

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ АМОРФНОГО СПЛАВА

И.А. Антошина*, Р.К. Вишератин*, Г.Н. Елманов, В.А. Степанов***

**Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ
249030, Калужская обл., г. Обнинск, Студгородок, 1*

***Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31*

Р

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, атомно-силовой и электронной микроскопии исследованы изменения структуры в металлических стеклах $\text{CoFe}_{3.2}\text{Si}_{2.5}\text{Mn}_{3.1}\text{B}_{15.7}$ после облучения ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ при температурах 100 – 300°C и пострadiационных отжигах до температуры 600°C. Показано, что облучение при температурах ниже температур кристаллизации (430 и 548°C) приводит к наноструктурированию металлического стекла. Наноструктура состоит из кластеров размером 20 – 40 нм, которые объединяются в зерна размером 100 – 150 нм. Наноструктура является результатом интенсивной пластической деформации, которая индуцируется ионным облучением и распространяется на глубину в десятки микрон, значительно превышающую проективный пробег ионов. Теплота кристаллизации такого стекла увеличивается на 30% по сравнению с теплотой кристаллизации исходного необлученного стекла. Радиационно-индуцированное образование наноструктур сопровождается выделением в объеме стекла частиц нестабильных боридов Co_3B , которые исчезают с экзотермическим эффектом после пострadiационного отжига с возвратом в рентгено-аморфное состояние.

Ключевые слова: металлические стекла, ионное облучение, пластическая деформация, наноструктура.

ВВЕДЕНИЕ

Металлические стекла являются высокопрочными материалами с высокими упруго-пластическими характеристиками. Управляемая кристаллизация аморфных сплавов широко используется для создания наноструктурированных материалов. В зависимости от скорости нагрева, длительности и температуры изотермической выдержки металлических стекол можно получать нанокомпозиты с различным фазовым составом и в широком диапазоне масштабов структурирования [1,2]. Такие материалы могут применяться в оболочечных и топливных элементах ядерных реакторов благодаря их коррозионной стойкости и устойчивости к радиационному набуханию [3].

В [3 – 6] обнаружено, что кристаллизация при радиационном воздействии качественно отличается от кристаллизации в условиях обычного отжига, и структура воз-

© И.А. Антошина, Р.К. Вишератин, Г.Н. Елманов, В.А. Степанов, 2015

никающих в аморфной матрице кластеров и кристаллитов не является равновесной. В работе методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), атомно-силовой (АСМ) и электронной микроскопии (ЭМ) исследованы изменения структуры в металлических стеклах $\text{CoFe}_{3,2}\text{Si}_{2,5}\text{Mn}_{3,1}\text{V}_{15,7}$ после ионного облучения и пострадиационных отжигов.

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ ПОСЛЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Аморфные сплавы $\text{CoFe}_{3,2}\text{Si}_{2,5}\text{Mn}_{3,1}\text{V}_{15,7}$, полученные спиннингом, представляли собой ленты шириной 13 мм и толщиной 30 мкм. Все исходные образцы находились в рентгеноаморфном состоянии. При нагреве в сканирующем калориметре NETZCH 204F1 со скоростью 5 град/мин наблюдался двухступенчатый процесс структурной релаксации металлических стекол. На кривой ДСК (рис. 1, кривая 1) можно определить две температуры кристаллизации 430 и 548°C при отсутствии точки стеклования.

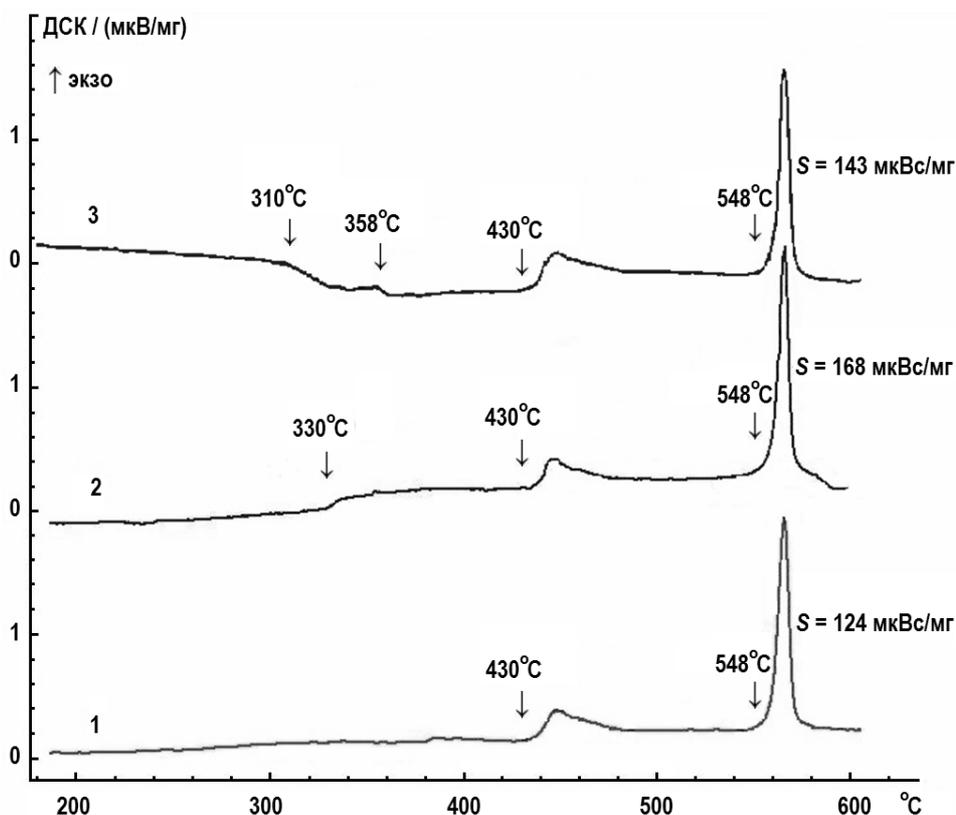


Рис. 1. ДСК аморфного сплава $\text{CoFe}_{3,2}\text{Si}_{2,5}\text{Mn}_{3,1}\text{V}_{15,7}$: 1 – исходного; 2 – облученного ионами при 200°C; 3 – облученного ионами при 240°C (S – площадь пика (энтальпия) кристаллизации)

Сплавы облучали ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ и плотностью тока 50 мкА/см² до дозы $1.5 \cdot 10^{18}$ ион/см² при температурах 100 – 300°C. Изменения микроструктуры облученных стекол исследовали с помощью сканирующего мультимикроскопа СММ-2000 в режиме АСМ. На рисунке 2 показана пограничная область ионного облучения аморфного сплава $\text{CoFe}_{3,2}\text{Si}_{2,5}\text{Mn}_{3,1}\text{V}_{15,7}$ при температуре 200°C. Видно, что облучение приводит к наноструктурированию металлического стекла. Наноструктура состоит из кластеров размером 20 – 40 нм, которые объединяются в зерна размером 100 – 150 нм

(рис. 3). Зерна на поверхности образуют рельеф в виде параллельных полос, расстояние между которыми около 1 мкм.

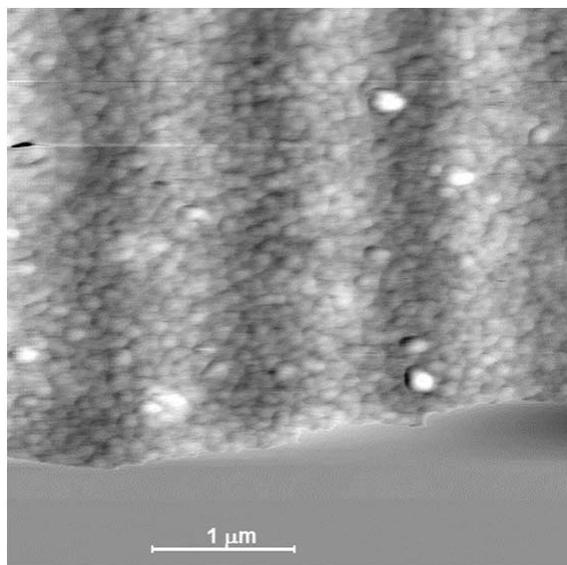


Рис. 2. Атомно-силовая микроскопия. Пограничная область ионного облучения аморфного сплава $\text{CoFe}_{3,2}\text{Si}_{2,5}\text{Mn}_{3,1}\text{B}_{15,7}$

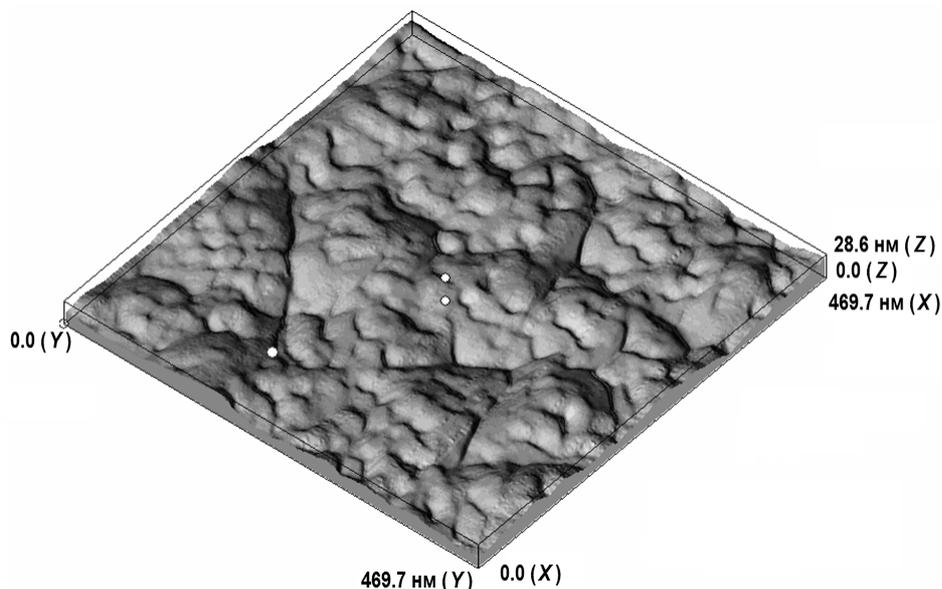


Рис. 3. Атомно-силовая микроскопия (3D). Наноструктура облученного аморфного сплава $\text{CoFe}_{3,2}\text{Si}_{2,5}\text{Mn}_{3,1}\text{B}_{15,7}$

На рисунке 4 представлены результаты ЭМ облученного сплава. На электронограмме на фоне гало видны рефлексы от частиц образовавшегося борида (Co_3B) и твердого раствора. На темнопольном изображении частицы фазы Co_3B имеют характерную «полосчатую» структуру. Кроме них видны мелкие равномерно распределенные по аморфной матрице частицы неизвестной природы. Одновременно с этим на рентгеновских дифрактограммах на фоне гало аморфной фазы появились дифракционные пики кристаллических фаз – боридов CoB , Co_2B , Co_3B и твердого

раствора кобальта. О таких изменениях на рентгенограммах, свидетельствующих о радиационно-индуцированном низкотемпературном выпадении кристаллических фаз, ранее сообщалось в [4].

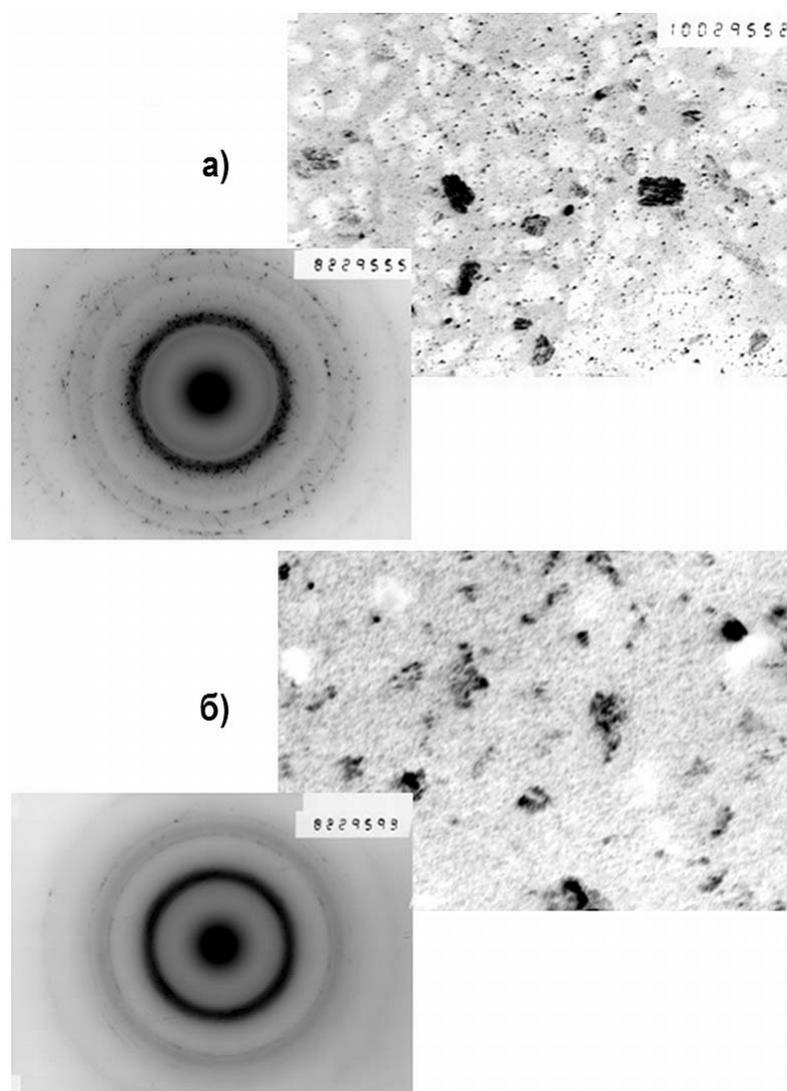


Рис. 4. Электронограммы и темнопольные изображения образцов сплава $\text{CoFe}_{3.2}\text{Si}_{2.5}\text{Mn}_{3.1}\text{B}_{15.7}$, облученного при 200°C (а) и после пострadiационного отжига при температуре 300°C (б). Увеличение 100 000.

Особенности структурных изменений в металлических стеклах после радиационного воздействия можно связывать с индуцированной сильноточным ионным облучением пластической деформацией материалов. В [7] было показано, что интенсивное ионное облучение индуцирует пластическую деформацию, неустойчивость течения которой приводит к образованию наноструктур. Наноструктурирование связано с развитием неоднородностей деформации на нанометровых масштабах в приповерхностных областях металлов. Наноструктуру стабилизируют образующиеся в процессе деформации дефекты структуры – плоскости сдвига, двойниковые границы, дефекты упаковки. В стеклах такими дефектами могут быть дислокации Вольтера, субструктуры и выделения кристаллических фаз. Деформация и наност-

руктурирование распространяются на глубину H , значительно превышающую проективный пробег ионов h . В этом заключается обнаруживаемый во многих металлических системах «эффект дальнего действия» [7]. Упругая энергия при имплантации ионов и изменении объема ΔV кристалла в имплантированном слое компенсируется работой пластической деформации во всей области дальнего действия V :

$$\frac{K}{2} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 h \sim \frac{D}{2} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 H, \quad (1)$$

где K – модуль объемного сжатия; D – модуль упрочнения.

Оценка дает $H \sim hK/D \leq 10^3 h$, что при значениях h порядка десяти нанометров составляет десятки микрон. Для аморфного сплава $\text{CoFe}_{3,2}\text{Si}_{2,5}\text{Mn}_{3,1}\text{B}_{15,7}$ это было подтверждено рентгенографическими измерениями. Рентгенограммы снимались в облученном пятне, а также рядом с пятном с необлученной и облученной стороны. Было обнаружено, что при толщине образца 30 мкм с обратной стороны облученного пятна наблюдаются те же линии твердого раствора Co и метастабильного борида Co_3B , что и в пятне с облученной стороны, но меньшей интенсивности. При этом на рентгенограммах, снятых рядом с пятном с облученной и необлученной сторон, наблюдается аморфное гало, как в исходном необлученном образце. О деформационной природе образующейся при ионном облучении наноструктуры свидетельствует также наличие резкого края ее пограничной области (см. рис. 2). Пластическое течение возникает только при напряжениях выше предела текучести материала.

СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ОБЛУЧЕННЫХ СТЕКОЛ

В процессе отжига облученного при 200°C сплава $\text{CoFe}_{3,2}\text{Si}_{2,5}\text{Mn}_{3,1}\text{B}_{15,7}$ возникает дополнительная низкотемпературная экзотермическая особенность, похожая на начало кристаллизации при 330°C (см. рис. 1, кривая 2). Результаты ЭМ этого сплава после пострадиационного отжига при температуре 300°C показаны на рис. 4б. На электронограмме видна размытая линия аморфного гало без рефлексов от кристаллической фазы, а на темнопольном изображении полностью исчезли мелкие частицы, частицы метастабильного борида Co_3B уменьшились. Это означает, что отжиг облученного частично закристаллизованного сплава при температуре, меньшей, чем температура начала кристаллизации исходного аморфного сплава, приводит к «возврату» в аморфное состояние. Явление возврата аморфного состояния при пострадиационном отжиге было изучено ранее в [4]. Было показано, что после отжигов при температурах 250 и 300°C на рентгеновских дифрактограммах исчезают пики кристаллических фаз, и снова наблюдается аморфное гало.

Важным является то, что теплота кристаллизации при 548°C , определяемая по площади под пиком ДСК (см. рис. 1) облученного металлического стекла увеличивается на 30% по сравнению с теплотой кристаллизации исходного необлученного стекла. Это означает, что образовавшаяся вследствие индуцированной ионным облучением пластической деформации наноструктура более метастабильна по отношению к кристаллическому состоянию, чем исходная аморфная структура.

Увеличение температуры ионного облучения значительно усложняет последовательность структурной релаксации металлических стекол в условиях пострадиационного отжига. В сплавах, облученных при температурах 240°C , возникают две похожие на точки стеклования особенности при 310 и 358°C (см. рис. 1, кривая 3). Это свидетельствует о неоднородности сплава после облучения. При этом теплота кристаллизации также больше теплоты кристаллизации исходного необлученного стекла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, атомно-зондовой и электронной микроскопии показано, что облучение ионами Ar⁺ с энергией 30 кэВ до дозы $1,5 \cdot 10^{18}$ ион/см² при 200°C приводит к наноструктурированию металлических стекол $\text{CoFe}_{3,2}\text{Si}_{2,5}\text{Mn}_{3,1}\text{V}_{15,7}$. Наноструктура образуется при температуре ниже температур кристаллизации (430 и 548°C) и состоит из кластеров размером 20 – 40 нм, которые объединяются в зерна размером 100 – 150 нм. Зерна на поверхности образуют рельеф в виде параллельных полос, расстояние между которыми около 1 мкм.

Радиационно-индуцированная наноструктура является структурой интенсивной пластической деформации, которая распространяется на глубину в десятки микрон, значительно превышающую проективный пробег ионов. Образование наноструктур сопровождается выделением в объеме стекла частиц метастабильных боридов Co_3B , которые исчезают с экзотермическим эффектом после пострadiационного отжига при 300°C с возвратом в рентгеноаморфное состояние. Теплота кристаллизации облученного металлического стекла увеличивается на 30% по сравнению с теплотой кристаллизации исходного необлученного стекла.

Изменение температуры ионного облучения может значительно усложнять последовательность структурной релаксации металлических стекол в условиях пострadiационного отжига. В сплавах, облученных при температурах 240°C, возникают две точки стеклования при 310 и 358°C.

Авторы выражают благодарность М.Н. Кордо за проведение ДСК образцов и помощь в обработке результатов.

Литература

1. McHenry M.E., Willard M.A., Laughlin D.E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets // Progr. Mater. Sci. 1999. Vol. 44. PP. 291 – 433.
2. Маслов В.В., Носенко В.К., Тараненко Л.Е., Бровка А.П. Нанокристаллизация в сплавах типа Finemet // ФММ. 2001. Т. 91, №5. С. 47-55.
3. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Под ред. Ц. Масумото – М.: Металлургия, 1987. 328 с.
4. Хмелевская В.С., Крапошин В.С., Косырев Ф.К., Антошина И.А., Язвицкий М.Ю. Кристаллизация аморфных сплавов на кобальтовой основе в радиационном поле и явление возврата аморфной фазы // Материаловедение. 2005. №3. С. 23-29.
5. Малышкин В.Г., Хмелевская В.С., Антошина И.А. и др. Радиационная стабильность и свойства аморфных материалов на основе систем Fe-Co-Si-V и Fe-Cr-V, полученных закалкой из жидкого состояния // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. №12. С. 65-70.
6. Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Szewczyk A., Szymczak R., Szymczak H., Lewandowski S.J., Aleshkevych P., Wieckowski J., Khmelevskaya V.S. and Antoshina I.A. / Enhancement of local superconductivity in ferromagnetic FeCrV metallic glass by Ar⁺ ion irradiation // J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 415702 (9pp)
7. Степанов В.А., Хмелевская В.С. Радиационно-индуцированная пластическая деформация и «эффект дальнего действия» // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – Вып. 9. – С 52-56

Поступила в редакцию 20.11.2015 г.

Авторы

Антошина Ирина Александровна, доцент, канд. физ.-мат.наук
E-mail: antoshina_irina@mail.ru

Вишератин Роман Константинович, аспирант,
E-mail: visher@mail.ru

Елманов Геннадий Николаевич, доцент, канд. техн. наук,
E-mail: GNElmanov@mephi.ru

Степанов Владимир Александрович, заведующий кафедрой, доктор физ.-мат.наук
E-mail: stepanov@iate.obninsk.ru

UDC 544.022.51; 621.039.531

RADIATION-INDUCED NANOSTRUCTURING OF THE AMORPHOUS ALLOY

Antoshina I.A.*, Visheratin R.K.*, Elmanov G.N.**, Stepanov V.A.*

*Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering,
National Nuclear Research University «MEPhI».
1 Studgorodok, Obninsk, Kaluga reg., 249040 Russia

**National Nuclear Research University «MEPhI»
31 Kashirskoe highway, Moscow, 115409 Russia

ABSTRACT

Controlled crystallization of the amorphous alloys is used to create nanostructured materials which can be used in the cladding and fuel elements of nuclear reactors because of the corrosion resistance and the radiation swelling resistance. Structural changes in metallic glasses $\text{CoFe}_{3.2}\text{Si}_{2.5}\text{Mn}_{3.1}\text{B}_{15.7}$ after irradiation by Ar^+ ions with energy of 30 keV at 100 – 300°C and post-radiation annealing to a temperature 600°C were investigated by methods of the differential scanning calorimetry, atomic probe microscopy and electron microscopy.

It is shown that irradiation at temperatures below the crystallization temperatures (430 and 548°C) leads to nanostructuring of metallic glass. The nanostructure consists of clusters of 20 – 40 nm in size which are combined into grains of 100 – 150 nm in size. Grains on the surface form parallel strips spaced approximately 1 micron. The nanostructure is a structure of severe plastic deformation which is induced by ion irradiation and extends to a depth of tens microns, significantly deeper than the projective range of ions.

Radiation-induced formation of nanostructures is accompanied by the particles of metastable borides Co_3B segregation in the volume of glass. These particles disappear after post-radiation annealing with the exothermic effect and return to the X-ray amorphous state. The crystallization heat of the nanostructured glass increases by 30% compared to the crystallization heat of the original non-irradiated glass (as-cast state).

The changing of the ion irradiation temperature can significantly complicate the structural relaxation of metallic glasses in post-radiation annealing. Alloys irradiated at high temperatures can display two glass transition points. This indicates the induced inhomogeneity of the alloy.

Key words: metallic glass, ion irradiation, plastic deformation, nanostructure.

REFERENCES

1. McHenry M.E., Willard M.A., Laughlin D.E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. *Progr. Mater. Sci.* 1999, v. 44, pp. 291 – 433.
2. Maslov V.V., Nosenko V.K., Taranenko L.E., Brovko A.P. Nanokristallizatsiya v splavah tipa Finemet. *Fizika metallov i metallovedeniye*. 2001, v. 91, no.5, pp. 47-55 (in Russian).

3. Sudzuki K., Fudzimori H., Hasimoto K. *Amorfnye metally*. [The amorphous metals] Moscow. Metallurgiya Publ., 1987. 328 p. (in Russian).
4. Khmelevskaya V.S., Kraposhin V.S., Kosyrev F.K., Antoshina I.A., Yazvitski M.Yu. Kristallizatciya amorfnyh splavov na kobaltovoi osnove v raqdiatsionnom pole I yavlenie vozvrata amorfnoi fazy. *Materialovedeniye*. 2005, no. 3, pp. 23-29 (in Russian).
5. Malynkin V.G., Khmelevskaya V.S., Antoshina I.A. et. al. Radiatsionnaya stabilnost i svoistva amorfnyh materialov na osnove system Fe-Co-Si-B и Fe-Cr-B, poluchennyh zakalkoi iz zshitkogo sostoyaniya. *Poverhnost'. Rentgenovskiye, sinhrotronnye i neitronnye issledovaniya*. 2004, no. 12, pp. 65-70 (in Russian).
6. Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Szewczyk A., Szymczak R., Szymczak H., Lewandowski S.J., Aleshkevych P., Wieckowski J., Khmelevskaya V.S. and Antoshina I.A. Enhancement of local superconductivity in ferromagnetic FeCrB metallic glass by Ar⁺ ion irradiation. *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011), 415702 (9 pp.).
7. Stepanov V.A., Khmelevskaya V.S. Radiation-Induced Plastic Deformation and the Long-Range Action Effect. *Zhurnal Tehnicheskoy Fiziki*. 2011, v. 56, no. 9, pp. 1272–1276 (in Russian).

Authors

Antoshina Irina Aleksandrovna, Engineer, Assistant Professor,
Cand. Sci. (Phys.-Math.) E-mail: antoshina_irina@mail.ru

Visheratin Roman Konstantinovich, Graduate student,
E-mail: visher@mail.ru

Elmanov Gennadij Nikolaevich, Assistant Professor, Cand. Sci. (Engineering)
E-mail: GNElmanov@mephi.ru

Stepanov Vladimir Aleksandrovich, Head of Department, Dr. Sci. (Phys.-Math.)
E-mail: stepanov@iate.obninsk.ru