

## ИЗМЕНЕНИЕ ТВЕРДОСТИ И МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Э110 ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

В.А. Белоус, Г.И. Носов, В.М. Хороших, О.В. Бородин, В.В. Левенец,  
Г.Н. Толмачева, М.Г. Холомеев

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ “ХФТИ”  
Украина*

Поступила в редакцию 24.06.2010

Изучено влияние облучения полиэнергетическими ( $15 \div 60$  кэВ) ионами  $Al^+$ ,  $Mo^+$ ,  $Zr^+$  на твердость и модуль упругости поверхности циркониевого сплава Э110. Для генерации ионов металлов использовался вакуумно-дуговой источник сепарированной плазмы. Доза ионного облучения составляла  $10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>. Температура облученных образцов не превышала 500 °С. С помощью наноиндентора G200 измерены твердость и модуль упругости исходных и облученных образцов. Вследствие высокодозового облучения полиэнергетическими ионами  $Al^+$ ,  $Mo^+$  и  $Zr^+$  в поверхности сплава Э110 формируются градиентные наноструктурные слои с повышенной твердостью. Максимальная глубина слоя с имплантированными атомами достигает 200 нм. Твердость поверхности облученных образцов увеличилась в  $2,5 \div 3,5$  раз по сравнению с исходным образцом, а модуль упругости возрос на  $20 \div 30$  %.

**Ключевые слова:** полиэнергетические ионы, модуль упругости, высокодозовое облучение, твердость, градиентные наноструктурные слои.

Вивчено вплив опромінення поліенергетичними ( $15 \div 60$  кеВ) іонами  $Al^+$ ,  $Mo^+$ ,  $Zr^+$  на твердість і модуль пружності поверхні цирконієвого сплаву E110. Для генерації іонів металів використовувалося вакуумно-дугове джерело сепарованої плазми. Доза іонного опромінення становила  $10^{18}$  іон/см<sup>2</sup>. Температура опромінених зразків не перевищувала 500 °С. За допомогою наноіндентору G200 обмірювані твердість і модуль пружності вихідних і опромінених зразків. Внаслідок високодозового опромінення поліенергетичними іонами  $Al^+$ ,  $Mo^+$  і  $Zr^+$  у поверхні сплаву E110 формуються градієнтні наноструктурні шари з підвищеною твердістю. Максимальна глибина шару з імплантованими атомами досягає 200 нм. Твердість поверхні опромінених зразків збільшилася в  $2,5 \div 3,5$  разів у порівнянні з вихідним зразком, а модуль пружності зріс на  $20 \div 30$  %.

**Ключові слова:** поліенергетичні іони, модуль пружності, високодозове опромінення, твердість, градієнтні наноструктурні шари.

The effect of polypower ( $15 \div 60$  keV)  $Al^+$ ,  $Mo^+$ ,  $Zr^+$  ions irradiation on the hardness and the elasticity modulus of surface of the zirconium alloy E110 was studied. The vacuum-arc source of separated metallic plasma was used for metal ions generation. The dose of ion irradiation was  $10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup>. The temperature of irradiated specimens did not exceed 500 °C. The hardness and elasticity modulus of initial and irradiated specimens were measured out with help nanoindeter G200. The gradient nanostructure layers with increased hardness developed into surface of E110 alloy in consequence of the high dose irradiation by polypower  $Al^+$ ,  $Mo^+$ ,  $Zr^+$  ions. Maximal depth of layer with implanted atoms achieved 200 nm. The hardness of surface of irradiated specimens increased  $2,5 \div 3,5$  times as much as compared with initial specimen but the elasticity modulus of irradiated specimens increased on  $20 \div 30$ %.

**Keywords:** polyenergetic ions, modulus of elasticity, high dose irradiation, hardness, gradient nanostructured layers.

### ВВЕДЕНИЕ

Циркониевые сплавы вследствие ряда достоинств (малое сечение захвата тепловых нейтронов, высокая температура плавления, хорошие механические свойства и высокая коррозионная стойкость) являются основным компонентом конструкционных сплавов для атомной техники и для оболочек твэлов в

частности [1]. Однако, жесткие условия эксплуатации обуславливают высокую степень механического, коррозионного и радиационного износа данных материалов, что вызывает необходимость проведения работ по повышению эксплуатационных свойств циркониевых элементов оболочек твэлов.

Перспективным и экономически оправданным путем повышения эксплуатационных свойств циркониевых сплавов является модификация поверхности ионным облучением и путем нанесения на ионно-плазменных покрытий [2 – 4]. Такая модификация поверхности позволяет при минимальных затратах и оптимальном соотношении легирующих добавок достичь максимального эффекта при повышении стойкости против механического, коррозионного и радиационного воздействия на металлы и сплавы.

В данной работе для модификации поверхности циркониевого сплава Э110 использовалось высокодозовое ( $10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>) облучение полиэнергетическими ( $15 \div 60$  кэВ) ионами переходных металлов, таких как алюминий, молибден и цирконий. Ниже приведены результаты исследования влияния такого облучения на изменение топографии, твердости и модуля упругости поверхности циркониевого сплава Э110.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для модифицирования поверхности сплава Э110 имплантацией ионами  $Al^+$ ,  $Mo^+$  и  $Zr^+$  использовали вакуумную установку, оснащенную электродуговым источником сепарированной металлической плазмы и высоковольтной системой ускорения ионов. Образцы из сплава Э110 в виде полированных дисков диаметром 12 мм и толщиной 3 мм размещались в вакуумной камере напротив электродугового источника металлической плазмы, снабженного лабиринтной системой сепарации плазмы от микрокапель. При подаче на оснастку с образцами высокого отрицательного потенциала (15 кВ) поверхность образцов бомбардировалась металлическими ионами, вытягиваемыми из металлической плазмы электродугового испарителя. В такой системе процессы генерации плазмы и ионной бомбардировки разделены, что позволяло управлять энергией ионов изменением величины ускоряющего отрицательного потенциала, который прикладывается к оснастке с образцами.

Следует отметить, что в металлической плазме, получаемой в электродуговых испарителях, присутствуют ионы различной за-

рядности (от  $1^+$  до  $3^+$  для Al и от  $1^+$  до  $4^+$  для Mo и Zr) [5], что позволяло получать полиэнергетические ионы металлов с энергией  $15 \div 60$  кэВ. Давление в вакуумной камере при ионном облучении составляло  $\sim 10^{-3}$  Па, а температура образцов не превышала 500 °С.

Измерения механических характеристик (твердости и модуля упругости) образцов из сплава Э110 проводилось с помощью наноиндентора (Nanoindenter G200, производство MTS Systems, США). Для анализа поверхности имплантированных образцов использовали сканирующий микроскоп JSM 7120 и ядерно-физический метод.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОФИЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АТОМОВ

Определение профиля внедренных атомов Al ядерно-физическим методом [6] проведено на циркониевом сплаве Zr1%Nb, близком по элементному составу к сплаву Э110. Экспериментальное определение профиля залегания Al по глубине сплава осуществлялось с помощью резонансной  $^{27}Al(p, i)^{28}Si$  ядерной реакции. Также был получен расчетный профиль залегания Al, построенный с помощью компьютерного моделирования. На рис. 1 показаны расчетный и экспериментально полученный профили залегания Al по глубине сплава Zr1%Nb после облучения ионами  $Al^+$  с энергией  $15 \div 45$  кэВ и дозой ионного облучения  $10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>.

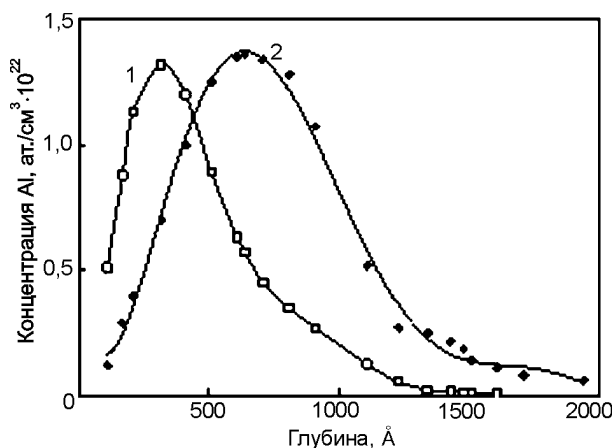


Рис. 1. Профиль распределения атомов Al в образце из сплава Zr1%Nb после облучения ионами  $Al^+$  с энергией  $15 \div 45$  кэВ и дозой ионного облучения  $10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>. 1 – расчетный профиль, полученный с помощью компьютерного моделирования; 2 – экспериментально полученный профиль.

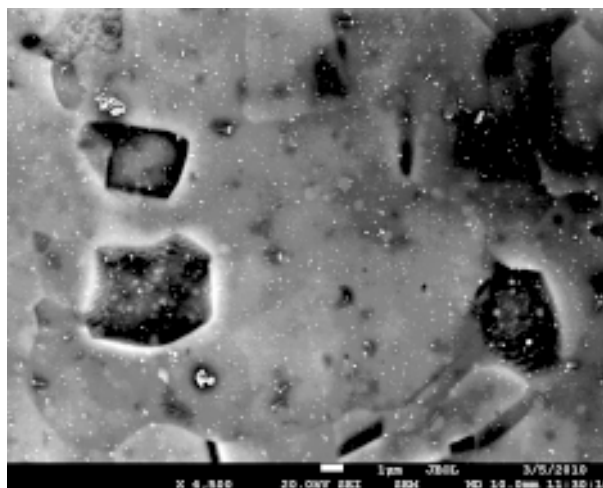
Как видно из рис. 1, максимальная глубина модифицированного слоя поверхности, содержащей имплантированные атомы, достигала 200 нм. Это значение глубины залегания алюминия заметно больше, чем определяемое расчетным путем на основе проективного пробега ионов за счет их энергии.

Как известно [6], положение максимума распределения имплантированных атомов зависит от дозы ионного облучения и температуры облучаемого материала. Экспериментально полученный профиль сдвинут на большую глубину в сравнении с расчетным профилем. Это может быть связано с тем, что программа, по которой рассчитывался профиль, не учитывала нагрев образцов в процессе ионного облучения. Такой нагрев образцов (до 500 °С) мог привести к дополнительной диффузии имплантируемых добавок и к уширению профиля распределения внедренных атомов.

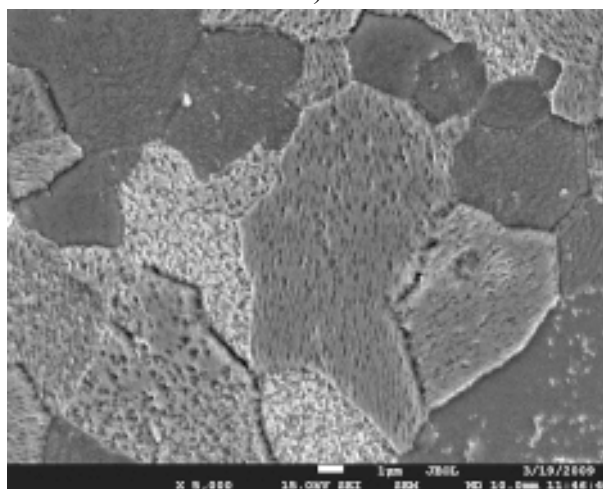
В работе [7], отмечено, что облучение поверхности циркониевых сплавов полиэнергетическими ионами в среднеэнергетическом интервале энергий обеспечивает более равномерное распределение имплантируемых атомов по глубине образцов при меньшей величине радиационных повреждений, чем при облучении однозарядными ионами. Вследствие накопления радиационных дефектов и внедренных атомов при ионной имплантации протекают процессы пластической деформации не только в поверхностном слое, но и на глубинах, намного превышающих проективный пробег ионов. При этом происходит измельчение блоков, увеличение или снижение значений микродеформаций. В результате изменяются и плотность дислокаций и свойства поверхности.

### ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОСЛЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Процесс ионного облучения образцов сопровождается сопутствующим облучению процессом ионного распыления. Вследствие бомбардировки поверхности полиэнергетическими ионами металлов и процесса ионного распыления изменяется топография поверхности образцов. На рис. 2 представлены фотографии поверхности образцов из сплава Э110 исходного и после имплантации ионов  $Zr^{+}$  с



а)



б)

Рис. 2. Фотографии поверхности образца из сплава Э110: исходного – а) и после имплантации ионов  $Zr^{+}$  с энергией  $15 \div 60$  КэВ и дозой ионного облучения  $10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> – б), полученная с помощью сканирующего микроскопа JSM 7120.

дозой ионного облучения  $10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>, полученные с помощью сканирующего микроскопа JSM 7120.

Как видно из фотографий, поверхность облученного образца подвергнута заметной эрозии. Ионная бомбардировка привела к растравливанию отдельных участков поверхности, к увеличению их шероховатости, выявлению структуры поверхности и более четких границ зерен.

Как известно [7], величина предельной концентрации вводимой при имплантации примеси не зависит от дозы облучения и определяется плотностью атомов материала мишени и коэффициента распыления ее ионами имплантируемой примеси. Верхний предел имплантированной примеси ограничен  $20 \div 50$  ат.%, что является вполне достаточным для

получения сплавов и управления свойствами поверхности. Реально это соответствует диапазону доз  $10^{17} - 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>.

Распыление при дозе ионного облучения  $10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к появлению на поверхности образований типа впадин, бороздок, ямок травления и отдельных кратеров. В результате ионной имплантации в тонком поверхностном слое накапливается достаточно высокая концентрация атомов имплантируемой добавки.

Вследствие того, что бомбардирующие ионы претерпевают многочисленные упругие соударения с атомами решетки, в имплантационном слое образуется большое количество радиационных дефектов, как правило, на 2 – 3 порядка превосходящее число имплантированных атомов [8]. Оба эти процесса влияют на физико-химические, в том числе механические и коррозионные, свойства поверхностного слоя материала.

### ТВЕРДОСТЬ И МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Э110 ДО И ПОСЛЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

С помощью метода наноиндентирования [9] были получены зависимости твердости и модуля упругости поверхности сплава Э110 от глубины проникновения индентора для исходного и облученных образцов. На рис. 3 представлена зависимости твердости поверхности сплава Э110 от глубины проникновения индентора для имплантированных ионами Mo<sup>+</sup>, Al<sup>+</sup> и Zr<sup>+</sup> образцов.

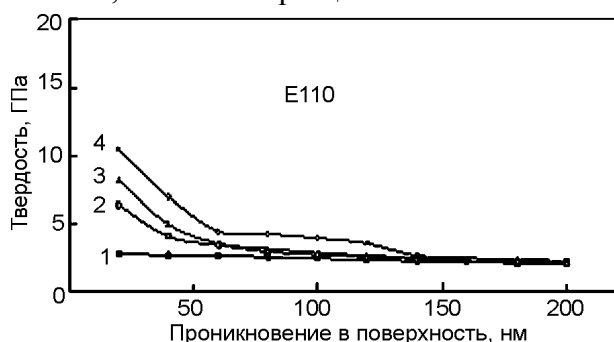


Рис. 3. Зависимость твердости поверхности сплава Э110 от глубины проникновения индентора для исходного (1) и имплантированных ионами Mo<sup>+</sup> (2), Al<sup>+</sup> (3) и Zr<sup>+</sup> (4) образцов.

Из результатов измерений, видно, что после имплантации ионов Al<sup>+</sup>, Mo<sup>+</sup> и Zr<sup>+</sup> в образцы в поверхности сплава Э110 формируются

модифицированные нанослои с повышенной твердостью. Глубина слоя с повышенной твердостью составляет величину 100 ÷ 130 нм, что коррелирует с глубиной слоя, в котором зарегистрированы имплантированные атомы.

Твердость поверхности облученных образцов увеличилась в 2,5 ÷ 3,5 раз по сравнению с исходным образцом.

Пик максимальной твердости находится на поверхности. С ростом глубины модифицированного имплантацией слоя твердость снижается.

На рис. 4 показаны зависимости модуля упругости поверхности сплава Э110 от глубины проникновения индентора для имплантированных ионами Mo<sup>+</sup>, Al<sup>+</sup> и Zr<sup>+</sup> образцов.

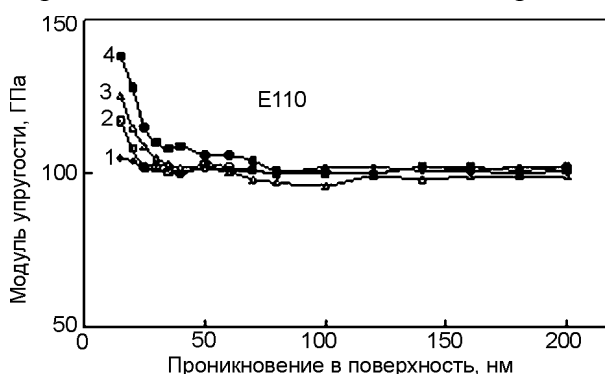


Рис. 4. Зависимость модуля упругости поверхности образцов из сплава Э110 от глубины проникновения индентора для исходного (1) и имплантированных ионами Mo<sup>+</sup> (2), Al<sup>+</sup> (3) и Zr<sup>+</sup> (4) образцов.

Модуль упругости поверхности облученных образцов возрастает на 20 ÷ 30%, имеет максимум на поверхности, достигая 120 – 140 ГПа. С ростом глубины проникновения индентора величина модуля упругости снижается до уровня, характерного для объема материала.

Ионная имплантация является одним из эффективных методов улучшения механических свойств металлов и сплавов. Увеличение твердости поверхности способствует улучшению и других механических свойств циркониевых сплавов. Так, в работе [10], выполненной с участием авторов, показано, что имплантация ионов Mo<sup>+</sup> приводит к уменьшению в несколько раз скорости ползучести сплава Zr1Nb под нагрузкой и к изменению коэффициента внутреннего трения сплава.

Образование модифицированного слоя поверхности, насыщенного имплантированными

ными атомами и радиационными дефектами, способствует закреплению дислокаций и повышает уровень напряжений, необходимых для активации дислокационных источников вблизи поверхности материала. Кроме того, модифицированный слой препятствует выходу на поверхность дислокаций, генерируемых в объеме материала. Скопление дислокаций вблизи поверхности и снижение их подвижности приводит к росту внутренних напряжений и затруднению работы аккомодационных и релаксационных механизмов и вследствие этого после ионной имплантации материал упрочняется. Также повышение твердости поверхности сплава Э110 после ионного облучения может быть связано с возникновением микродеформаций, вызванных эрозией поверхности после ионной бомбардировки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Облучение полиэнергетическими ионами  $Zr^+$ ,  $Al^+$  и  $Mo^+$  образцов из циркониевого сплава Э110 приводит к образованию в поверхности градиентного наноструктурного слоя с измененными свойствами. Глубина слоя с внедренными при ионном облучении атомами достигает 200 нм.

Вследствие ионного облучения твердость поверхности сплава Э110 возрастает в 2,5 – 3,5 раз, а модуль упругости возрастает на 10 – 20%.

Упрочнение поверхности сплава Э110 после ионного облучения может быть связано с образованием модифицированного слоя поверхности, насыщенного имплантированными атомами и радиационными дефектами, способствующего закреплению дислокаций и с возникновением микродеформаций, вызванных эрозией поверхности после ионной бомбардировки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Солонин М.И., Решетников Ф.Г., Иолтуховский А.Г., Никулина А.В. Новые конструкционные материалы активных зон ядерных энергетических установок//ФизХОМ. – 2001. – № 4. – С. 17-27.
2. Veprek S., Veprek-Heiman M., Kavrankova P., Prohazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 125. – P. 322-330.
3. Musil J., Polakova H. Hard nanocomposite Zr-Y-N coating, correlation between hardness and structure// Surf. And Coatings Technol. – 2000. – Vol.127. – P.99-106.
4. Anders Andre. Metal Plasmas for the Fabrication of Nanostructures//Journ. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. –№ 40. – P. 2272-2284.
5. Aksenov I.I., Khoroshikh V.M., Charge composition and ion energy in the plasma of magnetically focused vacuum-arc source//Proc. 18 ISDEIV Eindhoven (The Netherlands). – 1998. – Vol. 2. – P. 570-572.
6. Meyer M.A., Venter I., Reitmann D. Energy levels of  $^{28}Si$ //Nucl. Phys. – 1975. – Vol. A250. – P. 235-256.
7. Калинин Б.А Радиационно-пучковые технологии обработки конструкционных материалов //ФизХОМ. – 2001. – № 4. – С. 5-16.
8. Гусева М.И. Ионная имплантация в металлы //Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. – № 4. – С. 27-50.
9. Дуб С.Н., Новиков Н.В. Испытания твердых тел на нанотвердость//Сверхтвердые материалы. –2004. – № 6. – С. 1-18.
10. Карасева Е.В., Соколенко В.И., Белоус В.А., Носов Г.И. Влияние имплантации молибдена на ползучесть образцов из труб-оболочек твэл сплава Zr1Nb в температурном интервале 300-700 К// Труды 17 Межд. конф. по физ. радиац. явлений и радиац. материаловедению. Алушта, Украина. – 2006. – С. 146-147.