

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

М.В.Гольцев, В.П.Гольцев, О.С.Михайлов

Белорусский государственный университет, Беларусь, 220050, г.Минск, пр.Ф.Скорины, 4, тел. +375 17 220 88 93, e-mail: victor@bsu.by

Проведены исследования радиационных эффектов: упрочнения, охрупчивания, структурных повреждений тугоплавких металлов – ниобия и молибдена и радиационной модификации их свойств при имплантации тяжелых ионов: окисления и коррозионной стойкости.

Введение

Тугоплавкие металлы представляются одними из перспективных материалов новой техники в силу чего им предъявляются особые требования к жаропрочности, жаростойкости, трению и износу.

Многие свойства и, в особенности, поведение металлов V и VI групп периодического закона демонстрируют подобие в характеристиках металлов: V группы – ванадия, ниобия и тантала и VI группы – хрома, молибдена и вольфрама.

Действительно Nb и Ta имеют объемноцентрированную кубическую (ОЦК) решетку, являются переходными элементами, имеют практически одинаковые атомные диаметры 2,95 Å и близкие температуры плавления 2468 °C и 2980 °C.

В той же степени близки по характеристикам Mo и W, которые имеют ОЦК-решетку, близкие атомные диаметры 2,72 и 2,74 Å, высокие температуры плавления 2600 °C и 3380 °C и др. Таким образом следует ожидать, что и в изменениях физико-механических и химических свойств у них должно быть много общего.

Однако, помимо положительных свойств, определяющих применимость тугоплавких металлов на практике, они обладают и рядом отрицательных: низкой стойкостью к окислению и малой пластичностью при высокой хрупкости.

В настоящей работе использовали ниобий и молибден, как характерные представители элементов V и VI групп периодической таблицы. С другой стороны, основываясь на концепции Гольдшмидта о роли переходных состояний и устойчивости метастабильных фаз, а также на наших исследованиях [1,2], были изучены структурно-фазовые состояния и упрочнение Nb и Mo при их облучении потоком тяжелых ионов, в качестве которых был выбран инертный аргон.

Методика эксперимента

Образцы в виде фольг из ниобия (ВН-1) и молибдена (ВМ-1) имплантировались ионами аргона (энергия 60 кэВ) дозами $10^{15} - 10^{16}$ см⁻². Плотность ионного тока составляла <5 мкА/см², что предотвращало разогрев образца.

Для анализа структуры, динамики радиационного дефектообразования и элементного состава использовались методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-2), а также тесты на микротвердость, износ и коррозионную стойкость. Заметим, что при энергиях ионов до 100 кэВ, значе-

ния величин пробега R_p не превышают 0,1 мкм, в связи с чем использование рентгеновского анализа затруднительно, так как глубина экстинкции рентгеновских лучей составляет несколько десятков мкм. Исходя из этого, степень повреждения и его характеристики производили расчетными методами, носящими оценочный характер [3,4].

Результаты и их обсуждение

Основной проблемой создаваемых образцов новой техники является радиационное повреждение материалов, отвечающее за надежность и сроки эксплуатации. При этом различают поверхностную и объемную радиационную стойкость, что весьма условно, в то время, как известно, что изменение поверхностных свойств материалов приводит к изменению их объемных свойств, так как они вызваны подобными радиационными эффектами.

Вторым важным аспектом радиационной физики твердого тела является использование пучков высоких энергий с целью модификации структуры материалов, приводящей к заметному повышению физико-химических и механических свойств.

Радиационные эффекты. Нами исследовались такие свойства, как упрочнение, охрупчивание, что приводит к потере пластичности и преждевременному разрушению. На рис.1 представлены зависимости микротвердости молибдена и ниобия от флюенса ионов аргона с энергией 60 кэВ. Видно, что зависимость твердости имеет сложный характер, однако она коррелирует с изменением параметра кристаллической решетки облученных материалов.

Основываясь на теории Петча и Стро [5,6] в работе [7] был рассмотрен возможный механизм потери тугоплавкими материалами (Nb, Ta, Mo и W) пластичности при облучении, в основу которого положены процессы взаимодействия дислокаций с точечными дефектами или их скоплениями.

Предел текучести σ_y связывается с размером зерна $2d$:

$$\sigma_y = \sigma_i + K_y d^{-1/2}, \quad (1)$$

где σ_i и K_y - напряжение сдвига, препятствующая движению дислокаций и мера блокирования дислокаций. Заметим, что возможность использовать выражение (1) для анализа данных по микротвердости мы показали в работе [8].

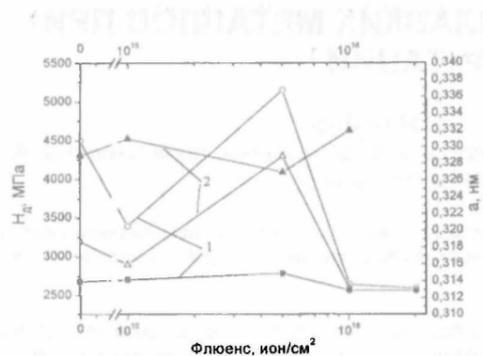


Рис.1. Влияние облучения ионами Ag на микротвердость и параметр решетки молибдена (1) и ниобия (2)

В дальнейшем экспериментально было установлено, что энергия активации движения дефектов, блокирующих дислокации в Nb, Mo, Ta и W соответствуют энергии активации диффузии вакансий и составляет для температурных областей 80-320°C величины 1,0; 1,3% 1,7 эВ [7].

Сложная зависимость радиационного повреждения структуры и охрупчивание материала при облучении Nb и Mo ионами аргона, по-видимому, связано, по мнению ряда исследователей с тем, что в тугоплавких металлах дислокации не окружены примесной атмосферой, а происходят процессы перемещения дислокаций, что обусловлено радиационными дефектами, создаваемыми в процессе облучения. При этом, взаимодействие происходит, как было показано в работах [9,10], между дислокациями и вакансиями, при котором последние пропадают при отжиге.

Радиационная модификация. Высокотемпературное применение тугоплавких металлов (Nb, Ta, Mo, W и др.), к сожалению, затруднено из-за высокой скорости окисления этих металлов при нагревании в окислительных средах. Низкая жаростойкость связывается с большой летучестью их окислов. Причем, как показал опыт, при температурах до 500°C окисление протекает по параболическому закону типа $\delta^2 = K_1 t$, при температурах 700-1100°C – по линейному закону типа $\delta = K_2 t$, а при температурах выше 1200°C окислы на поверхности испаряются немедленно после их образования. В этой связи, нами опробован метод модификации чисто поверхностных свойств: коррозионной стойкости, адгезионных и каталитических характеристик с использованием ионных пучков.

Образцы, вырезанные из фольг ниобия (ВН-1) и молибдена (ВМ-1) диаметром 10 мм и толщиной 100 мкм облучались ионами аргона с энергией 60 кэВ флюенсом 10^{15} - 10^{16} ион/см².

Предполагалось, что поверхность получит новые электрохимические свойства, а сам материал приобретет новое метастабильное состояние.

После имплантации исследовалась структура поверхностного слоя и оценивалась скорость окисления дюраметрическим методом после выдержки образцов в течение 1 часа в воздушной среде при температурах 400-1100°C.

На рис.2 приведены рентгенограммы образцов Nb и Mo. На поверхности облученных образцов присутствуют тонкие и блестящие пленки, которые не дают дифракционных рефлексов. На отдельных образцах обнаружены пятна темно-фиолетового цвета, но приписать им дифракционную картину затруднительно. Отдельные линии индексировались, как остатки оксидов MoO₃, что имело место и в работе [11]. Скорость окисления необлученных образцов Nb и Mo при низких температурах развивается по параболическому закону с переходом при температурах выше 600-700°C в линейный; относительная скорость окисления колеблется от 1-5 (до 700°C) до 40-45 (при 800-1000°C) мг/см² [11]. Однако скорость окисления модифицированных ионной имплантацией образцов, оцененная по привесу, существенным образом отличалась в меньшую сторону при сопоставлении с литературными данными.

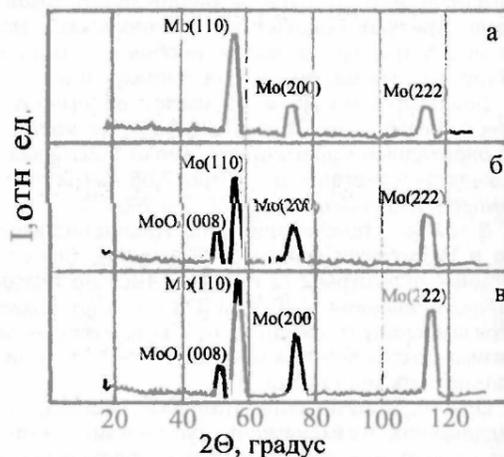


Рис.2. Фрагменты дифракционных линий от образцов Mo: исходного (а), отожженного (б), облученного и отожженного (в)

В последнее время было установлено наличие практически невидимых визуально пленок на поверхности материала в пассивном состоянии, толщина которых оценивается 40-100 Å. Пассивность металла по мнению В.А.Кистяковского, вызывается образованием тонкой, стекловидной и неэлектропроводной пленки оксида, защищающей металл от внешней среды. Однако подобные пленки образуются на специально обработанных поверхностях, например, при образовании аморфного слоя. Наличие таких пленок на поверхности было названо активным состоянием поверхности металла.

Можно предположить, что пучки тяжелых ионов, например, аргона приводят к повреждению структуры поверхности вещества вплоть до ее аморфизации, что и обуславливает создание тонкой пленки, препятствующей окислению. Естественно, подобная гипотеза требует подробного исследования, но факт существенного снижения коррозии в результате радиационной модификации имеет место.

Заключение

Таким образом, использование ионных пучков может быть использовано для исследования радиационных эффектов типа упрочнения, охрупчивания, образования дефектов и т.п., а также модификации структуры с целью направленного изменения физико-химических и механических свойств.

Список литературы

1. *Goldsmidt H.J.* // J. Less-Common Metals. – 1960. – V.2. – P.138-153.
2. *Гольцев В.П. и др.* Модифицирование поверхности и окисление ионно-имплантированных Mo и Nb // НТК "Опыт научно-иссл. предприятий по антикорр. защите", Брест, 1983, Изд. БелНИИНТИ: Мн. – 1983. – С.24-25.
3. *Буренков А.Ф. и др.* Таблицы пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. – Мн.6 Изд-во БГУ, 1980. – 352 с.
4. *Приходько И.И. и др.* // Взаимодействие излучений с твердым телом. IV Межд. конф. ВИТТ, Мн: БГУ, 2001 – С. 199-200.
5. *Heslop J., Petoh N.J.* // Phil. Mag. – 1956. V.1. – P.866.
6. *Stro A.N.* // Advanced in Physics. – 1957. – V.6. – P.418.
7. *Johnson A.A.* // J. Less-Common Metals. – 1960. – V.2. - № 2-4. – P.241-252.
8. *Гольцев М.В., Хофман А.* // Взаимодействие излучений с твердым телом. Материалы IV Межд. конф. – Мн: БГУ, 2001 – С.251-252.
9. *Makin M.J., Gillies E.* // J. Instr. Met. – 1958. – V.86. – P.108.
10. *Makin M.J., Minter F.* // J.Acta Met. – 1959. – V.7. – P.361.
11. *Jones E.S. et.al.* // Corrosion. – 1958. – V.14. – P.1.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF REFRACTORE COATINGS METALS UNDER ION IMPLANTATION

M.V.Goltsev, V.P.Goltsev, O.S.Mikhaylov
 Belarussian State Universite, F.Scoryna Ave., 4, Minsk, 220050, Belarus, tel +375 17 2208893,
 e-mail: victor@bsu.by

The investigation of radiation effects, hardening, structure defecation of refractory metals- Nb and Mo as well as radiation modification of their properties under ion implantation of heavy ions, oxidation and corrosion resistance have been produced.