

УДК 669.24:539.25

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ФАЗ В УСЛОВИЯХ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ ТИТАНОВЫХ МИШЕНЕЙ

© 2012 г. И. А. Курзина<sup>1</sup>, Н. А. Попова<sup>1</sup>, Е. Л. Никоненко<sup>1</sup>, М. П. Калашников<sup>2</sup>, К. П. Савкин<sup>3</sup>, Ю. П. Шаркеев<sup>2</sup>, Э. В. Козлов<sup>1</sup>

E-mail: kurzina99@mail.ru

Представлены результаты исследования микроструктуры и фазового состава титановых образцов с различным размером зерна (0.3; 1.5; 17 мкм), имплантированных ионами алюминия (доза облучения –  $10^{18}$  ион · см<sup>-2</sup>) на источнике Mevva-V.RU. Установлено, что в результате ионного облучения на основе зерен  $\alpha$ -титана образуются полифазные имплантированные слои. Размеры, форма и места локализации вторичных фаз ( $TiO_2$ ,  $Ti_2O$ ,  $TiC$ ,  $Ti_3Al$ ,  $Al_3Ti$ ) зависят от размера зерна титановой имплантируемой подложки. Обнаружено, что выделения наноразмерных зерен  $TiO_2$  наблюдаются преимущественно на дислокациях в объеме матричных зерен. Формирование  $Ti_2O$  наблюдается целыми областями на титане с мезополикристаллическими зернами (17 мкм). Установлено, что упорядоченная фаза  $Ti_3Al$  локализуется на глубине более 200 нм имплантированного слоя по границам титановой мишени.

Методы обработки металлов и сплавов пучками металлических ионов в настоящее время представляют значительный интерес с точки зрения синтеза новых наноразмерных интерметаллидов в поверхностных слоях. Разработанные на сегодняшний день модели и механизмы поверхностной модификации в условиях ионной имплантации обоснованы экспериментально на крупнокристаллических материалах. Однако уменьшение размера зерна и соответственно увеличение плотности межзеренных границ и тройных стыков может приводить к резкому ускорению диффузационных процессов, легирования, перемещивания, образования вторичных фаз и дефектов [1], а также к появлению новых, в том числе недиаграммных, фаз. Ионной имплантацией можно не только провести стабилизацию предварительно созданной в металлической мишени субмикроструктуры, но и осуществить синтез нанокристаллических фаз в поверхностных слоях облучаемых материалов.

Большой интерес представляет ионный синтез различных фаз, формирующихся в поверхностных слоях материалов на основе Ti и Al. Это обусловлено тем, что интерметаллидные фазы системы Ti-Al имеют высокую механическую прочность, твердость, износостойкость и коррозионную устойчивость, и они, как правило, являются тугоплавкими [2]. Формирование наночастиц интерметаллидных

фаз в структуре титанового сплава в условиях ионной имплантации приведет к значительному упрочнению этого материала, которое будет обусловлено как дисперсным и твердорастворным упрочнением, так и возникновением внутренних полей напряжений. Это позволит использовать данные материалы в качестве альтернативы крупнокристаллических титановых сплавов медицинского и технического назначения, применяемых в настоящее время. Процессы фазообразования, которые протекают при имплантации ионами алюминия титановых материалов, находящихся в различных структурных состояниях, особенно вnanoструктурном, субмикрокристаллическом и ультрамелкозернистом, мало изучены. Цель данной работы – исследование эволюции структурно-фазового состояния, параметров дислокационной субструктуры и зеренной структуры титана после воздействия ионами алюминия в зависимости от структурного состояния мишени.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала был выбран пруток технически чистого титана марки ВТ1-0 диаметром 20 мм. Для формирования nano- и субмикрокристаллического состояния в заготовках титана применяли разработанный в ИФПМ СО РАН комбинированный метод многократного одноосного прессования (abc-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валах при комнатной температуре и дорекристаллизационным отжигом [3, 4]. Отметим основные этапы получения прутков. Abc-прессование про-

<sup>1</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск.

<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск.

<sup>3</sup> Учреждение Российской академии наук Институт сильно-точной электроники СО РАН, Томск.

Основные характеристики поверхностных слоев титана, имплантированных алюминием

Образцы	Средний размер зерен мишени $\alpha$ -Ti, мкм	Область в имплантированном слое	Места локализации фаз относительно зерен $\alpha$ -Ti и их средние размеры					
			$\beta$ -Ti	$Ti_2O$	$TiO_2$	$Ti_3Al$	$Al_3Ti$	$TiC$
$Ti_{0.3}$	0.3	I	По границам зерен 100 нм	—	На дислокациях, 10 нм	—	—	Внутри зерен мишени, 40 нм
		II	По границам зерен 100 нм	—	На дислокациях, 10 нм	По границам зерен, 25 × 70 нм	По границам зерен, 100 нм	На дислокациях, 10 нм
$Ti_{1.5}$	1.5	I	—	—	1) На дислокациях, 20 нм 2) Внутри зерен мишени, 30 × 100 нм	По границам зерен, 60 × 200 нм	—	—
		II	—	—	1) На дислокациях, 20 нм 2) Внутри зерен, 20 × 90 нм	По границам зерен; 60 нм	По границам зерен, 20 × 60 нм	—
$Ti_{17}$	17	I	—	Пленка	—	—	—	—
		II	—	Внутри зерен мишени 10 нм	—	1) Внутри зерен, 60 × 2000 нм 2) По границам зерен, 60 × 1200 нм	—	—

водили со скоростью  $10^{-2}$  с $^{-1}$  с понижением температуры в интервале 773–673 К между циклами прессования. При заданной температуре каждый цикл включал трехкратное одноосное изотермическое прессование. Перед каждым последующим прессованием образец поворачивали на 90°. Значение относительной деформации при однократном прессовании не превышало 50%, а значение суммарной деформации при трехкратном прессовании в каждом цикле (общее число прессований 9) составило 6.12. После abc-прессования заготовки титана деформировали многократной прокаткой в ручьевых валах при комнатной температуре. Значение суммарной деформации при прокатке составило 75%. В результате такой деформационной обработки были получены заготовки титана в виде прутков длиной 500 мм квадратного сечения со стороной 6 мм. Для повышения пластичности титана прокатанные прутки отжигали при температуре 573 К в течение 1 ч. Отжиг практически не изменил структурное состояние титана, но повышал

его пластичность при растяжении до 6% и более [4, 5]. Средний размер элементов структуры (зёрна, субзёрна, фрагменты) в титане после такой обработки составил 0.2 мкм, что соответствует субмикрокристаллическому состоянию [5], согласно классификации [6].

Титановые образцы с различным размером зерна получали из прутков субмикрокристаллического титана путем часовых отжигов при различных температурах. Температуры отжига, требуемые для получения соответствующего размера зерна, взяты из [7]. Для проведения исследований по влиянию ионной имплантации на структурные характеристики титана в данной работе были выбраны три типа титановых мишеней (см. таблицу): а)  $Ti_{0.3}$  – титановые образцы в ультрамелкозернистом состоянии со средним размером структурных элементов, равным 0.3 мкм, отжиг при 623 К; б)  $Ti_{1.5}$  – титановые образцы в мелкозернистом состоянии, средний размер зерен 1.5 мкм, отжиг при 773 К; в)  $Ti_{17}$  – титановые образцы в мезополикристалли-

ческом состоянии, средний размер зерен 17 мкм, отжиг при 1073 К. Использована классификация материалов по данным [6].

Ионная имплантация титановых материалов проведена на ионном источнике MEVVA-V.RU [8] при температуре 623 К, ускоряющем напряжении 50 кВ, плотности тока ионного пучка 6.5 мА · см<sup>-2</sup>, расстоянии 60 см от ионно-оптической системы, времени имплантации 5.25 ч и дозе облучения 10<sup>18</sup> ион · см<sup>-2</sup>. Такой высокодозовый режим ионной имплантации обеспечивает формирование ионно-легированного слоя с высокой концентрацией внедряемых элементов. Для анализа химического состава поверхностных слоев имплантированных материалов использованы ожеэлектронные спектрометры 09ИОС и JAMP-10S. Микроструктура и фазовый состав поверхностных слоев исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе ЭМ-125К при ускоряющем напряжении 120 кВ при увеличениях в интервале 15500–70000. Исследование и анализ структурно-фазового состояния имплантированных материалов проводили в двух областях поверхностного ионно-модифицированного слоя: I область локализована на глубине 0–200 нм от облученной поверхности; II область – на глубине 200–500 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным ожеэлектронной спектроскопии, в имплантированном слое титана Ti<sub>0.3</sub> максимальная концентрация внедренной примеси алюминия составляет ~30 ат. %, при этом толщина всего имплантированного слоя не превышает ~600 нм. При имплантации в титан со средним размером зерна 1.5 мкм наблюдается значительное повышение концентрации внедренной примеси до 60 ат. % при незначительном увеличении толщины легированного слоя ~650 нм. Поверхностный слой имплантированного титана Ti<sub>17</sub> имеет толщину модифицированного слоя ~850 нм с концентрацией внедренной примеси до 70 ат. %.

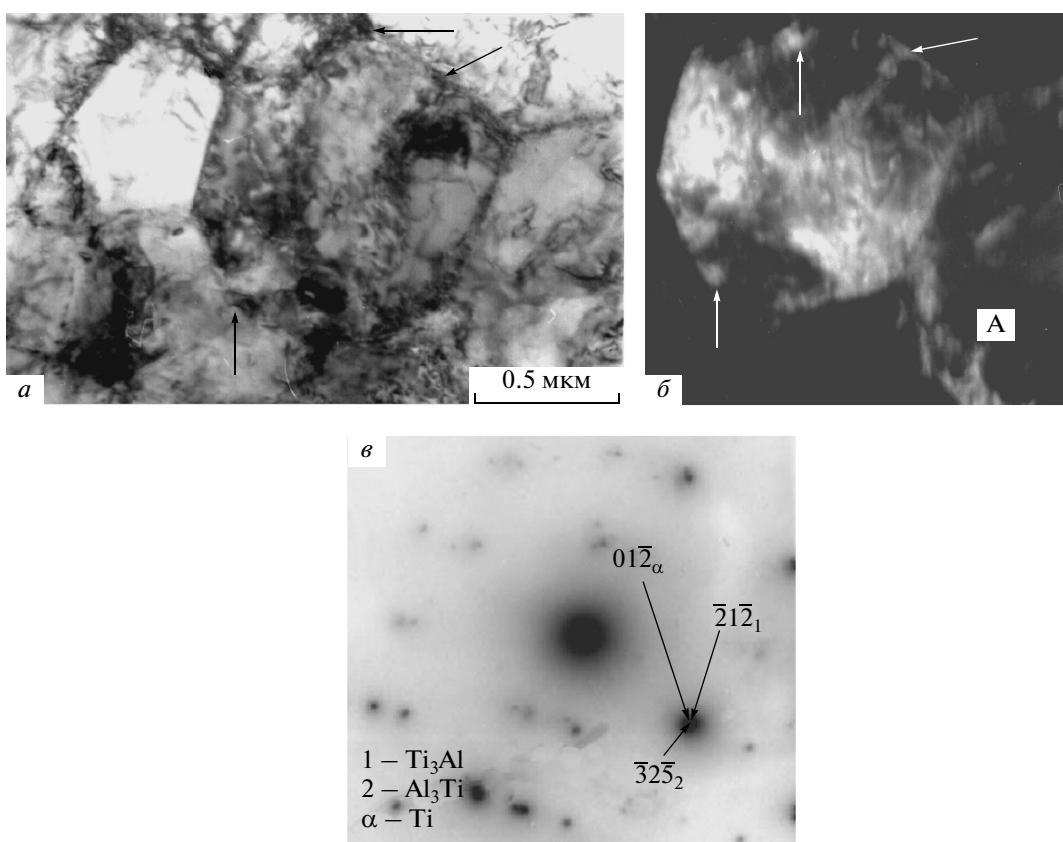
Установлено, что наряду с алюминием в поверхностных слоях всех имплантированных титановых мишней присутствует кислород, внедренный из остаточной атмосферы вакуумной системы. Максимальная концентрация кислорода (до 50 ат. %) наблюдается в образце Ti<sub>0.3</sub> вследствие облегченной диффузии. Отметим, что наблюдаемые высокие концентрации легирующих элементов в поверхностных модифицированных слоях достаточны для формирования вторичных фаз в ионно-легированных слоях.

Результаты исследования микроструктуры и фазового состава имплантированных слоев титана приведены в таблице. Установлено, что имплантация алюминия в титан Ti<sub>0.3</sub> приводит к формированию поверхностного слоя с изменяющимся фазовым составом по глубине. В области I имплантированный слой состоит из зерен α-Ti с включениями карбида TiC (средний размер 40 нм) и оксида титана TiO<sub>2</sub> (брекит). В области II имплантированного слоя присутствуют зерна α-Ti, по границам которых находятся пластинчатые выделения Ti<sub>3</sub>Al (средний размер – 25 × 70 нм) и равноосные частицы Al<sub>3</sub>Ti (средний размер – 100 нм). Внутри зерен титана на дислокациях наблюдаются наноразмерные выделения оксида TiO<sub>2</sub> и карбида титана TiC с размером до 10 нм. Необходимо отметить формирование отдельных нанозерен β-титана по границам матричных зерен α-Ti по всей толщине ионно-легированного поверхностного слоя.

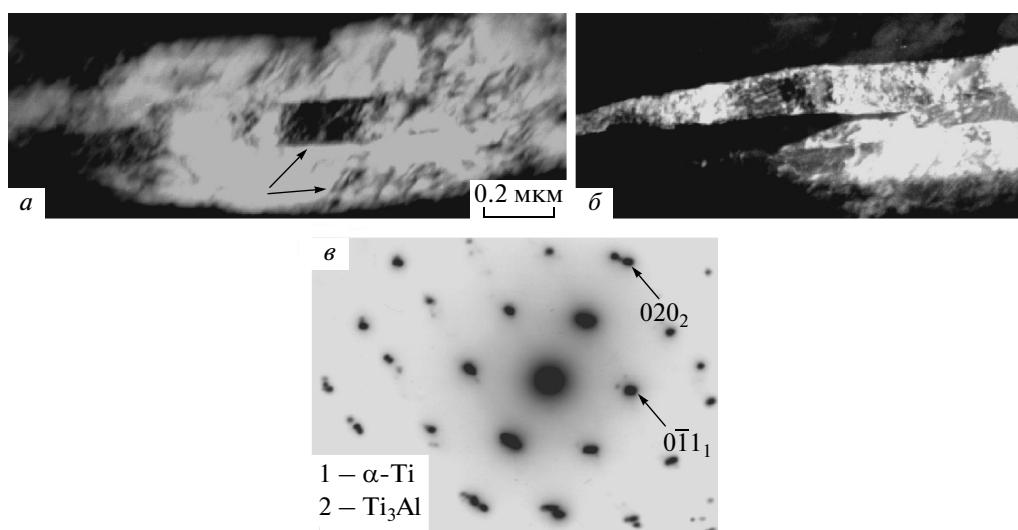
Исследования титановых мишеней с размером зерна 1.5 мкм показали, что во всем имплантированном слое присутствует основная фаза α-Ti. Вторичными фазами, формируемыми в условиях имплантации, являются TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>Al и Al<sub>3</sub>Ti (см. таблицу.). Локализация фаз зависит от расстояния в имплантированном слое от поверхности мишени. В области I (толщина 0–200 нм) окисел титана TiO<sub>2</sub> (брекит) находится на дислокациях в виде наночастиц (средний размер 20 нм) или в виде пластинчатых выделений (30 × 100 нм) внутри зерен α-Ti. Формирование упорядоченной фазы Ti<sub>3</sub>Al в виде анизотропных частиц (средняя длина – 200 нм, средняя ширина – 60 нм) наблюдается по границам зерен.

В области II ионно-легированного слоя титана Ti<sub>1.5</sub> присутствуют два типа зерен α-Ti. Первый тип представляет собой зерна α-Ti с частицами TiO<sub>2</sub> (средний размер 20 нм) на дислокациях. Второй тип – зерна α-Ti, содержащие нановыделения TiO<sub>2</sub> и частицы фазы Al<sub>3</sub>Ti, локализованные по границам матричных зерен. Средний размер частиц фазы Al<sub>3</sub>Ti составляет 20 × 60 нм. Кроме того, наблюдается формирование фазы Ti<sub>3</sub>Al в виде нанопролоек по границам зерен α-Ti (рис. 1, таблица).

Имплантация алюминия в титан Ti<sub>17</sub> приводит к формированию имплантированного слоя с различным фазовым составом по глубине. Область I содержит аморфный Ti<sub>2</sub>O в виде поверхностной пленки толщиной до 50 нм. Ниже на расстоянии 50–200 нм от облученной поверхности наблюдаются зерна α-Ti, содержащие растворенный кислород небольшой концентрации и выделения частиц оксида титана Ti<sub>2</sub>O. Размер частиц изменяется от 6 до 10 нм. В области II (200–500 нм) присутствуют зерна двух типов. Первый тип это зёрна α-Ti с вкраплениями частиц оксида титана – Ti<sub>2</sub>O, размер которых не превышает 10 нм; второй тип – зёрна α-Ti с частицами Ti<sub>3</sub>Al. Фаза Ti<sub>3</sub>Al с дальшим порядком имеет вид пластинчатых выделений шириной до 60 нм, а их длина соизмерима с



**Рис. 1.** ПЭМ-изображения области II ионно-легированного слоя титана  $\text{Ti}_{1.5}$  (200–500 нм): *а* – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение в рефлексах, указанных на микродифракционной картине (*в*). Выделения фазы  $\text{Ti}_3\text{Al}$  по границам зерен отмечены стрелками, а пластинчатые выделения фазы  $\text{Al}_3\text{Ti}$  – символом “A”.



**Рис. 2.** ПЭМ-изображения области II ионно-легированного слоя титана  $\text{Ti}_{17}$  (200–500 нм): *а* – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение в рефлексе  $[020]$  фазы  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ; *в* – микродифракционная картина. Пластинчатые выделения фазы  $\text{Ti}_3\text{Al}$  внутри зерна  $\alpha\text{-Ti}$  отмечены стрелками.

размером зёрен  $\alpha\text{-Ti}$ . Фаза  $\text{Ti}_3\text{Al}$  формируется как внутри зерен, так и по их границам (см. рис. 2). Выделение фазы  $\text{Ti}_3\text{Al}$  и формирование дальнего по-

рядка приводят к искривлению кристаллической решетки. Кривизна – кручение кристаллической решетки достигает  $2000 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, исследован фазовый состав ионно-легированных слоев титановых образцов с различным размером зерна (0.3, 1.5, 17 мкм). Установлено, что основой ионно-модифицированных слоев являются зёरна  $\alpha$ -Ti. Основа вторичных фаз – окислы и алюминиды титана. Согласно данным, приведенным в таблице, видно, что, чем меньше зерно титановой матрицы, тем больше диапазон формируемых вторичных фаз. Измельчение размера зерна титана инициирует рост количества каналов для формирования новых фаз за счет облегченной диффузии легирующих элементов. Размеры, форма и места локализации вторичных фаз зависят от размера зерна титановой матрицы.

Большую роль при локализации вторичных фаз играет дефектная структура материала. Как правило, частицы вторичных фаз формируются на дислокациях или на границах зёрен. Когда новую фазу образует элемент замещения – алюминий, то частицы преимущественно формируются по границам зерен. В то же время элементы внедрения (кислород, углерод) образуют частицы фаз на дислокациях. Это связано с тем, что элемент замещения перемещается при ионной имплантации по границам зерен или по твердому раствору, в то время как элемент внедрения – по дислокациям. Кроме того, ионная имплантация происходила при 623 К, что усиливало диффузию.

Обнаружено, что кислород в отличие от алюминия формирует мощную дефектную структуру в титановой матрице, поэтому оксидные наночастицы формируются в больших зернах при больших напряжениях. Самые мелкие зёрна оксидных фаз с размером до 20 нм локализуются на дислокациях в объеме зёрен мишени.

Введение алюминия приводит к стабилизации титановой матрицы и способствует формированию сверхструктуры  $Ti_3Al$  на границах зерен титана. В поверхностных слоях концентрация алюминия во много раз превышает концентрацию кислорода, в связи с этим зёрна алюминидных фаз значительно крупнее, чем оксидных. Установлено, что размер формируемых прослоек  $Ti_3Al$  зависит от исходного зерна титановой матрицы. Чем меньше размер зерна титановой мишени, тем меньше толщина прослоек  $Ti_3Al$  по границам зёрен. В титановых мишнях с крупным размером зерен (17 мкм) присутствует упорядоченная фаза  $Ti_3Al$ , которая локализуется в виде прослоек не только по границам зерен  $\alpha$ -титана, но и в теле зерен  $\alpha$ -титана (рис. 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование структурно-фазового состояния имплантированных ионами алюминия

при дозе облучения  $10^{18}$  ион · см<sup>-2</sup> титановых мишней на источнике Mevva-V.RU в различных структурных состояниях (средний размер зерна 0.3, 1.5 и 17 мкм). Установлено, что характерная особенность имплантированных слоев титана – это наличие двух областей с различным фазовым составом. Область I, наиболее приближенная к облучаемой поверхности, содержит преимущественно оксиды. Выделения наноразмерных зерен  $TiO_2$  наблюдается на дислокациях при размере зерна матрицы 0.3 и 1.5 мкм. Формирование  $Ti_2O$  наблюдается в виде пленки на поверхности в случае титана с мезополикристаллическими зернами (17 мкм). Для всех трех титановых подложек с различным размером зерна характерно формирование интерметаллидной фазы  $Ti_3Al$ . Локализация данной фазы наблюдается преимущественно по границам зерен  $\alpha$ -титана. С увеличением размера зерна наблюдается рост толщины прослоек фазы  $Ti_3Al$ . Высокодозовая имплантация ионов алюминия в титан на источнике MEVVA-5.RU позволяет формировать в поверхностных слоях наноразмерные фазы интерметаллидов, а также оксидов, что будет повышать прежде всего механические свойства вследствие дисперсного упрочнения.

Авторы выражают благодарность Ерошенко А.Ю., Толмачеву А.И. за помощь в получении титановых образцов в субмикрокристаллическом состоянии и Оксу Е.М., Юшкову Г.Ю. за помощь в проведении экспериментов по ионной имплантации и полезные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 10-02-01012\_a.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. М.: Издат. дом “Круглый год”, 2001. 528 с.
- Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды  $Ni_3Al$  и  $TiAl$ : микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: Изд-во Уро РАН, 2002. 358 с.
- Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И. и др. // Перспективные матер. 2009. № 7. С. 107.
- Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Братчиков А.Д. и др. // Нанотехника. 2007. № 3(11). С. 81.
- Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Братчиков А.Д. и др. // Физ. мезомеханика. 2005. № 8. С. 91.
- Козлов Э.В., Конева Н.А., Жданов А.Н. и др. // Физ. мезомеханика. 2004. Т. 7. № 4. С. 93.
- Курзина И.А., Божко И.А., Ерошенко А.Ю. и др. // Материаловедение. 2010. № 5. С. 48.
- Savkin K.P., Nikolaev A.G., Oks E.M., Yushkov G.Yu. // Proc. 9th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, 2008. P. 68.