

УДК 538.97+539.26

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИМПЛАНТАЦИИ Fe-57 В МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Ta, Mo И НЕРЖАВЕЮЩУЮ СТАЛЬ

© 2020 г. В. А. Андрианов^{a, *}, К. А. Бедельбекова^{b, c}, А. Н. Озерной^b,
М. Ф. Верещак^b, И. А. Манакова^b, А. С. Дегтярёва^c

^a Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^b Институт Ядерной Физики, Алматы, 050032 Казахстан

^c КазНИТУ им. К.И. Сатпаева, Алматы, 050013 Казахстан

*e-mail: andrva22@mail.ru

Поступила в редакцию 17.08.2019 г.

После доработки 22.09.2019 г.

Принята к публикации 22.09.2019 г.

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Fe и рентгеновской дифракции исследовано влияние имплантации ионов ⁵⁷Fe с энергией 1 МэВ и флуенсом 5×10^{16} ион/см² на свойства конструкционных материалов атомной промышленности (металлических Ta и Mo и нержавеющей стали 12X18H10T). Концентрация имплантированных атомов Fe рассчитана с помощью программы SRIM. В Ta и Mo обнаружено образование двух фаз. Основная фаза в молибдене (84%) представляет собой твердый раствор замещения Fe в Mo. Основная фаза в тантале (78%) отвечает образованию кластеров Fe в матрице Ta. Дополнительные поверхностные фазы, по-видимому, относятся к формированию кластерных образований Fe + Ta/Mo + вакансии в областях межзеренных границ либо связаны с областями частичной аморфизации материалов.

Ключевые слова: имплантация, конверсионная мессбауэровская спектроскопия, рентгеновская дифракция, программа SRIM, радиационные повреждения.

DOI: 10.31857/S1028096020040032

ВВЕДЕНИЕ

Развитие атомной и термоядерной энергетики ставит перед материаловедомы задачи создания новых конструкционных материалов, устойчивых к воздействию различных видов излучения. Изучение вопросов радиационной стойкости в условиях реакторного облучения удобно проводить посредством имплантации атомов на ускорителях заряженных частиц.

В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии исследованы образцы металлического тантала и молибдена, а также нержавеющей стали марки 12X18H10T, подвергнутые облучению ионами ⁵⁷Fe. Все перечисленные материалы являются конструкционными материалами, которые применяются в атомной энергетике. Облучение ионами ⁵⁷Fe позволяет проводить мессбауэровские исследования на атомах, непосредственно создающих радиационные повреждения.

Эффект Мессбауэра позволяет измерять сверхтонкие электрические и магнитные поля на

ядрах ⁵⁷Fe, которые определяются локальным атомным окружением. С учетом этого в мессбауэровском эксперименте могут быть определены фазы, в которых локализируются атомы железа. В настоящей работе мессбауэровские исследования проводились в двух режимах: 1) в стандартной геометрии на пропускание (МС) и 2) с регистрацией электронов конверсии из поверхности материала (КЭМС). В первом случае мессбауэровские спектры содержали информацию о всех имплантированных атомах Fe-57. В случае КЭМС регистрировались только атомы Fe, находящиеся в поверхностном облученном слое толщиной около 0.1 мкм. Толщина определялась глубиной выхода конверсионных электронов ⁵⁷Fe, имеющих энергии 7.3–13.6 кэВ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы представляли собой фольги Ta, Mo и нержавеющей стали толщиной 20 мкм. Малая толщина исследуемых фольг позволяла проводить мессбауэровские измерения в режиме пропускания (МС). Фольги получались

Таблица 1. Данные расчета программы SRIM

Материал	Проективный пробег, R , нм	Число вакансий/ион Fe	Общее число смещенных атомов	DPA
Ta	272	7670	3.8×10^{20}	250
Mo	315	6580	3.3×10^{20}	165
X18H10T	354	6560	3.22×10^{20}	200

путем многократной холодной прокатки исходных массивных образцов. Рекристаллизационный отжиг проводился в вакууме 5×10^{-6} мм рт. ст. в течение двух часов при температурах 800–1000°C для Ta и Mo и при $T = 800^\circ\text{C}$ для нержавеющей стали. Чистота исходных Ta и Mo была не хуже 99.9%. Химический состав стали соответствовал стандартным значениям: Fe – 67%, Cr – 18%, Ni – 10%, Ti менее 1%, Mn – менее 2% и C менее 0.12%.

Облучение ионами ^{57}Fe с энергией 1 МэВ проводилось на ускорителе тяжелых ионов в Институте Ядерной Физики (г. Алматы, Республика Казахстан). Ионы ^{57}Fe инжектировались из металлического железного диска, обогащенного до 95% изотопом Fe-57. Плотность ионного тока поддерживалась в интервале 50–100 нА. Флуенс ионного потока для всех образцов составил 5×10^{16} ион/см².

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER. Дифрактограммы измерялись как со стороны облученной поверхности, так и с обратной стороны в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$.

Мессбауэровские исследования проводились в двух режимах: 1) в стандартной геометрии на пропускание (МС) и 2) с регистрацией электронов конверсии из облученной поверхности материала (КЭМС). Измерения проводились на спектрометре MS-110Em при комнатной температуре. В качестве мессбауэровского источника γ -квантов служил радиоактивный источник ^{57}Co в матрице хрома. Для регистрации гамма-излучения использовался резонансный сцинтилляционный детектор [1]. Для регистрации конверсионных электронов (спектры КЭМС) использовался газовый пропорциональный счетчик электронов [2]. Анализ и обработку мессбауэровских спектров проводили методом наименьших квадратов с помощью программы Spectr Relax [3].

КОНЦЕНТРАЦИЯ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АТОМОВ. РАСЧЕТ ПО ПРОГРАММЕ SRIM

Профиль концентрации ионов ^{57}Fe , а также концентрации вакансий в мишенях были рассчитаны с помощью компьютерной программы SRIM-2008 [4]. Результаты расчета приведены в табл. 1. Отметим, что средний пробег ионов Fe

(проективный пробег, R) примерно одинаков для всех матриц ($R \approx 300$ нм), R максимален для стали и минимален для Ta. Среднее число смещений на атом (DPA) для всех матриц равно примерно 200. Это означает предельно сильное воздействие облучения на поверхность.

На рис. 1а приведена зависимость концентрации атомов Fe, имплантированных в танталовую фольгу, от расстояния x до облученной поверхности, (кривая 1, концентрация дана в атомных процентах). Расчеты проведены с учетом распыления атомов матрицы. Коэффициент распыления Ta невелик и равен 3.09 атомов Ta/ион. Следовательно, флуенс 5×10^{16} ат./см² вызывает распыление слоя Ta толщиной 28 нм, что заметно меньше толщины имплантированного слоя. Аналогичные концентрационные кривые были получены для Mo и нержавеющей стали. Максимальная концентрация Fe в Ta и в Mo равна примерно 2.6 ат. %, в стали 12X18H10T – около 1.9 ат. %

На рис. 1б приведена зависимость параметра DPA в тантале от расстояния до облученной поверхности. Данный параметр, равный среднему числу смещений атомов матрицы, в расчете на один атом матрицы, представляет степень разрушения матрицы при облучении. В слое толщиной примерно 600 нм, каждый атом матрицы выбивается из равновесного положения примерно 200 раз. Как следует из графика, представленного на рис. 1б, расчеты SRIM задают лишь начальные условия для задачи трансформации материала при радиационном воздействии. Окончательные фазы и структура материала определяется радиационным отжигом, который происходит в процессе облучения.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ ^{57}Fe В Мо И Та

На рис. 2а, 2б показаны мессбауэровские спектры ^{57}Fe , имплантированного в Ta. На рис. 2а показан спектр конверсионных электронов (КЭМС). Спектр соответствует атомам ^{57}Fe , находящимся в поверхностном слое на глубине до ≈ 100 нм. Кривая вероятности выхода конверсионных электронов из Ta приведена на рис. 1а (кривая 2 [5, 6]). Спектр КЭМС состоит из уширенного синглета и сильно уширенного дублета, при этом интенсивности подспектров равны 70 и 30% соответственно. Мессбауэровские парамет-

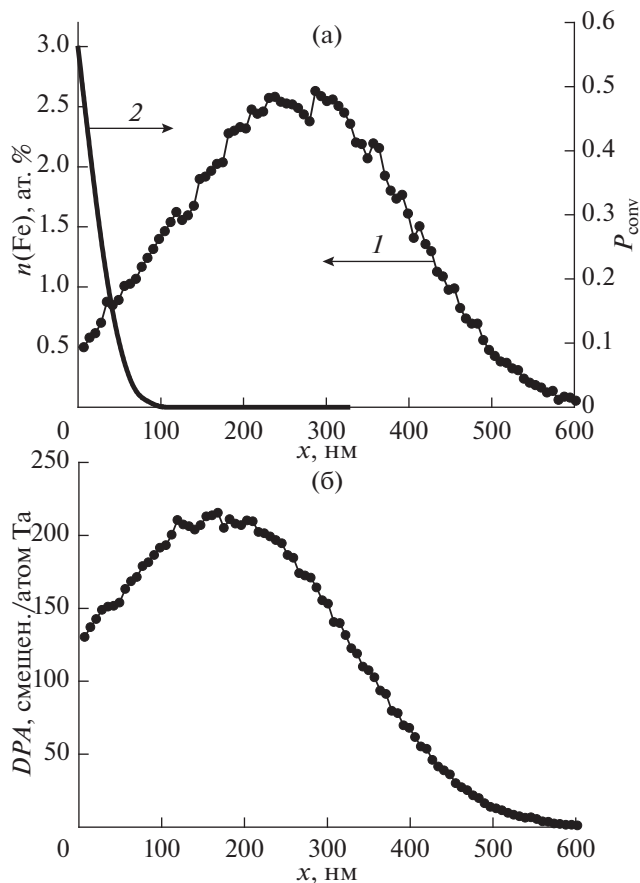


Рис. 1. а – Зависимость концентрации имплантированных атомов Fe в матрице Ta от глубины x (кривая 1); кривая 2 – вероятность выхода электронов конверсии P_{conv} из Ta с глубины x (правая ось Y); б – параметр DPA для Ta как функция глубины x .

ры, изомерные сдвиги IS , квадрупольные расщепления QS и относительные интенсивности I приведены в табл. 2. Можно ожидать, что дублет соответствует сильному искажению кристаллической решетки, а синглет – менее искаженной фазе.

Мессбауэровский спектр пропускания на рис. 2б также состоит из синглета и дублета. В работе

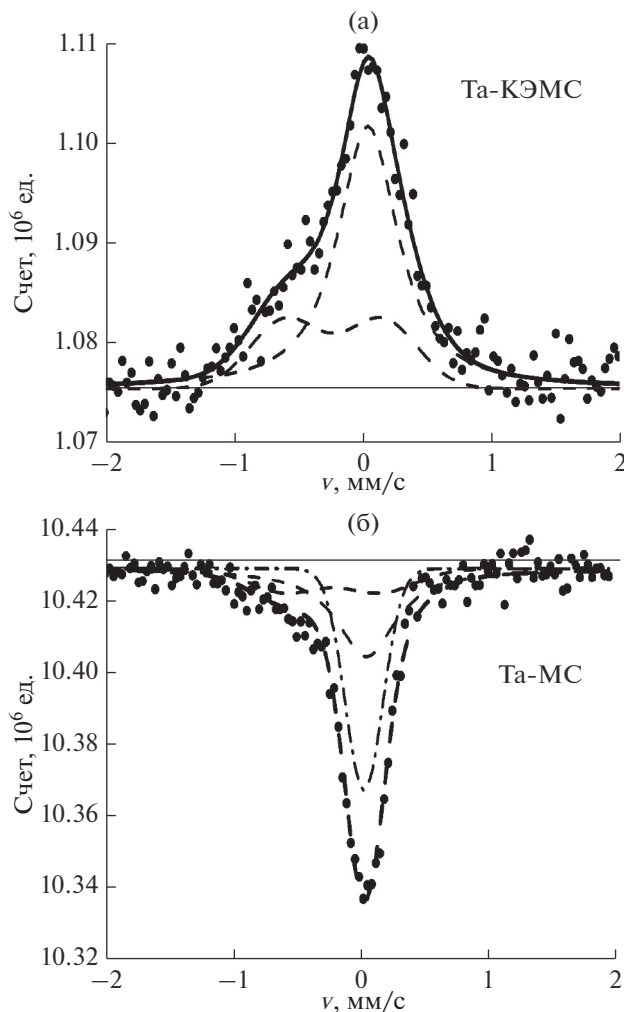


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe , имплантированного в матрицу Ta. а – спектр конверсионных электронов (КЭМС), б – спектр пропускания (МС). Пунктиром показано разложение спектров на синглеты и дублет.

проводился согласованный анализ спектров конверсионных электронов (КЭМС) и спектров на пропускание (МС). При обработке спектров пропускания (МС) учитывалось, что они должны содержать спектр КЭМС, а также дополнительный

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров Ta и Mo. IS – изомерный сдвиг (отн. $\alpha\text{-Fe}$), QS – квадрупольное расщепление, G_S и G_D – ширины линий спектра ($FWHM$), I – интенсивности подспектров в %. В скобках даны ошибки параметров; буква F означает фиксацию параметра

матрица	Синглет			Дублет			
	IS , мм/с	G_S , мм/с	I , %	IS , мм/с	QS , мм/с	G_D , мм/с	I , %
Ta, (КЭМС)	0.04 (2)	0.56(5)	70.	-0.22 (4)	0.65 (7)	0.65(7)	30
Ta, (МС)	0.03 (1)	0.35(5)	78	-0.22 (F)	0.65 (F)	0.58 (F)	22
Mo, (КЭМС)	0.051(4)	0.29(2)	35	-0.06 (3)	0.0 (1)	1.04 (15)	65
Mo, (МС)	0.040 (4)	0.24(3)	84	0.06 (F)	0 (F)	1.04 (F)	16

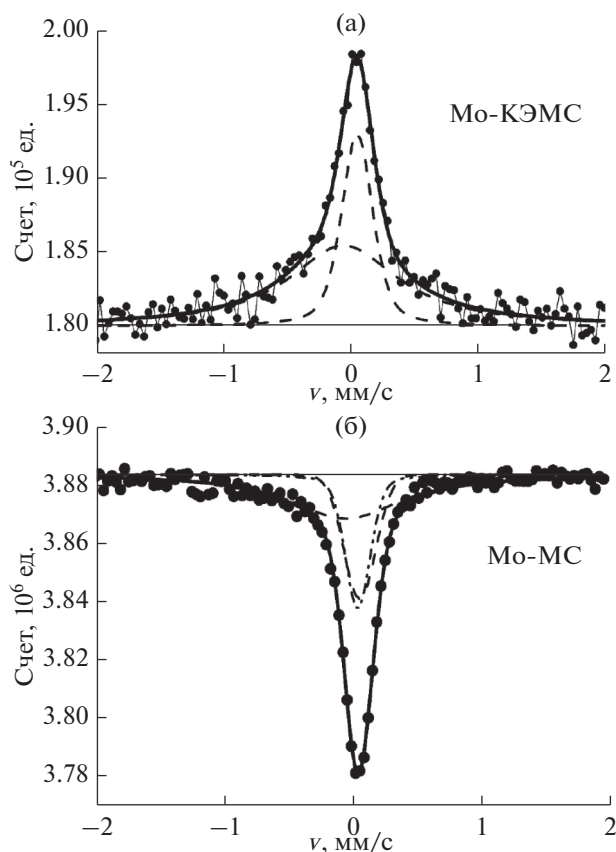


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe , имплантированного в матрицу Мо. а – спектр конверсионных электронов (КЭМС), б – спектр пропускания (МС). Пунктиром показано разложение спектров на синглеты и дублет.

вклад от глубоко расположенных атомов Fe. С учетом этого модель обработки спектра пропускания содержала спектр КЭМС, в котором фиксировались все параметры, кроме суммарной интенсивности, плюс дополнительный синглетный спектр. Параметры этого синглетного спектра в пределах ошибок совпадали с синглетом спектра КЭМС. Поэтому в табл. 2 для спектров МС дается суммарная интенсивность синглетной линии.

На рис. 3 показаны мессбауэровские спектры ^{57}Fe , имплантированного в Мо: спектр конверсионных электронов КЭМС (рис. 3а) и спектр пропускания МС (рис. 3б). Спектры Мо (аналогично спектрам Та) содержат синглетный и дублетный вклады. Из-за недостаточной статистики дублетные спектры описывались сильно уширенным синглетом. Параметры обработки спектров приведены в табл. 2.

Спектры КЭМС и для Та и для Мо показывают, что вблизи поверхности ($x \approx 100$ нм) присутствуют как “дублетная”, так и “синглетная” фазы. На большой глубине преимущественно обра-

зуется “синглетная” фаза. Такое распределение фаз особенно характерно для Мо, для которого одиночная линия в спектрах пропускания доминирует и составляет 93%. Эта линия в спектре Мо имеет ширину $G_S = 0.27$ мм/с, что лишь незначительно превышает естественную ширину мессбауэровской линии для ^{57}Fe [7]. Это означает, что “синглетная” фаза в Мо отвечает атому Fe, которые замещают атомы Мо в кристаллической решетке. Иными словами, даже при сильном радиационном воздействии ($DPA = 200$) в матрице Мо в основном образуется твердый раствор замещения Fe в Мо.

“Синглетная” фаза Та сильно уширена в спектре КЭМС, а в случае спектра МС описывается небольшим квадрупольным расщеплением $QS = 0.17$ мм/с. Известно, что атомы Fe не растворяются в Та при комнатной температуре при равновесных условиях [8]. Учитывая это, можно предположить, что “синглетная” фаза представляет собой образование в матрице Та кластерных образований Fe + Та + вакансии.

Вопрос идентификации “дублетных” фаз для Та и Мо остается открытым. Мессбауэровские данные не дают однозначных указаний. Перечислим возможные фазы: фазы диаграммы Fe–Та и Fe–Мо, а также фаза β -Та. Нельзя также исключить образование кластерных образований Fe + Та/Мо + вакансии или частичную аморфизацию.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ ^{57}Fe В НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н10Т

Нержавеющая хромоникелевая сталь 12Х18Н10Т относится к аустенитному классу и имеет ГЦК-кристаллическую решетку. Как правило, сталь немагнитна и имеет однофазный состав. Соответственно, мессбауэровский спектр до облучения представляет собой одиночную несколько уширенную линию (рис. 4а). После облучения мессбауэровский спектр претерпевает существенные изменения (рис. 4б): наряду с синглетной линией возникает сильно уширенный магнитный секстет. Интенсивность секстета составляет 60(2)%, сверхтонкое магнитное поле равно $B_{\text{hf}} = 25.6$ Т. Наличие секстета однозначно указывает на образование новой магнитоупорядоченной фазы.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее сильное воздействие облучения на свойства материалов наблюдается для нержавеющей стали. Рентгенодифракционный анализ облученной стали 12Х18Н10Т показал, что на дифрактограмме присутствуют как рефлексы γ -фазы аустенита, так и рефлексы объемноцентрированной магнитной α -фазы, мартенсита. Эти данные

находятся в согласии с мессбауэровскими измерениями.

Таким образом, облучение ионами Fe создает такой уровень дефектов, который приводит к фазообразованию в поверхностном слое. Полученные нами данные согласуются с более ранними работами о фазовых превращениях в нержавеющей стали при имплантации альфа-частиц, ионов инертных газов Kr^+ и Ar^+ или ионов собственных элементов Cr^+ , Ni^+ и др. [9, 10]. В этих публикациях сделан вывод о том, что образование мартенсита связано главным образом с полями напряжений от вторичных радиационных повреждений.

Наименьшее воздействие облучения наблюдается для металлического Mo. “Синглетная” фаза в Mo, составляющая 84% поверхностного слоя, представляет собой твердый раствор замещения Fe в Mo. В случае тантала “синглетная” фаза с интенсивностью 78%, по-видимому, отвечает образованию кластеров (Fe + вакансии) в матрице Ta. Такие образования могут служить источником дополнительных напряжений.

Относительно “дублетных” фаз, обнаруженных как в тантале, так и в молибдене, вопрос остается открытым. Рентгеновская дифракция, выполненная методом Брэгга-Брентано, не обнаружила дополнительных фаз. В частности, для матрицы тантала не обнаружены фаза β -Ta [11] и фазы системы Fe-Ta: Fe_2Ta , Fe_7Ta_6 и Fe_2Ta_3 [8]. Для матрицы молибдена не обнаружены следы фаз системы Fe-Mo: Fe_2Mo , Fe_7Mo_6 и Fe_2Mo_3 [12]. Дифрактограммы, полученные с облученной и тыльной сторон, практически совпадали. Для матрицы Ta наблюдалось небольшое уширение линий на дифрактограмме облученной стороны, для матрицы Mo дополнительное уширение линии практически отсутствовало. Уширение дифракционных линий свидетельствует о нарушениях в кристаллической решетке поверхностного слоя. “Дублетные” фазы, по-видимому, относятся к формированию кластерных образований Fe + Ta/Mo + вакансии в областях межзеренных границ или связаны с областями частичной аморфизации материалов.

На основании данных мессбауэровских измерений и зависимости концентрации $n(Fe)$ от глубины (рис. 1а) можно оценить локализацию фаз в Ta и в Mo. В матрице Ta в поверхностном слое толщиной 350 нм сосуществуют “дублетная” фаза и “синглетная” фаза замещения Fe в Ta; в слое от 350 до 600 нм локализована только “синглетная” фаза замещения. В матрице Mo “дублетная” фаза и “синглетная” фаза замещения Fe в Mo локализованы в поверхностном слое толщиной 250 нм, далее находится “синглетная” фаза твердого раствора замещения Fe в Mo.

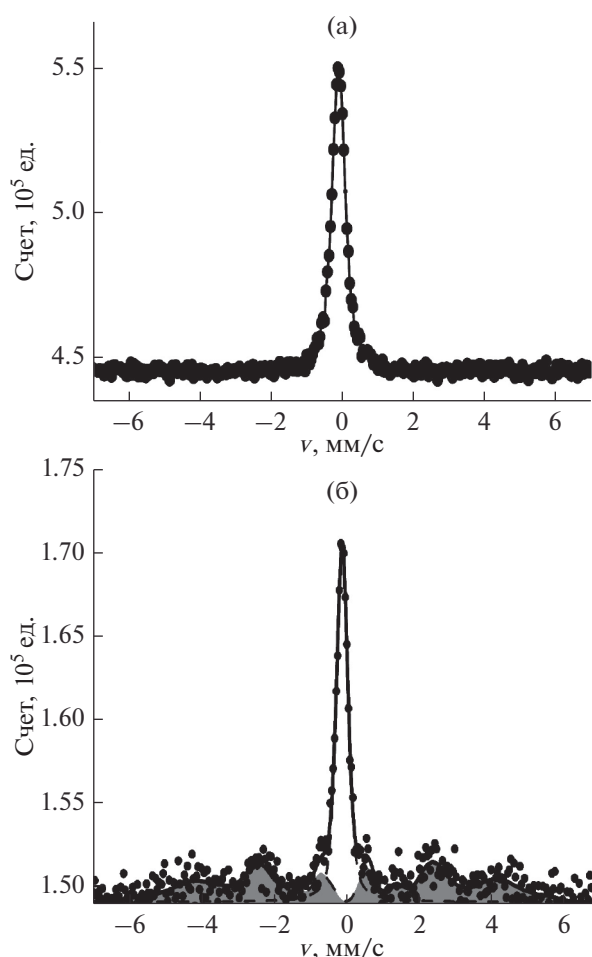


Рис. 4. Мессбауэровские спектры конверсионных электронов ^{57}Fe в нержавеющей стали 12X18N10T: а – до облучения, б – после облучения, магнитный секстет мартенситной фазы показан затененной областью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние имплантации ионов ^{57}Fe с энергией 1 МэВ и флуенсом 5×10^{16} ион/см² на свойства конструкционных материалов атомной промышленности (Ta, Mo и нержавеющей стали 12X18N10T). Имплантация проходила в поверхностный слой толщиной около 600 нм и соответствовала примерно 200 смещений атомов матрицы на один ион ^{57}Fe . Наиболее сильное радиационное воздействие наблюдалось для стали 12X18N10T, в которой происходило образование новой магнитной фазы, в частности, происходил переход из аустенитной ГЦК-фазы в мартенситную ОЦК-фазу.

Для металлических Ta и Mo мессбауэровская спектроскопия также показала образование двух фаз. Основная “синглетная” фаза в молибдене (84%) представляет собой твердый раствор замещения Fe в Mo. “Синглетная” фаза в тантале

(78%), с учетом нулевой растворимости Fe в Ta, по-видимому, отвечает образованию кластеров (Fe + вакансии) в матрице Ta. Природа поверхностных “дублетных” фаз окончательно не установлена. “Дублетные” фазы, по-видимому, относятся к формированию кластерных образований Fe + Ta/Mo + вакансии в областях межзеренных границ или связаны с областями частичной аморфизации материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сарычев Д.А., Стащенко В.В., Новиковский Н.М. Патент G01T1/20, 2010.
2. Митрофанов К.П., Иларионова Н.В., Шпинель В.С. // ПТЭ. 1963. № 3. С. 49.
3. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы: ОПНИ ИЯФ НЯЦ Казахстан, 2000. 431 с.
4. Program SRIM. <http://www.srim.org/>
5. Белозерский Г.Н. Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхности. Москва: Энергоатомиздат, 1990. 205 с.
6. Liljequist D. // Nucl. Instrum. and Methods. 1979. V. 160. P. 321.
7. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах, М.: Наука, 1969. 407 с.
8. Srikanth S., Petric A. // J. Alloys and Compounds. 1994. V. 203. P. 281.
9. Johnson E., Johansen A., Sarholt-Kristensen L. et al. // Nucl. Instrum. and Methods. Phys. Res. B. 1987. V. 19–20. № 1. P. 171.
10. Кислицин С.Б., Верещак М.Ф., Манакова И.А. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2013. № 2. С. 17.
11. Jiang A., Tyson T.A., Axe L. et al. // Thin Solid Films. 2005. V. 479. P. 166.
12. Sumiyama K., Ezawa H., Nakamura Y. // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. P. 255.

Mossbauer Study of the Implantation of Fe-57 Ions Into Metallic Ta and Mo and Stainless Steel

V. A. Andrianov^{1, *}, K. A. Bedelbekova^{2, 3}, A. N. Ozernoy², M. F. Vereshchak²,
I. A. Manakova², A. S. Dektereva³

¹Lomonosov Moscow State University, Scobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

²Institute of Nuclear Physics, Almaty, 050032 Kazakhstan

³Satbayev University, Almaty, 050013 Kazakhstan

*e-mail: andrva22@mail.ru

The effect of ⁵⁷Fe ion implantation, with the energy of 1 MeV and the fluence of 5×10^{16} ion/cm², on the properties of the materials of the nuclear industry: metal Ta and Mo, and 12X18H10T stainless steel, was studied using Mössbauer spectroscopy at ⁵⁷Fe nuclei and X-ray diffraction. The concentration of implanted Fe atoms was calculated using the SRIM program. The formation of two phases was observed in Ta and Mo. The main phase in molybdenum (84%) is a solid solution of Fe in Mo. The main phase in tantalum (78%) corresponds to the formation of Fe clusters in the Ta matrix. Additional surface phases, apparently, are related to the formation of clusters of Fe + Ta/Mo + vacancy in areas of grain boundaries, or are associated with the partial amorphization of materials.

Keywords: implantation, conversion electron Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, SRIM program, radiation damage.