



А. Г. Жолнин, А. Г. Залужный

010-84

714 3374
СССР

АНАЛИЗ КРИВЫХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ

МОСКВА 1984

Министерство высшего и среднего специального
образования СССР

Московский ордена Трудового Красного Знамени
инженерно-физический институт

П
Ж 79

А.Г. Жолнин, А.Г. Залужный

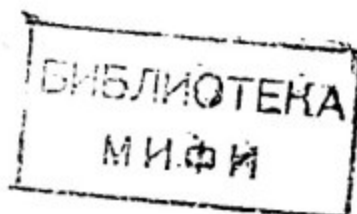
АНАЛИЗ КРИВЫХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ

ОГО-84

Утверждено
редсоветом института



Москва 1984



УДК 539.219.1

Жолнин А.Г., Залужный А.Г. Анализ кривых газовыделения. - М.:
Препринт МИФИ, 010-84, 1984, 24 с.

Методом машинного моделирования проводится анализ диффузионного выхода газа из плоских образцов в процессе линейного нагрева при различных исходных профилях распределения газа.

Рассматривается выход газа при распаде химических соединений и выход газа из полостей металла.

Предлагаются новые способы обработки кривых газовыделения.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании поведения газов в металлах широкое распространение получил метод термодесорбции при различных режимах нагрева образцов, содержащих исследуемый газ. Он позволяет получить информацию о местах локализации газа, энергии связи атомов газа с дефектами, проводить оценку диффузионной подвижности газа в материалах.

В теоретическом плане метод термодесорбции наиболее глубоко проработан для экспериментов по ионной имплантации, когда исследуемый газ внедряется на небольшую по сравнению с толщиной образца глубину. В обработке спектров термодесорбции в этом случае прослеживаются два подхода, характеризующие две крайние ситуации. С одной стороны, для описания спектров термодесорбции предлагается использовать уравнения десорбции без учета диффузионных процессов [1-3], с другой, рассматривают только диффузионные процессы без учета высвобождения атомов газа из ловушек. Последний случай проработан как для различных режимов нагрева, так и для различных профилей первоначального распределения газа в приповерхностном слое образца: для плоскостного распределения [4,5], для экспоненциального [6], для П-образного [7] и для гаусовского [8]. Во всех случаях образец рассматривают как полубесконечное тело.

В работе [9] показано, что при плоскостном распределении ловушек первый подход применим для оценки энергии отрыва газа от ловушек только при небольшой глубине залегания газа (несколько десятков межплоскостных расстояний), когда можно пренебречь диффузионными процессами. При больших глубинах залегания газа выход газа из образца описывается только диффузионными уравнениями. Ловушки могут проявить себя только в том случае, если энергия отрыва газа от ловушек значительно больше энергии активации диффузии атомов газа. Попытки получить в аналитическом виде выражение, объединяющее оба этих подхода, не дали хорошего результата [10].

По этой причине в последние годы развивается более тонкий подход, в котором пытаются учесть все аспекты сложной физичес-

кой картины выхода газа после имплантационных экспериментов. В начальные условия системы диффузионных и десорбционных уравнений закладывают и первоначальное распределение газа, и распределение ловушек с различными энергиями связи, учитывают роль поверхностных процессов и возможность многократного захвата диффундирующего газа ловушками. Варьируя различными параметрами физической модели и привлекая дополнительные эксперименты для установления профиля распределения газа, добиваются совпадения экспериментальных кривых с расчетными [II-13] .

Случай диффузионного выхода газа из образца конечных размеров в отсутствие ловушек в теоретическом плане значительно проще. Однако большинство исследователей ограничиваются лишь качественным анализом кривых. Известно лишь несколько работ, в которых по кривым термодесорбции при линейном нагреве путем подгонки расчетной кривой к экспериментальной определяют предэкспоненциальный множитель и энергию активации диффузии [I4-I7] . Авторы этих работ рассматривают лишь случай равномерного распределения газа по образцу. На практике же равномерно наполнить образец газом не всегда возможно. Подход, изложенный в работах [I6, I7] , можно распространить и на случай произвольного распределения газа по образцу, однако при этом необходимо знать профиль его распределения, что требует привлечения дополнительных экспериментальных методик.

В работе [I8] для определения параметров диффузии атомов газа в материалах в экспериментах по проницаемости, сорбции и десорбции предлагается линеализировать соответствующие экспериментальные кривые путем введения так называемого функционального масштаба, предварительно рассчитанного на ЭВМ по соответствующим данному процессу уравнениям. Такой подход хорошо работает при изучении диффузионных процессов при изотермических отжигах, когда коэффициент диффузии постоянен. В случае программированного нагрева возникают существенные трудности, связанные с непостоянством коэффициентов диффузии. В данной же работе для случая десорбции при линейном нагреве рассмотрено применение этого способа лишь на примере упрощенного уравнения, которое не учитывает ни конкретную геометрию образца, ни первоначальное распределение в нем газа.

Таким образом, несмотря на большое количество существующих методов обработки кривых газовой выделенности при различных режимах

нагрева в отдельных конкретных случаях необходимо дальнейшее их развитие и детальная проработка.

1. ДИФФУЗИОННЫЙ ВЫХОД ГАЗА ИЗ ПЛОСКИХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ЛИНЕЙНОМ НАГРЕВЕ

Рассмотрим выход газа из плоского образца толщиной l . Если пренебречь поверхностными процессами, для описания поведения газа можно использовать известное решение второго уравнения Фика для тела конечных размеров со связывающими границами [19, с. 141]. В случае произвольного первоначального распределения газа по толщине образца, описываемого функцией $C(x, 0)$, оно имеет вид:

$$C(x, t) = \frac{2}{l} \sum_{m=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2}{l^2} Dt\right) \sin \frac{m\pi}{l} x \int_0^l C(x, 0) \sin \frac{m\pi}{l} x dx, \quad (1)$$

где $C(x, t)$ – концентрация газа в точке x в момент времени t ; D – коэффициент диффузии газа в материале.

В случае равномерного начального распределения, т. е. когда $C(x, 0) = \text{const} = C_0$, решение упрощается:

$$C(x, t) = \frac{4}{\pi} C_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \exp\left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} Dt\right] \sin \frac{(2k+1)\pi}{l} x. \quad (2)$$

Если температура образца изменяется со временем, произведение коэффициента диффузии на время, стоящее под знаком экспоненты, необходимо заменить на интеграл коэффициента диффузии по времени. Проинтегрировав приведенные выражения по толщине образца, получим уравнения, описывающие изменение количества газа в образце в зависимости от времени отжига. Продифференцировав их по времени, получим выражение для скорости выделения газа из образца в зависимости от времени отжига. В случае равномерного первоначального распределения газа по толщине образца соответствующие выражения будут иметь вид:

$$Q = \frac{8}{\pi^2} C_0 l \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp\left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} \int_0^t D dt\right]; \quad (3)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{8}{l} C_0 D \sum_{k=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} \int_0^t D dt\right]. \quad (4)$$

При линейном нагреве необходимо учитывать, что если в процессе нагрева механизм диффузии не меняется, то $D = D_0 \exp(-E/RT)$, где D_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия актива-

диффузии; R - универсальная газовая постоянная; $T = T_0 + \beta t$ - текущая температура; β - скорость нагрева.

На рис. 1 представлены кривые газовыделения, построенные по уравнению (4), описывающему выход газа из образца с равномерным первоначальным распределением. Расчет приведенных кривых проводился для скорости нагрева 10 К/мин, при толщине образца 200 мкм и для различных параметров диффузии, характерных для диффузии водорода в аустенитных сталях, никеле и его сплавах. Данные кривые имеют один пик. Более детальный анализ показал, что положение максимума смещается в область высоких температур при увеличении энергии активации диффузии, толщины образца и скорости нагрева и в область низких температур при увеличении значений предэкспоненциального множителя.

Для выяснения влияния профиля первоначального распределения газа на форму кривых термодесорбции газа рассмотрим ситуацию, когда газ сконцентрирован в бесконечно тонком слое на определенной глубине d от поверхности образца. Соответствующие решения приведены в работе [19]. Расчет проводился для скорости нагрева 10 К/мин и параметров диффузии, представленных в работе [20]. Полученные кривые приведены на рисунках 2 и 3. В этом случае кривые термодесорбции содержат два пика. Лишь при нахождении газа в центре образца кривая имеет один пик. Положение первого (низкотемпературного) пика не зависит от толщины образца и определяется глубиной залегания газа. Положение второго пика, напротив, определяется толщиной образца и не зависит от глубины залегания газа. Причем, начиная с температуры его максимума, кривая термодесорбции совпадает с соответствующей кривой, полученной для случая равномерного исходного распределения (см. рис. 3)

Аналогичная картина наблюдалась и в случае экспоненциального спада первоначальной концентрации газа от поверхности образца к его центру. Такой профиль можно получить при диффузионном насыщении образца газом с поверхности, например, при электролитическом насыщении водородом. Таким образом, при преимущественном насыщении поверхностного слоя образца газом кривые термодесорбции содержат два пика независимо от профиля его первоначального распределения. Экспериментальная проверка на образцах аустенитной стали, насыщенной водородом при различных режимах, показала качественное совпадение расчетных и экспериментальных кривых [21].

Для понимания причины появления на кривых термодесорбции двух пиков на рис. 4 приведены профили распределения газа по глубине для образца толщиной 200 мкм и первоначальной глубиной залегания насыщенного слоя 40 мкм, соответствующие различным температурам нагрева. Соответствующая кривая термодесорбции представлена на рис. 3. Из этих кривых видно, что при температуре первого пика газ выходит через ближнюю поверхность образца. Второй пик возникает тогда, когда диффундирующий вглубь образца газ достигает противоположной поверхности и газ начинает выходить через обе стороны образца. При температуре второго максимума устанавливается симметричный куполообразный профиль распределения газа.

Сопоставление профилей распределения при температурах второго пика газовой выделения (если их два) и выше для образцов с различными исходными профилями распределения и для равномерного исходного распределения показало их полную идентичность. Также совпадают при этих температурах и кривые термодесорбции, если их отнормировать по высоте второго пика. Следовательно, для описания выхода газа при любом исходном распределении при температурах, начиная с температуры второго максимума и выше, можно применять уравнения (2)–(4), описывающие поведение газа при равномерном исходном распределении.

Кроме того, соответствующий анализ показал, что при таких температурах в уравнениях (2)–(4) правомерно ограничиться первым членом ряда. Так, при температуре второго максимума для уравнения (4) остаток ряда не превышает 1,2% величины первого члена ряда. В уравнениях (2) и (3) эти значения еще ниже. В этом случае профиль распределения газа, описываемый уравнением (2), будет представлять собой симметричный отрезок синусоиды. При дальнейшем обезгаживании концентрация газа в каждой точке будет пропорционально убывать, не меняя при этом формы распределения.

2. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ДИФФУЗИИ ГАЗА

Отмеченные закономерности позволяют предложить несколько способов определения параметров диффузии газа в исследуемом материале.

2.1. Как было показано выше, при температурах вблизи вто-

рого максимума при любом исходном распределении газа выход газа из образца описывается уравнением (4). Написав это уравнение для двух характерных температур (по аналогии с работой [7]), получим систему двух уравнений с двумя неизвестными D_0 и E , которую можно решить на ЭВМ. В качестве характерных температур можно взять температуру максимума T_m и температуру на спаде пика T_n , при которой скорость выделения газа в n раз меньше, чем при T_m .

2.2. Расчет диффузионных параметров значительно облегчается, если в уравнении (4) ограничиться первым членом ряда. Написав упрощенное уравнение (4) для температур T_m и T_n , разделив одно уравнение на другое и сделав некоторые преобразования, получим

$$\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_n} \right) + \ln n = D_0 \frac{\pi^2}{\ell^2} \int_{t_m}^{t_n} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt, \quad (5)$$

где t_m и t_n - время отжига, при котором температура образца равна T_m и T_n .

Продифференцировав упрощенное уравнение (4) по времени и приравняв полученное выражение нулю, получим уравнение, связывающее параметры диффузии газа, скорость нагрева и толщину образца с температурой максимума:

$$D_0 = \frac{\ell^2 E \beta}{\pi^2 R T_m^2} \exp\left(\frac{E}{RT_m}\right). \quad (6)$$

Если принять, что температура максимума на экспериментальных кривых скорости газовыделения от времени (температуры) нагрева измеряется с точностью $\pm 3\text{K}$, температура T_n - с точностью $\pm 1\text{K}$, а скорость нагрева - с точностью $\pm 5\%$, ошибка в определении энергии активации диффузии по уравнениям (5), (6) составит величину $\pm 10\%$. Значения энергии активации, рассчитанные по экспериментальным кривым термодесорбции водорода из аустенитной стали по уравнению (4) и по упрощенным уравнениям (5), (6), отличались друг от друга не более чем на 2% [21].

2.3. Уравнение (6) имеет также самостоятельное значение аналогично уравнениям, полученным в работах [1, 2, 6] для случая внедрения газа в приповерхностный слой при ионной имплантации. Для определения параметров диффузии по этому уравнению необходимо иметь две экспериментальные кривые, полученные при разных скоростях нагрева или для образцов различной толщины. Ошибка в определении параметров диффузии в этом случае определяется ошиб-

кой в измерении разности температур максимумов на этих кривых. Если точность в определении T_m составляет ± 3 К, а разница температур пика для различных температур равна 30 К, то ошибка в определении энергии активации составит $\pm 20\%$. Поэтому этим уравнением целесообразно пользоваться в тех случаях, когда экспериментальная методика позволяет варьировать скоростями нагрева и толщиной образца в широких пределах, обеспечивающих значительный сдвиг пиков без увеличения ошибки в измерении температуры.

2.4. Описанные выше способы позволяют получать лишь эффективные значения параметров диффузии, относящиеся к относительно узкой области температур между T_m и T_n . Их применение оправдано в том случае, если в этом температурном диапазоне не происходит изменение механизма диффузии и можно пренебречь поверхностными процессами.

Учитывая правомерность применения уравнений (2)–(4), ограниченных первым членом ряда, при температурах, начиная с температуры второго пика, можно предложить еще один способ, который не требует малинной обработки и позволяет по одной экспериментальной кривой термодесорбции, полученной при произвольном режиме нагрева построить кривую Аррениуса.

Разделив уравнение (4) на уравнение (3), ограничившись при этом первым членом, получим:

$$D(T) = \frac{l^2}{\pi^2} \cdot \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{1}{Q}. \quad (7)$$

Скорость выделения газа при данной температуре образца можно определять по экспериментальной кривой в произвольных единицах измерения, количество газа в образце – по площади под соответствующим отрезком кривой.

Температурный диапазон применимости этого метода можно расширить, если предварительными отжигами заранее создать в образце синусоидальное распределение, описываемое уравнением (2), содержащим только первый член ряда. В этом случае такой подход применим во всем диапазоне температур, в котором происходит выделение газа. Следовательно, всю кривую термодесорбции можно преобразовать в кривую Аррениуса. Такой подход позволяет выделить температурный интервал, в котором определяющим механизмом выделения газа является процесс диффузии, и определить его параметры.

2.5. При наличии в образце исходного симметричного синусоидального распределения газа упрощается и определение коэффици-

ентов диффузии по результатам изотермических отжигов. В работе [22] предложен способ построения кривой Аррениуса по результатам изотермических отжигов одного образца с равномерным первоначальным распределением газа. Температура образца меняется ступенчато до полного его обезгаживания. Обработка экспериментальных данных проводится на ЭВМ по соответствующим уравнениям. В результате получают несколько значений коэффициентов диффузии при соответствующих температурах, по которым строят кривую Аррениуса.

При синусоидальном начальном распределении обработку результатов в таком эксперименте можно проводить без применения ЭВМ с помощью простого уравнения, которое можно получить из уравнения (4), если ограничиться в нем первым членом ряда:

$$D = \frac{l^2}{\pi^2(t_2 - t_1)} \left[\ln \frac{dQ}{dt}(t_1) - \ln \frac{dQ}{dt}(t_2) \right], \quad (8)$$

где t_1 и t_2 — длительность изотермического отжига при данной температуре. На каждой ступени нагрева коэффициент диффузии определяется независимо по относительной скорости газовыделения при двух временах изотермического отжига.

Как видно из всего сказанного выше, наиболее предпочтительным исходным распределением газа в плоском образце при изучении диффузионной подвижности газа в материале является симметричное синусоидальное распределение. При таком распределении значительно упрощается обработка экспериментальных данных и открываются новые возможности.

3. ДИФФУЗИЯ АТОМОВ ГАЗА В ПРИСУТСТВИИ ЛОВУШЕК

Рассмотрим возможности применения метода обработки кривых газовыделения, описанного в п. 2.4., для определения энергии связи атомов газа с ловушками. Соответствующие рассуждения проведем на примере конкретной системы металл — водород.

Диффузия водорода в металле в присутствии ловушек обычно рассматривается как миграция отдельных атомов по междоузлиям, захват атома в ловушку, освобождение из ловушки, снова миграция по междоузлиям и т.д. Поскольку время нахождения атома водорода в ловушках больше времени нахождения его в междоузлиях, средняя скорость миграции атома в металле с ловушками меньше чем в идеальном кристалле. При большом количестве диффундирующих атомов какая-то их доля постоянно находится в ловушках. При относитель-

но медленном изменении концентрации диффундирующих атомов между количеством атомов в ловушках и в междоузельных положениях поддерживается динамическое равновесие [23, с.86-95] .

Вопрос миграции атомов в присутствии ловушек можно рассматривать и с другой стороны. Часть диффундирующих атомов находится в ловушках, поэтому можно считать, что в миграции участвует только та доля атомов, которая находится в междоузельных. Поскольку количество улавливающих центров мало по сравнению с обычными междоузлиями, можно считать, что присутствие ловушек не влияет на скорость миграции атомов по междоузлиям [24] . Обозначим количество газа, находящегося в обычных междоузлиях Q_0 , и количество газа в ловушках - Q^* . Рассмотрим два образца из одного материала : один имеет идеальную решетку, второй содержит ловушки. При одинаковом количестве газа в междоузельных положениях поток газа из образцов должен быть одинаковым и определяться первым законом Фика. При определении коэффициентов диффузии по методике, описанной в п. 2.4, этот поток делится не на количество газа в междоузлиях, а на общее количество, которое для образца с дефектами равно $Q_0 + Q^*$. Поэтому полученные таким способом эффективные значения коэффициентов диффузии у образца с ловушками D^* будут всегда ниже, чем у идеального образца D . Соотношение между ними будет равно:

$$\frac{D}{D^*} = \frac{Q_0 + Q^*}{Q_0} = 1 + \frac{Q^*}{Q_0}, \quad (9)$$

что совпадает с соотношением, полученным Ориани для общего случая [24] .

Когда заселенность ловушек невелика, из условия динамического равновесия между диффундирующими атомами, находящимися в ловушках и в междоузлиях, вытекает соотношение [25] :

$$\frac{Q^*}{Q_0} = \frac{N^* \nu_0}{N_0 \nu^*} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (10)$$

где N^* и N_0 - количество улавливающих и междоузельных позиций; ν^* и ν_0 - частотные факторы для диффундирующих атомов в улавливающем и междоузельном положениях соответственно; ΔE - энергия связи атома диффузанта с ловушкой. Из уравнений (9) и (10) видно, что при увеличении температуры различие в значениях коэффициентов диффузии будет уменьшаться, т.е. при небольшой степени заполнения ловушек эффективное значение энергии активации диффузии у образца с ловушками будет больше, чем у образца с идеальной решеткой.

Имея две экспериментальные кривые для бездефектного образца и образца с дефектами, по уравнению (9) можно рассчитать Q^*/Q_0 при различных температурах, а из уравнения (10) определить энергию связи газа с этими дефектами.

Если концентрация газа настолько велика, что все ловушки заполнены, величина Q^* некоторое время в процессе обезгаживания будет постоянной. Поэтому разность между коэффициентами диффузии, полученными по методике, описанной в п. 2.4, для идеального и дефектного образца будет расти с увеличением температуры (если обезгаживание проводить при постоянном повышении температуры). Эффективное значение энергии активации диффузии у образца с ловушками окажется при этом ниже чем у образца без ловушек.

По соответствующим экспериментальным кривым и общему количеству газа в образце с ловушками при различных температурах по уравнению (9) можно определить количество газа, находящегося в ловушках. Если в каком-то температурном интервале его величина остается постоянной, это значение можно принять в качестве величины, характеризующей емкость ловушек.

Аналогичные рассуждения можно провести и в случае изотермических отжигов. Если подвижность газа определять по упоминавшейся методике, полученные значения должны зависеть от концентрации газа в материале. Когда первоначальное количество газа в образце настолько велико, что все ловушки заполнены, согласно уравнению (9) с самого начала отжига определяемые по этой методике значения коэффициентов диффузии должны уменьшаться до тех пор, пока количество газа в образце не понизится до уровня, когда будет выполняться уравнение (10).

Если результаты изотермических отжигов обрабатывать по методике, описанной в п. 2.5, зависимость эффективного коэффициента диффузии от концентрации будет иной. Пока все ловушки заполнены, их присутствие не должно сказываться на величине коэффициента диффузии и его значение должно совпадать с величиной подвижности для образца без ловушек. При уменьшении заселенности ловушек из-за дальнейшего уменьшения концентрации газа в образце, определяемые таким способом значения коэффициентов диффузии должны уменьшаться, т.к. газ из ловушек начнет поступать в межузельные положения, уменьшая скорость обезгаживания твердого раствора. Если построить зависимость потока от времени изотер-

мического отжига в логарифмическом масштабе, то согласно уравнению (4), ограниченному первым членом ряда, при неизменной величине эффективного коэффициента диффузии газа от концентрации должны получить прямую линию. В случае наличия в образце ловушек в тот момент, когда концентрация упадет до уровня, при котором начнется обеднение газом ловушек, на этой прямой должен наблюдаться излом. По началу этого излома, сопоставляя две эти методики, можно также определить предельную емкость ловушек.

Таким образом, методика обработки кривых газовыделения, изложенная в п. 2.4, при наличии в образце симметричного синусоидального исходного распределения газа позволяет не только определять диффузионные параметры газа, но и получить информацию о наличии ловушек. Варьируя концентрацией газа в образце с ловушками, можно определить как энергию связи атомов газа с ловушками, так и значения, характеризующие емкость ловушек.

4. РАСПАД ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Активные газы в материалах могут образовывать химические соединения. Если температура диссоциации этих соединений выше температуры, при которой проходят процессы выделения газа из твердого раствора, их наличие можно обнаружить методами газовой выделености по появлению дополнительного пика при постоянном нагреве образца по какому-либо закону. Если при этом процесс газовой выделености контролируется скоростью распада химических соединений, то для описания выхода газа из образца можно использовать соответствующие уравнения химической кинетики.

Если реакция диссоциации является реакцией первого порядка, скорость реакции описывается уравнением [26, с.843] :

$$v = kC, \quad (II)$$

где C - концентрация диссоциирующего вещества; $k = k_0 \exp(-E^p/RT)$ - константа скорости реакции, которая зависит от температуры; E^p - энергия активации реакции; k_0 - предэкспоненциальный множитель.

Отсюда следует:

$$k(T) = \frac{v}{C} \quad (I2)$$

Значения скорости газовой выделености и соответствующую концентрацию диссоциирующего вещества можно определить по экспериментальным кривым газовой выделености, так же как в п. 2.4. Поскольку конс-

танга реакции экспоненциально зависит от обратной температуры, значения $k(T)$, полученные по уравнению (I2), в соответствующих координатах должны ложиться на прямую линию, по наклону которой можно определить энергию активации реакции диссоциации.

Легко показать, что в случае переменной температуры

$$C = C_0 \exp\left(-\int_0^t k dt\right), \quad (I3)$$

где C_0 - первоначальная концентрация химического соединения в образце. Подставляя (I3) в (II), получим:

$$v = k C_0 \exp\left(-\int_0^t k dt\right). \quad (I4)$$

Продифференцировав это уравнение по времени и приравняв производную нулю, получим выражение, аналогичное уравнению (6), которое показывает связь температуры максимума T_m на кривой термодесорбции при программированном нагреве с различными характеристиками процесса газовой выделения. В случае линейного нагрева со скоростью β оно имеет вид:

$$\frac{E^D \beta}{R T_m^2} = k_0 \exp\left(-\frac{E^D}{R T_m}\right). \quad (I5)$$

Это уравнение также может быть полезно при обработке кривых газовой выделения.

Если диффузионные процессы происходят медленно и ими нельзя пренебречь, то целесообразно применить подход, описанный в п. 3. По двум экспериментальным кривым, полученным на образце, содержащем химические соединения, и на образце, содержащем только растворенный газ, по уравнению (9) можно оценить концентрацию химического соединения в зависимости от температуры нагрева, а затем по уравнению (II) - константу реакции диссоциации. Однако в этом случае возможны погрешности из-за отклонения профиля распределения диффундирующего газа от рассматриваемого в п. 3. Для более точных оценок необходимо решать конкретное уравнение диффузии с учетом наличия источников.

5. ВЫХОД ГАЗА ИЗ ПОЛОСТЕЙ

При рассмотрении этого вопроса будем считать, что в любой момент времени давление двухатомного газа в полости p и концентрация газа в твердом растворе C у поверхности полости находятся в равновесии, описываемом законом Сиверта: $C = S \sqrt{p}$, где S - константа растворимости. Анализ соответствующего решения второго

уравнения Фика показал, что если полость содержит большое количество газа и время ее обезгаживания много больше времени установления стационарного потока через стенку полости, то для описания выхода газа можно применить обычное уравнение стационарной проницаемости. Легко показать, что в случае переменной температуры и когда полость находится у поверхности образца, так что можно пренебречь уходом газа вглубь (такие объекты возникают в экспериментах по ионной имплантации), это уравнение принимает вид:

$$J = \frac{P}{h} \sqrt{P} = \frac{P}{h} \left(\sqrt{P_0} - \frac{1}{2hd} \int_0^t P dt \right), \quad (I6)$$

где J - поток газа; $P = P_0 \exp(-E^P/RT)$ - коэффициент проницаемости; h - толщина стенки полости; P_0 - первоначальное давление газа; d - средний размер полости в направлении к ближайшей поверхности образца.

Результаты машинного моделирования показали, что в случае линейного нагрева кривая, характеризующая выход газа из полостей, имеет один пик. Причем, в отличие от соответствующих кривых, обусловленных диффузионным выходом газа или распадом химических соединений, положение пика зависит от первоначального количества газа, находящегося в полостях, точнее от его первоначального давления. Этот факт можно использовать для идентификации пика, связанного с перерастворением газа из полостей. Например, быстро охладив образец сразу после достижения максимальной скорости газовыделения, пока не весь газ еще вышел, и затем снова проведя линейный нагрев, по сдвигу пика в область низких температур можно утверждать, что он обусловлен перерастворением газа из полостей.

Написав уравнение (I6) для температуры максимума T_m и для температуры на подъеме пика T_n , и разделив одно уравнение на другое, получим:

$$\frac{E^P}{R} = \left(\frac{T_m - T_n}{T_m - T_n} \right) \ln n \sqrt{\frac{P_n}{P_m}}, \quad (I7)$$

где P_n и P_m - давление газа в полостях при температурах T_n и T_m . Это уравнение позволяет по экспериментальной кривой определить эффективную энергию активации проницаемости. Значения P_n и P_m можно оценить по площади под экспериментальными кривыми. Для водорода в аустенитных сталях оценка логарифмического выражения $\ln n \sqrt{\frac{P_n}{P_m}}$ по модельным кривым при $n = 2$ и скорости нагрева

10 К/мин дает значение 1,2.

Если мелкие полости распределены по всему объему плоского образца, их можно рассматривать как ловушки и для обработки данных применить подход, описанный в п. 3. Поскольку в этом случае состояние равновесия должно описываться уравнением Сиверта, вместо уравнения (10) будет справедливо другое уравнение:

$$\frac{Q^*}{Q} = \frac{\pi}{4} \frac{C_0 V}{S^2}, \quad (18)$$

Здесь C_0 — концентрация газа в твердом растворе в центре образца; V — степень набухания материала; S — коэффициент растворимости газа. Исходные выражения для Q и Q^* получены путем интегрирования концентрации газа в твердом растворе и в полостях, соответственно, по толщине образца, исходя из того, что профиль распределения газа в твердом растворе, так же как и в отсутствие пор, описывается симметричным отрезком синусоиды.

Из уравнения (18) следует, что при определении коэффициентов диффузии газа по результатам изотермических отжигов по методике, описанной в п. 2.4., получаемые значения будут зависеть от концентрации газа в материале. В отличие от ловушек, рассмотренных в п. 3., при наличии пористости по мере обезгаживания образца значения коэффициентов диффузии будут возрастать, приближаясь к соответствующим значениям, характерным для бездефектного материала.

Время установления равновесия между газом в полостях и в твердом растворе должно зависеть от расстояния между отдельными полостями и количеством содержащегося в них газа. В отличие от точечных и линейных дефектов при определенных параметрах газонаполненных полостей время установления равновесия может быть соизмеримо с временем проведения диффузионных экспериментов. Это свойство также можно использовать для выявления наличия в материале газонаполненных полостей.

Рассмотрим материал, в котором растворимость газа растет с увеличением температуры. Если скачком поднять температуру такого образца, содержащего газонаполненные полости, то из-за резкого увеличения растворимости полости окажутся пересыщенными газом по отношению к твердому раствору и газ начнет перераспределяться до установления равновесия. Если определять при этом эффективные коэффициенты диффузии по методике, описанной в п. 2.5., то до достижения равновесия получающиеся значения

коэффициентов диффузии будут меньше чем для бездефектного образца, т.к. скорость уменьшения концентрации газа в твердом растворе будет понижена из-за притока газа из полостей. Лишь при достижении равновесия между газом в полостях и в твердом растворе эффективные значения коэффициентов диффузии приблизятся к соответствующим значениям для бездефектного образца, т.е. если время установления равновесия достаточно велико, чтобы провести измерения, будет наблюдаться последовательность изменения эффективных коэффициентов диффузии, обратная той, которая должна иметь место при наличии в материале ловушек, описанных в п. 3. Применяя приемы, аналогичные описанным в п. 3., можно определить количество газа, находящегося в полостях, а зная растворимость газа, — и их размеры.

Проведенный анализ показал широкие возможности метода газовой выделения, который позволяет исследовать диффузионную подвижность, взаимодействие газа с ловушками и процессы диссоциации химических соединений не только при имплантационных экспериментах, но и при других способах введения газа в материалы.

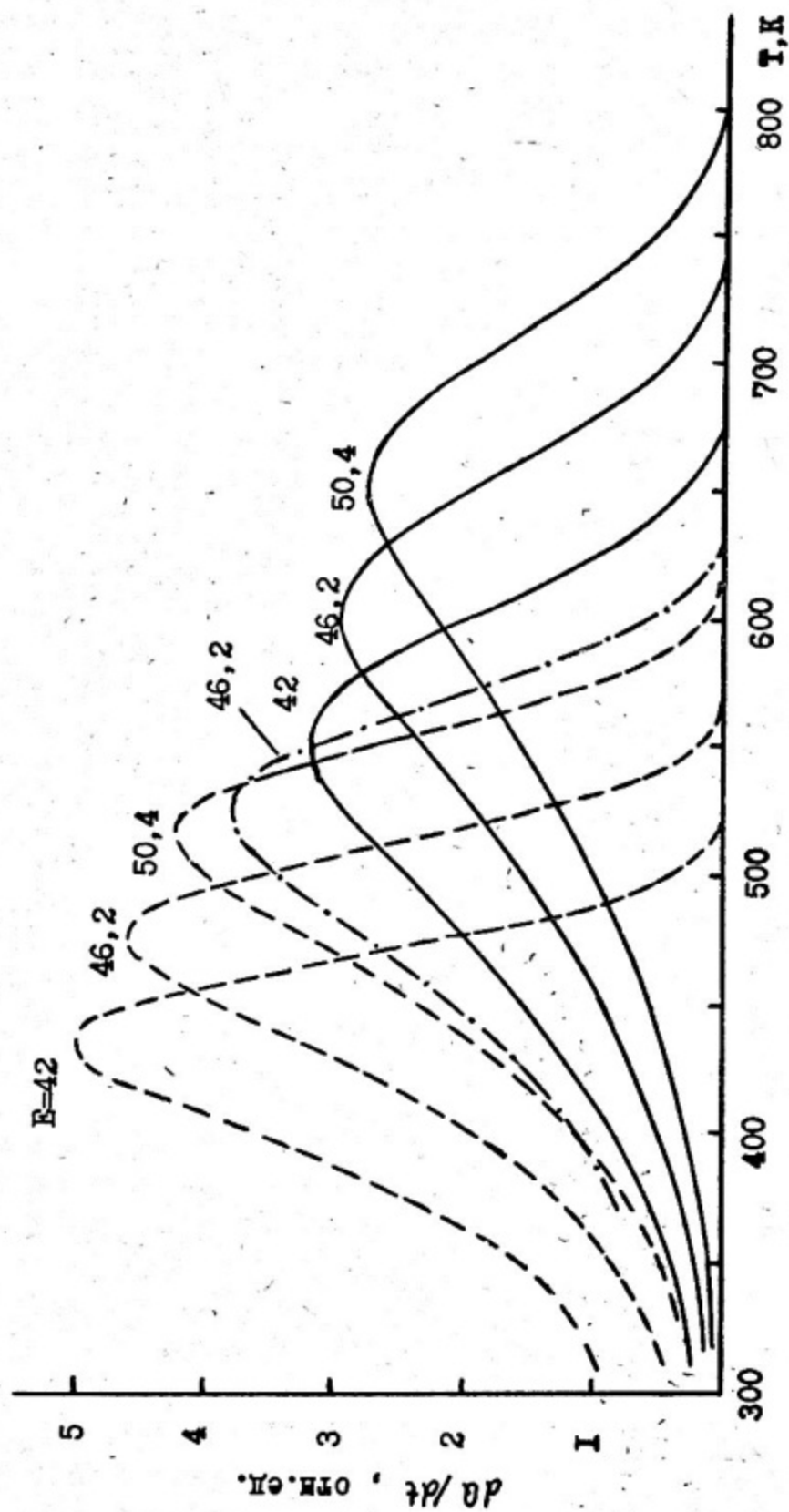


Рис. 1. Кривые термодесорции водорода при равномерном начальном распределении газа:
 --- $D_0 = 0,18 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; - - - $D_0 = 0,05 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; — $D_0 = 0,01 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$
 (E_1 кДж/моль; $\beta = 10 \text{ К/мин}$; $\ell = 200 \text{ мкм}$)

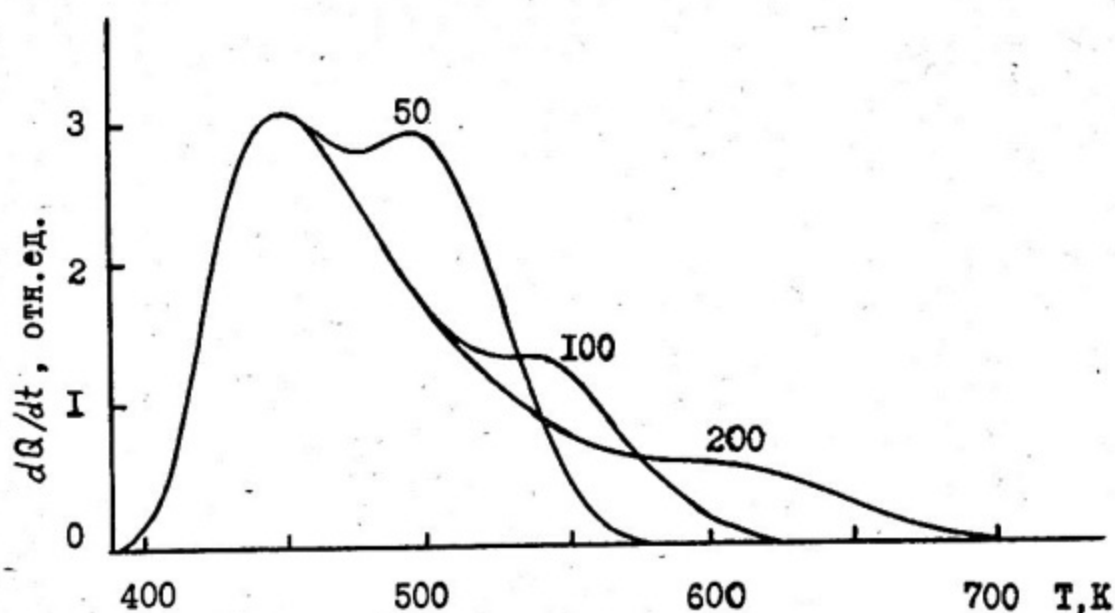


Рис. 2. Термодесорбция водорода из образцов различной толщины l (мкм) при одинаковой глубине залегания насыщенного слоя ($E = 58,8$ кДж/моль; $D_0 = 0,18 \cdot 10^{-5}$ м²/с; $\beta = 10$ К/мин; $d = 10$ мкм)

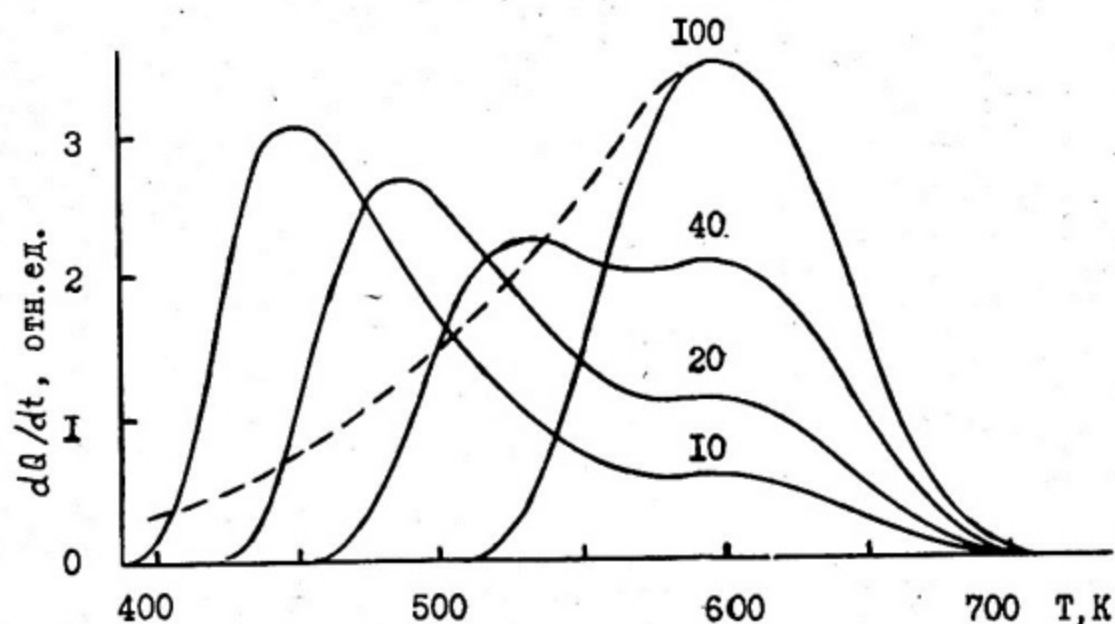


Рис. 3. Термодесорбция водорода из образцов одинаковой толщины при различной глубине d (мкм) залегания насыщенного слоя ($\beta = 10$ К/мин; $l = 200$ мкм)

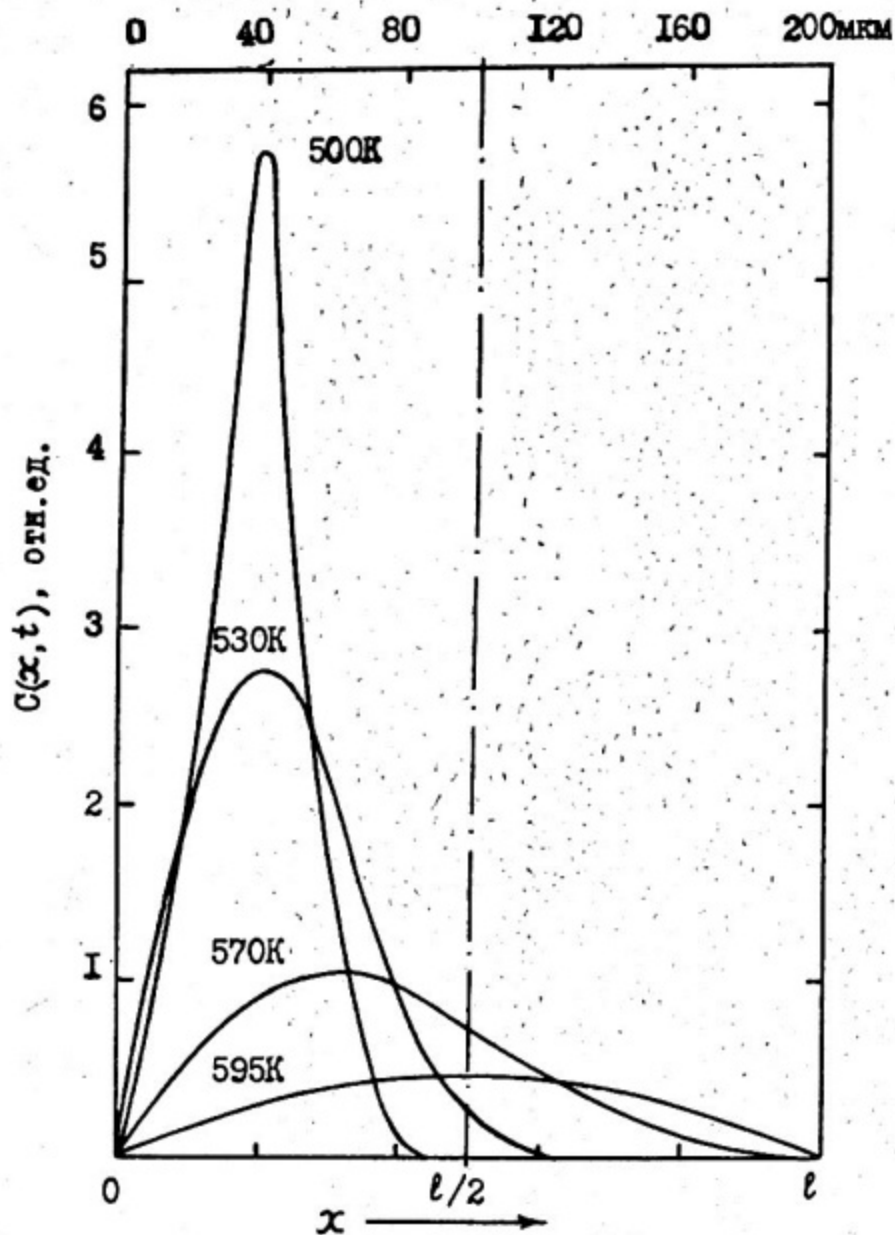


Рис. 4. Распределение водорода по толщине образца на различных этапах линейного нагрева. Первоначально газ был сосредоточен в тонком слое на глубине 40 мм от одной из поверхностей образца ($E = 58,8$ кДж/моль; $D_0 = 0,18 \cdot 10^{-5}$ м²/с; $\beta = 10$ К/мин; $l = 200$ мм)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Redhead P.A. Thermal desorption of gases. - *Vacuum*, 1962, v.12, n8, p.203.
2. Carter G. Thermal resolution of desorption energy spectra. - *Vacuum*, 1962, v.12, n5, p.245-254.
3. Carter G. The application of an exponential tempering function to desorption and diffusion processes. - *Vacuum*, 1968, v.18, n5, p.263-268.
4. Farrell G., Carter G. Diffusive processes in a solid during tempering. - *Vacuum*, 1967, v.17, n1, p.15-19.
5. Farrell G., Grant W.A., Erents K., Carter G. Diffusive release of gas from a solid during tempering. - *Vacuum*, 1966, v.16, n6, p.295-298.
6. Kelly R., Matzke H. The application of diffusion theory to inert-gas motion in ion-bombarded solids. - *J.Nucl. Mater.*, 1966, v.20, p.171-183.
7. Беграмбеков Л.Б., Курнаев В.А., Писарев А.А. и др. Метод определения энергии активации для процесса диффузии газа, введенного в металл. - *Атомная энергия*, 1971, т. 31, вып. 6, с. 625-626.
8. Писарев А.А., Писарев В.А. Расчет некоторых параметров диффузии и газовыделения частиц при прогреве образцов после ионной бомбардировки. - *Атомная энергия*, 1974, т. 37, вып. 4, с. 340-342.
9. Donnelly S.E., Ingram D. Thermal evolution of gas from a solid following detrapping and diffusion during a linear tempering schedule. - *Vacuum*, 1978, v.28, n2, p.69-72.
10. Carter G. Tempering induced diffusive release of gas from a solid in the presence of traps. - *Vacuum*, 1976, v.26, n8, p.329-332.
11. Wilson K.L., Baskes M.I. Deuterium trapping in irradiated 316 stainless steel. - *J. Nucl. Mater.*, 1978, v.76/77, p.291-297.
12. Myers S.M., Picraux S.T., Stoltz R.E. Defect trapping of D^+ in Fe. - *J. Appl. Phys.*, 1979, v.50, n9, p.5710-5719.
13. Писарев А.А., Смирнов В.М. Расчет коэффициентов захвата ионов водорода металлами. - *Поверхность*, 1985, № 5 (в печати).
14. Plusquellee J., Veysseyre H., Azou P., Bastien P. Determination des parametres de la diffusion de l'hydrogene dans le fer et les aciers extra-doux. - *C.R. Acad. Sci.*, 1962, t.255, p.518-523.
15. Plusquellee J., Veysseyre H., Azou P., Bastien P. Recherche et utilisation d'un programme optimal de temperature pour la determination des parametres de diffusion de l'hydrogen dans l'acier extra-doux. - *C.R. Acad. Sci.*, 1963, t. 256, p.4213-4219.

16. Шипицын В.Ф., Волобуев П.В. Определение диффузионных параметров системы He - KBr методом линейного разогрева. - В кн.: Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции "Методы исследования и определения газов в металлах и неорганических материалах" (октябрь 1979 г.), Л., 1979, с. 65.

17. Шипицын В.Ф., Волобуев П.В., Кривоногов Ю.Г. Экспериментальное исследование диффузии гелия в монокристаллах бромида калия при линейном разогреве. - Свердловск: УПИ, 1983. - 14 с., ил. (Деп. в ВИНТИ 23.03.1983 г., № 1471-83 Деп.).

18. Швыряев А.А., Бекман И.Н. Диаграммные бумаги для обработки результатов диффузионных экспериментов. - Вестник МГУ. Сер. 2. Химия, 1981, т. 22, № 5, с. 517 - 529.

19. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. - М.: ГИФМЛ, 1961. - 462 с.

20. Austin J.H., Elleman T.S. Tritium diffusion in 304 and 316 stainless steels in the temperature range 25 to 222°C. - *J. Nucl. Mater.*, 1972, v. 43, n 2, p. 119-125.

21. Жолнин А.Г., Залужный А.Г., Скоров Д.М. и др. Определение параметров диффузии водорода в стали ОХ16Н15М3Б методом газовой выделения. - В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного семинара "Водород в металлах" (15 - 17 сентября 1982 г.), Донецк, 1982, с. 186.

22. Власов В.В., Дегальцов Ю.Г. Определение температурной зависимости диффузии газа в твердом теле на одном образце: Препринт/ ИАЗ-3170. - М.: 1979. - 7 с.

23. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенство структуры металла. - М.: Металлургия, 1979. - 222 с., ил.

24. Oriani R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. - *Acta Metall.*, 1970, v. 18, n 1, p. 147-157.

25. Матосян М.А., Борисов В.Т., Голиков В.М. Влияние микродефектов на диффузию атомов внедрения. - Физ. мет. и металловедение, 1970, т. 29, № 4, с. 824 - 828.

26. Справочник химика, Т. 3 /Гл. ред. Б.П. Никольский, - 2-е изд., перераб. и дополн. - М.: Химия, 1964, № 1006 с.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение.....	3
1. Диффузионный выход газа из плоских образцов при линейном нагреве.....	5
2. Способы определения параметров диффузии газа.....	7
3. Диффузия атомов газа в присутствии ловушек.....	10
4. Распад химических соединений.....	13
5. Выход газа из полостей.....	14
Список использованной литературы.....	21

Анатолий Георгиевич Жолнин
Александр Георгиевич Залужный

АНАЛИЗ КРИВЫХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ

Рукопись поступила в издательский отдел 15/х-84г.

Редактор Н.Н.Поспелова

Л.-83620 Подписано в печать 19/хII-84г. Формат 60x84 I/16
П.л. 1,5 Уч.-изд.л. 1,5 Тираж 130 экз.
Изд.№ ОГО-84 Заказ 3260 цена 10 коп.

Типография МИФИ, Каширское шоссе, д. 31