

УДК 537.534:538.911

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ ВЫСОКОДОЗНЫМ ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

© 2023 г. А. М. Борисов^{a, b, *}, Е. С. Машкова^c, М. А. Овчинников^c,
Р. Х. Хисамов^d, И. И. Мусабилов^d, Р. У. Шаяхметов^d, Р. Р. Мулюков^d

^aМосковский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
Москва, 125993 Россия

^bМосковский государственный технологический университет “СТАНКИН”,
Москва, 127055 Россия

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына,
Москва, 119991 Россия

^dИнститут проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, 450001 Россия

*e-mail: anatoly_borisov@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

Приводятся и обсуждаются результаты экспериментального исследования влияния высокодозного ионного облучения на термическую стабильность микроструктуры и поверхностного рельефа субмикрокристаллического никеля. Субмикронная структура никеля получена в ходе интенсивной пластической деформации путем кручения под высоким давлением – 6 ГПа. Проведено облучение ионами аргона с энергией 30 кэВ и дозой 3×10^{18} см⁻². Показано, что ионное облучение субмикрокристаллического никеля приводит к формированию конусообразной морфологии поверхности. Такая морфология термически стабильна до температуры не менее 500°C. С помощью травления фокусированным ионным пучком галлия с энергией 30 кэВ исследован приповерхностный слой толщиной 10 мкм облученного субмикрокристаллического никеля и отожженного при 500°C. Найдено, что ионно-индуцированная конусообразная морфология поверхности может сохраняться при отжиге и блокировать рост зерен в приповерхностном слое.

Ключевые слова: никель, кручение под высоким давлением, субмикронная структура, высокодозное облучение ионами, конусы, термическая стабильность.

DOI: 10.31857/S1028096023010077, **EDN:** BKVUDM

ВВЕДЕНИЕ

Металлы с равномерно распределенными конусами по поверхности могут быть перспективны в качестве деталей, обращенных к плазме ионных установок, электродов газоразрядных приборов, полевых многоострийных катодов, оптических и акустических поглотителей, таких как гидрофобные, антиобледенительные и антибактериальные поверхности [1–5].

Сформировать конусы на поверхности металла можно, например, с помощью ионного облучения [6–8]. Ранее в [9] было обнаружено, что высокодозное облучение ионами аргона с энергией 30 кэВ субмикрокристаллического никеля с размером зерен 0.1–0.3 мкм, полученного в ходе интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением, позволяет получить равномерное распределение конусов по

поверхности. Часть конусов имеет ионно-индуцированную природу, а другая часть сформирована путем заострения вершины зерен. Высота конусов и выступающих над поверхностью заостренных вершин зерен достигала 1 мкм. Концентрация конусов на субмикрокристаллическом никеле составляла порядка 10^8 см⁻², что на два–три порядка превышает концентрацию конусов на микрокристаллическом и крупнокристаллическом никеле.

При практическом использовании субмикрокристаллический металл с конусами на поверхности может подвергаться нагреву. Это может происходить, например, если использовать металл с такой морфологией поверхности в качестве деталей, обращенных к плазме в ионных установках, электродах газоразрядных приборов. В зависимости от температуры нагрева конусы на по-

верхности могут деградировать [10]. Кроме этого, как известно, структура субмикrokристаллического металла, сформированная путем интенсивной пластической деформации, при нагреве может эволюционировать в крупнозернистую структуру — с повышением температуры нагрева размер зерен может увеличиваться.

В работе [10], посвященной ионно-индуцированной морфологии поверхности никеля, отмечали повышенную термостабильность конусообразной морфологии по сравнению с объемной микроструктурой. Так, при нагреве до температуры не менее 500°C конусообразная морфология поверхности субмикrokристаллического никеля сохраняется. Вместе с тем размер зерен в его объеме увеличивается от 0.3 до 5 мкм. Можно предположить, что ионно-индуцированная конусообразная морфология поверхности может оказывать существенное влияние на рекристаллизацию и рост зерна при отжиге субмикrokристаллического металла.

Целью настоящей работы было исследование структуры приповерхностного слоя облученного субмикrokристаллического никеля, отожженного при 500°C.

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В эксперименте использовали поликристаллический никель (99.99%) с размером зерен 0.1–0.3 мкм (субмикrokристаллический никель). Образцы получали с помощью интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением. Деформацию осуществляли в наковальнях Бриджмена с углублениями 0.25 мм и диаметром 12 мм в их центре. Давление между наковальнями составляло 6 ГПа, количество оборотов одной наковальни относительно другой 10 [11]. Полученные субмикrokристаллические образцы имели форму дисков диаметром 12 мм и толщиной 0.6 мм. Для последующих экспериментов образцы подвергали механической шлифовке и полировке в целях придания зеркально гладкой поверхности.

Облучение проводили ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ при их нормальном падении на поверхность субмикrokристаллического образца диаметром 12 мм и толщиной 0.4 мм на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [12]. Ток ионов на образец составлял около 0.1 мА при плотности тока 0.3 мА/см². Флуэенс в процессе облучения достигал порядка 3×10^{18} см⁻². Контроль температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары, спай которой укрепляли на облучаемой стороне мишени вне зоны облучения. Температура образца при облучении не превышала 85°C. В результа-

те облучения на поверхности образца образовался протравленный участок диаметром около 5 мм.

Облученный образец был разрезан на две части. Первую часть использовали для исследования микроструктуры, определения размера зерен. Для этого проводили полировку поверхности образца электрохимическим методом в растворе 90% бутилового спирта и 10% хлорной кислоты. Средний размер зерен оценивали, как на поверхности, так и на поперечном срезе образца. На второй части образца проводили исследования морфологии поверхности и измерения микротвердости. Затем обе части образца отжигали и снова проводили перечисленные исследования. Отжиг обеих частей образца проводили в вакууме 10^{-4} Па при температуре 500°C в течение 30 мин. Скорость нагрева составляла 15 град/мин. Охлаждение образца до комнатной температуры происходило в вакууме в течение 4 ч. Микротвердость образцов измеряли методом Виккерса с помощью микротвердомера МНТ-10 (Paar Physica, Австрия), совмещенного с оптическим микроскопом Carl Zeiss. Задавали нагрузку 100 г. Время индентирования с помощью алмазной пирамидки Виккерса составляло 10 с. Измеряли микротвердость как облученной, так и необлученной (обратной) стороны образца. Морфологию поверхности исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Mira 3LHM (Tescan, Чехия). Фокусированным пучком ионов галлия Ga^+ с энергией 30 кэВ на облученной поверхности образца, отожженного при 500°C, было сделано углубление с целью исследования приповерхностного слоя. Непосредственно перед формированием углубления на поверхность образца был нанесен тонкий слой платины для предотвращения заваливания края среза. Для быстрого удаления материала с поверхности вначале был выбран грубый режим протравки с током порядка 4 нА. Форму углубления задавали в виде прямой треугольной призмы с катетами 30 (длина) и 10 мкм (глубина), высотой 30 мкм (ширина). После этого на поперечном срезе углубления была выполнена средняя и тонкая полировка токами порядка 0.3 и 0.1 нА соответственно. Исследование приповерхностного слоя проводили *in situ* на поперечном срезе углубления с помощью РЭМ в режиме детектирования обратно отраженных электронов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в ходе интенсивной пластической деформации путем кручения под высоким давлением в объеме поликристаллических материалов можно сформировать нано- и субмикронную структуру со средним размером зерен до 100 нм и до 1 мкм соответственно [13]. В настоящей работе в результате кручения под высоким давлени-

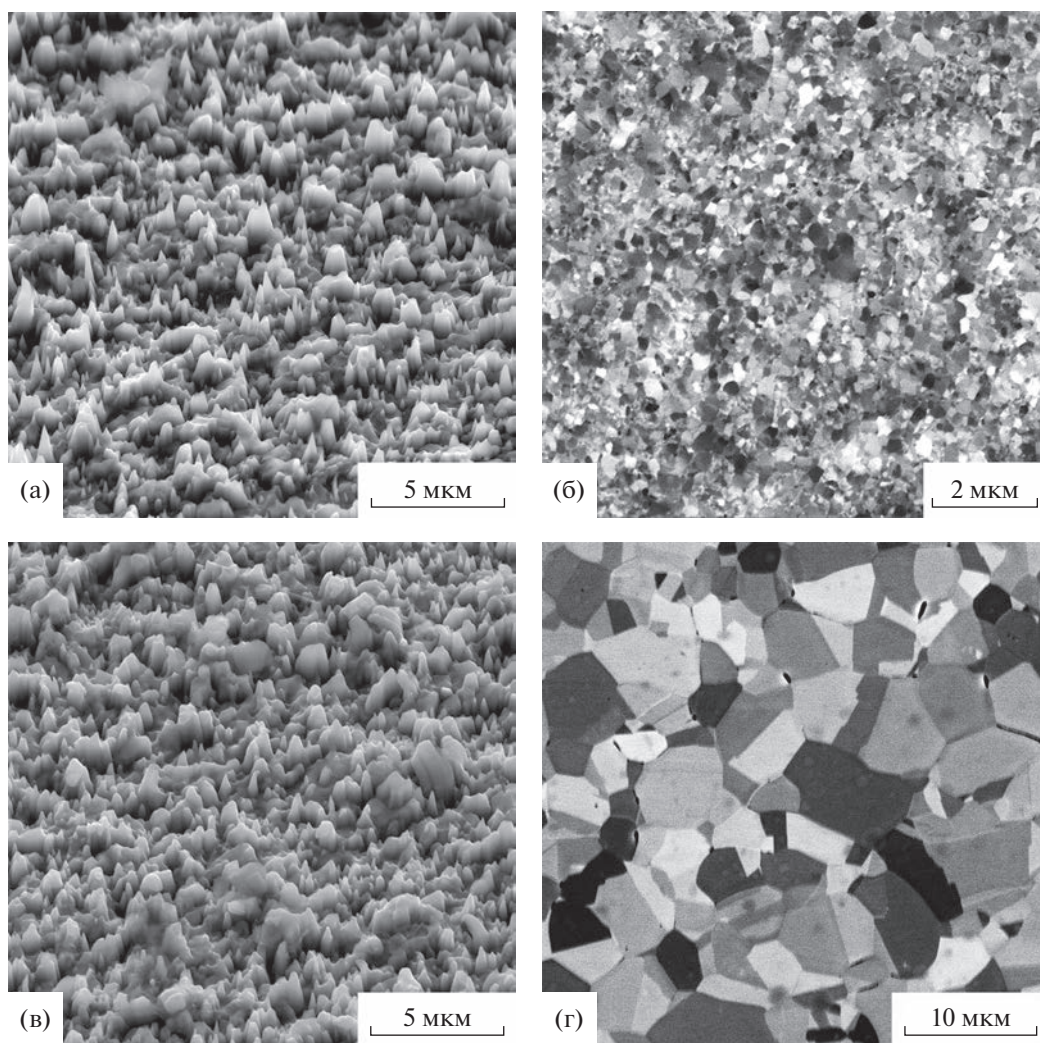


Рис. 1. РЭМ-изображения субмикроструксталлического никеля: морфология поверхности (а) и микроструктура в объеме (б) после облучения ионами аргона Ar^+ с энергией 30 кэВ; морфология поверхности (в) и микроструктура в объеме (г) после отжига при 500°C. Угол съемки 45°.

ем в образцах никеля была сформирована структура с размером зерен 0,3 мкм (рис. 1б). Высокодозное облучение субмикроструксталлического образца ионами аргона с энергией 30 кэВ привело к образованию равномерно распределенных конусов на поверхности (рис. 1а). Конусами на поверхности, как ранее отмечали в [9, 10], были ионно-индуцированные конусы и выступающие над поверхностью зерна с заостренными вершинами. Высота конусов и зерен достигала порядка 1 мкм. Концентрация ионно-индуцированных конусов составляла порядка 10^8 см^{-2} .

После отжига при температуре 500°C в субмикроструксталлическом образце была сформирована микронная структура. Средний размер зерен вырос от 0,3 до 5 мкм (рис. 1г). В то же время после отжига на поверхности образца конусообразная морфология сохранилась (рис. 1в). Высоты

ионно-индуцированных конусов и выступающих зерен были такими же, как до отжига. Концентрация ионно-индуцированных конусов не изменилась. Отличие проявлялось лишь в слабом сглаживании конусообразной морфологии поверхности, обусловленном незначительным уширением конусов и выступающих зерен в поперечном направлении.

На рис. 2 показаны оптические изображения облученной и необлученной (обратной) стороны субмикроструксталлического образца с отпечатками индентора на поверхности как до отжига (стрелки 1), так и после него (стрелки 2). Диагонали отпечатков на облученной и необлученной сторонах образца равны 26–27 мкм. Микротвердость составила 260–270 НВ. Микротвердость металла может повышаться в результате ионного облучения. Это связано с тем, что внедренные ионы

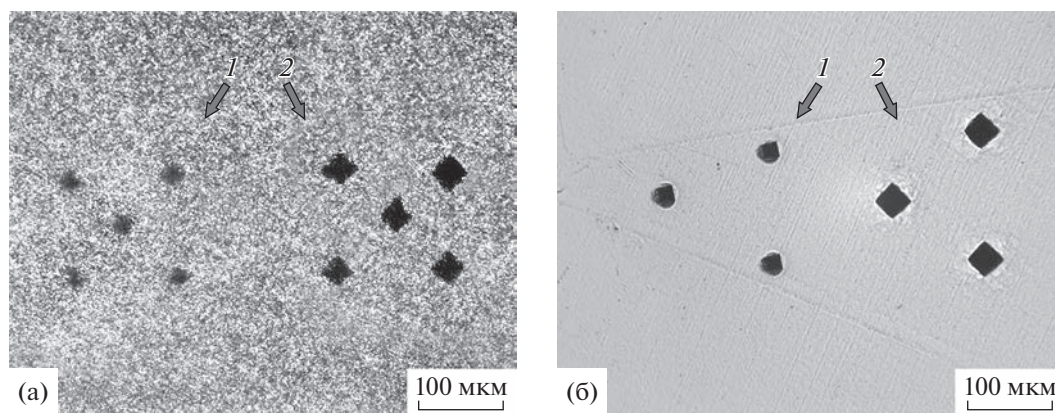


Рис. 2. Оптические изображения субмикроструктурного никеля: а — поверхность образца, облученная ионами аргона Ar^+ с энергией 30 кэВ; б — необлученная обратная сторона образца. Обозначены отпечатки индентора до (1) и после (2) отжига при 500°C.

могут повышать концентрацию дефектов в приповерхностном слое, приводить к изменению кристаллической структуры, в результате чего приповерхностный слой металла упрочняется. Также на значение микротвердости может оказывать влияние и шероховатость поверхности [14, 15]. В рассматриваемом случае глубина проникновения ионов аргона с энергией 30 кэВ в приповерхностный слой никеля составляет около 20 нм, а высота конусов на поверхности достигает 1 мкм. Глубина проникновения индентора Виккерса $h = 0.14d$, где d — среднее арифметическое значение диагонали отпечатка, составляет около 3.6–3.9 мкм. Это значение существенно превышает глубину проникновения ионов в приповерхностный слой и не менее чем в 3.5 раза превышает высоту конусов на поверхности субмикроструктурного образца. Конусообразная морфология облученной стороны образца, а также, возможно, измененный внедренными ионами приповерхностный слой, не привели к существенному изменению микротвердости по сравнению с необлученной стороной.

В результате отжига образца при 500°C микротвердость снизилась в два раза, что, согласно соотношению Холла—Петча [16], связано с ростом зерен. Как отмечалось выше, в результате отжига субмикроструктурного образца в его объеме сформировалась микронная структура — размер зерен вырос от 0.3 до 5 мкм в среднем. Диагонали отпечатков на облученной стороне равны 36–39 мкм, на необлученной стороне — около 41 мкм. Микротвердость облученной стороны составила около 130 НВ, необлученной — 110 НВ. Разница значений микротвердости облученной и необлученной сторон образца, возможно, связана с отличиями структур их приповерхностных слоев. Глубина отпечатка на облученной стороне образ-

ца составила 5.0–5.5 мкм, на необлученной (обратной) стороне — 5.7 мкм. То есть на глубине порядка 0.2–0.5 мкм структура приповерхностного слоя облученной стороны, вероятно, отличается от структуры слоя необлученной стороны образца.

На рис. 3а представлено РЭМ-изображение углубления на облученной поверхности субмикроструктурного образца, отожженного при 500°C. На краю среза в режиме детектирования обратно отраженных электронов виден слой платины, который был нанесен с целью предотвращения заваливания края среза при формировании углубления. При детальном рассмотрении поперченного среза углубления можно наблюдать, что конусообразная морфология поверхности образца сохранилась (рис. 3б). В то же время в приповерхностном слое образца наблюдаются зерна разного размера. В слое глубиной до 2 мкм доминируют зерна размером несколько сотен нанометров. На глубине больше 2 мкм наблюдаются зерна, размер которых характерен для объема образца (рис. 1в). Вероятно, что элементы конусообразной морфологии — ионно-индуцированные конусы и выступающие заостренные зерна — при отжиге субмикроструктурного образца предотвратили рост зерен в приповерхностном слое. Несколько сниженный относительно объема образца размер зерен в приповерхностном слое, возможно, и стал причиной повышенной (на 20 НВ) микротвердости облученной стороны образца по сравнению с необлученной.

Повышенная термическая стабильность конусов и выступающих зерен на поверхности никеля при нагреве до 500°C по сравнению с термической стабильностью зерен в объеме связана с тем, что выступающие элементы на поверхности имеют границы раздела, которые при нагреве являются существенными барьерами для миграции

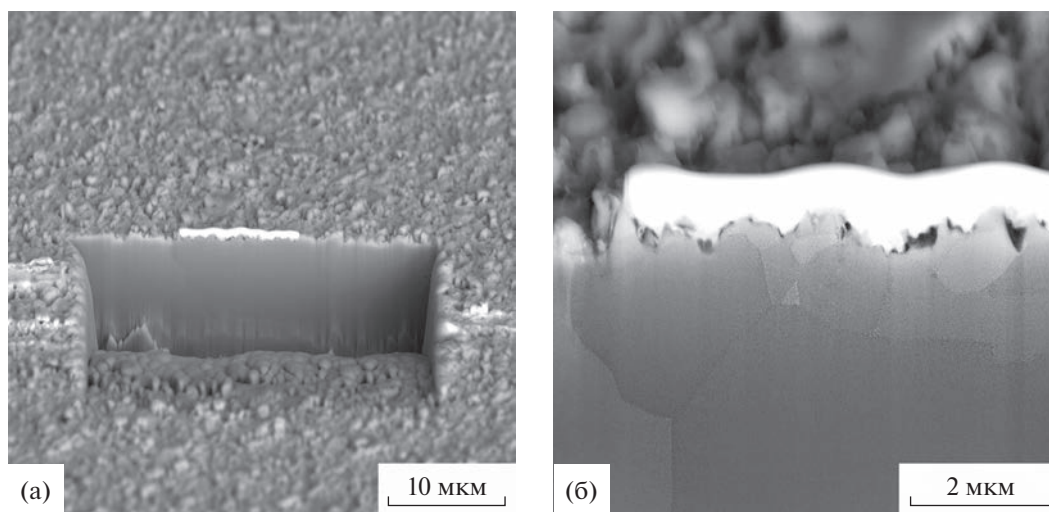


Рис. 3. РЭМ-изображения протравленного участка на облученной стороне субмикроструктурного никеля после отжига при 500°C: а — общий вид; б — увеличенное изображение поверхностного слоя. Участок протравлен фокусированным пучком ионами галлия Ga^+ с энергией 30 кэВ. Угол съемки 45°.

атомов. Изменение геометрических размеров выступающих элементов на поверхности никеля при нагреве до 500°C затруднено. В объеме металла таких существенных барьеров, как на поверхности, не имеется. Рост зерен при отжиге в объеме металла происходит в результате рекристаллизации. Нагрев субмикроструктурного никеля с конусами на поверхности при 800°C, как показано в [10], приводит к существенному росту зерен в объеме до ~10 мкм и к сглаживанию выступающих элементов на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокодозное ($3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$) облучение ионами аргона с энергией 30 кэВ приводит к образованию равномерно распределенных конусов на поверхности субмикроструктурного никеля. В результате отжига при 500°C структура металла трансформируется в крупнозернистую. При этом конусообразная морфология поверхности практически не претерпевает изменений. Конусы на поверхности блокируют рост зерен в приповерхностном слое. На расстоянии около 2 мкм от поверхности структура остается субмикронной.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа А.М. Борисова поддержана РНФ (проект № 21-79-30058), работа Р.К. Хисамова, И.И. Мусабинова, Р.У. Шаяхметова, Р.Р. Мулюкова выполнена в рамках государственного задания Института проблем сверхпластичности металлов РАН. Электронно-микроскопические исследования проведены на базе ЦКП ИПСМ РАН “Структурные и физико-механические исследования материалов”.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Temmerman G., Heinola K., Borodin D. et al. // Nucl. Mater. En. 2021. V. 27. P. 100994. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.100994>
2. Bondarenko G.G., Kristya V.I., Savichkin D.O. // Vacuum. 2018. V. 149. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.12.028>
3. Majumdar J., Bhattacharjee S. // Frontiers Phys. 2021. V. 9. P. 674928. <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.674928>
4. Pan R., Zhang H., Zhong M. // Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 1743. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c16259?ref=pdf>
5. Mukaddam K., Astasov—Frauenhoffer M., Fasler-Kan E., Marot L., Kisiel M., Steiner R., Sanchez F., Meyer E., Köser J., Bornstein M.M., Kühl S. // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 1065. <https://doi.org/10.3390/nano12071065>
6. Behrish R., Eckstein W. Sputtering by Particle Bombardment. Berlin—Heidelberg: Springer—Verlag, 2007. 509 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-44502-9>
7. Carter G. // J. Phys. D. 2001. V. 34. P. R1-R22. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/3/201>
8. Begrambekov L.B., Zakharov A.M., Telkovsky V.G. // Nucl. Instrum. Phys. Res. B. 1996. V. 115. P. 456. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)01514-0](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)01514-0)
9. Борисов А.М., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Хисамов Р.Х., Мулюков Р.Р. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 3. С. 71. <https://doi.org/10.31857/S1028096022030062>
10. Борисов А.М., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Хисамов Р.Х., Мулюков Р.Р. // Письма в ЖТФ. 2022.

- № 12. С. 24.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.12.52674.19146>
11. *Хисамов Р.Х., Тимирязев Р.Р., Сафаров И.М., Мулюков Р.Р.* // Письма о материалах. 2020. Т. 10. № 2. С. 223.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-2-223-226>
 12. *Mashkova E.S., Molchanov V.A.* Medium-Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam: North-Holland, 1985. 444 p.
 13. *Nazarov A.A., Mulyukov R.R.* // Handbook of Nano-Science. Engineering and Technology. Boca Raton: CRC Press, 2002. P. 22.
<https://doi.org/10.1201/9781420040623>
 14. *Fischer-Cripps A.C.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 4153.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.018>
 15. *Кузнецова Т.А., Зубарь Т.И., Лапицкая В.А., Судилова К.А., Чижик С.А., Уэлов В.В., Шиманский В.И., Квасов Н.Т.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 5. С. 58.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819050111>
 16. *Носкова Н.И., Мулюков Р.Р.* Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УроРАН, 2003. 279 с.

Increasing the Thermal Stability of the Submicrocrystalline Nickel Surface under High-Fluence Ion Irradiation

**A. M. Borisov^{1, 2, *}, E. S. Mashkova³, M. A. Ovchinnikov³, R. K. Khisamov⁴,
 I. I. Musabirov⁴, R. U. Shayakhmetov⁴, R. R. Mulyukov⁴**

¹*Moscow Aviation Institute, Moscow, 125993 Russia*

²*Moscow State University of Technology "STANKIN", Moscow, 127055 Russia*

³*Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia*

⁴*Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Ufa, 450001 Russia*

*e-mail: anatoly_borisov@mail.ru

The results of an experimental study of the effect of high-fluence ion irradiation on the thermal stability of the microstructure and surface relief of submicrocrystalline nickel are presented and discussed. The submicron structure of nickel was obtained during the severe plastic deformation by torsion under high pressure of 6 GPa. Irradiation with argon ions with an energy of 30 keV and a dose of $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ was carried out. Ion irradiation of submicrocrystalline nickel was shown to lead to the formation of a cone-shaped surface morphology. This morphology is thermally stable to a temperature of at least 500°C. Using etching with a focused gallium ion beam with an energy of 30 keV, a surface layer 10 μm thick of irradiated submicrocrystalline nickel annealed at 500°C was studied. It was found that the ion-induced cone-shaped morphology of the surface could be preserved during annealing and block grain growth in the near-surface layer.

Keywords: nickel, high-pressure torsion, submicron structure, high-fluence ion irradiation, cones, thermal stability.