

УДК 539.21:539.12.04

ПРОНИКНОВЕНИЕ АРГОНА ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ В ПОРОШКОВЫЙ ВОЛЬФРАМ

© 2009 В.А. Барвинок, А.В. Рясный

Самарский государственный аэрокосмический университет

Поступила в редакцию 20.07. 2009

Рассмотрены особенности проникновения аргона в порошковый поликристаллический вольфрам из низкотемпературной плазмы нормального тлеющего разряда аргона. Показано, что воздействие ионов аргона достаточно для эффективного изменения структуры вольфрама на глубинах до 100-120 мкм. Предложена модель глубокого проникновения аргона в металлы из плазмы тлеющего разряда, которая включает в себя два этапа – имплантацию в приповерхностные слои ускоренных ионов инертного газа и их последующую радиационно-стимулированную диффузию в объеме металла.

Ключевые слова: порошковый поликристаллический вольфрам, низкотемпературная плазма, тлеющий разряд аргона, модель глубокого проникновения аргона, имплантация в приповерхностные слои, ускоренные ионы инертного газа, радиационно-стимулированная диффузия.

При взаимодействии ускоренных ионов с поверхностью твердого тела протекают сложные физические процессы: распыление и ионное травление бомбардируемой поверхности, эмиссия вторичных частиц, внедрение ионов и другие. Одним из наиболее интересных их последствий является “эффект дальнего действия”. Физический смысл этого эффекта заключается в том, что при формировании дефектной структуры в приповерхностном слое облучаемой поверхности материала возможно также изменение структурно-фазового состояния на таких глубинах, куда имплантированные ионы заведомо не проникают [1, 2].

Вместе с тем, в последние годы были выполнены исследования по выявлению закономерностей и механизмов объемных изменений свойств металлов и сплавов при поверхностном воздействии низкоэнергетической плазмы. Сотрудниками ИМФ НАН Украины было обнаружено явление аномального глубокого проникновения аргона и гелия в алюминий и другие металлы из низкотемпературной плазмы газового разряда [3-5], характеризующееся их необратимым проникновением не только в приповерхностные слои металла (т.е. на глубину порядка длины проективного пробега ионов), но и в более глубокие объемные слои.

Следует отметить, что эти работы стимулировались не только потребностями практического применения методов ионной имплантации, но и интенсивными поисками в области физики плазмы, управляемого термоядерного синтеза, космической и других новых отраслей науки и техники. Поэтому несомненно, что многогранный процесс ионной имплантации требует дальнейшего исследования и последующего серьезного анализа.

Так как предшествующие исследования почти не затрагивали порошковые материалы, а сегодня в промышленности возрождается интерес к вольфраму и другим порошковым материалам на его основе, то данная работа посвящена изучению особенностей имплантации аргона в порошковый поликристаллический вольфрам из плазмы тлеющего разряда.

В качестве объекта исследования был выбран поликристаллический вольфрам чистотой 99,95%, изготовленный из крупнозернистого порошка вольфрама. Образцы вырезались из сварных штабиков, затем шлифовались, электрополировались и обрабатывались в плазме нормального тлеющего разряда со следующими параметрами: напряжение горения разряда $3,0 \pm 0,3$ кВ; плотность тока 1 мА/см^2 ; время облучения – 3 часа. Температура облучаемых образцов контролировалась специально введенной в рабочий объем термопарой и на их поверхности не превышала 470 К.

Исследования облученных образцов проводились на растровом электронном микроскопе CamScan 4D в режиме обратно рассеянных электронов. Микротвердость измерялась на оптическом микроскопе Polyvar Met с приставкой Micro Duromat 4000E.

Барвинок Виталий Алексеевич, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства летательных аппаратов и управления качеством в машиностроении.

E-mail: barvinok@ssau.ru.

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

Результаты микродюретрических исследований приведены на рис. 1. Они свидетельствуют о значительном влиянии обработки плазмой тлеющего разряда на прочностные свойства приповерхностных слоев и глубинных металла. Кроме того, характер изменения микротвердости коррелирует с данными об изменении плотности дислокаций [6], что подтверждает вывод о дислокационном механизме упрочнения при плазменном облучении, связанного с формированием развитой дислокационной структуры в приповерхностных и объемных слоях. Следовательно, наблюдается проявление так называемого “эффекта дальности действия”, обусловленного формированием развитой дислокационной структуры в приповерхностных и глубинных слоях металла.

Таким образом, впервые обнаружено, что влияние плазмы нормального тлеющего разряда распространяется на глубину до 100-120 мкм, т.е. не только в приповерхностные слои, но и в объем порошкового материала. Это можно наблюдать непосредственно на структуре поперечного сечения облученных образцов (рис. 2), где хорошо видно наличие газонаполненных пор на глубине до 120 мкм, превышающей средний проективный пробег ионов аргона на четыре порядка.

Хорошо известно, что при нормальных условиях аргон, гелий и другие инертные газы в металлах практически не растворимы и не создают никаких соединений с вольфрамом и находящимися в его объеме примесями. Полученное в результате газоразрядной имплантации распределение газа нельзя описать при помощи классических уравнений диффузии. Весьма вероятно, что в явлении глубокого проникновения инертных газов в металлы из плазмы тлеющего разряда следует различать два процесса.

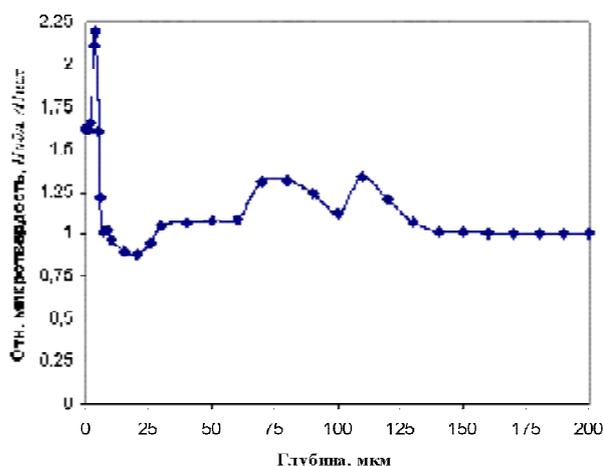


Рис. 1. Изменение относительной микротвердости ($H_{обл.}/H_{исх.}$) порошкового поликристаллического вольфрама по глубине после облучения в низкотемпературной аргоновой плазме

Первый процесс – кинетический. В этом случае имплантацию ионов инертного газа, можно описать, например, при помощи уравнения Фоккера-Планка.

Рассмотрим функцию распределения, удовлетворяющую этому уравнению, считая процесс одномерным [7]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial x} = \gamma \left[\beta \frac{\partial^2 f}{\partial p^2} + \frac{\partial}{\partial p} (pf) \right], \quad (1)$$

Здесь $\beta = mkT$, где m – масса иона; k – постоянная Больцмана; T – температура образца; $\gamma = kT/mD$ соответствует коэффициенту диффузии в законе Фика и определяется числом ионов, прошедших за единицу времени через единицу площади образца; p и X – импульс и координата иона в области полупространства $x > 0$, занимаемой кристаллом (образцом).

Пусть в начальный момент времени функция распределения ионов имеет следующий вид:

$$f(p, x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}} \exp\left[-\frac{(p - p_0)^2}{2\alpha}\right] \cdot \delta(x), \quad (2)$$

то есть, при $t = 0$ частица находится на поверхности образца и ее импульс с гауссовой плотностью вероятности попадает в окрестность значения p_0 . Тогда решаем задачу Коши для уравнения (1) и поскольку кинетическая энергия частицы $E = p^2/2m$, получаем:

$$F(E, x, t) = \varphi(x, t) \exp\left[-\frac{(\sqrt{E} - \sqrt{E_0})^2}{\Delta E}\right], \quad (3)$$

где параметры E_0 и $\alpha = \Delta E$ определяют положение максимума функции распределения

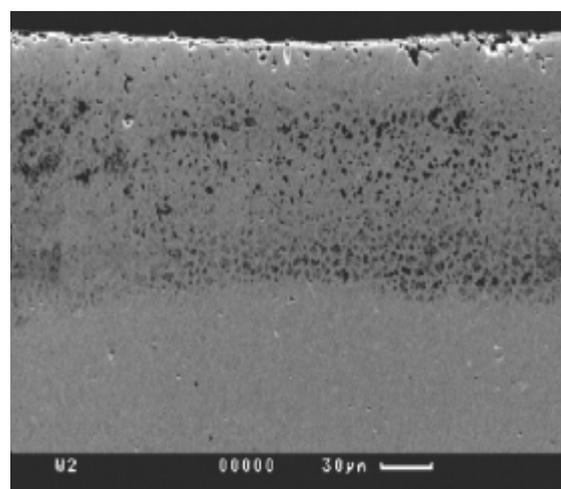


Рис. 2. Поперечное сечение вольфрама, облученного в низкотемпературной газоразрядной плазме аргона

ионов и его полуширину и зависят от времени t , температуры образца T , а также от величины среднего импульса ионов p_0 и полуширины начального распределения по импульсам.

Величина $1/\gamma$ имеет смысл времени термализации проникшей в кристалл частицы и является малой величиной $\sim 10^{-9} \text{ с}^{-1}$. Поэтому применение предела $\gamma \cdot t \gg 1$ является справедливым для рассмотрения дальнейшей эволюции имплантированных частиц газа. Проинтегрировав по импульсу получим зависимость плотности частиц от глубины:

$$\rho(x,t) = (2\pi Dt)^{-1/2} \exp\left[-\frac{\left(x_0 - p_0/\gamma m\right)^2}{4Dt}\right], \quad (4)$$

При достаточно больших временах $\gamma \cdot t \gg 1$ эта функция для концентрации инертного газа принимает следующий вид:

$$c_1(x,t) = (2\pi Dt)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right], \quad (5)$$

Уравнение (5) дает быстро затухающую асимптотическую составляющую, характерную для случая облучения пучками низкоэнергетических ионов. Однако в дальнейшем при временах $t \geq 10^{-9} \text{ с}$ можно считать процесс имплантации завершенным и рассматривать радиационно-стимулированную диффузию инертного газа с граничными условиями, определяемыми распределением (5):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

$$c(t) = \frac{c_0}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right]. \quad (6)$$

Поскольку облучение происходит с постоянной скоростью, то поток f через плоскость $x = x_d$ постоянный, т.е. $\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=x_d} = f$.

Значение критической глубины x_c определяется из условия (6):

$$f_d = \varphi(x_d, t_d) \exp\left[-\frac{(\sqrt{E_d} - \sqrt{E_0})^2}{\Delta E}\right], \quad (7)$$

где $f_d = f(E, x, t)$ при $E = E_d$.

Из этого выражения, а также выражения для $\varphi(x, t)$ из работы [8] в пределе при $\gamma \cdot t \gg 1$ легко получить выражение

$$x_d = x_0 + \left\{ Dt_d \left[\ln \frac{f_0}{c_0} \exp\left(-\frac{(\sqrt{E_d} - \sqrt{E_0})^2}{\Delta E}\right) \right] \right\}^{1/2}. \quad (8)$$

Проведенные оценки дают значение $x_d \cong 10x_0$ при $E_0 = 450 \text{ эВ}$; $\Delta E = 150 \text{ эВ}$; $D \cong 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, что удовлетворительно совпадает с имеющимися экспериментальными данными [5, 9].

Так как установленная глубина проникновения аргона и гелия $h \approx 100 \text{ мкм}$, то в соответствии с результатами расчета [8] при решении уравнения диффузии с постоянным источником получаем стационарную компоненту

$$c_2 = \Delta c \left(\frac{x}{h-x_d} - 1 \right), \quad (9)$$

где Δc – избыточная по сравнению с поверхностью $x = h$ концентрация диффундирующего инертного газа. Зависимость (9) также хорошо коррелирует с экспериментальными профилями распределения аргона и гелия в облученных низкотемпературной плазмой инертного газа металлах [5, 9].

Понятно, что для глубины проникновения первоочередное значение имеет плотность потока ионов и время облучения, а доза опосредована и вторична. Концентрация сорбированного газа определяется глубиной проникновения и дозой, а также газопроницаемостью металла.

Отличительной особенностью нормального тлеющего разряда в аргоне является присутствие значительного количества (до 5-7%) водородных ионов H^+ и H_2^+ в общем ионном токе [10], что можно рассматривать как следствие эффекта разделения газов в тлеющем разряде, когда компонента с меньшим потенциалом ионизации сосредотачивается вблизи катода. Подчеркнем, что для генерации избыточных стабилизированных вакансий водород особенно важен, поскольку даже при сравнимых энергиях [11] водород проникает гораздо глубже аргона.

Значит в процессе радиационно-стимулированной диффузии инертного газа главную роль, по-видимому, играет водород, который не только стабилизирует радиационные вакансии, но и повышает их подвижность [3], что способствует проникновению инертного газа в объем металла путем переноса по стабилизированным водородом радиационным вакансиям. Водород же образуется благодаря крекингу и последующей ионизации паров масел в газовом разряде, поступающих в рабочий объем за счет обратного потока из вакуумных насосов.

Оцененное значение эффективного коэффициента диффузии аргона в порошковом поликристаллическом вольфраме ($D \approx 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$) на много порядков превосходит все известные коэффициенты термодиффузии. Это можно объяснить появле-

нием движущей силы, возникающей за счет полей напряжений, которые инициируются искажением кристаллической решетки проникающими ионами, особенно водорода. Наличие существенного градиента этих полей вызывает заметное увеличение микротвердости и уширение рентгеновских дифракционных линий, величина которых настолько высока, что в матрице происходит пластическая микродеформация, вплоть до макроскопических структурных изменений в объеме облученного металла.

В заключение проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Впервые установлено, что при облучении порошкового поликристаллического вольфрама ионами аргона из низкотемпературной плазмы нормального тлеющего разряда их проникновение не остается локализованным в тонком приповерхностном слое торможения ионов, а распространяется на значительные расстояния от облучаемой поверхности, приводя к эффекту “дальнодействия” и аномально глубокому (до 100-120 мкм) проникновению аргона.

2. Предложена модель глубокого проникновения аргона и других инертных газов в металлы из низкотемпературной плазмы тлеющего разряда, которая включает в себя два этапа – имплантацию в приповерхностные слои ускоренных ионов и их последующую радиационно-стимулированную диффузию по стабилизированному водородом радиационным вакансиям. Развитие данного подхода как совокупности кинетического и диффузионного процессов будет способствовать дальнейшему расширению представлений о природе взаимодействия инертных газов с металлами, а также особенностях диффузионного перераспределения вещества в присутствии радиационных дефектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Комаров Ф.Ф.* Ионная имплантация в металлы / Ф.Ф.Комаров. - Москва: Металлургия: 1990.
2. *Шаркеев Ю.П., Диденко А.Н., Козлов Э.В.* Дислокационные структуры и упрочнение ионно-имплантированных металлов и сплавов // Известия вузов. Физика. - 1994. - **37**, №5. - С.92-108.
3. *Ларииков Л.Н., Красильников В.С.* О моделировании газового распухания. // В кн.: Радиационные дефекты в металлических кристаллах. - Алма-Ата: “Наука” Каз. ССР, 1978. - С 211-217.
4. *Ларииков 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. О проникновении инертного газа в металл при обработке в тлеющем разряде. / *М.Е. Гуревич, А.Ф. Журавлев, Л.Н. Ларииков, В.С. Красильников* // ДАН УССР. - 1980. - №10. - С.65-68.
6. Структурные изменения приповерхностных слоев поликристаллического порошкового вольфрама в плазме тлеющего разряда аргона. / *В.Ф. Мазанко, А.В. Рясный, С.Е. Богданов, А.Д. Рудь, Е.И. Богданов* / Металлофизика и новейшие технологии. - 2007. - **29**, №2. - С.193-200.
7. *Ахиезер, А.И., Пелетминский, С.В.* Методы статистической физики. - М.: Наука, 1977.
8. *Журавлев А.Ф.* Диффузия в неоднородно деформируемой среде. // Металлофизика - 1982. - **4**, №3. - С.111-112.
9. Профили концентрации и метастабильных фаз металл-инертный газ при облучении ионами низких энергий / *М.Е. Гуревич, А.Ф. Журавлев, Л.А. Крушинская, Л.Н. Ларииков* // Тезисы Всесоюз. конф. “ Ионно-лучевая модификация свойств материалов”. - М., Черногловка, 1987. - С.34.
10. *Бондаренко А.В.* Масс-энергетический анализ ионов в прикатодной области аномального тлеющего разряда. III. Нормальный разряд // ЖТФ. - 1975. - **45**, №2. - С.308-313.
11. *Плешивцев Н.В.* Катодное распыление. - М.: Атомиздат, 1968.

PENETRATION OF THE ARGON IN THE POWDER TUNGSTEN FROM THE LOW TEMPERATURE DISCHARGE PLASMA

© 2009 V.A. Barvinok, A.V. Ryasnyi

Samara State Aerospace University

The specialties of the argon deep penetration in the powder polycrystalline tungsten of the low temperature plasma of the argon normal glow discharge are considered. The energetic influence of argon ions is enough for effective change of the tungsten structure at the depths to 100-120 mcm is showed. The model of deep penetration of the argon in the metals from plasma glow discharge, which includes two steps - implantation to the under layer surfaces of the accelerated ions of inert gas and the following radiation-stimulated diffusion to is proposed.

Key words: powder polycrystalline tungsten, low temperature plasma, the argon normal glow discharge, model of deep penetration of the argon, implantation to the under layer surfaces, accelerated ions of inert gas, radiation-stimulated diffusion.

Vitaly Barvinok, Corresponding Member of RAS, Doctor of Technics, Professor, Head at the Production of Aircraft and Quality Management in Engineering Department. E-mail: barvinok@ssau.ru. Alexander Ryasnyi, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor at the production of aircraft and quality management in engineering Department. E-mail: rjasnyi@mail.ru.