

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

УДК 669.822:532.6:537.534.75

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УРАНА ИОНАМИ ТИТАНА, НИКЕЛЯ, МОЛИБДЕНА

Н.П. Дикий, А.П. Патокин, В.Л. Хребтов, Б.М. Широков

*Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт",
г. Харьков, Украина*

Наведені результати дослідження процесу обробки поверхні урану іонами Ti, Ni, Mo. Показано, що характер і ступінь розпилення урану визначається фазовим складом і структурним станом його поверхні, енергією і масою іонів, а також тиском залишкових газів. Встановлений ефект низькоенергетичного легування урану іонами Ti, Ni, Mo.

Приведены результаты исследования процесса обработки поверхности урана ионами Ti, Ni, Mo. Показано, что характер и степень распыления урана определяется фазовым составом и структурным состоянием его поверхности, энергией и массой бомбардирующих ионов, а также давлением остаточных газов. Установлен эффект низкоэнергетичного легирования урана ионами Ti, Ni, Mo

The outcomes of a research of treatment process of uranium surface by ions Ti, Ni, Mo is presented. It is shown, that the character and level of uranium sputtering is determined structural-phase state of a surface by energy and mass of bombarding ions, and also pressure of residual gases. The effect of low energy ions Ti, Ni and Mo doping in uranium by is established.

Ионная имплантация в настоящее время является одним из наиболее перспективных методов поверхностной обработки металлов. С её помощью можно существенно улучшить такие характеристики металлов как твердость, коэффициент трения, износостойкость, предел усталостной прочности и др. Наибольшее количество работ по ионной имплантации посвящены исследованию возможности повышения коррозионной стойкости металлов, поскольку процесс коррозии относится к числу поверхностных явлений, а метод ионной имплантации представляет собой уникальный способ модификации поверхности без изменения при этом объёмных свойств металлов. В соответствии с этим в ряде работ [1-3] для имплантации в Fe нержавеющие стали, Ti, Zr, Ni и др. металлы использовали ионы Ni, Cr, Al, Mo, Ta, W, Nb, Ag, Au, Pb, Sb и ионы элементов платиновой группы. Известны также попытки пассивировать уран путем обработки его поверхности ионами аргона [4]. В настоящее время существует значительное количество работ [4-6], посвященных изучению распыления и взаимодействия ионов инертных газов с ураном. Однако взаимодействие ионов металлов с ураном исследовано недостаточно. Особенно это касается ионов таких металлов как титан, никель, молибден. Целью настоящей работы является исследование процесса распыления и ионного легирования урана ионами никеля, титана, молибдена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс обработки урана ионами металлов проводили при давлении остаточных газов $1,5 \cdot 10^{-5} \dots$

$1,3 \cdot 10^{-2}$ Па и в среде кислорода при давлении 8·

$10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-2}$ Па. Контроль остаточной атмосферы в рабочей камере осуществляли с помощью масс-спектрометра MX7304. Для исследований были использованы образцы урана чистотой 99,97 мас.%. Образцы по данным рентгеноструктурных исследований являются α -фазой урана с незначительными включениями γ -фазы. Поверхность образцов перед ионной обработкой подвергали электрохимической полировке. Облучение образцов проводили ионами металлов, выделяемыми плазмооптическим сепаратором из вакуумно-дугового разряда, что позволяло избежать капельной составляющей и получать чистые ионные пучки [7].

Энергию ионов задавали отрицательным потенциалом, прикладываемым к подложке, и вычисляли с учетом средней зарядности ионов [8] по формуле

$$E_i = E^0_i + eZU,$$

где E^0_i - средняя энергия ионов плазменного потока; e - заряд электрона; Z - средний заряд ионов; U - потенциал подложки.

Температура образцов во время облучения изменялась от 293 до 693 К. Доза облучения составляла $(2 \cdot 10^{15} \dots 3 \cdot 10^{19}) \text{ см}^{-2}$. Исследование структуры и фазового состава поверхности образцов проводили с помощью методов репликующей и трансмиссионной электронной микроскопии и электронографии на отражение. Скорость распыления определяли гравиметрическим методом.

Анализ изменения концентрации внедренных атомов титана, никеля, молибдена по глубине ура-

новых образцов осуществляли с помощью резонансных ядерных реакций. Профили концентрации титана изучали при помощи реакции $^{48}\text{Ti} \quad (p, \gamma)$

^{49}V . Использовали резонансы реакции при энергии 1007 и 1013 кэВ. При определении профиля атомной концентрации никеля использовали резонанс реакции $^{58}\text{Ni}(\text{p},\gamma)^{59}\text{Cu}$ при энергии 1844 кэВ. Для расчета пространственного распределения титана, никеля в уране использовали метод регуляризации, что позволило получить разрешение по глубине 10 нм [9]. Определение концентрации молибдена на поверхности урановых образцов проводили при помощи реакции $^{95}\text{Mo}(\text{p},\text{p}'\gamma)^{96}\text{Mo}$ посредством регистрации гамма-излучения с энергией 204 кэВ. Предел обнаружения титана, никеля, молибдена в уране составляет 10^{-2} мас.%, что обусловлено высокой фоновой нагрузкой спектрометра гамма-излучением из образцов урана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования, проведенные с помощью резонансных ядерных реакций, обработка урана ионами металлов сопровождается его легированием ионами на глубину, значительно превышающую проективный пробег. Результаты исследования представлены на рис. 1.

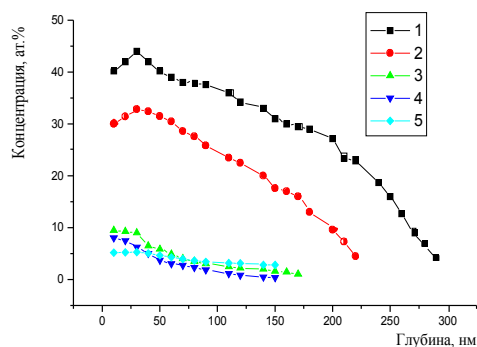


Рис. 1. Профили концентраций атомов Ti (1-4), Ni (5) в уране при температуре подложки 473К, дозе $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и различных энергиях ионов, кэВ: 1 - 1,5; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4; 5 - 1,5.

Анализ данных (см. рис.1) показывает, что на поверхностную концентрацию и глубину внедрения ионов оказывает влияние сорт ионов, их распыляющая способность и энергия ионов.

С увеличением энергии ионов уменьшается поверхностная концентрация, глубина и профиль распределения внедренных атомов смещается в область малых глубин. Поверхностная концентрация растет с увеличением дозы. Следует отметить, что наиболее эффективно происходит легирование урана ионами титана. Максимальная концентрация титана достигает 43,6 ат.% при энергии ионов 1,5 кэВ и располагается на глубине 26 нм. При этой энергии ионов атомы титана проникают на глубину 300 нм. Столь высокая концентрация атомов титана вполне достаточна для получения сплавов и управления свойствами поверхности [3]. Это подтверждают проведенные коррозионные испытания легированных атомами титана урановых образцов. Результаты испытания образцов на атмосферную коррозию свидетельствуют о повышении коррозионной стойкости по сравнению с исходным состоянием в 3-5 раз. Этот эффект, вероятнее всего, обусловлен

образованием мелкодисперсных интерметаллидов урана, замедляющих процессы окисления.

Интенсивное проникновение титана в уран начинается, когда удаляются поверхностные пленки оксидов и других загрязнений.

Другим важным фактором, влияющим на глубину проникновения атомов титана в уран, является температура подложки. Проведенные эксперименты, когда одну и ту же дозу ионов титана ($8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) при энергии ионов, равной 2 кэВ, имплантировали в уран при различной температуре подложки, показывают, что повышение температуры подложки с 473 до 693К увеличивает глубину проникновения атомов титана почти в 2,5 раза.

Как видно из данных, представленных на рис.1, глубина внедрения и концентрация легирующих примесей уменьшается с переходом к ионам никеля, что, по-видимому, связано с увеличением скорости распыления урана ионами никеля (рис.2). В этом случае скорость распыления уже введенных атомов никеля увеличивается одновременно с увеличением скорости распыления поверхности урановой подложки, что приводит к снижению концентрации внедренных атомов никеля в уране.

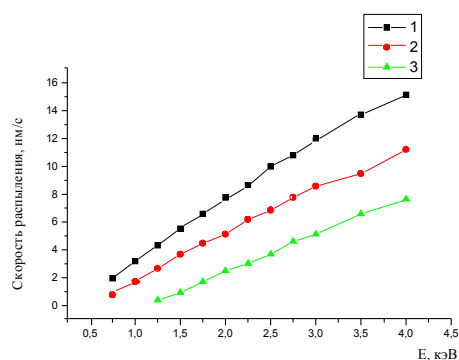


Рис. 2. Зависимость скорости распыления урана от энергии ионов при взаимодействии с его поверхностью ионов различных металлов: 1 - Mo; 2 - Ni; 3 - Ti

Характерной особенностью при обработке урана ионами молибдена является незначительная глубина проникновения атомов молибдена и низкая концентрация его в приповерхностном слое подложки. Так, по данным, полученным методом резонансных ядерных реакций, поверхностная концентрация молибдена в уране, обработанном ионами с энергией 2; 2,5 и 4 кэВ, составляет соответственно 1,04; 0,25 и 0,15 мас.%. Низкое значение поверхностной концентрации можно также объяснить высокой распыляющей способностью атомов молибдена (см. рис.2).

Как следует из изложенных выше результатов, а также литературных данных [3,4], при бомбардировке поверхности твердых тел тяжелыми ионами пробеги ионов в твердом теле малы, скорости распыления сравнительно высоки, что мешает накоплению больших концентраций имплантированных атомов никеля, молибдена в уране.

Известно свыше 20 параметров, оказывающих влияние на процесс распыления металлов [10]. Однако эффективность процесса ионного распыления

в наибольшей степени определяется энергией ионов. На рис.2 показана зависимость скорости распыления урана при давлении остаточного газа $5 \cdot 10^{-4}$ Па при взаимодействии с его поверхностью ионов титана, никеля, молибдена, падающих по нормали к поверхности подложки, от энергии ионов. Процесс распыления начинается, когда энергия ионов превышает пороговую энергию распыления урана. С увеличением энергии ионов скорость распыления возрастает. Как следует из данных рис.2, скорость распыления зависит от массы иона и его атомного номера. При прочих равных условиях эксперимента максимальной скоростью распыления урана обладают ионы молибдена, т.е. скорость распыления возрастает с увеличением атомного номера и массы иона.

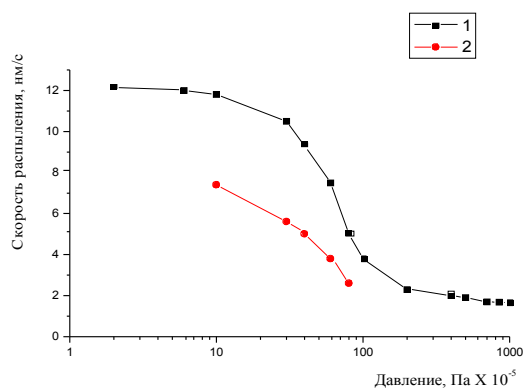


Рис.3. Зависимость скорости распыления урана ионами молибдена с энергией 3 кэВ от давления остаточного газа (1) и кислорода (2) в рабочей камере

Кроме энергии ионов, большое влияние на скорость распыления урана, обладающего высокими химической активностью и геттерирующими свойствами, оказывают давление и состав остаточного газа (рис.3). Скорость распыления урана практически не меняется при давлениях ниже $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Однако с увеличением давления остаточных газов она снижается и в диапазоне значений $2,6 \cdot 10^{-2}$ - $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па уменьшается до значений, близких к скорости распыления компактного диоксида урана. Причиной такой зависимости является, по-видимому, изменение физико-химических свойств поверхности урана.

Проведенные электронографические исследования показывают, что электронограммы от поверхности урановых подложек, обработанных ионами металлов в низком вакууме, имеют сильно размытые линии. Это затрудняет точную интерпретацию фазового состава поверхности. Размытие линий в основном связано с мелкокристаллической структурой образующейся на поверхности урана пленки, наличием в ней фаз с близкими межплоскостными расстояниями и с микронапряжениями, возникающими при образовании пленки. Поверхностный слой урана после обработки ионами металлов в низком вакууме представляет собой, по-видимому, композиционный состав из атомов урана, легирующего металла, кислорода, углерода, оксидов, карби-

дов и оксикарбидов урана. Об этом косвенно свидетельствуют и проведенные масс-спектрометрические исследования изменения масс-спектра остаточных газов до, во время и после ионной обработки (рис.4). До ионной обработки урана основными компонентами в рабочей камере были пары воды, азот, окись углерода, кислород и легкие углеводороды. Как только начинается процесс ионной обработки, концентрация всех компонент остаточного газа существенно уменьшается. Одновременно увеличивается пик с $m/e = 15$ и резко возрастает пик водорода вследствие интенсивного разложения углеводородов и воды. После ионной обработки урана интенсивность пиков H_2O^+ , N_2^+ , CO^+ заметно увеличивается, а интенсивность пиков углеводородов и кислорода существенно уменьшается. Проведенный анализ состава остаточной атмосферы, хотя и не позволяет судить о возможных химических превращениях при ионной обработке, однако позволяет сделать предположение, что в процессе распыления урана происходит захват атомами урана кислорода и углерода.

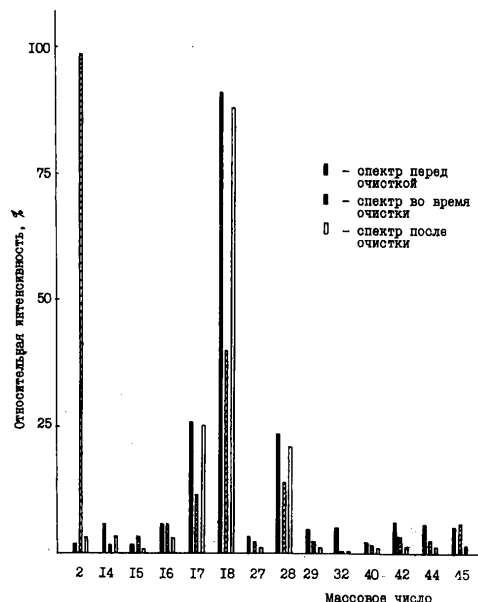


Рис.4. Изменение масс-спектра остаточных газов до, во время и после обработки поверхности урана ионами молибдена

Наблюдаемое уменьшение скорости распыления урана при низком вакууме, как показывают исследования, обусловлено увеличением рассеивания ионов на молекулах остаточного газа, а также образованием новых фаз, имеющих более низкую скорость распыления, чем чистый уран. Следовательно, область давлений, при которой распыление урана существенно превалирует над процессами адсорбции остаточных газов, сопровождающихся образованием новых фаз на поверхности урана при ионной обработке, находится на уровне $1 \cdot 10^{-3}$ Па и ниже. В этих условиях ионная обработка обеспечивает условия преобладания процесса ионного распыления загрязнений над процессами адсорбции молекул остаточного газа, постоянно поступающих на подложку в результате теплового движения.

В связи с тем, что при ионной обработке урана в низком вакууме может происходить как окисление, так и карбидизация урана, для правильной интерпретации результатов экспериментов необходимо выделить лимитирующую стадию, определяющую химический состав поверхности урана при данных конкретных условиях распыления. Поэтому были проведены дополнительные эксперименты по распылению урана в среде кислорода, как самой активной составляющей остаточного газа, при давлении $8 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-2}$ Па.

Проведенные исследования позволили установить, что при изменении состава рабочей среды заметно снижается скорость распыления урана (см. рис.3) и образующиеся поверхностные пленки на уране менее напряжены, что позволяет индцировать электронограммы. На электронограммах поверхности урана, обработанной при давлении кислорода $8 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-3}$ Па, наблюдаются рефлексы урана и диоксида урана. При увеличении давления кислорода на электронограммах наблюдаются только рефлексы UO_2 . Следовательно, при распылении урана в низком вакууме и в среде кислорода преобладающей стадией является окисление урана.

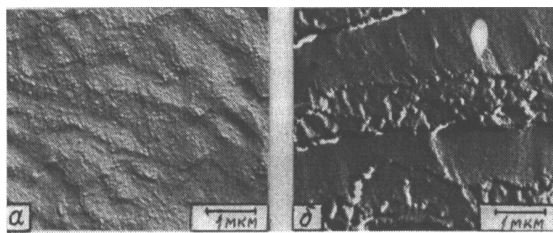


Рис.5. Микрофотографии поверхности урана после бомбардировки ионами молибдена с энергией 4 кэВ и различных дозах: а - $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, б - $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$

Электронно-микроскопические исследования поверхностной структуры урана показывают, что поверхность урана под действием ионной обработки изменяет свою морфологию. Изменения морфологии зависят от сорта используемых ионов, их энергии, дозы и плотности потока первичных ионов (при одной и той же дозе), а также от конкретных свойств подложки и окружающей ее среды. Эти изменения при достаточных энергии, дозе ионной обработки протекают в две стадии. Вначале происходит распыление оксидов и др. загрязнений. После этого происходит преимущественное распыление слабо связанных атомов урана, растравливание отдельных участков и выявление структуры урана.

Например, электронно-микроскопические исследования морфологии поверхности урана после обработки ионами молибдена с энергией 4 кэВ показали, что при дозе $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ происходит очень слабое изменение морфологии поверхности. С увеличением дозы происходит растравливание отдельных участков и увеличение их шероховатости (рис.5,а).

При дозе $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ выявляется структура урана и высота неоднородностей достигает $0,1 \dots 0,3$ мкм. Распыление при больших дозах приводит к появлению на поверхности образований типа впадин и борозд, ширина которых при дозе $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ достигает $1 \dots 2$ мкм (см. рис.5,б).

ВЫВОДЫ

Из выполненных исследований по обработке урана ионами титана, никеля, молибдена следует, что распыление урана определяется фазовым составом его поверхности, энергией, массой и дозой бомбардирующих ионов, а также давлением остаточного газа. Наибольшей распыляющей способностью обладают ионы молибдена. Процесс ионного распыления сопровождается низкоэнергетическим легированием урана. Установлено, что на концентрацию и глубину внедрения легирующих атомов определяющее влияние оказывают температура подложки, энергия и сорт ионов. Имплантация легирующих атомов в уран и распыление его поверхности приводят к изменению состава, структуры и морфологии поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф.Ф. Комаров. *Ионная имплантация в металлы*. М.: «Металлургия», 1990.
2. А.Н. Диденко, А.И. Лигачев, И.Б. Куракину. *Воздействие пучка заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов*. М.: «Энергоиздат», 1987.
3. М.И. Гусева. *Ионная имплантация в металлах // Поверхность. Физика, химия. Механика*. 1982, т.4, с.27-50.
4. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*. Вып.2/ Под ред. Р.Бериша/ Перевод с англ. М.: «Мир», 1986.
5. R. Gregg, T.A. Tombrello, *Sputtering of uranium // Radiation Effects*. 1978, v.35, p. 243-254.
6. Д.М. Скоров, А.И. Дашковский, В.Б. Волков, Б.А. Калинин. Катодно-вакуумное травление урана на установке ВУП-2К // *Атомная энергия*. 1972, т.32, вып.4, с. 319-320.
7. I.I. Aksenov, V.A. Belous, V.M. Khoroshikh. *Formation of filtered intence vacuum - arc plasma flows*. Proc. Of the 47 ISDEIV, USA, Berkly, Cal., 1996, vol. 2, p. 895-899.
8. И.И. Аксенов, В.М. Хороших. *Потоки частиц и массоперенос в вакуумной дуге: Обзор*. М.: «ЦНИИАтоминформ», 1984.
9. Ю.А. Антуфьев, Н.П. Дикий, В.Д. Заболотный и др. *Использование реакций реакционного захвата для изучения элементного состава и распределения по глубине легирующих примесей в металлах // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Основы ядерной физики.»* 1987, вып.1(37), с.61-64.
10. М.Д. Габович, Н.В. Плешивцев, Н.Н. Семашко. *Пучки ионов и атомов для управляемого термоядерного синтеза и технологических целей*. М.: «Энергоиздат», 1986.