

УДК 621.039.531:546.881

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ $\text{Ar}^+$ , $\text{C}^+$ , $\text{N}^+$ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ V—Ga

*Л.С. Данелян, С.Н. Коршунов, А.Н. Мансурова (РНИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия),  
В.В. Затёкин, В.С. Куликаускас (НИИ ядерной физики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия),  
И.В. Боровицкая, Л.И. Иванов, В.В. Парамонова (Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия)*

Исследованы сплавы ванадия V—5Ga—6Cr и V—5Ga—0,05Ce, облучённые ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{C}^+$  и  $\text{N}^+$  с энергией 20 кэВ. Эффект облучения ионами  $\text{Ar}^+$  и  $\text{N}^+$  состоит в упрочнении поверхностных слоёв образцов, толщина которых превышает значение проективного пробега этих ионов (16,4 и 32,8 нм соответственно) в ванадии более, чем на два порядка величины. Экспериментально определённая глубина проникновения ионов аргона не превышает 70 нм. Облучённая ионами  $\text{Ar}^+$  сторона образца имеет преимущественную ориентацию кристаллитов по плоскостям (200) и (211), тогда как необлучённый образец — по плоскости (110). Параметр решётки облучённого образца не изменяется по сравнению с параметром исходного образца. Обсуждаются возможные механизмы формирования глубоких модифицированных слоёв в процессе ионной бомбардировки.

**Ключевые слова:** имплантация, ионы, упрочнение, сплавы ванадия.

EFFECT OF  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{N}^+$  IONS IRRADIATION ON THE SURFACE PROPERTIES OF V—Ga ALLOYS. L.S. DANELYAN, S.N. KORSHUNOV, A.N. MANSUROVA, V.V. ZATEKIN, V.S. KULIKAUSKAS, I.V. BOROVITSKAJA, L.I. IVANOV, V.V. PARAMONOVA. The vanadium alloys V—5Ga—6Cr and V—5Ga—0,05Ce implanted by  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{C}^+$  and  $\text{N}^+$  ions with energy of 20 keV have been investigated. Effect of  $\text{Ar}^+$  and  $\text{N}^+$  ions irradiation results in strengthening surface layers of the samples the thickness of which exceeds the projected path of these ions (16.4 nm and 32.8 nm, accordingly) in vanadium more than two orders of magnitude. The experimental depth of  $\text{Ar}^+$  ions penetration does not exceed 70 nm. The  $\text{Ar}^+$  irradiated side of sample has prevailed orientation of crystallites along (200) and (211) plates. The lattice parameter of irradiated targets does not change in comparison with the one of non-irradiated samples. Possible mechanisms of the deep modified layers formation during the process of the ion bombardment are discussed.

**Key words:** implantation, ions, hardening, V-based alloys.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время установлено, что материалы с низкой наведенной радиационной активностью являются наиболее перспективными материалами для будущих термоядерных реакторов. К этим материалам относятся ферритно-мартенситные стали, ванадиевые сплавы и композиты типа  $\text{SiC}/\text{SiC}$  [1, 2].

Однако для ряда концептуальных проектов этих реакторов, базирующихся на комплексном использовании Li в качестве теплоносителя и для воспроизводства трития (например, для реактора DEMO), основным конструкционным материалом считаются ванадиевые сплавы. И хотя среди них сплав V—4Ti—5Cr представляет наибольший интерес, рассматриваются также другие композиции ванадиевых сплавов, в частности, сплавы системы V—Ga [3, 4].

Наряду с разработкой и исследованиями новых материалов для термоядерной энергетики актуальной является также проблема их обработки ионными пучками и плазмой с целью модификации поверхностных и объёмных свойств. Так, проницаемость трития через образцы Ti толщиной ~1 мм, облучённые ионами азота, уменьшилась в 7 раз по сравнению с проницаемостью необлучённых образцов [5], а имплантация ионов  $\text{N}^+$ ,  $\text{C}^+$  и  $\text{B}^+$  в титановый сплав VT-18U позволила увеличить предел усталости на 33% и циклической долговечности в ~20 раз [6].

В связи с этим в данной работе проведены исследования влияния облучения ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}^+$  и  $\text{C}^+$  на свойства сплавов ванадия системы V—Ga.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выплавки сплавов использовали алюотермический ванадий марки ВНМ-1, электролитический Cr, йодидный Ti, высокочистые Ga, иттрий (Y) и цирконий (Zr). Сплавы выплавлялись в дуговой печи с нерасходуемым электродом в атмосфере химически чистого аргона. Состав и механические свойства исходных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Составы\* и механические свойства\*\* ванадия и его сплавов

Образец	Состав сплавов		$\sigma_{0,2}$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\Psi$ , %
	по шихте, ат. %	по химическому анализу, мас. %			
1	V—5Ga—6Cr	4,51Ga—5,66Cr	46,9	24,1	92,8
2	V—5Ga—0,05Ce	4,19Ga; 0,055Ce	35,0	29,0	90,5

\* Образцы исследованных сплавов содержали примеси внедрения, мас. %: O — 0,025; N — 0,003; C — 0,021.

\*\* Механические свойства листовых образцов при испытании на растяжение ( $T = 20$  °C).

$\sigma_{0,2}$  — предел текучести;  $\delta$  — относительное удлинение;  $\Psi$  — относительное сужение.

Перед испытаниями и облучением холодно-деформированные (~30%) мишени толщиной ~0,9 мм отжигали при 1000 °C в течение 1 ч. Поверхность материалов полировалась в реактиве 20%  $H_2SO_4$  + 80% этилового спирта.

Сплавы облучали в ускорителе ИЛУ [7] ионами  $Ar^+$ ,  $N^+$  и  $C^+$  энергией 20 кэВ до доз  $10^{22}$  и  $2 \cdot 10^{22}$  м<sup>-2</sup> при плотности потока ионов  $6 \cdot 10^{18}$  м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Температура мишеней в процессе эксперимента составляла ~700 К.

Измерение микротвёрдости (HV) облучённых и исходных образцов проводили по методу Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 при трёх нагрузках индентора  $P = 20, 50$  и 100 г. Индентором служила алмазная пирамидка с квадратным основанием правильной четырёхгранной формы с углом при вершине между противоположными гранями пирамидки, равным 136°.

До и после облучения в металлографическом микроскопе МИМ-7 и растровом электронном микроскопе JSM-35CF в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кэВ исследовали топографию образцов.

Определение профилей основных компонентов и примесей в исследуемых образцах выполняли на ускорителе Ван-де-Граафа методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов  $He^+$  с энергией 1,7 МэВ. Рассеянные на угол 170° ионы гелия регистрировали поверхностно-барьерным детектором.

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены значения микротвёрдости поверхности исходного и облучённого ионами  $Ar^+$  образцов сплава V—Ga—Cr при различных нагрузках на индентор.

В табл. 2 сравниваются значения микротвёрдости, полученные при нагрузке на индентор 50 г как исходных образцов сплавов V—Ga—Cr и V—Ga—Ce, так и после их облучения ионами  $Ar^+$  и  $N^+$ .

Из анализа рис. 1 и табл. 2 следует, что результатом имплантации является упрочнение поверхности указанных материалов, причём наибольший эффект наблюдается при воздействии ионов  $Ar^+$  на сплав V—Ga—Cr.

Характерно, что эффект упрочнения отсутствовал при облучении обоих сплавов ионами углерода. Полученный результат отличается от данных, представленных в работе [6], где титановый сплав

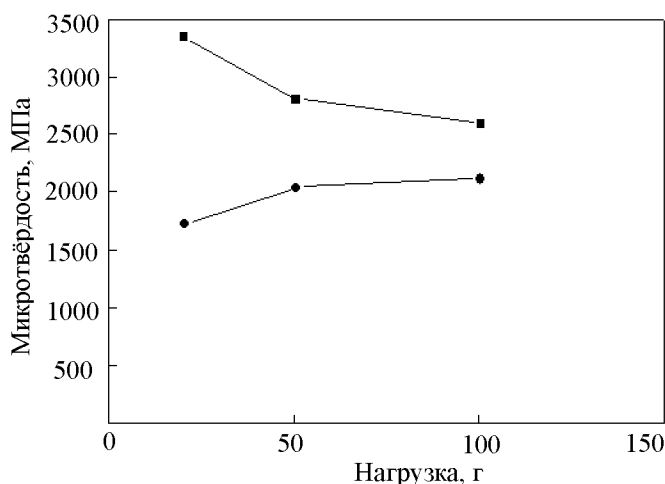


Рис. 1. Микротвёрдость поверхностных слоёв сплава V—5Ga—6Cr до (●) и после облучения (■) ионами  $Ar^+$  ( $E = 20$  кэВ,  $D = 10^{22}$  м<sup>-2</sup>) при различных нагрузках индентора

Таблица 2. Микротвёрдость (HV), кг/мм<sup>2</sup>, поверхности ванадиевых сплавов после облучения ионами аргона и азота с энергией 20 кэВ в сравнении с исходным образцом при нагрузке на индентор 50 г

Сплав	Исходный образец	Облучённая сторона	Доза, ион/м <sup>2</sup>	Ион
V—5Ga—6Cr	204	282	$10^{22}$	$Ar^+$
	204	222	$10^{22}$	$N^+$
V—5Ga—Ce	139	165	$2 \cdot 10^{22}$	$Ar^+$
	144	172	$2 \cdot 10^{22}$	$N^+$

упрочнялся при облучении как ионами бора и азота, так и ионами углерода (режим облучения: доза  $2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ , энергия 40 кэВ). В этой же работе было обнаружено, что толщина упрочненного слоя составляла  $\sim 40 \text{ мкм}$ , что превышает длину проективного пробега указанных ионов в титан приблизительно на 3 порядка.

Известно, что высокодозная ионная имплантация (ВИИ) металлических материалов является одним из перспективнейших методов модификации поверхностных слоев, так как в результате такого облучения наблюдали увеличение микротвёрдости образцов до глубин, насчитывающих сотни микрон [8—13]. Авторы этих работ называют такое аномальное влияние ионного облучения эффектом дальнего действия, который заключается не только в изменении свойств и дефектной структуры мишеней, но и в распространении ионов на расстояния, которые намного превышают проективные пробеги ионов.

Тем не менее ряд авторов [13] ставят под сомнение результаты существования эффекта дальнего действия (ЭД), полученные при измерении микротвёрдости с помощью индентора, так как в этом случае измеряется HV двух слоев (легированного и нелегированного), вклад которых в упрочнение реально можно оценить, лишь используя наноиндентометрию.

Исходя из анализа литературных данных, о механизме влияния ионной бомбардировки на изменение микротвёрдости материалов нет единого мнения. На этот процесс могут оказывать влияние различные факторы: природа мишени, наличие в ней примеси, сорт иона, режим облучения (температура, доза, плотность ионного потока). Упрочнение происходит за счёт образования мелкодисперсных фаз вследствие искажения решётки в результате образования радиационных дефектов и возникновения внутренних напряжений. Так, при облучении указанного титанового сплава ионами  $\text{B}^+$ ,  $\text{C}^+$  и  $\text{N}^+$  было установлено, что на глубинах до 25—35 мкм имеет место напряжение сжатия, а на больших глубинах — растягивающее напряжение.

Кроме того, изменение микротвёрдости как структурно-чувствительного параметра может свидетельствовать о протекании структурно-фазовых превращений в объёме и приповерхностных слоях материалов. В свою очередь, структурно-фазовые превращения, вызывающие изменения химического потенциала компонентов системы, стимулируют перераспределение компонентов и поверхностную сегрегацию.

С целью проверки этого положения на рис. 2 даны результаты исследования химического состава поверхностных слоев образца сплава V—Ga—Se как со стороны облучения, так и с необлучённой стороны. Из рисунка следует, что химический состав образца идентичен с обеих сторон, но с противоположной облучению стороны не зафиксировано наличия аргона. Форма профиля распределения атомов Ar со стороны облучения является типичной для дозы, соответствующей насыщению, когда распыляется слой, равный проективному пробегу. Максимальное проникновение ионов  $\text{Ar}^+$  не превышает  $7 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}$  (70 нм). Однако минимальная толщина упрочненного слоя на поверхности мишеней (3,25 мкм), полученная по глубине отпечатка от алмазной пирамидки, более чем на два порядка превышает проективный пробег ионов аргона и азота с энергией 20 кэВ в ванадии ( $1,6 \cdot 10^{-2}$  и  $3,28 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}$  соответственно [14]).

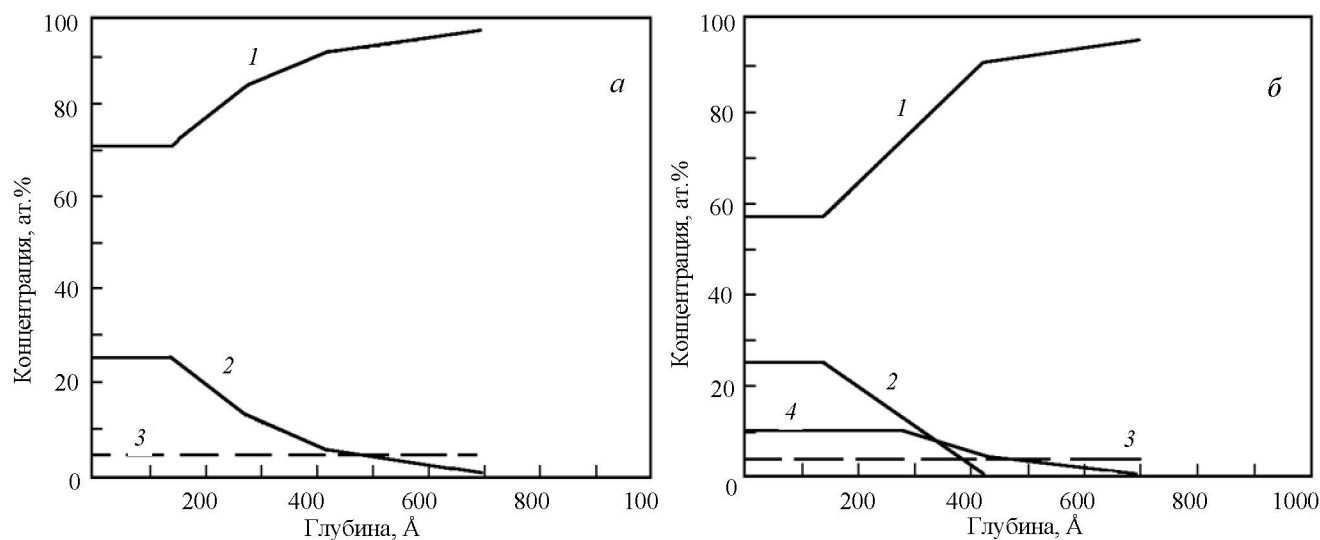


Рис. 2. Профили концентрации основных компонентов, аргона и кислорода в сплаве V—5Ga—0,05Se после облучения ионами  $\text{Ar}^+$  до дозы  $2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$  энергией 20 кэВ; *a* — необлучённая сторона; *б* — облучённая сторона; 1 — V; 2 — O; 3 — Ga; 4 — Ar

На рис. 3 представлены рентгенограммы сплава V—Ga—Ce с облучённой ионами  $\text{Ar}^+$  и с противоположной облучению стороны мишени. Из их сопоставления следует, что на облучённой стороне отражения от плоскостей (200) и (211) становятся более интенсивными, что свидетельствует об изменении ориентации кристаллитов. При этом было установлено, что параметр решётки по сравнению с исходным не меняется (в пределах погрешности). Но рентгеновский метод не фиксирует однозначно глубину структурных изменений. Рентгенограмма необлучённой стороны мишени аналогична рентгенограмме исходного образца.

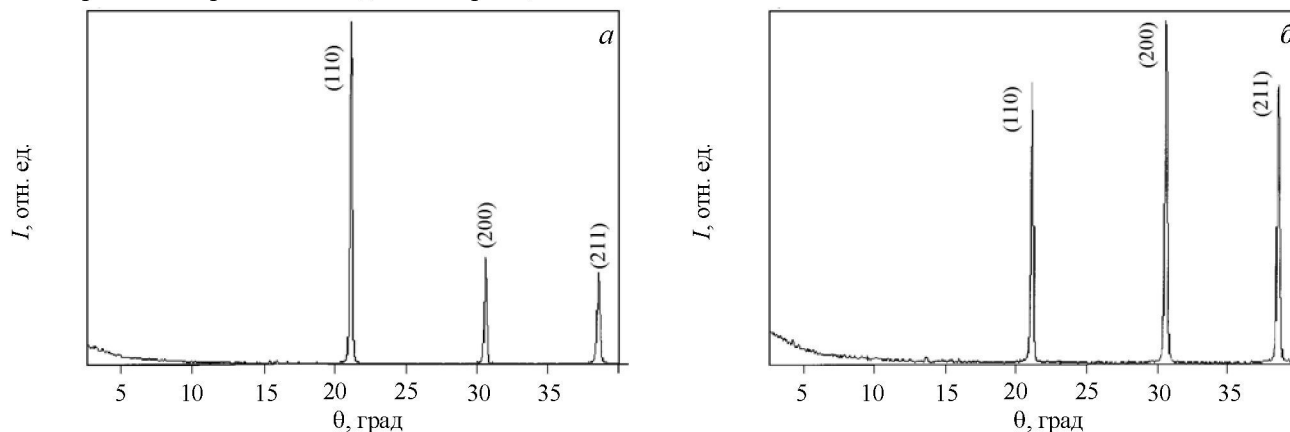


Рис. 3. Рентгенограммы поверхности образцов сплава V—5Ga—0,05Ce необлучённой (а) и облучённой (б) стороны ионами  $\text{Ar}^+$  до дозы  $2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$  энергией 20 кэВ

Необходимо также отметить изменение топографии поверхности сплавов после имплантации ионов аргона (рис. 4). Характерно, что на облучённой поверхности образца можно видеть мелкие блистеры и поры. Наблюдаемая эрозия поверхности мишени типична для высоких доз облучения материалов плохо растворимыми в них примесями. Формирование её согласуется с физической моделью радиационной эрозии поверхности образцов вследствие эффектов блистерообразования и распыления, в основе которой лежит теория пробега быстрых ионов в твёрдое тело [15].

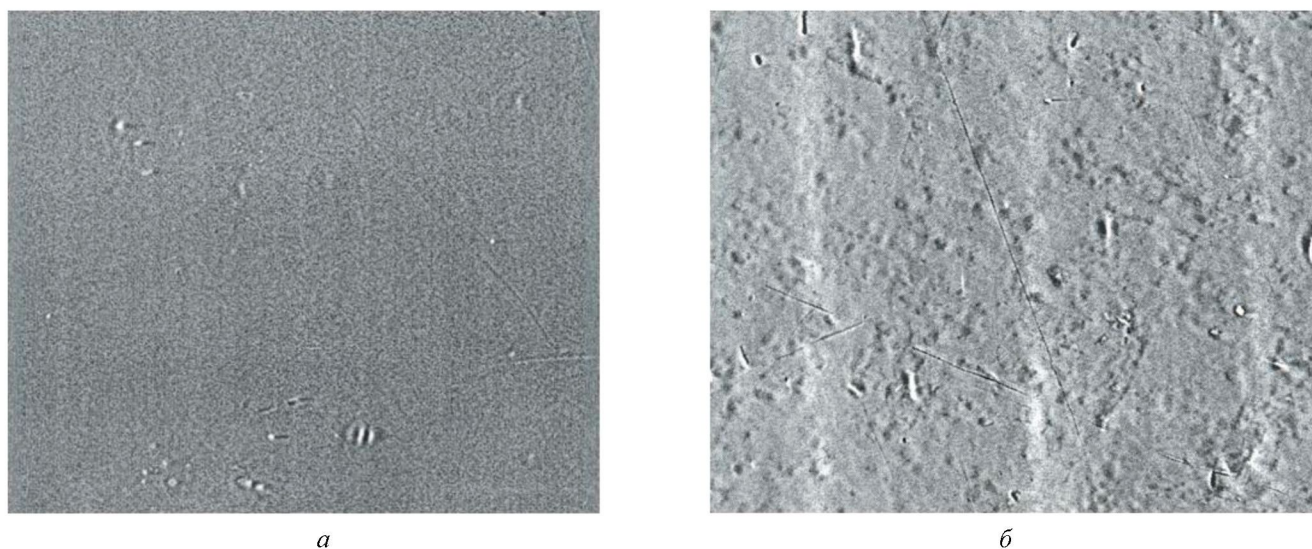


Рис. 4. Типичные топографии поверхности образцов сплава V—5Ga—0,05Ce до (а) и после облучения (б) ионами  $\text{Ar}^+$  до дозы  $2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$  энергией 20 кэВ (увеличение 1000)

Таким образом, проведённые исследования свидетельствуют об увеличении микротвёрдости образцов, исследуемых ванадиевых сплавов, облучённых ионами аргона и азота на глубине, значительно превышающей пробеги этих ионов в ванадии в указанных режимах. Однако, исходя из изложенного и анализа литературных данных, можно утверждать, что характер упрочнения материалов при ионной имплантации зависит от конкретной комбинации ион—мишень, а вопрос об экспериментальном подтверждении эффекта дальнего действия остаётся открытым. Чтобы понять

механизм взаимодействия ускоренных микрочастиц с твёрдым телом, который приводит к макроскопическим изменениям, требуется большой объём дальнейшей экспериментальной и теоретической работы. Для исследования этого механизма необходимо использовать новые экспериментальные методы. Как считают авторы работы [13], ими должны стать атомно-ядерные неразрушающие методы, которые не вносят искажений в процессе исследований и могут дать надёжную информацию о профилях распределения внедрённых ионов и протяжённости области с повышенной концентрацией дефектов.

Тем не менее изменение микротвёрдости само по себе может быть полезным для многих технических приложений. В частности, наблюдалась корреляция между изменением коррозионной стойкости имплантированного слоя и его микротвёрдостью [16]. Существует гипотеза о влиянии наличия инертного газа на коррозионную стойкость металлов. С этой точки зрения представляет интерес исследование коррозионной стойкости сплавов ванадия, облученных ионами  $Ag^+$  в жидком литии. Ранее заметное уменьшение коррозии меди в растворах  $KOH$  и  $H_2SO_4$  наблюдали после имплантации в неё ионов аргона [17]. Полученные результаты объясняются тем, что в поверхностном слое облученного металла образуется барьер из атомов инертного газа, снижающий скорость сорбции химически активных газов из жидкой среды поверхностью металла.



Леон Сергеевич Данелян, с.н.с., к.ф.-м.н., лауреат премии им. И.В. Курчатова, ветеран атомной энергетики и промышленности



Сергей Николаевич Коршунов, начальник лаборатории, к.ф.-м.н., лауреат премии им. И.В. Курчатова  
skorshun@nfi.kiae.ru



Анжелина Николаевна Мансурова, с.н.с., к.ф.-м.н., лауреат премии им. И.В. Курчатова, ветеран атомной энергетики и промышленности  
ang.2008@mail.ru



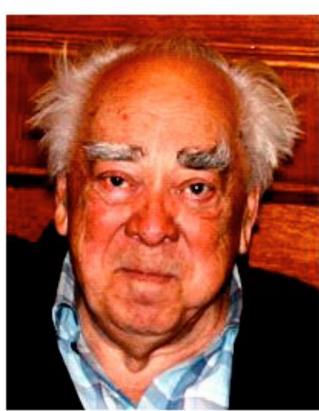
Владимир Витальевич Затекин, с.н.с., к.ф.-м.н.  
vvz@anna19.sinp.msu.ru



Вацлавас Станиславович Куликаускас, зав. лабораторией, в.н.с., к.ф.-м.н., лауреат Государственной премии СССР



Ирина Валерьевна Боровицкая, с.н.с., к.ф.-м.н.  
symp@ultra.imet.ac.ru



Лев Иванович Иванов, зав. лабораторией, д.ф.-м.н., профессор, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки РФ



Валентина Владимировна Парамонова, н.с.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Бомбардировка сплавов V—5Ga—6Cr и V—5Ga—0,05Ce ионами  $Ar^+$  и  $N^+$  приводит к увеличению микротвёрдости поверхностных слоёв сплавов, тогда как имплантация ионов углерода не упрочняет исследуемые материалы.

Глубина проникновения ионов аргона в сплав V—Ga—Ce не превышает 70 нм, тогда как толщина упрочнённого слоя составляет несколько микрон.

Облучение аргоном образца из сплава V—Ga—Ce приводит к преимущественному изменению ориентации кристаллитов по плоскостям (200) и (211), при этом параметр решётки по сравнению с исходным материалом не меняется.

Свойства модифицированного поверхностного слоя в материалах различны для различных комбинаций ион—мишень. Для установления однозначной зависимости процессов упрочнения от параметров ионной имплантации и понимания механизмов упрочнения нужны дополнительные исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Huang Q.Y., Li J.G. et al.** Status and strategy of fusion materials development in China. — In: ICFRM-13. Nice, France, 2007, p. 1759—1771.
2. **Tazhibayeva I., Kenzhin E., Shestakov V. et al.** Material science activities for fusion reactors in Kazakhstan. — Ibid., p. 3055—3068.
3. **Боровицкая И.В.** Исследование физико-химических свойств малоактивируемых сплавов на основе системы ванадий—галлий для ядерной энергетики. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.ф.м.н. М., ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, 2006. 25 с.
4. **Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И.Е. и др.** Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. — М.: Энергоатомиздат, 1999. 527 с.
5. **Виноградова Н.К., Гусева М.И., Мансурова А.Н. и др.** Исследование радиационного блистеринга и водородопроницаемости покрытия нитрида титана на титане, полученного методом ионной имплантации. — ВАНТ. Сер. ФРП и РМ, 1982, вып. 1 (20), с. 40—43.
6. **Гусева М.И., Смыслов А.М.** Эффект дальнего действия при имплантации ионов  $N^+$ ,  $B^+$  и  $C^+$  в титановый сплав. — Поверхность (рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования), 2000, № 6, с. 68—71.
7. **Гусев В.М., Нафтулин С.М., Проничев А.М. и др.** Ионный ускоритель ИЛЮ на 100 кэВ с сепарацией по массе. — ПТЭ, 1969, т. 4, с. 19—25.
8. **Sharkeev Yu.P., Kozlov E.V., Didenko A.N. et al.** The mechanisms of the long-range effect in metals and alloys by ion implantation. — Surface and Coating Technology, 1996, vol. 83, p. 15—21.
9. **Мартьяненко Ю.В.** Эффекты дальнего действия при ионной имплантации. — В сб.: Итоги науки и техники. — М., 1993, т. 7, с. 82—112.
10. **Баянкин В.Я., Гусева М.И., Тетельбаум Д.И., Гильмутдинов Ф.З.** Сегрегация как проявление эффекта дальнего действия при облучении ионами бора фольг сплавов пермаллоя-79 и Cu—Ni. — Поверхность (рентгеновские и нейтронные исследования, синхротрон), 2005, № 5, с. 77—81.
11. **Апарина Н.П., Гусева М.И., Коршунов С.Н. и др.** Эффект дальнего действия и его проявления в ванадии и сплавах на его основе при облучении стационарной противеющей плазмой, импульсной дейтериевой и противеющей плазмой и ионами протия: Препринт ИАЭ-6452/7. — М., 2007, с. 1—44.
12. **Kreindel Yu.E., Ovchinnikov V.V.** Structural transformations and long-range effects in alloys caused by gas ion bombardment. — Vacuum, 1991, vol. 42, № 1 (2), p. 81—83.
13. **Бахарев О.Г., Погребняк А.О., Базыль Е.А., Соколов С.В.** Исследование эффекта дальнего действия при высокодозной ионной имплантации в металлы. — Металлофизика, новейшие технологии, 1999, т. 21, № 8, с. 61—70.
14. **Кумахов М.А., Мухалев В.А., Аверьянов Е.Г. и др.** Проективные пробеги и разбросы пробегов для 1240 комбинаций ион—мишень в интервале энергий  $20 \leq E \leq 100$  кэВ. — М.: МГУ, НИИЯФ, 1974.
15. **Гусева М.И., ИONOVA Е.С., Мансурова А.Н. и др.** Гелиевый флеклинг металлов и сплавов перспективных для первой стенки т/я реактора: Препринт ИАЭ-3379/8. — М., 1981. 31 с.
16. **Гусева М.И.** Ионная имплантация в металлах. — Поверхность. Сер. Физика, химия, механика, 1982, № 4, с. 27—50.
17. **Артюх В.Г., Белоус В.А., Редова Л.П.** О влиянии ионной имплантации инертных газов на коррозионную стойкость металлов. Обзор. — М.: ЦНИИАтоминформ, 1991. 39 с.

Статья поступила в редакцию 28 мая 2009 г.

Вопросы атомной науки и техники.

Сер. Термоядерный синтез, 2009, вып. 3, с. 10—15.