

КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 539.21:539.12.04:669.3

Влияние облучения тяжелыми ионами высоких энергий на структурные изменения различных материалов

About influence of the irradiation by heavy ions high energies on the structural changes in the different materials

Русакова А.В.

*Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск
(e-mail: arussakova@gmail.com)*

Техникалық таза металдарды ^{84}Kr -ның ($E=1,56$ МэВ/нуклон) ауыр иондарымен сәулелендірудің әсері эксперимент жүзінде көрсетілген. Барлық жағдайда матрица түйіршік шекарасына қарағанда күштірек өзгеріске ұшырайды және беткі қабаты тегістеледі. Сонымен қатар темір және никель үшін беткі қабатының қатайғаны байқалды. Энергодисперсионды талдау сәулелену салдарынан металл бетінде әр түрлі байланыстардың пайда болатынын көрсетті. Танымал формулаларды және АҚМ арқылы жасалған суреттерді қолдану негізінде шашырау — металл атомдарының таралуы маңызды орын алатыны көрсетілді.

In this paper the experimental data on irradiation influence by ^{84}Kr heavy ions ($E=1.56$ Mev/nucleon) on a surface of some technically pure metals were studied. It was founded, that in all cases the matrix is etched more strongly, than the grain border, occurs surface is smoothing. It was shown that iron and nickel surfaces were strengthened. The energy dispersive X-ray microanalysis is indicating the different connections are formed on the metal surface as a result of an irradiation. On the basis of the standard formula and using AFM pictures it was shown that dispersion — evaporation of atoms of metals was founded.

В последнее время модификация металлургических свойств металлов с помощью метода прямого внедрения энергетических ионов успешно реализуется на производствах, а физика процессов, приводящих к нужному изменению свойств, широко исследуется. Об этом свидетельствует большое число работ по имплантационной металлургии, проводимых в разных странах [1–5]. Их целью является получение металлов и сплавов с заданными поверхностными свойствами, с повышенной коррозионной и радиационной стойкостью, механически прочных и износостойких. Наряду с возможностью управления поверхностными свойствами металлов и сплавов имплантационная металлургия позволяет получать важную информацию о микроскопических аспектах металлургии и о возможных механизмах упрочнения поверхности [1].

Параллельно идут исследования физических процессов и разработка технологии. При этом основное внимание сосредоточено на исследовании тонкого приповерхностного слоя, порядка длины пробега имплантируемых ионов в веществе (1–100 нм). В указанном приповерхностном слое при ионной имплантации происходит изменение химического состава (легирование) и структуры в широком смысле слова (образование выделений, перестройка кристаллической решетки, аморфизация, образование радиационных дефектов, изменение дислокационной структуры и т.п.).

Вторичные фазы, образующиеся в результате облучения, оказывают существенное влияние на свойства металлов [6]. При больших дозах облучения, когда концентрация имплантированной примеси превышает предел растворимости, а также при нагреве мишени в процессе или после имплантации до температуры, при которой атомы становятся подвижны, примеси могут выпадать из раствора в виде пре-

ципитатов, образуя в итоге вторичные фазы [7]. Результаты исследований условий выпадения вторичных фаз в процессе ионной бомбардировки свидетельствуют о том, что большое влияние на процесс зарождения и роста преципитатов оказывают радиационные дефекты в имплантированном слое.

При бомбардировке целого ряда металлов (Cu, Al, Ni, Co, Fe) ионами различных элементов в условиях комнатной температуры наблюдается аморфизация поверхности облученных металлов [8].

Измерения нанотвердости по поперечному шлифу ионно-легированных образцов позволяют сделать заключение как о нанотвердости поверхностного слоя, так и о глубине слоя с измененными свойствами [9]. Глубина слоя с измененными свойствами на 3–4 порядка превышает пробег ионов ^{84}Kr , причем толщина этого слоя существенно зависит от вида примеси в металлах. Согласно работам [10, 11] такой эффект обусловлен радиационно-стимулированной диффузией атомов, внедренных в металл в процессе облучения. По данным работы [12] при одном и том же режиме облучения ионами Ni^+ нанотвердость аустенитной стали 12X18H10T возрастает ~ в 1.3 раза, а мартенситно-ферритной стали IX13 — уменьшается по сравнению с необлученными образцами, что свидетельствует о влиянии роли природы облучаемой мишени на характер изменения поверхностных свойств. Величина нанотвердости существенно зависит от дозы облучения — при больших дозах облучения увеличение нанотвердости обусловлено образованием на поверхности карбидов металла. В настоящей работе представлены и проанализированы результаты влияния облучения высокоэнергетическими ионами ^{84}Kr на различные материалы (Fe, Mo, Ni).

Цель работы: на основе анализа новых экспериментальных результатов установить влияние облучения на изменение структурно-фазового состояния различных материалов с использованием новейших приборов и оборудования.

Экспериментальная часть

Материалы и методы физического эксперимента. В качестве материалов исследования были выбраны плоские образцы Fe, Mo и Ni технической чистоты. Для достижения хорошего качества поверхности образцы перед облучением электролитически полировали. Исходный материал был в виде прокатных листов, толщиной 0,3 мм. Из них с помощью специально разработанного штампа изготовляли образцы в виде двойной лопатки с размерами в рабочей области 10x3,5 мм. Полученные образцы облучали ионами криптона ^{84}Kr при комнатной температуре на ускорителе DC-60 ИЯФ НЯЦ РК (Астана) ($E = 1.56\text{МэВ/нуклон}$, $\Phi = 1 \cdot 10^{15}$ ион/см²). До и после облучения исследовали топографию поверхности при помощи инверсионного металлографического микроскопа Olympus GX51. Исследования структуры поверхности и морфологии проводили методами сканирующей электронной микроскопии на JSM-7500F («JEOL», Япония) с приставкой энергодисперсионного анализа INCA ENERGY («OXFORD INSTRUMENTS», Великобритания). Измеряли нанотвердость и исследовали топографию поверхности при помощи атомно-силового микроскопа NT-206 (Белоруссия). Перед испытаниями калибровка проводилась на кремнии. При измерении нанотвердости покрытий нагрузка на индентор изменялась в интервале от 0.4 до 20 мН. Для каждого образца было проведено более 15 измерений в различных точках. После этого данные усреднялись по всему образцу. Пределы допускаемых погрешностей измерений $\pm 10\%$. По данным эксперимента были рассчитаны значения нанотвердости и модуля Юнга поверхности исходных и облученных образцов.

Коэффициент распыления (Y), характеризующий среднее число атомов, удаляемых с поверхности твердого тела одной падающей частицей [12; 13], рассчитывали по следующей формуле:

$$Y = 2.67 \cdot 10^3 \cdot \frac{h/t \cdot \rho}{A \cdot j},$$

где h — высота ступеньки (мкм); ρ — плотность распыляемого материала (г/см³); t — время травления (час); A — атомная масса в а.е.м.; j — плотность ионного тока в пучке в мкА/см².

Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности облученных образцов. На рисунке 1 приведены фотографии микроструктуры поверхностных слоев чистых металлов и металлов, облученных ионами ^{84}Kr . Из представленных фотографий видно, что результат воздействия пучка ионов ^{84}Kr на различные материалы существенно отличен. Например, до облучения поверхность Fe была достаточно

гладкой, кое-где прорисовывались очертания границ зерен (рис. 1а). После облучения мы отчетливо видим кристаллическое зерно, при этом граница зерна меньше подверглась распылению, чем матрица (рис. 1б). Объяснить это можно тем, что мягкие структурные составляющие образца при длительном облучении «распыляются», в то время как более твердые составляющие сохраняются. У Мо же, напротив, произошло сглаживание поверхности в процессе облучения. До облучения на образце видны различные структурные составляющие (окрашены другим цветом) (рис. 1в), различающиеся по твердости. После облучения поверхность образца распыляется, стравливается, прежде всего, исчезают выделения по границам зерен, имеющие иную химическую природу (рис. 1г).

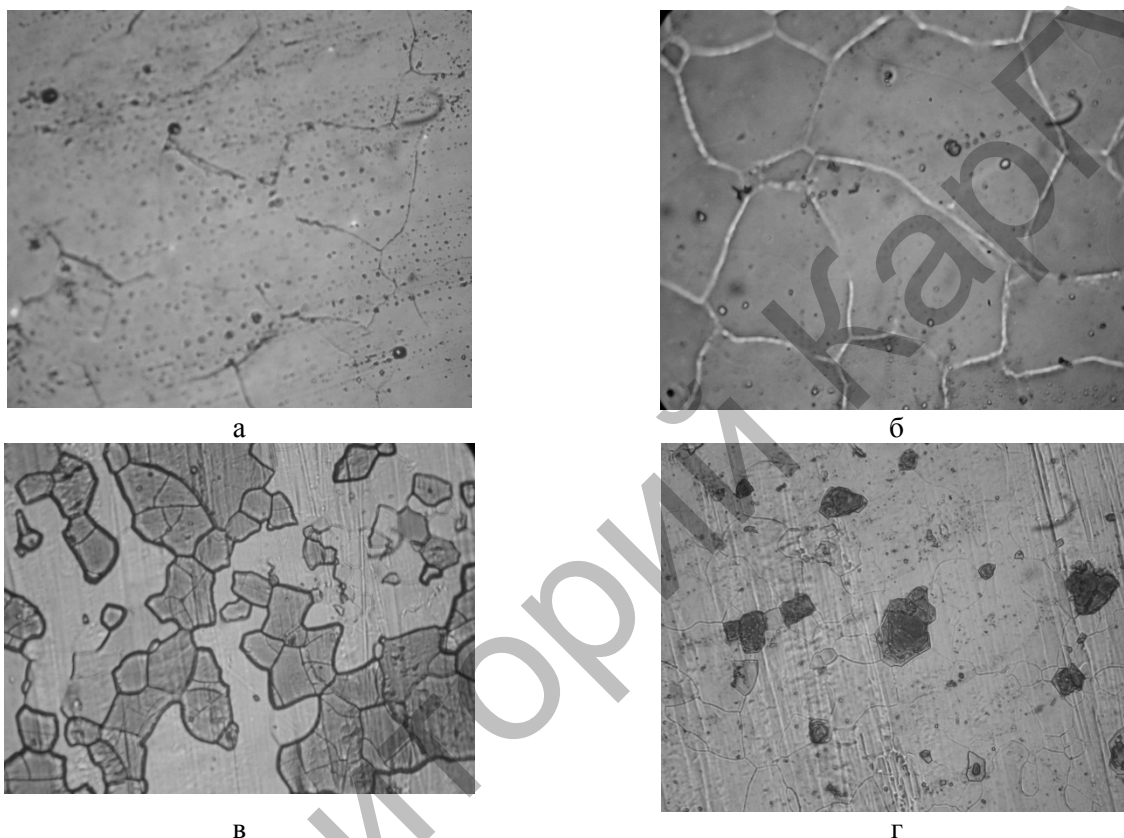


Рис. 1. Фотографии структуры поверхности чистых материалов: Fe (а), Мо (в) и облученных ионами ^{84}Kr с энергией 1,56 МэВ/нуклон, флюенс $\Phi = 1 \cdot 10^{15}$ ион/см² — Fe (б) и Мо (г), x500

Таким образом, можно сделать вывод, что при облучении Fe, как и при облучении Мо, матрица стравливается сильнее, чем границы зерен, это может быть связано как с плотностью материала ($\rho_{\text{Fe}} = 7.87 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{Mo}} = 10.22 \text{ г/см}^3$), так и с различиями в кристаллографической ориентации отдельных составляющих.

Из представленных фотографий (рис. 2.) структуры поверхности образцов Ni, облученных ионами ^{84}Kr с энергией 1,56 МэВ/нуклон до флюенса $1 \cdot 10^{15}$ ион/см² (индекс *a* на рис. 2 соответствует необлученной поверхности, индекс *б* — облученной), видно, что поверхность практически гладкая. Заметно значительно более сильное распыление никеля на границах зерен. Таким образом, при больших флюенсах облучения коэффициент распыления с поверхности зерна Ni близок к коэффициенту распыления с границ зерен, т.е. из области, где нарушена кристаллическая структура металла.

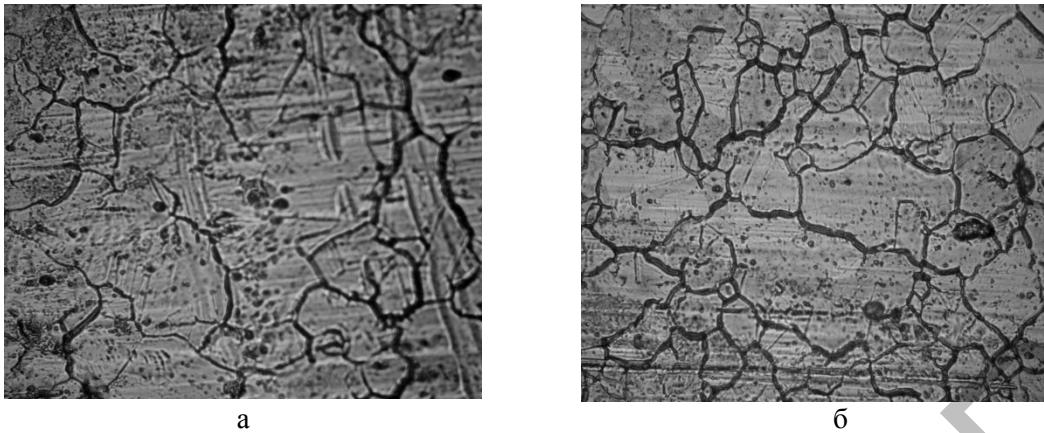


Рис. 2. Фотографии структуры поверхности Ni до облучения (а) и после облучения ионами ^{84}Kr с энергией 1,56 МэВ/нуклон, флюенс $\Phi = 1 \cdot 10^{15}$ ион/см² (б), $\times 500$

Энергодисперсионный анализ облученных образцов. Энергодисперсионный анализ технически чистых материалов (Fe, Ni, Mo) (рис. 3) показывает, что в приповерхностном слое образцов Fe и Ni обнаруживается повышенное содержание углерода. Это может быть связано с облучением в низком вакууме (остаточное давление порядка 10^{-4} Па), так как в результате полимеризации углеводородов на поверхности мишени происходит быстрый рост пленки загрязнений, что, в свою очередь, приводит к обогащению поверхностного слоя мишени кислородом и углеродом.

Также отмечается, что в поверхностном слое Mo присутствует кислород, тем самым образуя оксид молибдена (MoO_2) на поверхности образца. Таким образом, можно предположить, что существует некая пороговая доза имплантации, до достижения которой процессу мешает тонкая пленка естественного окисла на поверхности, распыляемая более высокоэнергетическими ионами.

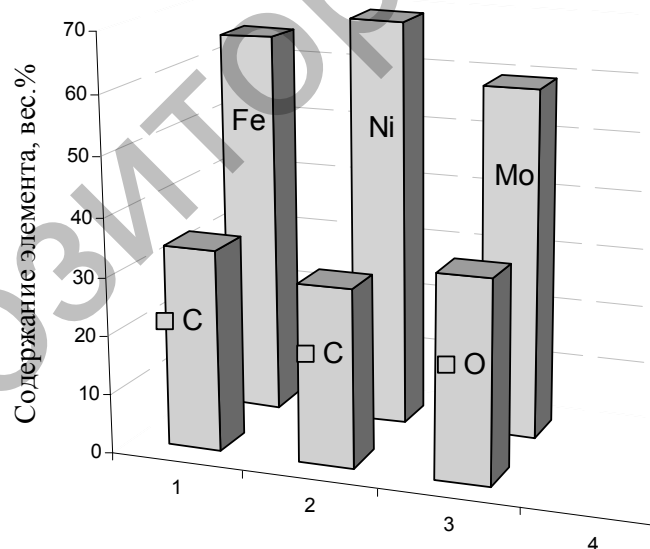


Рис. 3. Микроанализ различных образцов: Fe, Mo, Ni

Топографический анализ и нанотвердость образцов. Поверхность образцов до воздействия на нее ионов криптона достаточно ровная, высота отдельных пиков не превышает 10 нм. Снимки поверхностей образцов, снятые на атомно-силовом микроскопе после воздействия на них высокоэнергетически тяжелых ионов ^{84}Kr , представлены на рисунке 4.

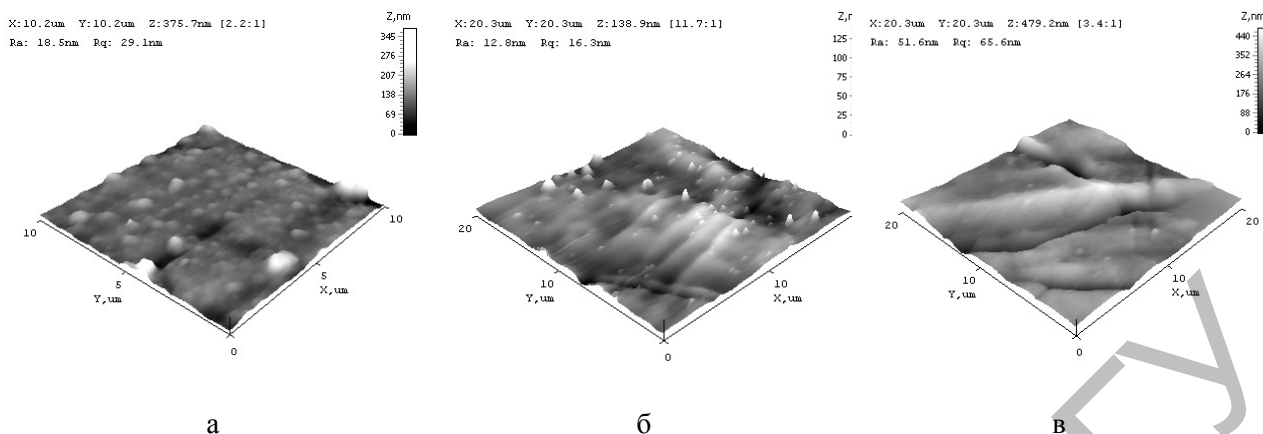


Рис. 4. Топография поверхности различных материалов: Fe (а), Mo (б), Ni (в)

Произведенные измерения высоты шероховатостей показывают, что высота отдельных пиков составляет 75 нм для Fe и 12 и 90 нм для Mo и Ni соответственно.

По снимкам АСМ и общепринятой формуле можно рассчитать коэффициент распыления для данных материалов (см. табл.). Полученные данные показывают связь коэффициента распыления с плотностью распыляемого образца. У Fe и Ni плотность практически одинакова (7,87 г/см³ — Fe; 8,91 г/см³ — Ni), поэтому и коэффициенты распыления отличаются незначительно. Данные хорошо согласуются с металлографическими снимками, где заметно происходящее при облучении «вытравливание поверхности». У молибдена, наоборот, плотность высокая (10,22 г/см³), поэтому коэффициент распыления низкий и составляет всего 45 атомов/ион, металлография же облученных образцов, в отличие от Fe и Ni, показывает сглаживание поверхности.

Т а б л и ц а

Экспериментальные результаты коэффициента распыления

Материал	Высота ступеньки, мкм	Коэффициент распыления, ат/ион
Fe	0.075	375
Mo	0.012	45
Ni	0.090	483

Анализ нанотвердости показывает, что при облучении Fe и Ni ионами криптона (E=1.56 МэВ/нуклон, флюенс 1·10¹⁵ см⁻²) на поверхности этих материалов формируются покрытия с повышенной прочностью (рис. 5, 6).

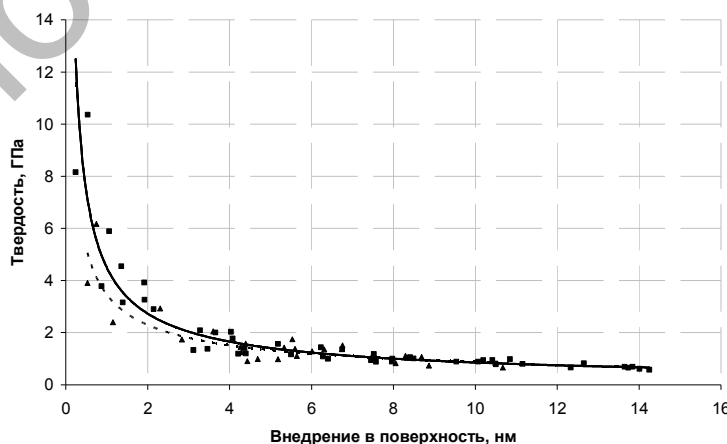


Рис. 5. Зависимость среднего контактного давления от нагрузки для Ni: — исходная поверхность образца; — облученная поверхность

Твердость облученного железа \approx в 10 раз превышает твердость исходного образца, а твердость облученного никеля на 20 % больше твердости исходного.

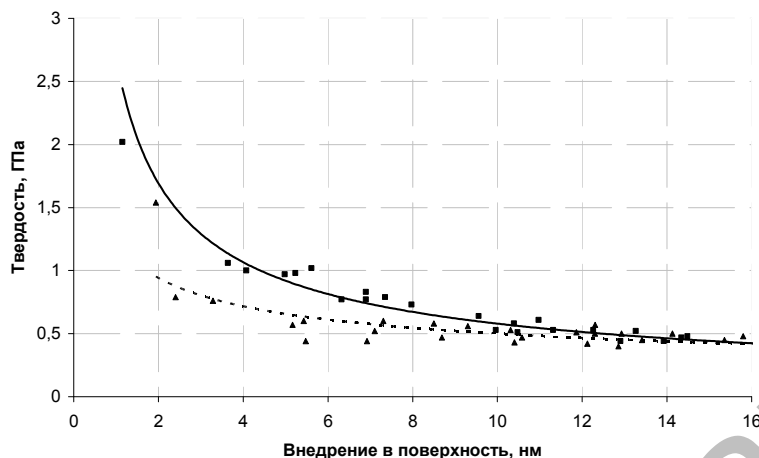


Рис. 6. Зависимость среднего контактного давления от нагрузки для Fe: — исходная поверхность образца; — облученная поверхность

График зависимости среднего контактного давления от нагрузки для Mo показывает, что твердость облученного образца почти в 2 раза ниже плотности исходного образца. Это может быть связано с образованием оксида молибдена (MoO_2) на поверхности в процессе облучения. Известно, что оксид молибдена — это мягкое кристаллическое вещество со слоистой структурой, и толщина данной пленки составляет приблизительно 6,5 нм (рис. 7).

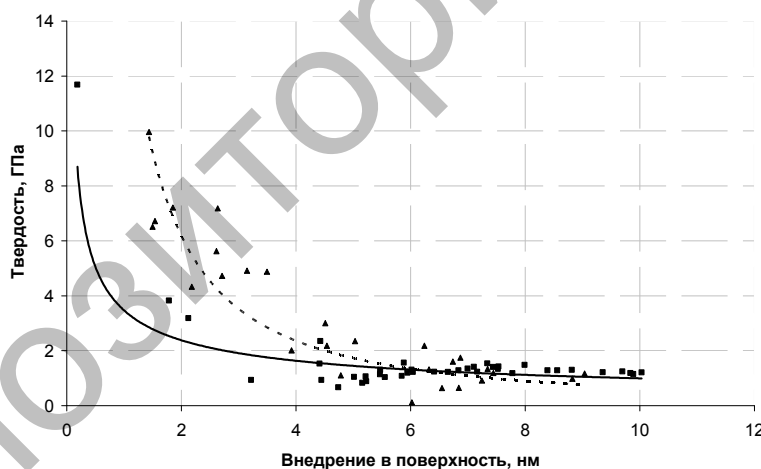


Рис. 7. Зависимость среднего контактного давления от нагрузки для Mo: — исходная поверхность образца; — облученная поверхность

Выводы

Облучение некоторых чистых материалов высокоэнергетически тяжелыми ионами приводит не только к образованию карбидов на поверхности, но и к высокой шероховатости и упрочнению поверхности. Облучение технически чистого молибдена ионами ^{84}Kr приводит к образованию оксида молибдена в приповерхностном слое и, как следствие, уменьшает прочность.

Имплантация ионами ^{84}Kr материалов из железа и никеля приводит к значительному повышению (на порядок величины) нанотвердости облученной поверхности. Измерение нанотвердости на хорошо отполированной поверхности показало, что в исходном состоянии среднее значение нано-

твердости составляет для Fe — 0,33 ГПа, для Ni — 0,14 ГПа. После облучения среднее значение нанотвердости возрастает до Fe — 3,17 ГПа, для Ni — 2,95 ГПа. Значения нанотвердости вблизи или на выделениях вторичных фаз более высокие: для Mo до облучения среднее значение твердости составляло 2,01 ГПа, после — 0,894 ГПа.

С увеличением глубины индентирования значение нанотвердости во всех материалах уменьшается, что позволяет утверждать наличие размерного эффекта. До настоящего времени не найдено убедительного и однозначного объяснения причин возникновения размерного эффекта при наноиндентировании.

Таким образом, установлено, что облучение технически чистых металлов Ni и Fe ионами криптона ^{84}Kr при комнатной температуре с энергией 1.56 МэВ/нуклон и флюенсом $1 \cdot 10^{15}$ ион/см² позволяет упрочнять поверхность данных металлов за счет ионного вытравливания менее твердых фазовых составляющих и с соответствующим травлению формированием шероховатой поверхности. Для модификации поверхности более плотного металла Mo ионами криптона ^{84}Kr необходимо менять режимы облучения, так как ионная имплантация Mo по данным режимам приводит к разупрочнению поверхности за счет образования оксида MoO₂ и к ее выравниванию при облучении.

References

1. Guseva M.I. Ion implantation in metals // Surface. Ser. Physics, chemistry, mechanics. — 1982. — No. 4. — P. 27–50.
2. Khirvonen Dzh. K. Ion implantation. — M.: Metallurgy, 1985. — 392 p.
3. Hubler G.K., Holland O.W. Ion implantation and Ion beam processing of materials // Proceedings of the Materials Research Society Symposium. — 1984. — P. 1–786.
4. Conrad J.R., Treglio J.R., Perry A.J. Ion beam modifications materials // Instruments and methods in physics research. — 1985. — Vol. B 7/8. — Vol. VII–XVIII. — P. 1–460.
5. Conrad J.R., Treglio J.R., Perry A.J. Ion beam modifications materials // Instruments and Methods in Physics Research. — 1985. — Vol. B 7/8. — Vol. II. — P. 461–940.
6. Myers S.M., Picraux S.T., Prevender T.S. Diffusion in the Be-Al-Be System Using High-Energy Ion Beams // Physical Review B, 1974. — Vol. 9. — P. 3953–3964.
7. Wolf G.K. On the thermal effect of ion implantation // Nuclear instruments and methods. — 1976. — Vol. 139. — P. 147–151.
8. Poate J.M. Structural characterization of Fe/Ag bilayers by RBS and AFM // Proc. I conf. on ion beam modification on materials. — Vol. 3. — Budapest, 1978. — P. 1797–1808.
9. Po We Kao, Burne J.G. Effect of Drug Structure on Release from Absorbable Electrospun Fibers // Materials and structure. — Vol. 3. — 1981. — P. 271–276.
10. Phyllips V.A., Seyboldt A.U. Exploration of high-B alloys // Trans. Mat. Soc. AIME. — 1968. — Vol. 242. — P. 2415–2417.
11. Kanaja V., Kogik, Togi K.G. Probabilistic lithium beam data analysis // Phys. Sci. Instrum. — 1972. — Vol. 5. — P. 541–544.
12. Bersh R. Solid bodies sputtering by ion bombardment. — M.: World, 1984.
13. Gabovich M.D., Pleshivtsev N.V., Semashko N.N. The Ion's beams and atoms for management of thermonuclear synthesis and the technological purposes. — M.: Energoatomizdat, 1986. — P. 88–110.
14. Iscanderova Z.A., Radzhabov T.D., Rakhimova G.R. Influence of superficial processes and «pollution» on high — doses implantation of a mobile impurity // Surface. Ser. Physics, chemistry, mechanics. — 1990. — No.1. — P. 116–126.
15. Tyumentsev A.P., Korotaev A.D., Bugaev S.P. Regularities of structure-phase transformations in metal alloys by high — doses ion implantation // Herald of Univ-es. Physics ser. — 1994. — No. 5. — P. 59–71.