

УДК 669.24:530.25

DOI: 10.17223/00213411/64/2/100

*А.В. НИКОНЕНКО³, Н.А. ПОПОВА¹, Е.Л. НИКОНЕНКО^{1,2}, М.П. КАЛАШНИКОВ⁴, И.А. КУРЗИНА⁵, Е.М. ОКС³***ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ИМПЛАНТАЦИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ УМЗ-ТИТАНА ***

Проведены исследования на образцах технически чистого титана BT1-0 в УМЗ-состоянии, подверженных имплантации ионами алюминия при дозах облучения $1 \cdot 10^{17}$, $5 \cdot 10^{17}$ и $10 \cdot 10^{17}$ ион/см². Исследования выполнены методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии. Для анализа химического состава имплантированного слоя использован метод ожэ-спектроскопии. Определены продольный и поперечный размеры зерен и фазовый состав сплава в зависимости от дозы облучения. Установлено, что имплантация приводит к формированию интерметаллидных фаз Al_3Ti и $AlTi_3$, β -титана и оксидов алюминия Al_2O_3 . Увеличение дозы облучения увеличивает толщину имплантированного слоя, не изменяя его фазового состава.

Ключевые слова: титан, структура, отжиг, фаза, абс-прессование, имплантация, алюминий, электронная микроскопия.

Введение

Применение титана, как конструкционного материала, обусловлено благоприятным сочетанием его высокой механической прочности, коррозионной стойкости, жаропрочности и малой плотности. Выбор титановых материалов определяется широкими перспективами их применения в технике и, прежде всего, в медицине. К существенному повышению предела текучести и прочности в титановых сплавах приводит измельчение зерна. Кроме изменения зеренного состояния металла значительно улучшает механические и коррозионные свойства поверхностная ионная модификация. Улучшение физико-химических свойств металлов в условиях ионного облучения связано с формированием в поверхностных слоях наноразмерных вторичных фаз, твердых растворов и градиентных структур [1–4].

Особый интерес представляет титан в наноструктурном и мелкозернистом состояниях. Уменьшение размера зерна титана до ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния и дополнительная имплантация приводят к существенному изменению структурно-фазового состояния [5]. Однако ряд фундаментальных вопросов по особенностям структурно-фазового состояния титана в УМЗ-состоянии после имплантации остаются открытыми [6–9]. Кроме того, на сегодняшний день не до конца выявлены физические механизмы упрочнения титановых сплавов за счет, во-первых, уменьшения размера зерна титановых мишеней и в результате ионной имплантации, во-вторых, за счет формирования нанокристаллических интерметаллидных фаз и твердых растворов переменного состава и, в-третьих, за счет дислокационного и дисперсионного упрочнения [10–14]. Наибольший интерес представляют алюминий и никель в качестве имплантируемых ионов, так как интерметаллидные фазы систем $Ti-Ni$ и $Ti-Al$ проявляют особые свойства и формирование которых в поверхностных слоях позволит значительно улучшить физико-механические характеристики имплантированных систем [11].

В качестве одного из эффективных способов поверхностной модификации металлов и сплавов зарекомендовал себя метод высокоинтенсивной ионной имплантации [11]. Ионная имплантация может быть успешно применена для синтеза наночастиц в объеме твердых материалов, в частности, металлических.

Настоящая работа посвящена исследованию структуры и фазового состава УМЗ-титана, имплантированного ионами алюминия. Рассматривается также влияние изменения дозы облучения на фазовый состав и толщину модифицированного слоя.

* Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004) и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-08-01041).

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемого материала был выбран технически чистый титан марки ВТ1-0 в УМЗ-состоянии, имплантированный ионами алюминия при дозах облучения $1 \cdot 10^{17}$, $5 \cdot 10^{17}$ и $10 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Для формирования УМЗ-состояния в заготовках титана применяли комбинированный метод многократного одноосного прессования (*abc*-прессование) [15]. Количество прессований составляло девять. Температура прессования при каждом цикле оставалась постоянной, но при переходе от предыдущего прессования к следующему уменьшалась ступенчато в интервале 500–400 К. Скорость деформации при прессовании составляла 10^{-2} – 10^{-1} с⁻¹. Величина деформации при однократном прессовании была равна 40–50%. При каждом последующем прессовании образец поворачивали на угол равный 90°. Величина накопленной логарифмической деформации $\epsilon = 6.12$. После этапа прессования заготовки титана деформировали многоходовой прокаткой в ручьевых валах при комнатной температуре. Величина накопленной деформации при прокатке составляла 75%. Для повышения пластичности титана был проведен отжиг при температуре 573 К в течение 1 ч. Отжиг практически не изменял структурное состояние титана, но повышал его пластичность при растяжении до 6–8% [16, 17].

Образцы после *abc*-прессования были подвергнуты дополнительному отжигу при температуре 573 К, 1 ч. Затем эти образцы подвергались ионной имплантации. Ионная имплантация алюминия в титан проводилась на ионном источнике MEVVA-V.RU при температуре 623 К, ускоряющем напряжении 50 кВ, плотности тока ионного пучка 6.5 мА/см², расстоянии 60 см от ионно-оптической системы. Согласно плотности ионного тока и средней зарядности ионов алюминия, скорость набора дозы составляла $3.36 \cdot 10^{13}$ (см²·с)⁻¹. Таким образом, времена экспозиции составили: для дозы $10 \cdot 10^{17}$ ион/см² – 8 ч 20 мин; для $5 \cdot 10^{17}$ ион/см² – 4 ч 10 мин; для $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² – 50 мин. Однако с учетом снижения ионного тока в процессе имплантации, обусловленного эрозией алюминиевого катода вакуумной дуги, времена экспозиции корректировались в сторону увеличения.

Фазовый анализ выполнен методами рентгеноструктурного анализа (РФА) с помощью автоматического рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе QUANTA 200 3D FEI с энергодисперсионным анализатором INCA SDD X-MAX (ЭДС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2001. Для анализа химического состава имплантированного титана использован ожэ-электронный спектрометр ОИОС.

Изучение образцов проводилось в четырех состояниях: 1) до имплантации (образцы, отожженные при 573 К, 1 ч) – исходное состояние (ИС); 2) ИС + имплантация ионами алюминия дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/см²; 3) ИС + имплантация ионами алюминия дозой $5 \cdot 10^{17}$ ион/см²; 4) ИС + имплантация ионами алюминия дозой $10 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Фазовый анализ, выполненный методом ПЭМ, проводился по изображениям, подтвержденным микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученными в соответствующих рефлексах. Определение размеров зерен проводилось по изображениям, полученным в электронном микроскопе по стандартным методикам. Полученные данные обрабатывались статистически.

Результаты и их обсуждение

Исходное состояние. Условия приготовления сплава ВТ1-0 были такими, что в нем после проведенного дополнительного отжига (ИС) сформировалась зеренная структура с сильно вытянутыми элементами (зернами), средние размеры которых составляют $\sim 0.13 \times 0.53$ мкм. Изображение зеренной структуры, полученное методом ПЭМ, и распределения поперечных и продольных размеров зерен показаны на рис. 1. Хорошо видно, что зерна являются анизотропными. Распределения зерен – одномодальные. Основная доля представлена зернами, поперечные размеры которых лежат в интервале 0.12–0.24 мкм, продольные – в интервале 0.17–1.36 мкм. Исследования показали, что кроме фазы α -Ti, представляющей матрицу сплава в исходном состоянии, присутствуют зерна β -титана.

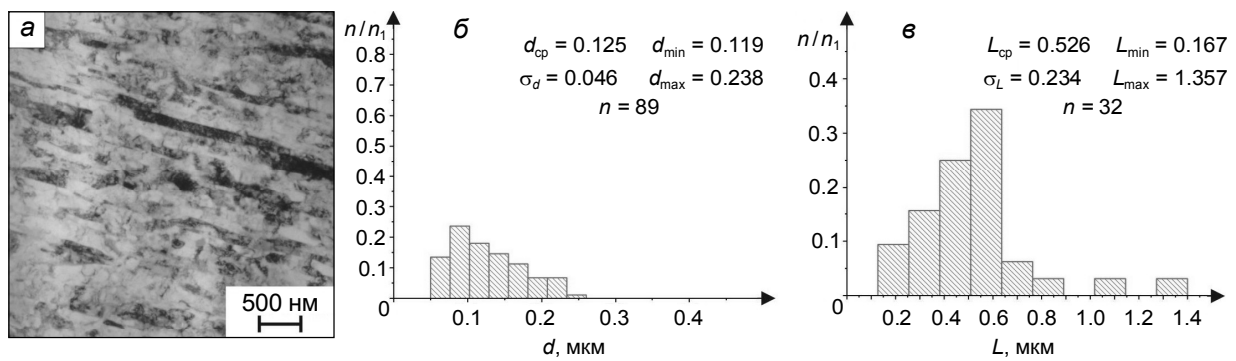


Рис. 1. Изображение микроструктуры (а) и распределения поперечных (б) и продольных (в) размеров зерен сплава BT1-0 после отжига 573 К, 1 ч

Состояние после имплантации с дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/см². Микроструктура титана после ионной имплантации алюминием при дозе $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² представлена на рис. 2, а. Приповерхностный слой содержит матричные зерна титана, имеющие вид полосовой структуры, образованной в результате деформации, которой подвергался материал в процессе приготовления образца. Имплантированный слой составляет около 200 нм. Приповерхностный слой на глубине 150 нм является более аморфным относительно объемного материала, о чем свидетельствует микродифракционная картина, полученная с этого участка образца и представленная на рис. 2, б.

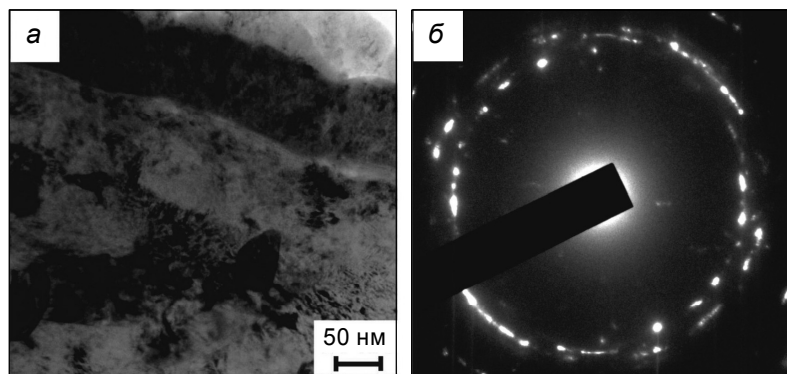


Рис. 2. Светлопольное изображение имплантированного ($1 \cdot 10^{17}$ ион/см²) титана (а), микродифракционная картина (б)

Индицирование микродифракционной картины показало наличие различных фаз в образце. А именно кроме фазы α -Ti, представляющей матрицу исследуемого сплава, присутствует оксидная фаза – оксид алюминия (Al_2O_3). Формирование оксидной фазы возможно за счет присутствия кислорода в поверхностных слоях высокой концентрации (до 60 ат. %). Кроме того, присутствуют интерметаллидные фазы Ti_3Al (упорядоченная фаза, обладающая гексагональной кристаллической решеткой) и Al_3Ti (упорядоченная фаза, обладающая тетрагональной кристаллической решеткой). Интересным фактом является отсутствие фазы TiAl .

Фазовый анализ, выполненный методом РФА (съемка скользящим пучком до 150 нм глубиной), показал хорошее согласие с данными ПЭМ. На рис. 3 приведена рентгенограмма имплантированного образца при дозе $1 \cdot 10^{17}$ ион/см². Результат индицирования рентгенограммы приведен в таблице.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 3 и таблица), в образце присутствуют линии α - и β -титана и дополнительные линии, характерные для интерметаллидных фаз титана. Как можно заметить, фазы формируются в достаточном количестве, т.е. концентрация алюминия соответствует их фазообразованию.

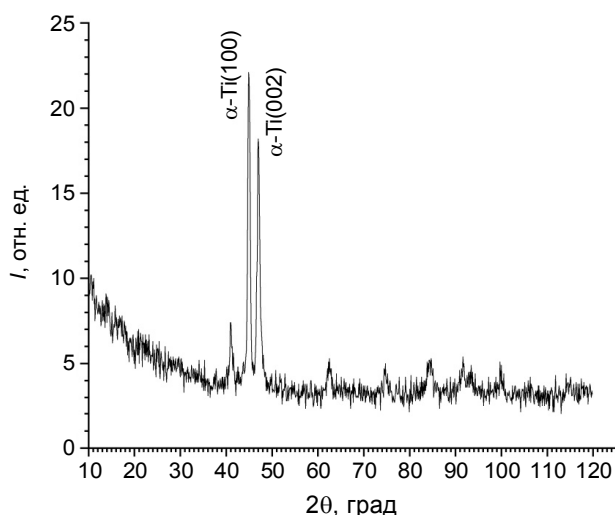


Рис. 3. Рентгенограмма образца, имплантированного ионами Al при дозе $1 \cdot 10^{17}$ ион/см²

Данные рентгенофазового анализа для образца титана, имплантированного ионами Al при дозе $1 \cdot 10^{17}$ ион/см²

2θ, град	Ti (<i>hkl</i>)	Ti ₃ Al (<i>hkl</i>)	Al ₃ Ti (<i>hkl</i>)
40.9467	(100)α		
44.8699	(002)α+ +(110)β	(002)	
46.9572	(101)α		(202)
62.4262		(211)	
74.5393		(103)	(010)
84.2760		(302)	(220)
91.4284		(400)	
99.5162	(004)α+ +(220)β	(004)	(107)

Состояние после имплантации с дозой $5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Проведены исследования структурно-фазового состояния образца титана, имплантированного ионами Al дозой $5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Установлено, что после ионного воздействия изменений в размере зерна не наблюдается, т.е. в продольном и поперечном направлениях размер зерна совпадает с исходным состоянием.

Проведенный подробный анализ структурно-фазового состояния ионно-модифицированного слоя (рис. 4, а) показал, что микродифракционная картина (рис. 4, б), полученная с этого участка, представлена кольцевыми рефлексам.

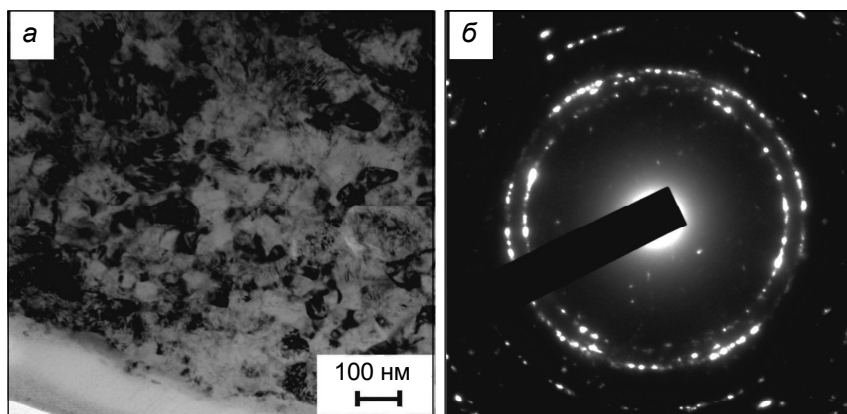


Рис. 4. ПЭМ-изображения Ti после ионной имплантации ионами алюминия с дозой $5 \cdot 10^{17}$ ион/см²: светопольное изображение (а), микродифракционная картина (б)

В результате индирования этой микродифракционной картины установлено кроме α-титана наличие интерметаллидных фаз. Это, как и в предыдущем случае, фазы Ti₃Al и Al₃Ti. Локальное превышение концентрации алюминия на границах зерен способствует образованию фаз, богатых алюминием. Кроме указанных алюминидных фаз присутствует также оксид алюминия. Согласно темнопольным изображениям, частицы оксида алюминия имеют размер до 50 нм, в то время как сформированные интерметаллидные фазы могут быть до 100–150 нм и локализуются в приграничной области матричных титановых зерен. Необходимо отметить, что после имплантации в поверхностном слое, как и в исходном состоянии, присутствуют зерна титана β-модификации.

Состояние после имплантации с дозой $10 \cdot 10^{17}$ ион/см². При имплантации алюминия с дозой до $10 \cdot 10^{17}$ ион/см² наблюдается незначительное уменьшение продольного

размера зерен титановой матрицы (до 300 нм). Этот процесс связан с сильным энергетическим воздействием в условиях имплантации, которое способствует закреплению и формированию новых продольных границ. Поперечные размеры матричных зерен сохраняются. Идентификация микродифракционной картины показала, что присутствуют фазы Ti_3Al и Al_3Ti и оксид алюминия. Частицы фазы Ti_3Al (рис. 5, *з, д, е*) имеют вытянутую форму с размером до 200 нм и располагаются вдоль границ матричных зерен, где концентрация алюминия максимальная. Частицы $TiAl_3$ имеют более округлую форму с размером до 25–30 нм (рис. 5, *ж, з, и*) и располагаются в тройных стыках.

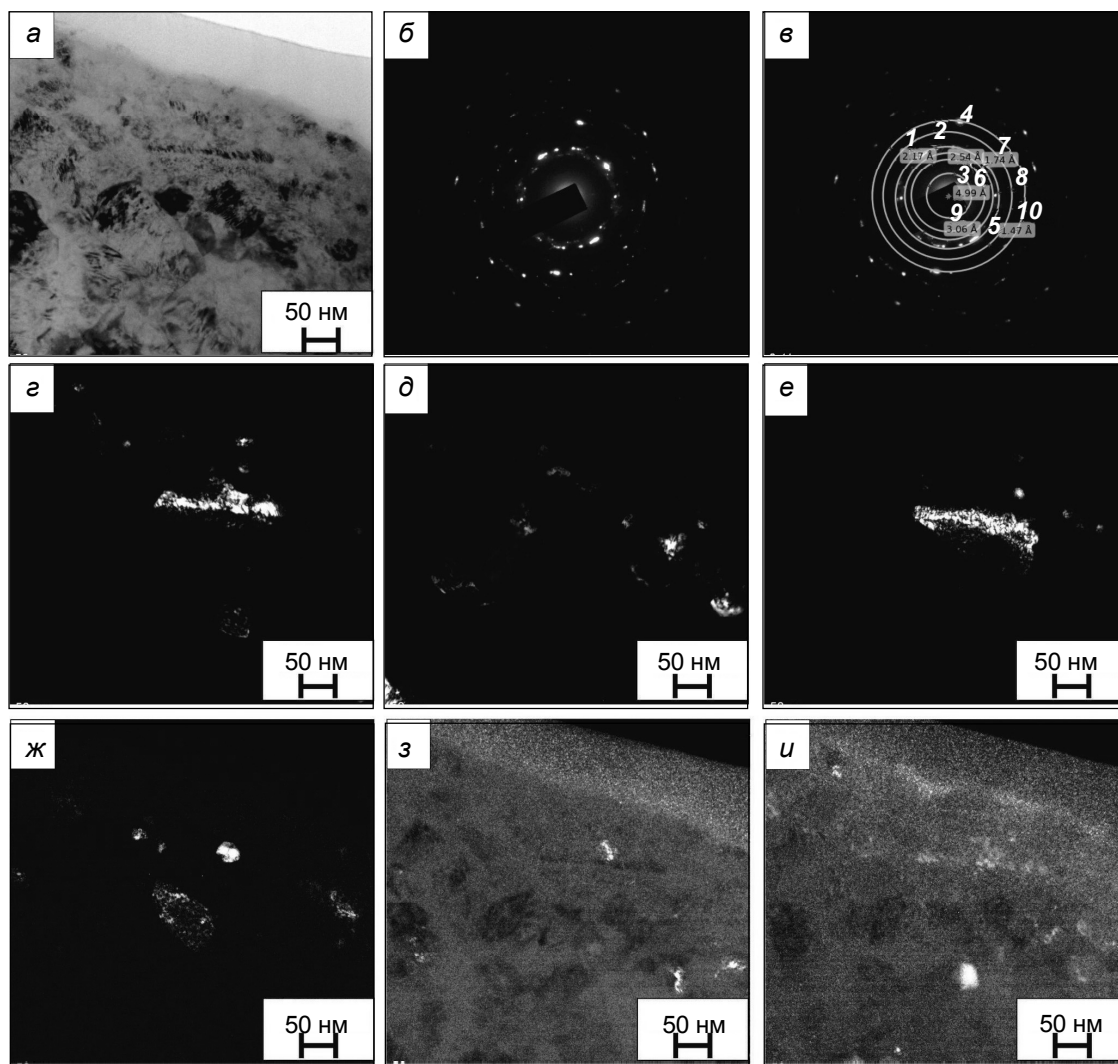


Рис. 5. Изображения титана, полученного методом ПЭМ (средний размер 0.13 мкм), имплантированного с дозой $10 \cdot 10^{17}$ ион/см². Светлопольное изображение (*а*), микродифракционная картина (*б*) с идентификацией (*в*) и темнопольные изображения, полученные в первом кольце схемы, т. 1, 2 (*з, д*), во втором, т. 3, 6 (*е*), в третьем, т. 4, 7, 8, 10 (*ж*), в четвертом, т. 9 (*ж*)

Распределение элементов по глубине имплантированного слоя. Выше мы отмечали, что исследование элементного состава поверхностных модифицированных образцов сплава ВТ1-0 в условиях ионной имплантации проведено методом электронной оже-спектроскопии.

На рис. 6 представлены концентрационные профили легирующих элементов в образцах титана до (рис. 6, *а*) и после (рис. 6, *б, в*) имплантации с различными дозами. Из рис. 6, *а* видно, что титан, отожжённый при 573 К, 1 ч (исходное состояние материала) содержит кислород. Кроме того, видно, что отжиг приводит к равномерному распределению кислорода по всему объёму материала с концентрацией по глубине до 50–55 ат. %.

Из рис. 6, б, в хорошо видно, что во всех имплантированных образцах концентрационный профиль алюминия имеет один максимум. При облучении с малой дозой ($1 \cdot 10^{17}$ ион/см²) толщина имплантированного слоя не превышает 100 нм, и максимум концентрации (8 ат. %) приходится на глубину 50 нм (рис. 6, б). Концентрация алюминия значительно ниже концентрации кислорода. Можно предположить, что в поверхностном слое, наряду с интерметаллидными фазами, будут образовываться также оксидные фазы – оксиды алюминия. При имплантации с дозой $5 \cdot 10^{17}$ ион/см² (рис. 6, в) толщина ионно-легированного слоя составляет 200 нм, что значительно больше, чем с предыдущей дозой. Максимальная концентрация составляет 30 ат. % и локализуется на глубине 50–75 нм от облученной поверхности. Согласно теоретическим расчетам [11] средний проективный пробег алюминия в поликристаллическом титане при ускоряющем напряжении 60 кВ и среднем заряде Al-ионов 1.7 составляет 80–90 нм. При уменьшении размера зерна титановой мишени наблюдается повышенная диффузия имплантируемых элементов по глубине материала вследствие высокой концентрации границ зерен. Дополнительная ускоренная диффузия алюминия по глубине приводит к повышению толщины имплантированного слоя до 200 нм, в отличие от поликристаллических материалов [11]. Соответственно теоретические и экспериментальные значения совпадают и подтверждают тот факт, что при обычной ионной имплантации в субмикроструктурный материал имеет место диффузия по границам зерен.

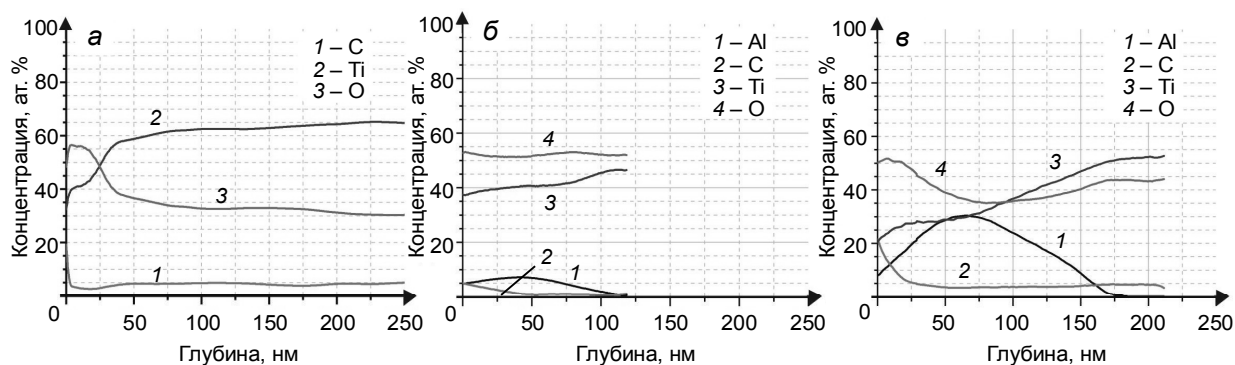


Рис. 6. Оже-профили распределения элементов по глубине поверхностных слоев титана (сплав ВТ1-0) до (а) и после (б, в) имплантации с различными дозами

Заключение

Проведенные исследования методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии с применением энергодисперсионного анализа и просвечивающей электронной микроскопии показали, что имплантация титана ионами алюминия привела к изменению фазового состава сплава ВТ1-0. Во-первых, установлено, что вдоль границ зерен α -Ti наблюдается образование выделений упорядоченной фазы Ti_3Al . Во-вторых, в стыках зерен α -Ti присутствуют выделения упорядоченной фазы $TiAl_3$. В-третьих, образуются выделения Al_2O_3 .

Установлено также, что увеличение дозы облучения не изменяет фазовый состав сплава, но приводит к увеличению толщины модифицированного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хирвонин Дж. К. Ионная имплантация. – М.: Металлургия, 1985. – 245 с.
2. Brown G. // Nucl. Instrum. Methods. – 1989. – V. 37/38. – P. 68–73.
3. Никоненко А.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Курзина И.А. // Междунар. конф. «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск, ТГУ, 23–26 апреля 2019. – Томск: Изд-во ТПУ, 2019. – С. 253–255.
4. Комаров Ф. Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. – Минск: УП «Технопринт», 2001. – 392 с.
5. Кайбышев О. А. Сверхпластичность промышленных сплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 276 с.
6. Glezer A.M., Kozlov E.V., Koneva N.A., et al. Plastic Deformation of Nanostructured Materials. – Boca-Raton: CRC Press, 2017. – 334 p.
7. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. и др. Процессы пластического структурообразования в металлах. – Минск: Наука и техника, 1994. – 103 с.
8. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с.

9. Кайбышев О.А., Утяшев Ф.З. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов. – М.: Наука, 2002. – 438 с.
10. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
11. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц: синтез, структура, свойства / отв. ред. В.П. Кривобоков. – Томск: Изд-во НТЛ, 2013. – 280 с.
12. Семенова И.П. Формирование ультрамелкозернистых структур и повышенных механических свойств в малолегированных титановых сплавах комбинированными методами интенсивной пластической деформации: дис. ... докт. тех. наук: 05.16.01. – Уфа, 2011. – 267 с.
13. Семенова И.П. // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9. – № 5–6. – С. 84–95.
14. Иноземцев А.А. // Современные титановые сплавы и проблемы их развития: сб. статей. – М.: ВИАМ, 2010. – С. 43–46.
15. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И. и др. // Перспективные материалы. – 2009. – № 7. – С. 107–112.
16. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Братчиков А.Д. и др. // Физич. мезомех. – 2005. – Т. 8. – № 7. – С. 91–94.
17. Fedorischeva M.V., Kalashnikov M.P., Nikonenko A.V., and Bozhko I.A. // Vacuum. – 2018. – V. 149. – P.150–155.

Поступила в редакцию 03.07.2020.

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет,

г. Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

г. Томск, Россия

³ Томский государственный университет систем управления

и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

⁴ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

⁵ Национальный исследовательский Томский государственный университет,

г. Томск, Россия

Никоненко Алиса Владимировна, аспирантка ТУСУРа, e-mail: aliska-nik@mail.ru;

Попова Наталья Анатольевна, к.т.н., ст. науч. сотр. ТГАСУ, e-mail: natalya-popova-44@mail.ru;

Никоненко Елена Леонидовна, к.ф.-м.н., доцент ТГАСУ, доцент НИ ТПУ, e-mail: vilatomsk@mail.ru;

Калашников Марк Петрович, ведущ. технолог ЛМПиН ИФПМ СО РАН, e-mail: kmp1980@mail.ru;

Курзина Ирина Александровна, д.ф.-м.н., профессор НИ ТГУ, e-mail: kurzina99@mail.ru;

Окс Ефим Михайлович, д.т.н., зав. каф. физики ТУСУРа, e-mail: oks@fet.tusur.ru.