

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СПЛАВОВ ИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

П.В.Горшков¹, Л.И.Иванов¹, И.В.Боровицкая¹, Г.Г.Бондаренко², В.Я.Никулин³.

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН;

²НИИ Перспективных материалов и технологий при МИЭМ (ТУ);

³Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН

E-mail: symp@ultra.imet.ac.ru

В настоящее время в связи с развитием наукоемких технологий возникает необходимость поиска новых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Одним из возможных путей их разработки является создание сплавов из термодинамически несмешиваемых, то есть химически не взаимодействующих друг с другом компонентов. Ранее подобные соединения могли создаваться или прямой ионной имплантацией, особенно широко применяемой в полупроводниковой промышленности [1], или так называемой имплантацией отдачи, суть которой заключается в нанесении на поверхность материала слоя имплантированного элемента с последующим или одновременным вбиванием атомов этого элемента высокоскоростными ионами химически нейтральных газов (гелий, аргон). Так, в работе [2] были получены псевдотвердые растворы меди в вольфраме путем “вбивания” атомов меди, нанесенных на поверхность, ионами аргона. В работах по имплантации отдачи использовался также непрерывный процесс нанесения имплантационных слоев с одновременным их вбиванием в материал матрицы [3]. Основным недостатком этого метода является большие времена достижения необходимой концентрации внедряемого элемента в поверхностный слой материала матрицы. В данной работе исследовалась возможность создания поверхностных сплавов из химически не взаимодействующих друг с другом элементов при помощи импульсных потоков высокотемпературной плазмы, обогащенной атомами и ионами легирующего элемента. Как было показано ранее [4, 5] при использовании высокотемпературной импульсной плазмы, получаемой на установке «Плазменный фокус», возможно соединение химически не взаимодействующих металлов за счет создания неравновесных приповерхностных фаз и имплантации атомов одного материала в другой. Это достигается за счет возникновения в мишени в момент удара плазменного пинча сверхвысокого давления ($>10^{11}$ Па) и температуры, достигающей температуры кипения материала. Как было показано в работе [4], применение импульсной дейтериевой плазмы, получаемой на установке «Плазменный фокус», позволяет соединять пластины меди с вольфрамом – элементов, не взаимодействующих друг с другом. Данная работа посвящена дальнейшему развитию этого метода и его использованию для поверхностного легирования металлов химически не взаимодействующими с ними элементами.

Источником высокотемпературной импульсной плазмы служила установка «Плазменный фокус» ПФ-4 Физического института им. П.Н.Лебедева РАН (параметры установки, на которой была выполнена данная работа, приведены в [6]). В качестве исходных элементов были выбраны медь и ниобий. Данные металлы в равновесных условиях практически не имеют взаимной растворимости в твердом состоянии (например, при 1000°C растворимость ниобия в меди составляет ~0,2 ат%, а меди в ниобии - ~0,5 ат.%) и не образуют каких-либо химических соединений [7]. В процессе эксперимента на поверхность медной пластины толщиной 2 мм, используемой в качестве подложки, воздействовали мощным плазменным потоком, насыщенным атомами или ионами ниобия. Перед нанесением покрытия медные пластины подвергались шлифовке и полировке. Использование медных подложек позволяло достаточно легко, в том числе по цвету, исследовать характер и качество нанесения покрытия. Введение ниобия в плазменный поток происходило при прохождении плазмы через конусное отверстие в виде сопла, выполненное в ниобиевой пластине, помещаемой перед медной подложкой на расстоянии 1-5 мм. При прохождении плазмы через это сопло происходило сжатие плазмы и внедрение в нее за счет распыления и сублимации ниобия. Нанесение ниобия на медную подложку происходило в условиях высокой скорости плазмы ($(4-10) \cdot 10^5$ м/сек), высокого ее давления (более 10^6 атмосфер), температуры (более 10^6 °C) и плотности потока энергии в плазменной струе 10^8-10^{11} Вт/см². На каждый из образцов воздействовали от 15 до 25 импульсов плазмы, длительность одного импульса не превышала 50 нс при интервале между импульсами не менее 3 мин. (т.е. между импульсами образец успевал охлаждаться до комнатной температуры).

На рис. 1 представлены внешний вид ниобиевой пластины с выполненными в ней конусными отверстиями различного диаметра после воздействия плазменного фокуса (рис.1а) и медная пластина с ниобием, нанесенным на нее описанным выше способом (рис.1б). Таким образом, на поверхности медной подложки образуется округлая зона, содержащая ниобий, размер которой зависит от диаметра выходного отверстия в конусе; в данном случае он составлял от 4 до 6 мм.

После облучения проводились структурные исследования образцов на оптическом микроскопе Neophot, сканирующем электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором EVO 40 и рентгеновском дифрактометре ДРОН. Для определения толщины покрытия и изменений микроструктуры подложки были изготовлены поперечные шлифы, при этом вырезанные образцы зажимались в стальные струбцины с никелевыми прокладками для предотвращения выкрашивания поверхностного слоя при приготовлении шлифов.

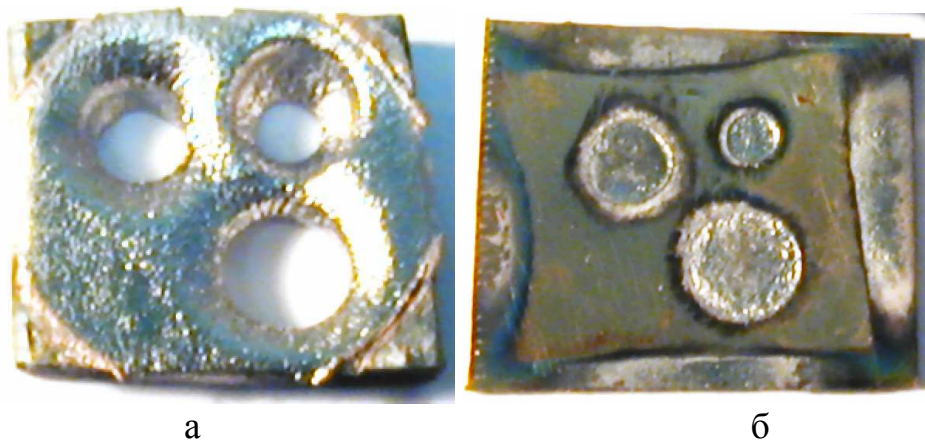


Рис.1. Пластина ниобия в выполненных в ней конусными отверстиями (а) и медная пластина с нанесенным на нее ниобием (б); $\times 2$.

На рис.2 более детально представлена зона воздействия плазмы, содержащей ниобий. Видно, что по периметру покрытие имеет утолщение, а для центральной части характерно образование более тонкого ниобиевого слоя. Анализ, проведенный на электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором, показал неоднородность химического состава по поверхности зоны, при этом во всех случаях в спектре присутствовали как линии ниобия, так и линии меди. Неоднородность состава растет с увеличением диаметра сопла и расстояния между подложкой и ниобиевой пластиной. Помимо этого, проведенный анализ позволил заключить, что на поверхности образуется не просто смесь двух компонентов – ниобия и меди, имеющая четкие границы раздела, а именно твердый раствор этих элементов (рис.2б). На рисунке также можно видеть присутствие отдельных капель вольфрама и меди, которые могут попадать из анода установки ПФ (в медном аноде выполнена вставка из сплава W-Cu).

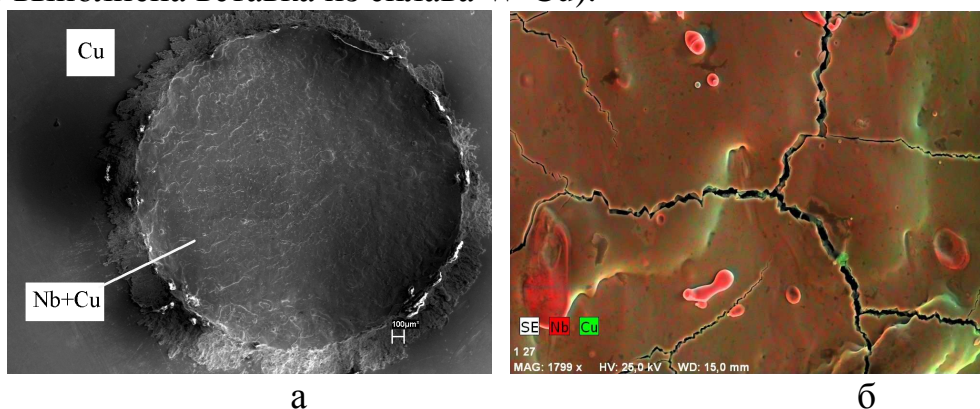


Рис.2 Внешний вид участка медной подложки с образовавшимся на ней твердым раствором на основе ниобия (а) и структура центральной части этой зоны (б).

На рис. 3 представлена рентгенограмма, снятая с поверхностного слоя в зоне воздействия обогащенной ниобием плазмы. Как видно из рис.3а, в спектре присутствуют две группы линий – первая соответствует ниобиевому покрытию, вторая - медной подложке (поскольку расходящийся рентгеновский пучок захватывал по площади как покрытие, так и подложку). О том, что отражения меди принадлежат именно подложке, свидетельствует геометрия

пиков (пики узкие); кроме того, при съемке нескольких образцов с различным диаметром ниобиевого пятна (рис.1), интенсивность пика меди снижается с увеличением площади нанесенного ниобия, поскольку, при одинаковой геометрии съемки, площадь меди вокруг ниобия уменьшается. Отражение, принадлежащее ниобию, нанесенному на поверхность меди, соответствует твердому раствору на основе структуры кубического ниобия, в котором могут присутствовать такие элементы, как Cu, Fe (сталь - конструкционный материал установки ПФ), W (материал анода установки) и др. Как видно из фрагмента этого спектра (рис.3б), растянутого по горизонтальной оси, рентгеновские отражения от ниобиевого покрытия представляют собой пики, имеющие множество вторичных дифракционных максимумов на правом склоне. Это говорит о непостоянстве состава твердого раствора ниобия (левый, самый высокий пик соответствует практически чистому ниобию). Анализ параметров межплоскостных расстояний указывает на то, что эти твердые растворы имеют, скорее всего, тетрагональную, а не кубическую решетку. Таким образом, данные рентгеноструктурного и локального рентгеноспектрального анализа хорошо согласуются между собой.

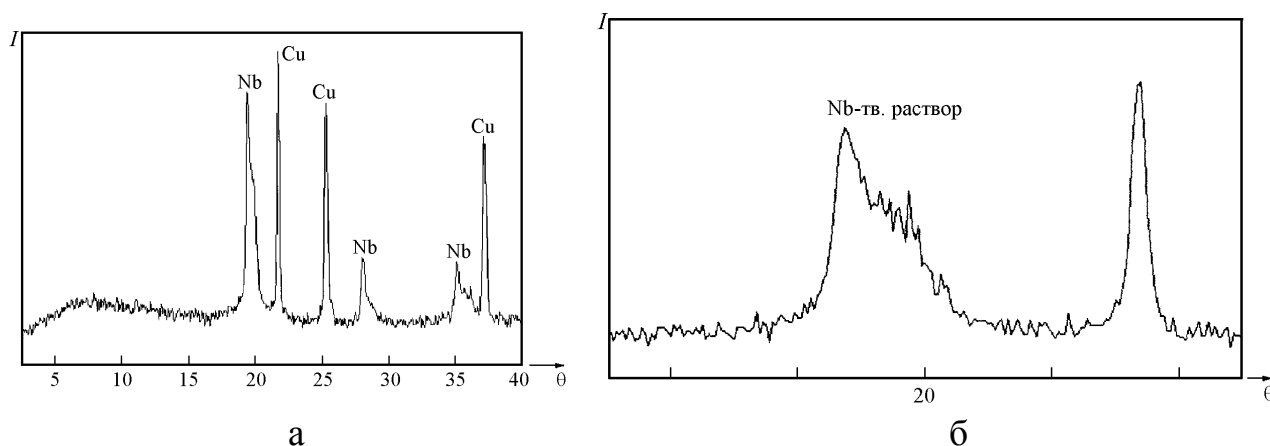


Рис. 3. Рентгенограммы, снятые с медной подложки с нанесенным на нее покрытием на основе ниобия.

Анализ распределения ниобия по поперечному сечению покрытия, проведенный на растровом электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором показал, что оно неравномерно (рис. 4). При этом в областях, прилегающих к границе раздела Cu-Nb содержание ниобия выше, чем на поверхности. Возможно, это обусловлено распылением меди с поверхности подложки. Для достижения более равномерного распределения содержания ниобия или других элементов, наносимых подобным способом, по-видимому, необходимо использовать большее по длине сопло из напыляемого материала (в настоящем исследовании использовали сопла, изготовленные из пластин толщиной всего около 3 мм). Плавное снижение содержания ниобия и соответственно увеличение концентрации меди (рис. 4б) еще раз подтверждают вывод об образовании непрерывного ряда твердых растворов переменного состава. Можно отметить, что и ниобий проникает в подложку на глубину ~0,5 мкм (рис.4б). Химический состав в отдельных точках

поперечного сечения образца, отмеченных на рис. 4а, приведен в таблице. Видно, что в образовавшемся приповерхностном сплаве содержание ниобия и меди примерно одинаково (концентрация ниобия уменьшается от ~70% вблизи подложки до ~30% у поверхности образца, концентрация меди соответственно увеличивается от ~30 до ~70%).

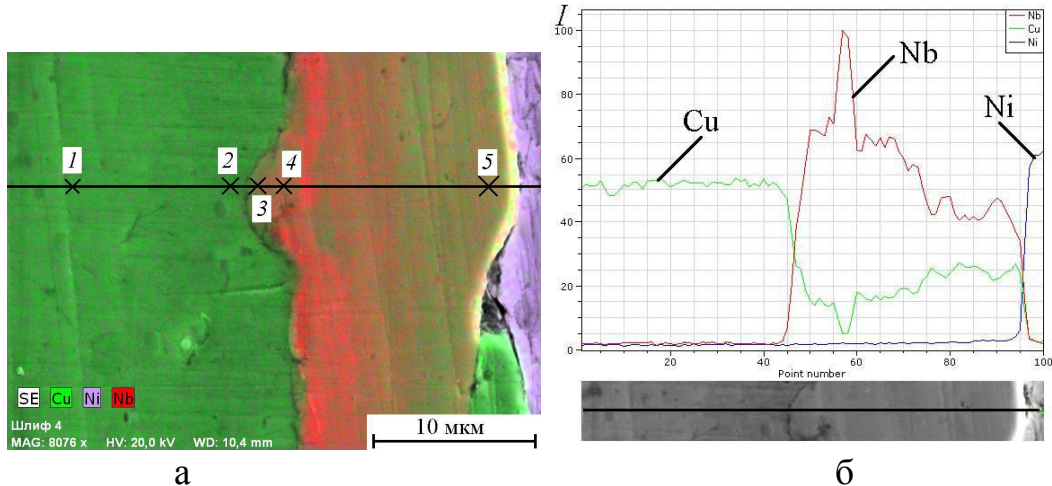


Рис.4. Поперечное сечение образца с поверхностным сплавом Nb-Cu (а) и распределение ниобия и меди по поперечному сечению (б). Химический состав в точках 1 – 5 дан в таблице.

Таблица

Химический состав в отдельных точках поперечного сечения образца с нанесенным псевдосплавом Nb-Cu (точки отмечены на рис.4б).

Элемент	Состав, ат.%				
	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4	Точка 5
Cu	99,8	98,8	50,1	32,2	63,2
Nb	0,2	1,2	49,9	67,8	36,8

Выводы

1. Предложен новый способ поверхностного легирования металлов путем их обработки импульсной высокотемпературной плазмой, обогащенной атомами и ионами легирующего элемента.
2. Показано, что предложенный способ может быть использован для создания поверхностных твердых растворов, в том числе из элементов, химически не взаимодействующих друг с другом в твердом состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №05-08-50052-а и проект №07-08-12096-офи.

1. Carter G., Grant W. Ion implantation of semiconductors. Edwar Arnold. 1976. UK.
2. Бабаев В.П., Вальднер В.О., Заболотный В.Т., Мельников В.Н. Ионное перемешивание вольфрама и меди. Физика и химия обработки материалов, 1989, №3, с.5 – 7.

3. Ivanov I., Komissarov A., Machlin N., Poliakov V. Materials surface modification by reactive gas-ion bombardment: Low-energy irradiation. *Vaccum*, 1992, v.43, no.10, p.955 – 959.
4. Л.И.Иванов, А.И.Дедюрин, И.В.Боровицкая, Ю.С.Авраамов, А.Д.Шляпин, О.Н.Крохин, В.Я.Никулин, А.А.Тихомиров. Ударное легирование металлов химически не взаимодействующими с ними элементами при помощи концентрированных импульсных потоков энергии. *Перспективные материалы*. 2006 г. №5. С.79-83.
5. Л.И.Иванов, А.И.Дедюрин, И.В.Боровицкая, С.А.Масляев, О.Н.Крохин, В.Я.Никулин, А.А.Тихомиров, Ю.С.Авраамов, А.Д.Шляпин. Взаимодействие свинца с железом под действием высокотемпературной импульсной плазмы. *Перспективные материалы*. 2007 г. №1. С.50-53.
6. Ivanov L.I., Dedurin A.I., Borovitskaya I.V., Krokhin O.N., Nikulin V.Ya., Polukhin S.N., Tikhomirov A.A., Fedotov A.S. Plasma focus installations as a tool for study of the interaction of high power plasma streams with condensed matter. *Problems of atomic science and technology*, 2002, N5. Series: Plasma physics (8). P.83-85.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем // Справочник под общей редакцией Н.П.Лякишева. М. Машиностроение. 1997 г.