

11.3. Применение инертных газов для дефектоскопии твердых тел

11.3.1. Способы оценки плотности дефектов и параметров реакции захвата

Основной способ определения параметров взаимодействия газов с неоднородностями структуры твердых тел основан на анализе формы диффузионных кинетических кривых методом

наименьших квадратов (МНК). Например, реализованная на ЭВМ типа БЭСМ-6 система «DIGS» [14] использует банк математических моделей диффузии в дефектных средах (диффузия при наличии обратимого захвата, описываемого химической реакцией 1-го порядка, параллельная диффузия, диссоциативная диффузия и др.) и позволяет осуществить выбор адекватной модели диффузии, рассчитать параметры модели и их ошибки. Существует однако две причины, препятствующие широкому внедрению метода МНК в практику обработки результатов экспериментов по изучению диффузии инертных газов в твердых телах.

1) Многие варианты модели диффузии в дефектных средах приводят к нелинейным дифференциальным уравнениям, не имеющим аналитического решения. Необходимость использования численных методов решения исходных уравнений для генерации теоретических зависимостей резко увеличивает время счета и делает практически невозможным обработку результатов при помощи МНК.

2) Как уже неоднократно подчеркивалось, при наличии локального равновесия форма кинетической кривой диффузии с обратимым захватом является классической, что затрудняет (а иногда делает невозможным) определение k_1 и k_2 по форме кинетической кривой. Поэтому диффузионные эксперименты следует тщательно планировать, выбирая входные параметры: температуру, толщину образца, концентрацию инертного газа и т. д. таким образом, чтобы вывести систему из локального равновесия. Математические методы планирования эксперимента позволяют формализовать процесс выбора оптимальных условий для дискриминации моделей и уменьшения ошибок параметров.

По указанным причинам обработку результатов диффузионных экспериментов часто проводят с использованием эффективных коэффициентов диффузии и их зависимостей от входных параметров эксперимента.

В рамках модели диффузии с обратимым захватом необходимо рассчитать значения пяти параметров: Γ (т. е. c_0), D , N_2 , k_1 и k_2 , а также параметры их температурных зависимостей. В случае диффузии по матрице, включающей сеть дефектов, определяют параметры Γ_1 , Γ_2 , D_1 , D_2 , N_1 , N_2 , k_1 , k_2 и параметры их температурных (а иногда, концентрационных) зависимостей. Если дефект имеет определенные размеры и форму, то в модель вводятся соответствующие дополнительные параметры.

Широко распространенный способ расчета параметров взаимодействия газов с дефектом основан на сопоставлении данных различных типов диффузионных экспериментов, проведенных на одном образце. Так, сопоставление стационарного

состояния в процессе проницаемости и равновесного состояния в сорбции позволяет найти c_0 (т. е. константу растворимости Γ), D , K и плотность дефектов N_2 .

Часто используются различного рода асимптоты. Например, анализируются прямолинейные участки кривой $F(t) - t$ при больших временах, или кривой $F(t) - \sqrt{t}$ при малых временах. Раздельно определить значения k_1 и k_2 можно в экспериментах по десорбции образцов различной толщины. Действительно, при больших временах десорбции количество инертного газа в образце уменьшается примерно по закону $\sim \exp(-\alpha_n t)$, где при малых толщинах $\alpha_n \approx k_2$ (диффузия лимитируется скоростью выделения газа из ловушек), а при больших l $\alpha_n = D\omega^2 / (1 + K_x)$, где для пластины $\omega = \pi/l$. Поэтому при малых толщинах и больших временах дегазации тангенс угла наклона зависимости $\ln F$ от t даст k_2^* , откуда $k := K/k_2^*$ и $k_1 = k_1^*/N_2$, $k_2 = k_2^*/N_1$; $N_1 \approx N$ рассчитывается из мольного объема исследуемого вещества (например, для октаэдрических местоположений в железе с г. ц. к.-решеткой $N = 2,6 \cdot 10^{23}$ мест/см³).

По величине k_1 можно оценить размеры дефекта. Поскольку $d_1 d_2 = 3D/k_1$, где величина скачка по идеальной решетке $d_1 = \sqrt{D/\nu}$ (ν — дебаевская частота), то величина скачка из «идеальной» ямы в «дефектную» $d_2 = 3D/k_1 d_1$ и эффективный объем дефекта $V_d = \frac{4}{3} \pi r_d^3$, где радиус дефекта $r_d = d_2 (d_1/2)$.

Важное значение имеет метод обработки, основанный на использовании реперных «идеальных» твердых тел, в которых захватом инертного газа в ловушках можно пренебречь (сверхчистые, хорошо отожженные материалы, желателен монокристаллы). Сравнивая диффузионные результаты полученные на реальных твердых телах, с таковыми для «идеального» удастся рассчитать все необходимые параметры дефектов. Если удобного реперного вещества подобрать не удастся, то можно использовать один и тот же образец, сравнивая результаты измерений десорбции, проведенных при низких температурах, с аналогичными величинами, полученными экстраполяцией высокотемпературных данных на низкие температуры. Данному способу обработки существенно мешает наличие фазовых переходов и других твердофазных процессов в материале образца. Серьезной проблемой является определение емкости ловушки: обычно для этой цели используется метод термостимулированного газовыделения.

11.3.2. Некоторые примеры

В работе [15] обнаружено уменьшение эффективной энергии активации диффузии аргона в KCl и KBr в процессе нагревания, что было объяснено [8] влиянием ловушек. Полученные из аррениусовских зависимостей значения коэффициентов диффузии и константы равновесия.

| | | |
|-----|---|-------------------------|
| KCl | $D_0 = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ | $E_D = 0,60 \text{ эВ}$ |
| | $K_0 = 4,6 \cdot 10^{-14}$ | $E_K = 1,8 \text{ эВ}$ |
| KBr | $D_0 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ | $E_D = 0,36 \text{ эВ}$ |
| | $K_0 = 1,2 \cdot 10^{-8}$ | $E_K = 1,19 \text{ эВ}$ |

Рассчитанные значения энергий активации не зависят от температуры, что подтверждает справедливость предложенной модели.

В работе [16] изучено выделение радиоактивного ксенона из кристаллов ThO_2 . Зависимость доли газовыделения при температуре 1553 К приведены на рис. 11-17. Обработку результатов проводили в рамках модели Херста—Гауса. В координатах $F-t$ пять последних точек хорошо укладываются на одну прямую, продолжение которой пересекает ось ординат в точке $F_2=0,066$. Тангенс угла наклона этой прямой $\text{tg } \alpha = 0,0161/72 = 0,224 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$. Поскольку никакого времени запаздывания не наблюдается, то можно считать, что $m_0=0$.

Тогда $F(t) = (S/V) \sqrt{Dl(k_1+k_2)} \left(1 + \frac{1}{2} k_2 t\right) = F_2 \left(1 + \frac{1}{2} \text{tg } \alpha t\right)$; $\frac{1}{2} F_2 k_2 = \text{tg } \alpha$ и $k_2 = 2 \text{tg } \alpha / F_2$, т. е. $k_2 = 2 \cdot 0,224 \cdot 10^{-3} / 0,066 = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$. Коэффициент диффузии найдем по первой экспериментальной точке при времени $t_1 = 0,583 \text{ ч}$, в которой доля газовыделения $F_1 = 0,025 = (R/\sqrt{\pi}) \sqrt{Dt}$. Тогда $D = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{ч}$. Пользуясь значением $F_2 = (S/V) \sqrt{Dl(k_1+k_2)}$ найдем $k_1+k_2 = 0,192 \text{ ч}^{-1}$ и $k_1 = 0,185 \text{ ч}^{-1}$. Константа равновесия реакции захвата $K = k_1/k_2 = 26,5$, т. е. диффузия ксенона в оксиде тория сопровождается сильным захватом в дефектах.

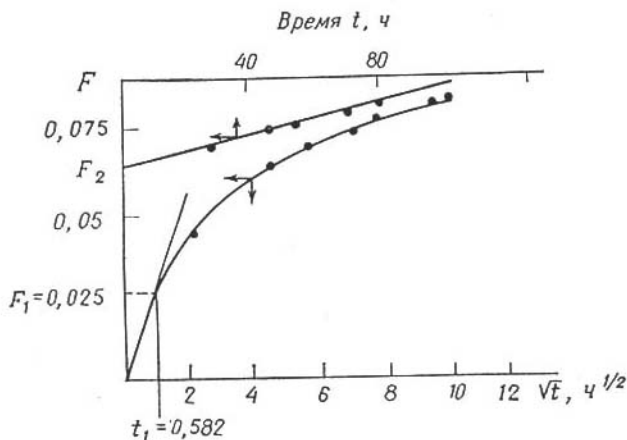


Рис. 11-17. Кинетика выделения ксенона из ThO_2 при 1553°C.

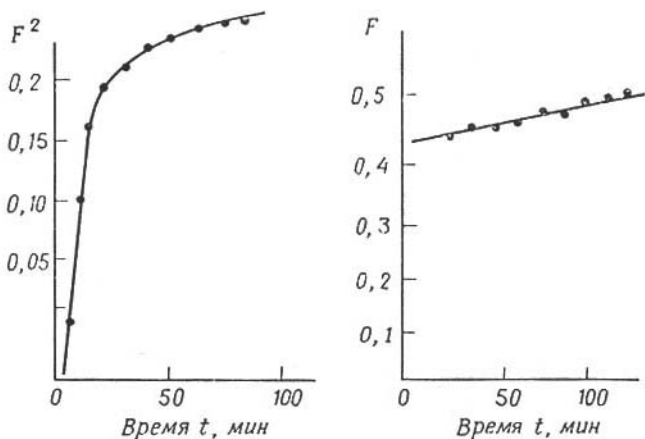


Рис. 11-18. Кинетика выделения аргона из таблеток KF ($r=l=0,25$ см) при 750°C .

В работе [17] изучено выделение аргона из таблеток KF (рис. 11-18). По-видимому, можно считать, что начальный крутой подъем скорости газо-выделения соответствует диффузии по границам зерен, из которых была спрессована таблетка, с относительно большим коэффициентом диффузии, причем кристаллы действуют как «ловушки», препятствуя находящимся в них атомам длительное время участвовать в быстрой диффузии вдоль трещин и границ зерен. Как видно на рис. 11-18, восемь последних точек хорошо укладываются на прямую, построенную в координатах $F(t)-t$. Тангенс угла наклона этой прямой $\text{tg } \alpha = 0,49 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; отрезок, отсекаемый на оси ординат при $t=0$ равен $F_2 = 0,432$, $M_0 = 0$ (справедливость последнего следует из наличия прямолинейного участка на графике $F^2(t)$ при малых временах). Тогда $k_2 = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах F^2-t (при малых временах), равен $0,0425 \text{ мин}^{-1}$, что дает $(S^2/V^2)D = 0,0425/4$ в то же время из выражения для F_2 следует $(S^2/V^2)D = 0,432(k_1 + k_2)$. Отсюда $k_1 + k_2 = 0,179 \text{ мин}^{-1}$, $k_1 = 0,1776 \text{ мин}^{-1}$, $D = 2,17 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $K = 77$. Далее, воспользовавшись выражением $k_1 = D/L^2$, где $L^2 = \frac{1}{3}d_1d_2$, найдем $d_1d_2 = 3 \cdot 2,17 \cdot 10^{-6} \cdot 60/0,179 = 2,10^{-3} \text{ см}^2$. Раздельное определение d_1 и d_2 в данном случае не удалось.

В работе [18] методом термодесорбционной спектроскопии изучено образование дефектов в вольфраме под действием ионной бомбардировки.

Методами электронной микроскопии трудно изучать возникновение и ранние стадии роста кластеров вакансий — зародышей будущих пузырьков из-за их чрезвычайно малых размеров. Наименьшие пузырьки, доступные электронной микроскопии, имеют диаметр $15-30 \text{ \AA}$ и уже содержат 10^2-10^3 атомов на 1 пузырек.

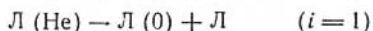
Метод ТДС позволяет определить концентрацию дефектов содержащих от 1 до 100 атомов инертного газа.

Дефекты в вольфраме создавали низкоэнергетической ($0,5-16,5 \text{ кэВ}$) ионной имплантацией благородных газов He (обозначим дефект HeV), Ne, Ar, Kr и Xe с последующим отжигом при 2150 K . Толщина слоя, содержащего ловушки, составляла 250 \AA . Концентрация ловушек $c_d = (2,6 - 7,2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2})$ (в перерасчете на атомные доли $(1,5 - 4,0) \cdot 10^{-7}$). В качестве диффузионного

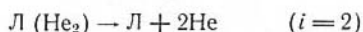
зонда использовали гелий: пучок ионов He с энергией 250 эВ (при столь низкой энергии бомбардировки зонд не может сместить атомы вольфрама, и, следовательно, создать дефекты) падал на (100)-поверхность монокристалла вольфрама. Средний пробег ионов гелия $\bar{R}_m = 60 \text{ \AA}$, коэффициент захвата $\eta = (0,4 - 1,4) \%$, доза варьировалась от $3 \cdot 10^{11}$ до $1,2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. В ходе экспериментов по ТДС масс-спектрометрическим методом измеряли зависимость потока гелия из образца от температуры (скорость линейного нагревания 40 К/с).

Общая теория интерпретации сложных спектров газовой выделенности, развитая в работе [19], позволяет рассчитать долю ловушек n_i , которые оккупированы i атомами гелия в зависимости от дозы внедрения n^+ . Модель основана на изотропной диффузии зонда с учетом начального профиля концентрации и распределения по глубине ловушек, не заполненных до насыщения. Она позволяет рассчитать спектр заселенности ловушек, оценить их размеры и найти зависимость энергии связи атом зонда—дефект в зависимости от числа атомов зонда, находящихся в дефекте.

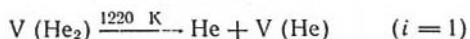
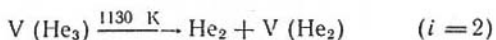
На рис. 11-19 приведены спектры ТДС гелия из вольфрама, нормированные путем деления экспериментальных потоков на число ловушек, приходящихся на 1 см^2 . Рис. 11-5, а демонстрирует спектр для дозы $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, при которой среднее число захваченных атомов He, приходящихся на одну ловушку $\bar{i} = 0,17$, т. е. большинство ловушек еще не занято. Для ловушек, созданных бомбардировкой ионами Ag, Kг и Хе, наибольший пик соответствует выделению He из ловушек, содержащих один атом зонда:



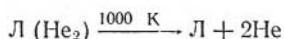
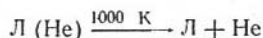
(здесь L означает ловушку). Вторым пик (по амплитуде он составляет 20 % первого и на 150 К сдвинут в область высоких температур) соответствует выделению обоих атомов He из ловушек, оккупированных двумя атомами He



В спектре ловушки типа HeV также имеется второй пик, но он уже на 80 К сдвинут в сторону низких температур. Десорбцию можно описать следующими реакциями, ответственными за эти пики:



Ловушки, созданные Ne, дают один пик десорбции, но он отвечает за две реакции:



Как следует из рис. 11-19 температура основного пика выделения зонда зависит от размера (или массы) атома инертного газа, создающего ловушку.

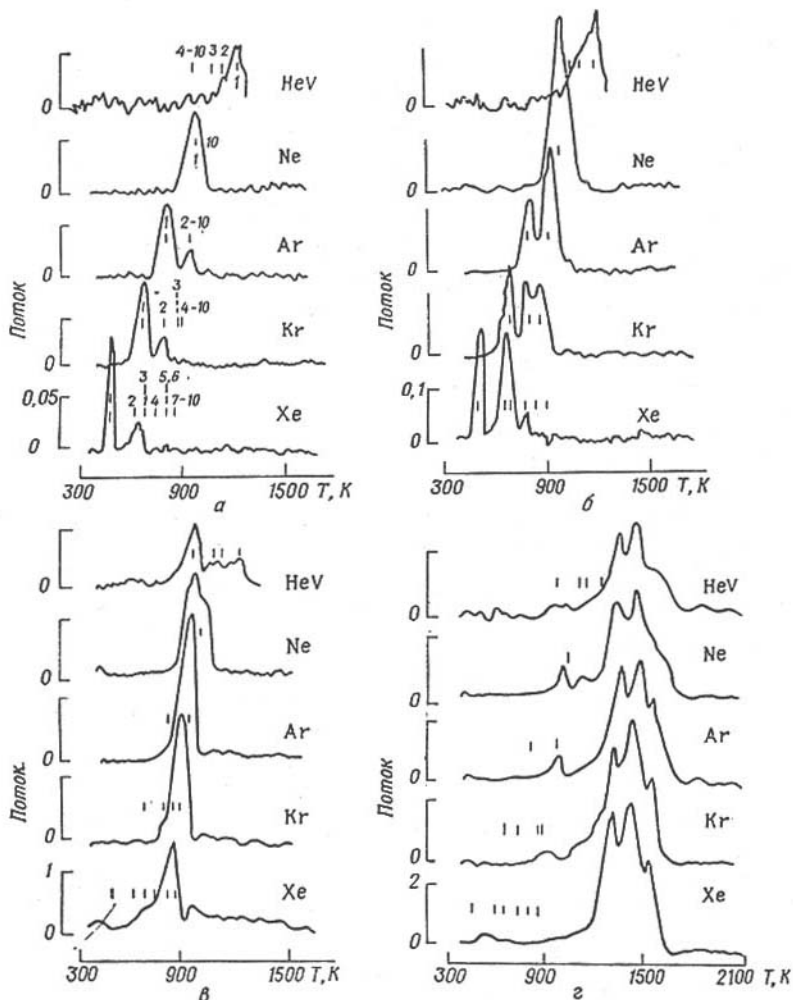
Анализ спектров термодесорбции, полученных для различных концентраций гелия (рис. 11-19) позволяет сделать следующие выводы:

1) захват гелия при комнатной температуре происходит во всех типах ловушек, созданных бомбардировкой ионами He, Ag, Kг и Хе. Кластеры вакансий имеют примерно одинаковый размер ($\sim 2,8 \text{ \AA}$), соответствующий радиусу захвата первого атома He;

2) энергия связи первого атома с ловушкой сильно зависит от типа ловушки, постепенно уменьшаясь от значения 3,1 эВ для вакансии Ne, содержащей один атом гелия (зонда), до 1,2 эВ для Хе-ловушки;

3) по мере увеличения количества введенного гелия начинается многократное заселение ловушек зондом, причем энергия связи с ловушкой по мере роста числа атомов l в ловушке увеличивается для ловушек, созданных Хе, Kr и Ar, остается постоянной для ловушек, созданных Ne, и падает в случае одиночных вакансий и ловушек типа HeV (рис. 11-20);

4) при $7 \leq i \leq 10$ все ловушки показывают вырожденное состояние (энергия связи не зависит от i). Эта величина меняется от 2,2 эВ для Хе, до 2,5 эВ для Ne;



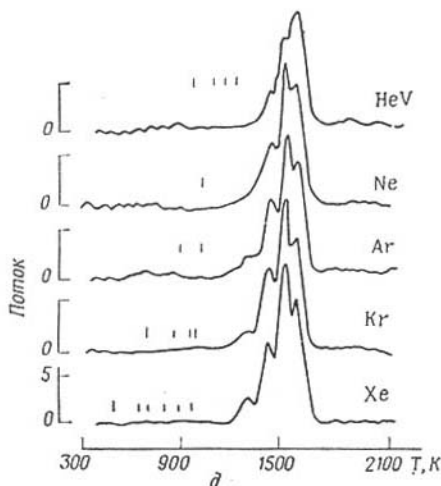


Рис. 11-19. Термодесорбционные спектры гелия из вольфрама, содержащего дефекты, созданные предварительным облучением ионами различных инертных газов (вертикальными отмечены температура пика и его заселенность).

| Доза He | Средняя заселенность \bar{i} одной ловушки (число захваченных атомов He) |
|-----------------------|--|
| a $1 \cdot 10^{11}$ | 0,17 |
| b $4 \cdot 10^{12}$ | 0,77 |
| в $2 \cdot 10^{13}$ | 5,6 |
| г $6 \cdot 10^{13}$ | 21,5 |
| д $1,2 \cdot 10^{14}$ | 62 |

5) радиус захвата гелия (эффективный диаметр ловушки для ловушек всех типов) зависит от i по закону $r_i \approx r_0[1 + 0,25(1+i)]$, где $1 \leq i \leq 10$; Для $i > 10$ все ловушки ведут себя одинаково;

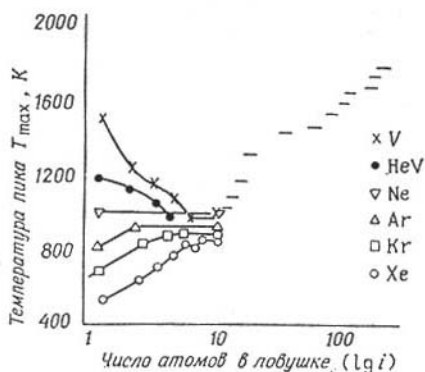


Рис. 11.20. Температуры пиков выделения He из ловушек шести типов в зависимости от числа содержащихся в них атомов гелия. Выше значения $i = 10$ горизонтальные отрезки показывают примерные интервалы заселенности для пиков при указанных температурах (одинаковы для всех типов ловушек).

6) температура максимума выделения He и энергия взаимодействия монотонно увеличиваются с ростом i (вплоть до изученного предела $i=100$);

7) средний радиус захвата увеличивается в зависимости от среднего числа захваченных атомов зонда на ловушку i по формуле:

$$\bar{r} = r_0 (1 + 1,5\bar{i})^{1/3}, \text{ где } \bar{i} > 10$$

8) наблюдаемые пики десорбции (при всех дозах) отражают различные, но вырожденные состояния высокой мультиплетности.

Таким образом, диффузия инертных газов может быть использована как эффективный метод дефектоскопии материалов, позволяющий определить плотность дефектов (и ее изменение при различного рода воздействиях), энергетические характеристики, размеры, емкость и заселенность инертным газом. Направленные эксперименты по использованию инертных газов для дефектоскопии конструкционных материалов следует проводить при низких температурах и малых концентрациях зонда.

Литература

1. Kalbitzer S., Earth and Planetary Science Letters, 3, 317 (1967).
2. Бекман И. Н.—Деп. ВИНТИ, 1984, № 1340-84, деп. 13Б4377.
3. Elleman T. S., Fox C. H., Mears L. D., J. Nucl. Mater., 30, 89 (1969).
4. Danckwerts P. V., Trans. Farad. Soc., 47, 1014 (1951).
5. Бекман И. Н.—Радиохимия, 1983, т. 25, с. 252.
6. Oriani R. A., Acta Metall, 18, 147 (1970).
7. Hurst D. G., CRRP-1124 (Atomic Energy of Canada, Ltd. Chalk River. Ont., 1982).
8. Gaus H., Z. Naturforsch, 20a, 1298 (1965).
9. Швыряев А. А. Дисс. на соискание уч. степени канд. хим. наук.—М.: МГУ, 1982.
10. McNabb A., Focter D. K., TMS AIME, 227, 618 (1963).
11. McLellan R. B., Acta Metall, 27, 1655 (1979).
12. Кучер Т. И.—Физика твердого тела, 1964, т. 6, № 3, с. 623.
13. Купряжкин А. Я., Попов Е. В., Волобуев П. В.—Ж. техн. физики, 1939, т. 49, № 10, с. 2214.
14. Бекман И. Н., в сб.: Физико-химические проблемы высокотемпературной водородопроницаемости металлов; Тезисы докладов 3-го Всес. совещания. Днепропетровск, 1983, с. 47.
15. Richter A. K. H., Zimer K. E., Z. Naturforsch, 20a, 666 (1965).
16. Felix F., Schmeling P., Zimer K. E., EUR, 259d (1963).
17. Mundt H. P., Richter A. K. H., Z. Naturforsch, 20a, 267 (1965).
18. Kornelsen E. V., van Gorcum A. A., J. Nucl. Mater, 92, 79 (1980).
19. Kornelsen E. V., Sinha M. K., J. Appl. Phys., 40, 2888 (1969).