* и *He* при температурах 0,57, 0,60 и 0,67 $T_{пл.}$ и подобие кривых газовой выделенной практически на всех стадиях. По-видимому, это определяется динамикой превращений и миграции газовакансионных комплексов.

Температурная зависимость скорости выделения водорода образуется наложением четырех пиков, максимумы которых наблюдаются при 520, 535, 565 и 625 К. При этом четко выражен только первый пик, остальные вырождены. Максимумы пиков выделения гелия наблюдаются при 535, 560, 620, 665, 730 К (последние два - вырождены) и плавильного пика при 940 К (на рис. 2 не показан). Хотя процессы выделения газов взаимосвязаны, легко заметить, что на первых стадиях термодесорбции преобладает выделение водорода, а на последних выделяется преимущественно гелий. Это можно объяснить качественно с привлечением энергетики и кинетики гелия и водорода в металлах. Ведь водород, находящийся в составе комплексов $H_m V_n$ ($m, n = 1, 2, \dots$), имеет гораздо меньшие величины

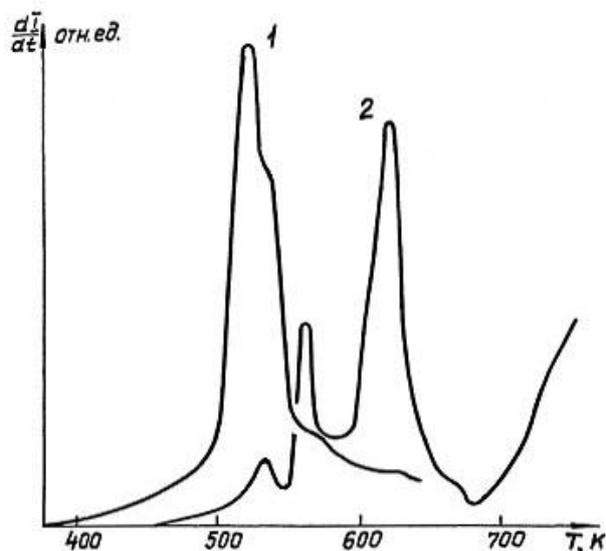


Рис. 2. Спектры термодесорбции водорода (1) и гелия (2) из облученного гелиевой плазмой алюминия (скорость нагрева 10 К/мин)

энергий связи и миграции, а следовательно и десорбции, чем гелий в подобных комплексах $He_m V_n$. Более свободен и водород в газовакансионных комплексах $H_n He_m V_r$

Развитие газовой пористости в ходе облучения вызывает увеличение удельного объема алюминия: методом дифференциального гидростатического взвешивания определена величина распухания $\Delta V/V=0,1\%$. Развитие пористости является дополнительной причиной увеличения количества сорбированного газа и создания в матрице сложнапряженного состояния с преимущественно растягивающими напряжениями. Под влиянием теплового воздействия возможен дальнейший рост имеющихся газовых микропузырьков и образование новых в результате распада пересыщенного метастабильного твердого раствора и коалесценции субмикропузырьков.

Изучение температурных зависимостей ряда структурно-чувствительных свойств (газовыделение, плотности, микротвердости, электросопротивления) позволило определить характер происходящих при нагреве металла превращений и их влияние на структуру и свойства облученного гелием алюминия. Особый интерес, безусловно, представляют процессы распада метастабильного пересыщенного твердого раствора и эволюции газовой пористости.

Тепловое воздействие на первой стадии приводит к распаду метастабильного твердого раствора с небольшой скоростью, которая определяется число свободных стабилизированных водородом вакансий и комплексов HV_2 и HeV_2 . Это вызывает появление новых микроскопических газовых пузырьков.

Первая стадия отличается отсутствием газовой выделенности, довольно малым изменением электросопротивления и интенсивным увеличением микротвердости (рис. 3) и удельного

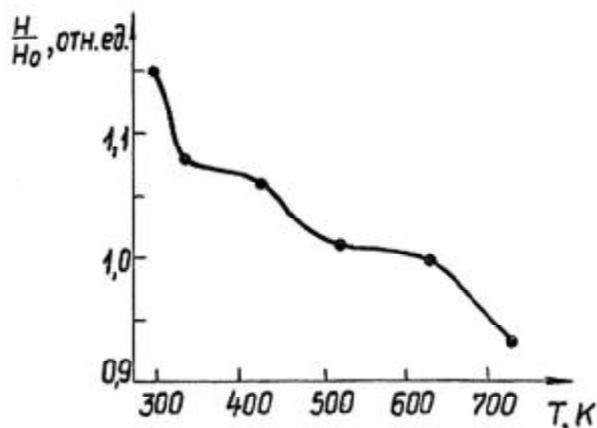


Рис. 3. Изменение микротвердости облученного гелием алюминия при различных температурах изотермического отжига (при выдержке 15 минут)

объема $\Delta V/V=0,1\%$ (рис. 4) алюминия. Укажем, что изменение удельного объема $\Delta V/V$ и микротвердости изучалось после кратковременных (в течение 15 минут) изотермических отжигов облученных образцов при различных температурах.

При дальнейшем повышении температуры интенсивно протекают два конкурирующих процесса - распад метастабильного твердого раствора и образование газовых пузырьков за счет диффузионного перемещения микропузырьков. Скорость распада раствора на втором этапе максимальна: наблюдается наибольшая скорость изменения электросопротивления и удельного объема. При температуре 400 К начинается термодесорбция водорода благодаря началу диссоциации комплексов.

Изученная зависимость отражает изменение температурного коэффициента сопротивления при нагреве алюминия. Эта зависимость показывает (рис. 5), что скорость процессов, происходящих в объеме облученного алюминия, достигает максимума при температуре 435 К. Эффективная энергия активации, измеренная по смещению пика при изменении скорости нагрева с 10 до 5 К/мин, составляет 0,2 эВ. Поскольку энергия активации миграции междоузельного гелия в алюминии находится в пределах 0,2 - 0,3 эВ, то можно предполагать эффективную десорбцию гелия при незначительном увеличении температуры. Действительно, при температуре 450 К начинается газовыделение гелия (см. рис. 2). Видно, что выше 450 К скорость распада твердого раствора резко уменьшается, как и скорость распухания. Температурный коэффициент электросопротивления меняет знак и с повышением температуры растет, что свидетельствует о практически завершенном процессе распада.

Весьма любопытные изменения структуры и свойств происходят в области температур 485-630 К.

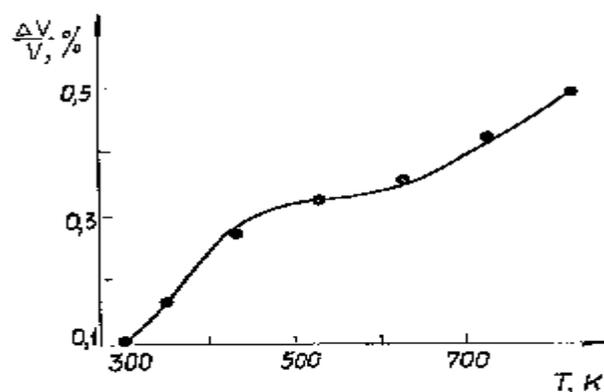


Рис. 4. Изменение удельного объема облученного гелием алюминия при различных температурах изотермического отжига (при выдержке 15 минут)

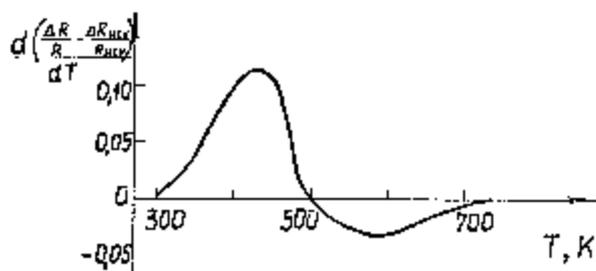


Рис. 5. Температурная зависимость изменения температурного коэффициента сопротивления при нагреве облученного алюминия

Электросопротивление быстро растет и к 600 К достигает первоначального значения, а затем продолжает расти с температурным коэффициентом несколько большим, чем у исходного алюминия. Удельный объем и микротвердость почти не изменяются. Подобную картину замечали ранее при изотермических отжигах алюминия, насыщенного ксеноном в тлеющем разряде, и связывали с “коллоидным равновесием” – по аналогии с явлением, наблюдающимся при распаде пересыщенных металлических твердых растворов.

На данной стадии проявляется также существенное газовыделение. Вначале происходит интенсивная диссоциация комплексов $H_n V$ ($n = 36$). А с температуры 515 К возрастает и скорость газовыделения гелия. Водород, кроме основного максимума пика десорбции при 520 К, имеет вырожденный максимум при $T=535$ К, где присутствует и гелиевый максимум. Возможно, оба газа выделяются по сходным механизмам, хотя для водорода имеются определенные особенности. Более высокая скорость выделения H определяется значительным пересыщением матрицы вакансиями и их скоплениями, стабилизированными водородом. Дополнительный вклад вносит выход водорода из газовых пузырьков посредством диссоциации находящихся в них молекул H_2 на поверхности пузырьков и последующим проникновением атомов водорода через матрицу. В итоге с завершением стадии “коллоидного равновесия” выделение водорода в основном заканчивается.

По смещению максимума пика выделения гелия с 535 до 543 К при нагреве с большей скоростью (22 К/мин) удалось оценить по методу темпинга энергию активации выделения He вблизи этой температуры – $E_a = 2,1$ эВ. По-видимому, здесь имеет место распад комплексов $He_n V$ ($n=3$), а также HeV_2 , $HHeV$, HHe_2V_2 и некоторых других. Десорбция гелия при 560 К связана преимущественно с диссоциацией сложных комплексов $H_n He_m V_r$. Пик термодесорбции с максимумом при $T=620$ К может определяться газовыде-

лением из блистеров и приповерхностных пузырьков под влиянием повышенного внутреннего давления газов, а также миграцией, коалесценцией и выходом на скопления дислокаций микропузырьков.

При 630 К на кривой изменения электросопротивления имеется перегиб, а затем оно растет с тем же температурным коэффициентом, что и в случае необлученного алюминия. Наблюдается весьма интенсивное увеличение объема в результате роста пузырьков в глубине матрицы. Продолжает падать микротвердость, что указывает на дальнейшее разупрочнение матрицы при нагреве. На очередном этапе термодесорбции (830 К) гелий будет мигрировать к поверхности по каналам, связывающим пузырьки.

Полученный пересыщенный твердый раствор является метастабильным, так как атомам инертного газа даже при минимальной концентрации энергетически выгодно соединятся на дефектах решетки в виде комплексов или субмикропор. Поэтому уже в процессе облучения происходит распад твердого раствора и миграция аргона к имеющимся и вновь образующимся дефектам кристаллической решетки (границам зерен, дислокациям, порам и т.д.) с последующим уменьшением плотности материала. Кроме того, хорошо известно, что ионная бомбардировка металлов и сплавов вызывает генерацию вблизи поверхности большого количества радиационных дефектов, создавая благоприятные условия для проявления эффектов радиационно-стимулированной диффузии. При этом интенсивность радиационно-стимулированной диффузии собственных и примесных дефектов (атомов гелия, имплантируемых из плазмы тлеющего разряда и радиационных вакансий) в металлах, сложным образом зависит от параметров обработки (плотности потока частиц, их энергии, состояния твердого тела). Появление повышенной концентрации дефектов (точечных, линейных) служит дополнительным вкладом в общий коэффициент диффузии, тем самым обеспечивая ее ускорение.

Таким образом, при тепловом воздействии в облученном гелием из плазмы тлеющего разряда алюминия распад метастабильного твердого раствора и эволюция газовой пористости проходят через несколько последовательных стадий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельый Л.В., Макушинок Е.М., Соболев И.Л. Поверхностная упрочняющая обработка с применением концентрированных потоков энергии. - Минск: Наука и техника, 1980.
2. Бабад-Захрятин А.А., Кузнецов Г.Д. Радиационно-стимулируемая химико-термическая обработка. - М.: Энергоиздат, 1982.

3. *Комаров Ф.Ф.* Ионная имплантация в металлы. - Москва: Металлургия: 1990.
4. *Лариков Л.Н., Рясный А.В.* Воздействие одновременной имплантации гелия и водорода на структуру и свойства алюминия // Письма в ЖТФ. -1986. - **12**, вып.10. - С.591-593.
5. *Гуревич М.Е., Лариков Л.Н., Рясный А.В.* Структурные изменения поверхности А1, облученного низкоэнергетическими нонами гелия и водорода // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. - 1988. - Вып. 3(45).- С.30-33.
6. Проникновение гелия в алюминий из низкотемпературной гелиево-водородной плазмы. / *М.Е. Гуревич, А.Д. Красюк, Л.Н. Лариков, А.В. Рясный* // Металлофизика. – 1987. - **9**,№6. – С.94-96.
7. *Ранюк А.И., Рыбалко В.Ф.* Гелий в решетке металлов: Обзор – М.; ЦНИИАтоминформ, 1986.

DESTRUCTION KINETIC OF SUPERSATURATION SOLID SOLUTION THE SYSTEM Al-He

© 2009 A.V. Ryasny

Samara State Aerospace University

The destruction kinetic of supersaturation solid solution the Al-He in aluminium which was treated in the plasma normal glow discharge is considered by the methods of the electron microscopy, thermodesorbition, hydrostatic weightness, electroresistance, microhardness. The effective saturation by helium both at the material surface and on its volume layers of polycrystal aluminium is showed. The destruction kinetic of metastable supersaturation solid solution Al-He by thermal influence includes some connected steps.

Key words: electron microscopy, thermodesorbition, hydrostatic weightness, electroresistance, microhardness, destruction kinetic, supersaturation solid solution, plasma.