

УДК 621.039.531:546.881

## ВОЗДЕЙСТВИЕ СИЛЬНОТОЧНЫХ ПУЧКОВ ИОНОВ АРГОНА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВАНАДИЯ И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

*И.В. Боровицкая<sup>1</sup>, С.Н. Коршунов<sup>2</sup>, М.М. Ляховицкий<sup>1</sup>, А.Н. Мансурова<sup>2</sup>, В.В. Парамонова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*НИИЦ Курчатowskiй институт, Москва, Россия*

Одним из перспективных современных методов улучшения поверхностных и объёмных свойств материалов является использование сильноточных ионных пучков. В данной работе исследованы особенности процессов, происходящих на поверхности ванадия и его сплавов V—0,59Ga, V—1,86Ga, V—3,4Ga—0,62Si, V—4,81Ti—4,82Cr, облучённых в ионно-лучевом ускорителе ИЛУ ионами Ar<sup>+</sup> с энергией 20 и 40 кэВ дозами 5·10<sup>21</sup> и 1,0·10<sup>22</sup> м<sup>-2</sup> при температуре облучения 700 К. Эти сплавы являются перспективными малоактивируемыми функциональными и конструкционными материалами для ряда концептуальных проектов будущих термоядерных реакторов. Установлено влияние дозы и энергии имплантированных ионов на твёрдость поверхности, причём толщина упрочнённого слоя более чем на два порядка превышает пробег ионов аргона с энергией 20 и 40 кэВ в ванадий. В результате облучения происходят также структурные изменения в поверхностных слоях, которые выражаются в изменении интенсивностей отражений от ряда плоскостей образцов и в увеличении постоянной решётки облучённых материалов.

**Ключевые слова:** облучение, аргон, ионы, упрочнение, сплавы ванадия.

## EFFECT OF Ar<sup>+</sup> IONS HIGH CURRENT BEAMS ON THE SURFACE PROPERTIES OF VANADIUM AND VANADIUM-BASED ALLOYS

*I.V. Borovitskaya<sup>1</sup>, S.N. Korshunov<sup>2</sup>, M.M. Lyakhovitskiy<sup>1</sup>, A.N. Mansurova<sup>2</sup>, V.V. Paramonova<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Science, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*NRC Kurchatov Institute, Moscow, Russia*

One of the perspective and modern methods of improving the surface and bulk properties of the materials is the use of high-current ion beams. In this study the peculiarities of the processes occurring on the surface of vanadium and its alloys: V—0,59Ga, V—1,86Ga, V—3,4Ga—0,62Si, V—4,81Ti—4,82Cr irradiated in the ion-beam accelerator ILU by 20 keV and 40 keV Ar<sup>+</sup> ions up to doses of 5.0·10<sup>21</sup> and 1.0·10<sup>22</sup> m<sup>-2</sup> at the irradiation temperature 700 K has been investigated. These alloys are promising low-activation functional and structural materials for a number of conceptual designs for future fusion reactors. The effect of dose and energy of implanted ions on the surface hardness has been revealed, the thickness of the hardened layer being more than two orders of magnitude higher both theoretical and experimental projected range of 20 and 40 keV argon ions in vanadium. Structural changes in the surface layers, which are expressed in the change of the intensity of reflections from a number of planes and in an increasing the lattice constant of the irradiated materials, have been also observed as a result of irradiation.

**Key words:** irradiation, argon, ions, hardening, vanadium alloys.

### ВВЕДЕНИЕ

Требования к повышению эксплуатационных характеристик материалов стимулируют исследования в области модификации их поверхности. В последние годы разрабатываются новые способы модификации, основанные на использовании концентрированных потоков энергии, в частности, таких, как сильноточные ионные пучки. Экспериментальное изучение взаимодействия этих потоков с веществом показало, что его результатом является значительное изменение физико-механических свойств веществ по сравнению с традиционными способами обработки материалов, которые часто являются энергоёмкими, длительными и экологически грязными [1—3]. Но во всех работах отмечается, что реальный результат облучения зависит от конкретной комбинации ион—мишень и режима имплантации. Поэтому для совершенствования представлений о физических процессах, происходящих при ионном воздействии, которые позволят уточнить физические модели для предсказания изменений свойств материалов, по-прежнему необходимыми остаются результаты экспериментальных исследований. В данной работе проведены исследования влияния облучения ионами Ar<sup>+</sup> различной дозы и энергии на изменение поверхностных свойств ванадия и его сплавов V—0,59Ga, V—1,86Ga, V—3,4Ga—0,62Si, V—4,81Ti—4,82Cr, которые рассматриваются как перспективные малоактивируемые функциональные и конструкционные материалы для ряда концептуальных проектов будущих термоядерных реакторов [4]. Стоит отметить, что сплавы систем V—Ga были разработаны в качестве альтернативных материалов сплавам системы V—Ti—Cr, так как установлено, что скорость спада наведён-

ной радиоактивности галлия после облучения в нейтронном спектре реактора ДЕМО наибольшая из всех оцененных в настоящее время гипотетически чистых металлических элементов. Этот факт предопределяет, что и сплавы на основе системы V—Ga будут иметь более высокую скорость спада наведённой радиоактивности по сравнению со сплавами системы V—Ti—Cr [5, 6].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выплавки сплавов использовали алюотермический ванадий марки ВНМ-1, электролитический хром, йодидный титан, высокочистые галлий и кремний. Сплавы выплавлялись в дуговой печи с нерасходуемым электродом в атмосфере химически чистого аргона. Составы и механические свойства исходных образцов представлены в работе [7]. Образцы исследованных материалов содержали примеси внедрения, мас. %: О — 0,025; N — 0,003; С — 0,021.

Перед испытаниями и облучением холоднотермомеханически деформированные (~на 30%) мишени отжигали при 1000 °С в течение 1 ч. Поверхность материалов полировалась в реактиве 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 80% этилового спирта.

Сплавы облучали в ускорителе ИЛУ [8] ионами аргона с энергией 20 кэВ дозами  $5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$  и  $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$  и с энергией 40 кэВ дозой  $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$  при плотности потока ионов  $6 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Температура мишеней в процессе эксперимента составляла ~700 К.

Твёрдость материалов определяли с использованием метода Виккерса [9] измерения микротвёрдости (HV) на микротвердометре ПМТ-3 и метода непрерывного индентирования, который более известен как метод кинетической микротвёрдости [10]. В первом случае измерение проводили на исходных образцах и на облучённой стороне материалов с помощью индентора, имеющего форму квадратной алмазной пирамидки с углом у вершины 136°, при нагрузке на него  $P = 50 \text{ г}$ . Во втором случае использовали прибор Nanotest, где в процессе вдавливания индентора (алмазной пирамидки Берковича с треугольным основанием) непрерывно измерялись нагрузка на индентор и глубина его погружения в материал. С помощью этого метода исследовали исходную и облучённую поверхность мишеней при нагрузках от 0,01Н (1 г) до 15Н (1500 г), что позволило анализировать поверхностный слой толщиной от 0,02 мкм (20 нм = 200 Å) до 18 мкм.

Структура поверхности образцов исследовалась с помощью рентгеноструктурного анализа. Съёмка велась на дифрактометре Дрон-2,0 с использованием монохроматического излучения Cu ( $\alpha$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На диаграммах (рис. 1, 2) сравниваются значения микротвёрдости исходных и облучённых ионами аргона образцов при двух дозах — энергия 20 кэВ (см. рис. 1) и двух энергиях — доза  $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$  (см. рис. 2) имплантации.

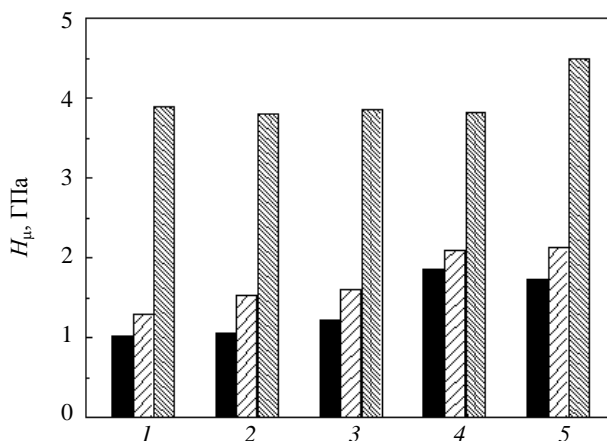


Рис. 1. Диаграмма изменения микротвёрдости ванадия и его сплавов после облучения ионами аргона с энергией 20 кэВ и дозами  $5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$  (▨) и  $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$  (▩) в сравнении с микротвёрдостью исходных образцов (■): 1 — V; 2 — V—0,59Ga; 3 — V—1,86Ga; 4 — V—3,4Ga—0,6Si; 5 — V—4,8Ti—4,8Cr

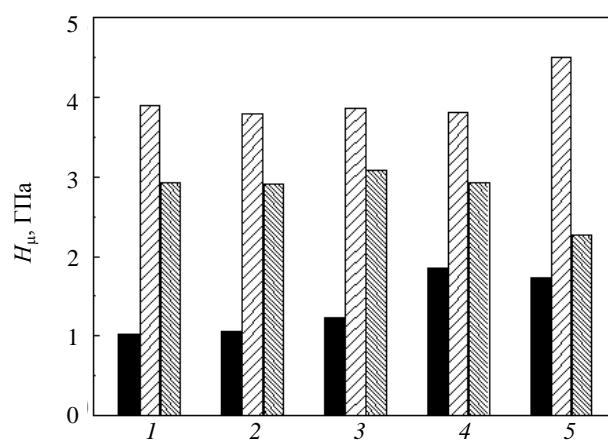


Рис. 2. Диаграмма изменения микротвёрдости ванадия и его сплавов после облучения ионами аргона дозой  $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$  с энергией 20 (▨), 40 кэВ (▩) в сравнении с микротвёрдостью исходных образцов (■): 1 — V; 2 — V—0,59Ga; 3 — V—1,86Ga; 4 — V—3,4Ga—0,6Si; 5 — V—4,8 Ti—4,8Cr

Из анализа диаграмм следует, что результатом имплантации является упрочнение поверхности указанных материалов, причём степень их упрочнения зависит от конкретного режима облучения и материала. Наибольшее упрочнение (до 3 раз) наблюдается при дозе ионов аргона  $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$  и энергии 20 кэВ, увеличение энергии ионов до 40 кэВ снижает максимальную степень упрочнения до 2 раз, а при уменьшении дозы ионов аргона до  $5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$  происходит типичное для ионного облучения упрочнение, которое составляет 10—40%.

Полученные максимальные значения микротвёрдости являются аномально высокими и не могут быть объяснены в рамках какого-либо дислокационного механизма. Возможно, что наблюдаемое упрочнение связано с радиационно-индуцированным особым состоянием материала. Такого рода аномальное упрочнение ряд авторов связывает не с дислокационной природой, а с локальной перестройкой кристаллической решётки, в результате которой в окрестности радиационных точечных дефектов может происходить пространственное перераспределение атомов решётки, когда образуются атомные группы с симметрией, отличной от симметрии исходной матрицы, которые армируют матрицу [2].

Измерения микротвёрдости позволяют также оценить толщину упрочнённого слоя, исходя из расчёта глубины отпечатка от алмазной пирамидки [9], которая для исследуемых режимов облучения составляла  $\sim 5,0 \text{ мкм}$ , что более чем на два порядка превышает теоретический [11] проективный пробег ионов  $\text{Ag}^+$  с энергией 20 и 40 кэВ в ванадии ( $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ мкм} = 23 \text{ нм}$  и  $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ мкм} = 43 \text{ нм}$  соответственно) и более чем на порядок — полученные экспериментально значения проникновения аргона в материал ( $9 \cdot 10^{-2} \text{ мкм} = 90 \text{ нм}$ ) ([7]).

Такое аномальное влияние ионного облучения на глубину изменения свойств мишени из литературных данных известно как эффект дальнего действия [12]. Этот эффект исследуется уже в течение многих лет, однако его природа до сих пор однозначно не установлена [13]. Кроме того, ряд авторов ставят под сомнение результаты существования эффекта дальнего действия, ссылаясь на недостаточную чистоту экспериментов. В частности, авторы работы [14] полагают, что реальную толщину упрочнённого слоя нельзя оценить, используя данные, полученные при измерении микротвёрдости на микротвердомере ПМТ-3, так как в этом случае измеряется микротвёрдость двух слоёв (легированного и нелегированного). Поэтому в нашей работе для оценки глубины и степени упрочнения материалов под воздействием облучения ионами  $\text{Ag}^+$  использовался дополнительный метод исследования — метод непрерывного индентирования (метод измерения кинетической твёрдости), который в последнее время всё шире используется для исследования твёрдости материалов [10, 15]. Сущность метода заключается в том, что в исследуемый образец внедряется индентор и одновременно регистрируются и обрабатываются на компьютере два параметра — нагрузка и глубина внедрения индентора. В этом случае величина твёрдости, выраженная в ГПа ( $1 \text{ ГПа} = 100 \text{ кг/мм}^2$ ), соответствует её значению, измеряемому на строго определённой глубине погружения индентора.

На рис. 3 сравниваются распределения твёрдости в поверхностном слое исходного образца сплава  $\text{V}-0,59 \text{ Ga}$  и образцов, облучённых ионами аргона с энергией 20 кэВ при двух различных дозах. Из рисунка следует, что толщина упрочнённого слоя для образцов, имплантированных как дозой  $5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ , так и дозой  $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ , более чем на два порядка превышает как теоретическую, так и экспериментальную глубину проникновения аргона в ванадий.

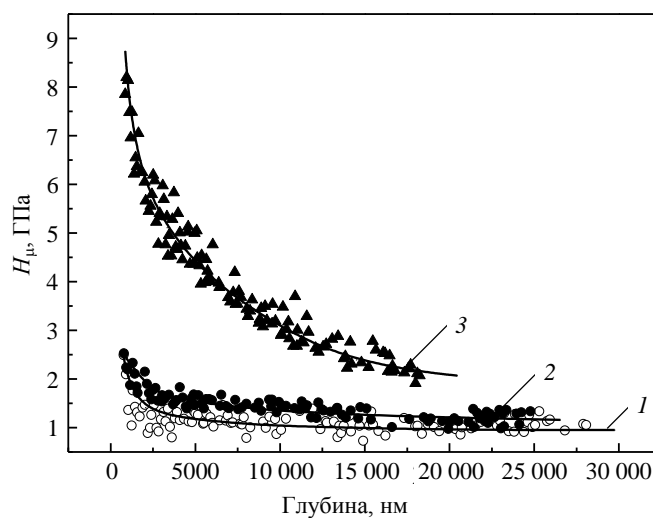


Рис. 3. Распределение кинетической твёрдости ( $H_k$ ) по глубине поверхностного слоя сплава  $\text{V}-0,59 \text{ Ga}$  до и после обработки ионами аргона с энергией 20 кэВ,  $T_{\text{обл}} \sim 700 \text{ K}$ : 1 — исходный образец; 2 — доза облучения  $5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ ; 3 — доза облучения  $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$

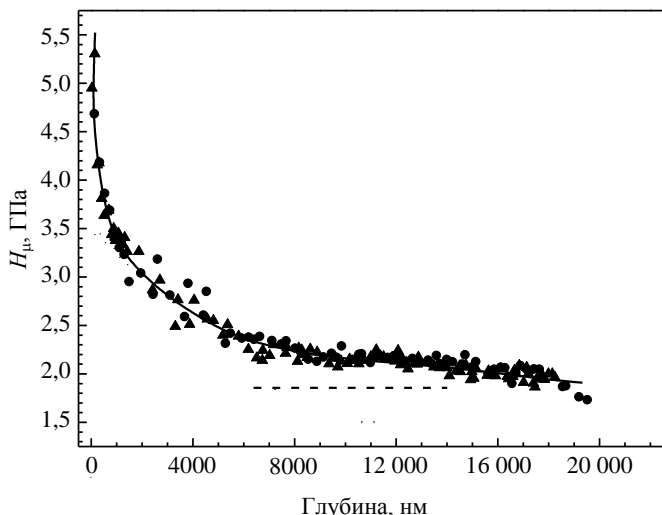


Рис. 4. Распределение кинетической твёрдости ( $H_k$ ) по глубине поверхностного слоя сплава V—4,8Ti—4,8Cr до и после обработки ионами аргона  $T_{обл} \sim 700$  К: ● — доза облучения  $5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ , энергия 20 кэВ; ▲ — доза облучения  $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ , энергия 40 кэВ; - - -  $H_k$  исходного образца

материалов, который показал, что после облучения наблюдается увеличение постоянной решётки мишеней (см. таблицу). Указанные структурные изменения в образцах могут свидетельствовать о формировании особого состояния вещества в результате радиационно-индуцированных процессов, о котором говорилось ранее и которое может быть причиной высоких значений микротвёрдости облучённых материалов [2].

**Параметры решётки до и после облучения ионами аргона сплавов V—1,86Ga (доза  $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ , энергия 20 кэВ), V—0,59Ga (доза  $5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ , энергия 20 кэВ), V—4,8Ti—4,8Cr (доза  $5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ , энергия 20 кэВ), V—3,39Ga—0,62Si (доза  $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ , энергия 40 кэВ)**

Материал	Постоянная решётки $a$ , Å			
	Сплав			
	V—1,86Ga	V—0,59Ga	V—Ti—Cr	V—Ga—Si
Исходный	3,0255	3,0245	3,0268	3,0296
Облучённый	3,0540	3,0640	3,0347	3,0404

Таким образом, результаты данной работы подтверждают тот факт, что взаимодействие ускоренных заряженных частиц с твёрдым телом приводит к формированию уникальных anomalно упрочнённых поверхностных слоёв, глубина которых составляет несколько микрон, что значительно превышает измеренный экспериментально пробег ионов в материале. Однако природа и причины наблюдаемых явлений не вполне ясны и многие вопросы требуют дальнейших исследований для создания основ новых технологий радиационного модифицирования материалов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние дозы и энергии имплантированных ионов на твёрдость поверхности ванадия и его сплавов систем V—Ga и V—Ti—Cr, облучённых аргоном при двух дозах —  $5 \cdot 10^{21}$  и  $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$  и двух энергиях — 20 и 40 кэВ, причём наибольшая степень упрочнения (до 3 раз) наблюдается при дозе  $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$  и энергии 20 кэВ.

Обнаружен эффект дальнего действия, в результате которого толщина упрочнённого слоя более чем на два порядка превышает как теоретический, так и экспериментальный пробег ионов аргона в ванадий.

Установлено, что в результате облучения ионами аргона наблюдаются структурные изменения в поверхностных слоях ванадиевых сплавов, которые выражаются в изменении интенсивностей отражений от ряда плоскостей образцов после имплантации и в увеличении постоянной решётки облучённых материалов.

На рис. 4 представлены распределения твёрдости в поверхностном слое для сплава V—4,8Ti—4,8Cr. И для этого материала глубина упрочнения значительно превышает пробег ионов аргона в ванадии для данных энергий. Характерно также, что степень упрочнения, представленная на рис. 3, 4, хорошо коррелирует с данными рис. 1 и 2. Одно из возможных объяснений данного эффекта связано с anomalно далёким продвижением фронта радиационного повреждения [2].

Рентгеноструктурные исследования, выполненные на исследуемых образцах, указывают, что в поверхностных слоях материалов происходят структурные изменения, о чём свидетельствуют изменения интенсивностей отражений от ряда плоскостей до и после имплантации [7]. С помощью данных рентгеноструктурного анализа был выполнен также расчёт параметров решётки

## REFERENCES

1. **Sakamoto N., Hayashi B., Furubayashi J., Tanoue H.** Ion-induced phase transformation in type 304 austenitic stainless steel by rare-gas ion irradiation. — *J. Appl. Phys.*, 1990, vol. 68, pp. 4508—4512.
2. **Khmelevskaya V.S., Bogdanov N.Yu., Gorchakov G.K.** Metallic materials nanostructuring by intense ion beams. — *Fizika i khimiya obrabotki materialov (Physics and chemistry of materials treatment)*, 2008, № 5, pp. 8—14 (in Russian).
3. **Bykov P.V., Bayankin V.Ya., Pechina E.A., Sviridova T.A., Cherdyntseva V.V.** The impact of irradiation by aluminium ions on changes in composition and structure of stainless steel surface layers. — In coll.: Proc. Of the XXI International conference «Radiation physics of solids». Sevastopol', 22—27 August 2011. — M.: Pub.house of Research Institute of Perspective Materials and Technologies, 2011, vol. 1, pp. 84—92 (in Russian).
4. **Borovitskaya I.V.** Investigation of physico-chemical properties of low activated alloys on the basis of vanadium—gallium system for nuclear energetics. Autoref. Of dis. for scientific degree of the cand. of phys.-math. sciences. — M.: A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, 2006. p. 25 (in Russian).
5. **Ivanov L.I., Platov Yu.M., Dedurin A.I., Borovitskaya I.V., Lasorenko V.M., Savvateev N.N., Sidorova V.V., Zakharova M.I., Artemov N.A.** V—Ga—based alloys as candidate materials for fusion reactor application. — *J. Nucl. Mater.*, 1996, vol. 233—237, pp. 395—399.
6. **Dedyurin A.I., Lyublinskiy I.E., Borovitskaya I.V.** Corrosion resistance in lithium of V—Ga alloys. — *Metally (Metals)*, № 3, p. 71—74 (in Russian).
7. **Borovitskaya I.V., Danelyan L.S., Zatekin V.V., Ivanov L.I., Kulikauskas V.S., Korshunov S.N., Lyakhovitskiy M.M., Mansurova A.N., Paramonova V.V.** Effect of Ar<sup>+</sup> ions irradiation on surface properties of vanadium and its alloys. — *VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology Ser. Thermonuclear Fusion)*, 2011, issue 2, pp. 46—52 (in Russian).
8. **Gusev V.M., Busharov N.P., Naftulin S.M., Pronichev A.M.** 100 Kev ion accelerator ILU with separation by weight. — *Pribory i tekhnika eksperimenta (Instruments and experimental technique)*, 1969, vol. 4, pp. 19—25 (in Russian).
9. **Kharitonov L.G.** The microhardness measurement. — M.: Metallurgiya (Metallurgy) , 1967, p. 75 (in Russian).
10. **Bulychev S.I., Alekhin V.P., Komissarov A.P., Makhlin N.A.** Mechanical properties of damaged aluminum under irradiation by helium ions. — *Metallofizika (Physics of metals)* , 1980, vol. 2, № 4, pp. 108—114 (in Russian).
11. **Burenkov A.F., Komarov F.F., Kumakhov M.A., Temkin M.M.** The spatial distribution of the energy, released in the cascade of atomic collisions in solids. — M.: Energoatomizdat, 1985. pp. 248 (in Russian).
12. **Aparina N.P., Borovitskaya I.V., Guseva M.I., Danelyan L.S., Dedyurin A.I., Zatekin V.V., Ivanov L.I., Kolbasov B.N., Korshunov S.N., Kulikauskas V.S., Mansurova A.N., Martynenko Yu.V.** Long-range effect and its manifestations in the vanadium based alloys under irradiation by stationary protium plasma, pulse deuterium and protium plasma and protium ions. Preprint IAE-6452/7. — M., 2007, pp. 1—44 (in Russian).
13. **Levshunova V.L., Pokhil G.P., Tetel'baum D.I.** Dislocations as conductors of the long-range effect. — *Poverkhnost', Rentgen., Sinkhrotr. i neytr. issled. (Surface. Roentgen., synchrotr. and neutr. research)*, 2012, № 3, pp. 80—83 (in Russian).
14. **Bakharev O.G., Pogrebnyak A.O., Bazyl' E.A., Sokolov S.V.** The study of the long-range effect at the high dose ion implantation into metals. — *Metallofizika, noveyshie tekhnologii (Metal physics, the latest technologies)*, 1999, vol. 21, № 8, pp. 61—7 (in Russian).
15. **Moshchenok V.I.** The nanoindentation and nanohardness. — In coll.: *Avtomobil'nyi transport (Automobile transport)*. — Kharkov: KhNARU, 2007, № 20, pp. 98—100 (in Russian).

## AUTHORS

**Borovitskaya I.V.** A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Science, Leninskii pr. 49, 119991 Moscow, Russia; symp@ultra.imet.ac.ru

**Korshunov S.N.** NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; skorshun@nfi.kiae.ru

**Lyakhovitskiy M.M.** Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Science, Leninskii pr. 49, 119991 Moscow, Russia; Mark.oldmark@gmail.com

**Mansurova A.N.** NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; ang.2008@mail.ru

**Paramonova V.V.** Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Science, Leninskii pr. 49, 119991 Moscow, Russia; ivv268@yandex.ru

Received 31 July 2013  
Problems of Atomic Science and Technology  
Ser. Termoyadernyi sintez, 2013, vol. 36, issue 4, pp.39—44