

ПОВЕРХНОСТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ВОЛЬФРАМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ.

П.В.Горшков^{1,2}, Л.И.Иванов¹, И.В.Боровицкая¹, Г.Г.Бондаренко^{2,3},
В.Я.Никулин⁴.

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН; ² Московский государственный институт электроники и математики (технический университет);

³ Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий МИЭМ(ТУ); ⁴ Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН

E-mail: bondarenko_gg@rambler.ru

The possibility to form the high-adhesive coatings of chemically not interacting elements by means of high-temperature argon plasma generated by “Plasna Focus” installation was shown for W-Cu system. The coating on the sample is formed by the acting of the high density pulsed plasma stream enriched by the alloying element (copper).

Введение

В настоящее время ведутся интенсивные исследования по разработке плазменных технологий получения новых конструкционных и функциональных материалов, предназначенных для применения в экстремальных условиях, характеризующихся высокими температурами, давлением, потоками частиц, в том числе проникающих излучений. Для реализации данных исследований в последнее время начали широко использоваться установки типа Плазменный фокус, в которых создается импульсная плазма с высокой концентрацией энергии (температура порядка 1 кэВ, давление ~мегабар, плотность $\sim 10^{19}$ см⁻³). Это позволило не только моделировать поведение материалов в экстремальных условиях, создаваемых, например, при срывах плазмы в термоядерных реакторах, но и значительно расширило возможности модификации механических и физических свойств материалов, получения новых соединений и др. Существенным преимуществом данного направления, например, перед ионной имплантацией, является комплексное воздействие на материал кумулятивных плазменных потоков, ионных и электронных пучков, рентгеновского и нейтронного излучений, а также возможность ионного легирования компонентами плазмы.

Ранее было показано [1], что с использованием импульсной плазмы, создаваемой на установке Плазменный фокус, возможно получение сплавов из элементов, не взаимодействующих друг с другом в твердом состоянии (например, Cu-Nb). Этот эффект реализуется за счет возникновения в мишени в момент удара сверхвысокого давления ($>10^{11}$ Па) и температуры, достигающей температуры кипения материала. Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию данного метода и его использованию для создания сплавов из элементов, химически не взаимодействующих друг с другом ни в жидком, ни в твердом состоянии и нанесению высокоадгезионных покрытий из этих элементов. В качестве исследуемых материалов были выбраны

вольфрам и медь (в равновесных условиях они не имеют взаимной растворимости и не образуют каких-либо химических соединений [2])

Результаты эксперимента и их обсуждение

В процессе эксперимента на вольфрамовую пластину толщиной 3 мм воздействовали мощным плазменным потоком, насыщенным атомами и ионами меди. В качестве рабочего газа использовался аргон. Обогащение плазмы медью происходило при ее прохождении через конусное отверстие в виде сопла, выполненное в медной пластине толщиной 9 мм, помещаемое на расстоянии 10-60 мм перед вольфрамовым образцом (рис.1). Диаметр отверстия, обращенного к плазме, составлял 12 мм, диаметр выходного отверстия (обращенного к вольфрамовому образцу) варьировался в разных экспериментах от 3 до 5 мм. При прохождении плазмы через сопло происходит ее сжатие и внедрение в нее за счет распыления и сублимации меди. Далее плазма, имеющая, согласно расчетам [3], скорость порядка $(4-10) \cdot 10^5$ м/с, температуру более 10^6 °С и плотность потока энергии в плазменной струе 10^8-10^{10} Вт/см², воздействовала на образец. Всего каждый образец подвергался воздействию от 10 до 20 импульсов плазмы. Длительность одного импульса не превышала 50 нс при интервале между ними не менее 3 мин; в промежутках между импульсами образец успевал охлаждаться до комнатной температуры.

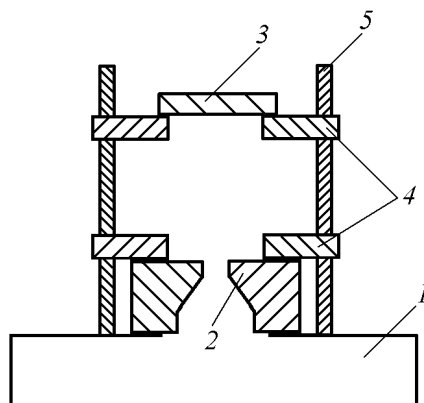


Рис. 1. Схема эксперимента. 1 – катодная вставка; 2 – медная пластина с отверстием в виде сопла; 3 – вольфрамовый образец; 4, 5 – элементы крепления образца, позволяющие регулировать расстояние между вольфрамовым образцом и медной пластиной с конусным отверстием.

Применение в качестве компонентов меди и вольфрама позволяет провести первичную оценку нанесенного покрытия по цвету: на поверхности вольфрама образуется округлая зона характерного для меди желтого цвета, размер которой зависит от диаметра выходного отверстия сопла и расстояния от сопла до вольфрамовой подложки. В наших экспериментах ее размер составлял от 5 до 12 мм. На рис. 2 представлен внешний вид вольфрамовой пластины с нанесенной на нее медью и медная пластина с конусным отверстием, через которое проходила плазма.

Структурные исследования образцов проводили на оптическом микроскопе Neophot, сканирующем электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором EVO40 и рентгеновском дифрактометре ДРОН.

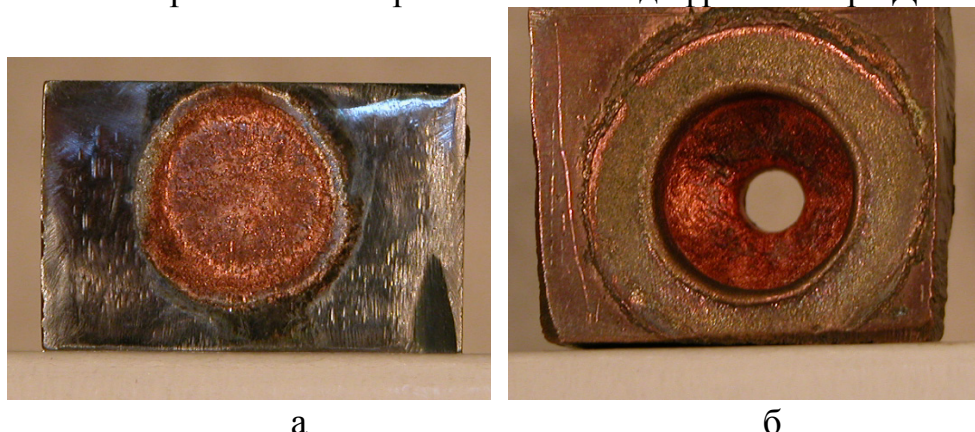


Рис. 2. Внешний вид вольфрамовой пластины с нанесенным медным покрытием (увеличение $\times 3$) (а) и медная пластина с конусным отверстием, через которую проходила плазма (увеличение $\times 3$) (б).

При микроскопических исследованиях образцов было установлено образование в приповерхностной области сплава меди и вольфрама переменного состава. Наблюдались области, обогащенные одним или вторым элементом, отдельные капли и пузыри (рис.3, табл.1). Такие особенности структуры сплава обусловлены протекающими процессами плавления, испарения и распыления поверхности вольфрама, кипением приповерхностного слоя. Процессу перемешивания вольфрама и меди способствует также одновременное воздействие ударных волн, образованных в образце плазменным импульсом.

Таблица 1

Химический состав поверхностного сплава в двух типичных точках (обогащенных соответственно медью и вольфрамом)

Элемент	Состав	
	Cu	W
	ат.% / вес.%	ат.% / вес.%
Точка1	97,38 / 92,79	2,62 / 7,21
Точка2	50,30 / 25,92	49,70 / 74,08

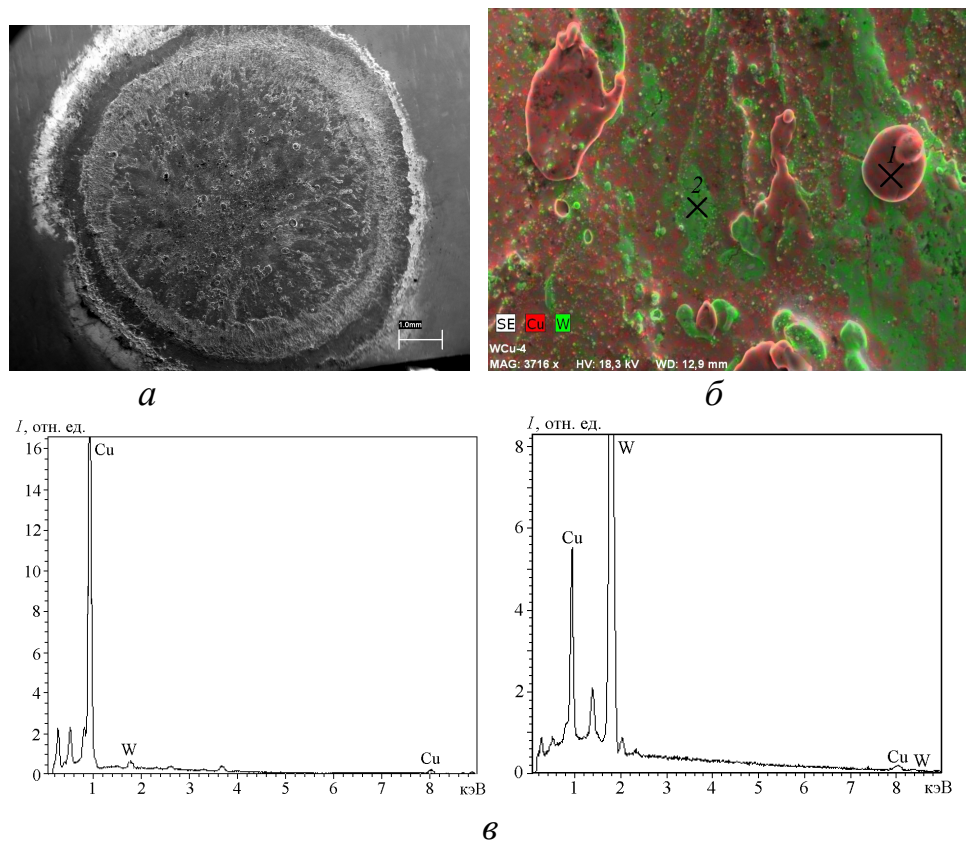


Рис.3. Участок вольфрамовой подложки с поверхностным сплавом на основе меди (а), микроструктура его центральной части (б) и спектры в точках 1 и 2 (в). Химический состав в точках 1 и 2 представлен в табл. 1.

На рис. 4 представлены рентгенограммы поверхности образцов, снятые после эксперимента в зоне воздействия плазмы. При их съемке для минимизации возможности попадания рентгеновского пучка на подложку (вольфрам), на расстоянии ~ 30 мм от образца был установлен коллиматор с диаметром выходного отверстия 4 мм (рентгенограмма на рис. 4а). Чтобы еще более сузить пучок и гарантировать его попадание именно на поверхность покрытия, на коллиматор был навинчен наконечник диаметром ~ 2 мм и установлен на расстоянии ~ 30 мм от образца (рис. 4б). Как видно из рис. 4, во втором случае линии меди стали более интенсивными, но линии вольфрама сохраняются. Таким образом, исходя из данных этих двух рентгенограмм, можно говорить о присутствии некоторого количества вольфрама в полученном медном покрытии. В табл. 2 приведены значения межплоскостных расстояний для линий меди и вольфрама, полученные по результатам расчета рентгенограмм, а также для эталонных образцов (нелегированные, бестекстурные W и Cu). Можно отметить, что в наших экспериментах после облучения происходит увеличение межплоскостных расстояний по сравнению с эталонами, причем для вольфрама оно значительно больше, чем для меди. С учетом геометрии съемки, это свидетельствует о том, что большая часть интенсивности линий вольфрама получена за счет отражения рентгеновского пучка не с поверхности, а с более глубоких слоев, находящихся ниже границы раздела покрытие – подложка (пучок проникает в образец на глубину

большую, чем толщина покрытия). На рис. 4 также заметно некоторое искажение профиля рентгеновских линий вольфрама со стороны больших углов (отмечено стрелкой). Это свидетельствует о существовании в небольших количествах твердого раствора W-Cu со структурой на основе вольфрама (скорее всего, на границе подложка-покрытие).

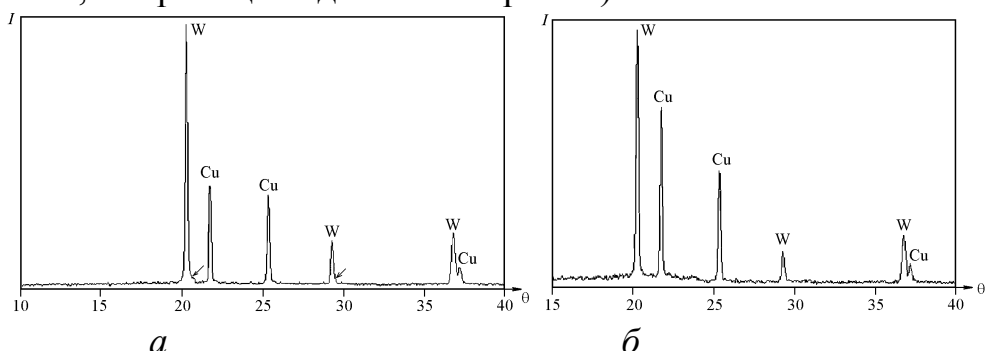


Рис. 4. Рентгенограмма поверхности образца вольфрама с нанесенным медным покрытием.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния вольфрама (d_W) и меди (d_{Cu}) в материале покрытия и в эталонных образцах.

hkl	$d_W, \text{Å}$		hkl	$d_{Cu}, \text{Å}$	
	эксперимент	эталон		эксперимент	эталон
(110)	2,2277	2,2380	(111)	2,0829	2,0880
(200)	1,5773	1,5820	(200)	1,8029	1,8080
(211)	1,2869	1,2920	(220)	1,2760	1,2780

Для определения толщины покрытия и исследования его структуры по глубине были изготовлены поперечные шлифы, при этом вырезанные образцы зажимались в стальные струбины с никелевыми прокладками для предотвращения выкрашивания поверхностного слоя при приготовлении шлифов. Полученное покрытие неоднородно по толщине и по химическому составу (рис.5). Например, после воздействия 15 импульсов плазмы толщина покрытия составляет от 5 до 10 мкм.

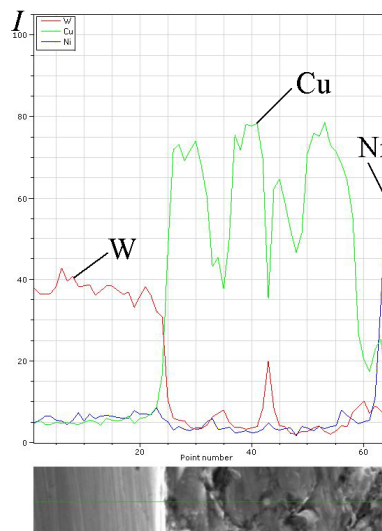
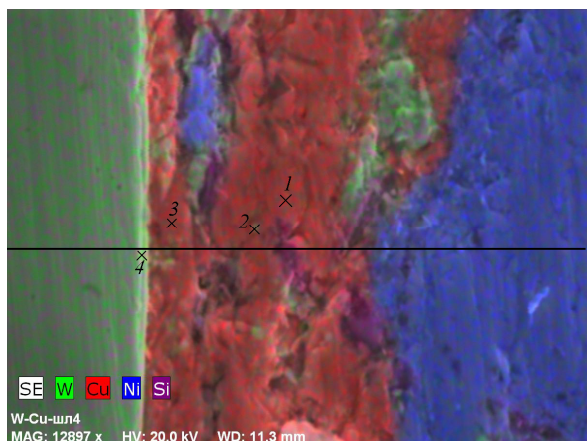


Рис. 5. Поперечное сечение образца вольфрама с нанесенным медным покрытием (а) и распределение элементов по поперечному сечению (б). Химический состав в точках 1-4 представлен в табл. 3.

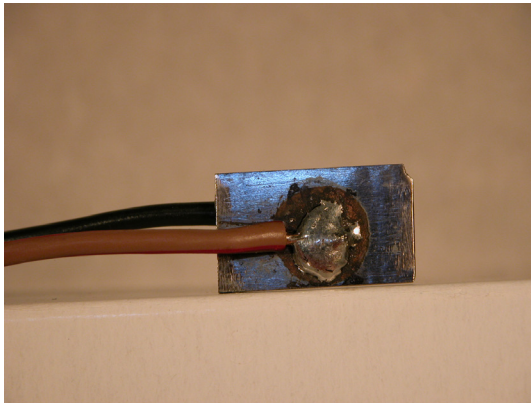
Таблица 3

Химический состав в отдельных точках поперечного сечения вольфрамового образца с нанесенным медным покрытием (точки отмечены на рис.5).

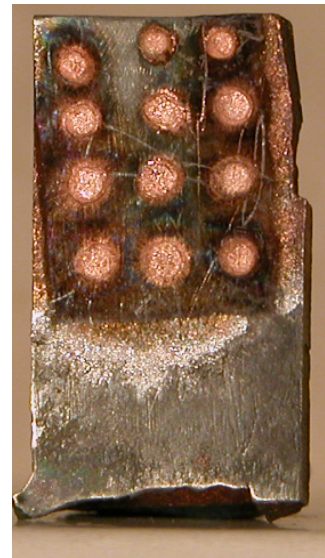
Элемент	Состав, ат.%			
	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4
Cu	95,65	58,19	97,24	13,94
W	4,35	41,81	2,76	86,06

При анализе микроструктуры поперечного сечения можно отметить, что области, обогащенные вольфрамом, присутствуют в большей степени с внешней стороны покрытия, а не в зоне, прилегающей к вольфрамовой подложке. Это, по-видимому, объясняется тем, что вольфрам, распыленный при плазменном импульсе, осаждается на поверхности уже образовавшегося покрытия. После воздействия нескольких импульсов плазмы вольфрам может присутствовать по всему поперечному сечению покрытия. Подобный эффект наблюдали и в работе [1], когда на медную подложку аналогичным способом наносили Nb: содержание легирующего элемента (Nb) в зоне, прилегающей к границе раздела подложка-покрытие было выше, чем на поверхности. Однако, в отличие от системы Cu-Nb, для которой, как уже отмечалось, характерна взаимная растворимость в жидком и отсутствие растворимости в твердом состоянии, в случае системы Cu-W в напыленном покрытии не происходит непрерывного снижения содержания легирующего элемента (Cu) и увеличения концентрации элемента подложки (W). Области, обогащенные вольфрамом изолированы, профиль распределения концентрации элементов в покрытии скачкообразный, образования непрерывного твердого раствора по сечению покрытия не наблюдается (рис. 5).

Нанесенные предложенным в работе способом локальные медные покрытия имеют достаточно высокую адгезию к вольфрамовой подложке. Такой вывод можно сделать по результатам тестов на царапание поверхности, при которых, так же как и при нанесении отпечатка индентором при измерении микротвердости, не происходит отслаивания меди. Через нанесенные медные слои можно осуществлять пайку медных проводников к поверхности вольфрамовых изделий (рис. 6). При этом важно подчеркнуть, что можно нанести локальные покрытия небольшого размера, не затрагивая остальной части изделия. Кроме того, используя для легирования пластину с несколькими конусными отверстиями, можно за один эксперимент нанести несколько вольфрам-медных контактов, расположенных заданным образом друг относительно друга (рис. 6б).



а



б

Рис. 6. Пайка медных проводников на вольфрам через локальные медные покрытия, нанесенные с использованием установки «Плазменный фокус» (а) и вольфрамовая пластинка с медными контактами, полученными за один эксперимент (б).

Заключение

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность поверхностного легирования вольфрама медью с использованием высокотемпературной импульсной плазмы, получаемой на установке «Плазменный фокус». Обогащение плазмы медью происходит при ее прохождении через конусное отверстие в виде сопла, выполненное в пластине из легирующего вещества (в данной работе – меди). Показана возможность соединения химически не взаимодействующих тугоплавких металлов и металлов, обладающих высокой электро- и теплопроводностью.

1. Л.И.Иванов, И.В.Боровицкая, Г.Г.Бондаренко, А.И.Дедюрин, О.Н.Крохин, В.Я.Никулин, А.А.Тихомиров Создание сплавов Nb-Cu с использованием высокотемпературной импульсной плазмы. Перспективные материалы. 2008 г. №2. С.76-80.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем // Справочник под общей редакцией Н.П.Лякишева. М. Машиностроение. 1997 г.
3. L.I. Ivanov, A.I. Dedurin, I.V. Borovitskaya, O.N. Krokhin, V.Ya. Nikulin, S.N. Polukhin, A.A. Tikhomirov, A.S. Fedotov. 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.