

УДК 669.24: 539.25

**Курзина И.А.<sup>1,2</sup>, Божко И.А.<sup>3</sup>, Юшков Г.Ю.<sup>4</sup>, Окс Е.М.<sup>4</sup>,  
Козлов Э.В.<sup>3</sup>, Шаркеев Ю.П.<sup>5</sup>**

## **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ЛОКАЛИЗАЦИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Ti-Al В УСЛОВИЯХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ**

*Представлены исследования по изучению химического и фазового состава, структуры и механических свойств поверхностных слоев титана, модифицированных в условиях имплантации ионами алюминия. Используются образцы титана с различным размером зерна (от нанокристаллического до поликристаллического состояния). Было установлено, что ионная имплантация в высокой интенсивности режим позволяет образования мелкодисперсных (размер зерна менее 100 нм) интерметаллических фаз  $Ti_3Al$  и  $TiAl$  оксиды и карбиды титана, а также твердый раствор алюминия в титане с переменным по глубине составом. Установлены области локализации интерметаллидных фаз. Установлено, что в поликристаллическом титане (ср. размер зерна 17 и 38 мкм) после имплантации ионами алюминия вторичные фазы  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ ,  $TiO_2$ ,  $TiC$  образуется в объеме зерен титановой матрицы. Показано, что наноструктурные частицы  $TiO_2$  фазы расположены преимущественно на дислокациях в объеме зерна титановой матрицы. Приказано, что в мелкозернистом титане  $Ti_3Al$  фаза преимущественно формируется в имплантированном слое вдоль границы титанового зерна. Установлено, что  $TiAl_3$  фаза наблюдается только в титане в субмикро- (ср. размер зерна 0,3 мкм) и микроструктурном (ср. размер зерна 1,5 мкм) состояниях. Показано, что улучшение механических свойств титана связано с образованием градиентной структуры ионно-легированного поверхностных слоев.*

**Ключевые слова:** титан, ионная имплантация, интерметаллиды, нанокристаллические и градиентные структуры.

*The objective of this investigation was to study the chemical and phase composition, structure and mechanical properties of titanium surface layers modified by ion implantation. It was established that ion implantation allows the formation of finely-dispersed (grain size less than 100 nm) intermetallic phases  $Ti_3Al$  and  $TiAl$  and titanium oxides and carbides, as well as solid solutions of composition variable in depth in the surface layer. The localization regions of the intermetallic phases formed over the implanted layer depth were determined. In polycrystalline titanium after implantation by Al-ions the secondary phases  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ ,  $TiO_2$ ,  $TiC$  formed in the body of grains of titanium matrix. It is shown that the nanostructural particles of  $TiO_2$  phase are located mainly on dislocations in the body of target grains. An ordered  $Ti_3Al$  phase is located along the boundaries of the titanium grains in microstructural state. The  $TiAl_3$  phase formed on the grain boards in sybnano- (average size 0.3  $\mu m$ ) and microstructural (average size 1.5  $\mu m$ ) state of titanium targets. The improvement of the mechanical properties of titanium due to formation of the gradient structure of ion-alloyed surface layer was obtained.*

**Keywords:** titanium, ion implantation, intermetallic, nanocrystalline and gradient structures.

### **Введение**

Переход к нанотехнологиям современного уровня в областях материаловедения, гетерогенного катализа, микро- и наноэлектроники и т. п. требует принципиально новых материалов, функциональные параметры которых определяются составом и структурой поверхностных слоев. Улучшение физико-механических (микротвердости, износа и др.) и химических (каталитической и адсорбционной активности и др.) свойств металлических и керамических мате-

риалов возможно путем создания в поверхностных слоях наноразмерных структурных элементов. В результате наблюдается градиентность изменения структурно-фазовых характеристик (концентрации элементов и примесей, плотности дефектов и их организации, фазового состава, размеров фрагментов, субзерен и зерен и др.) по мере удаления от поверхности. Титан – широко используемый конструкционный материал. Одним из способов повышения прочностных характеристик может являться формирование поверхностных слоев, состоя-

щих из интерметаллидов, в частности системы Ti-Al, в наноразмерном интервале, сформированных в условиях ионной имплантации [1, 2]. Повышение твердости, износостойкости и жаропрочности металлов, содержащих такие поверхностные слои, будет обусловлено уникальными физико-механическими свойствами интерметаллидных соединений и размерными эффектами формируемых фаз. Дополнительным источником улучшения прочностных характеристик также может являться уменьшение размера зерна металлических матриц методами интенсивной пластической деформации и модифицирующим действием ионной имплантации. Несмотря на накопленный к настоящему времени экспериментальный и теоретический материал, возможности метода ионной имплантации в полной мере не реализованы, что связано с недостаточным пониманием механизмов синтеза наноразмерных интерметаллидных соединений в металлических матрицах, особенностей структуры и локализации сформированных фаз и роли структурно-фазового состояния металлических матриц-носителей в процессах фазообразования и диффузии легирующих примесей. Вопросы, связанные с выявлением роли структурно-фазового состояния металлических матриц и параметров синтеза (облучения), недостаточно исследованы. В связи с этим исследование механизмов и закономерностей формирования наноструктур в поверхностных слоях металлических материалов с градиентным структурно-фазовым состоянием, обуславливающим высокие функциональные свойства, являются актуальными. Целью работы являлось выявление структурных и физико-химических закономерностей формирования наноструктур в поверхностных слоях титана с высокими функциональными свойствами.

### Объекты и методы исследования

Использованы образцы титана в поликристаллическом состоянии (сплав ВТ1-0) средний размер зерна ( $\bar{d}$ ) составлял 48 мкм. В исходном состоянии для титана характерна низкая плотность дислокаций ( $\rho = 1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ ), и их распределение носит хаотический характер. Используются также титановые матрицы-носители с различным размером зерна. Для получения нанокристаллического ( $\bar{d} = 60 \text{ нм}$ ) состояния заготовки технически чистого титана марки ВТ1-0 ( $\bar{d} = 38 \text{ мкм}$ ) подвергались одноосному

многократному прессованию со сменой оси деформации (*abc*-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках [3]. Полученные заготовки титана в виде прутков отжигали сначала при температуре 573 К, а затем проводили отжиги в интервале температур 773÷1123 К в течение одного часа. Первый отжиг позволял повысить пластичность титана без изменения размера элементов зеренной-субзеренной структуры, а второй отжиг переводил титан в различные структурные состояния с размером зерна (60 нм÷25 мкм). В качестве матриц-носителей были использованы титановые материалы из каждой размерной области: 1) в интервале размера зерна 0,06÷0,2 мкм (отжиг 300÷620 К) – нанокристаллическое и субмикроструктурное состояние (НК, СМК); 2) 0,2÷1 мкм (отжиг 620÷800 К) – ультрамелкозернистое (УМЗ); 3) 1÷10 мкм (отжиг 800÷1000 К) – мелкозернистое (МЗ); 4) 10÷25 мкм (отжиг более 1000 К) – поликристаллическое (ПК).

Модифицирование поверхностных слоев титана проведено в режиме высококонцентрационной ионной имплантации ионами алюминия при использовании источников Радуга-5 (ускоряющее напряжение 20 кВ; температура облучения 620 ÷ 1170 К, время имплантации 12÷125 мин; расстояние от источника до образца 0,40 м; доза облучения  $2,2 \div 22 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и Mevva-V.RU (ускоряющее напряжение 50 кВ, плотность тока ионного пучка 6,5 мА/см<sup>2</sup>, расстояние 60 см от ионно-оптической системы, время имплантации 5,25 ч и доза облучения  $1 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>).

Для изучения структурно-фазового состояния, элементного состава ионно-модифицированных материалов использованы методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и Оже-электронной спектроскопии (ОЭС).

### Результаты и их обсуждение Закономерности распределения легирующих элементов по глубине мишеней

Исследования элементного состава поверхностных слоев титана показали, что распределение легирующих элементов по глубине определяется природой мишени (зеренного состояния) и имплантируемого иона, условиями ионного облучения и процессами распыления. Из-

бежать эффекта распыления возможно при реализации режима высококонцентрационной ионной имплантации за счет компенсации распыленного слоя ионно-плазменным осаждением того же материала, что и внедряемые ионы. Компенсирование процесса распыления приводит к повышению толщины ионно-легированного слоя Ti←Al (350÷2200 нм) и концентрации легирующей примеси до 75 ат. %. Максимально возможные глубины проникновения достигнуты для системы Ti←Al (титан в поликристаллическом состоянии) за счет формирования напыленной оксидно-карбидной «пленки», толщина ( $h$ , нм) которой определяется длительностью ( $t$ , мин) облучения [2].

В выбранных режимах имплантации (титан поликристаллический; источник Радуга-5) для всех исследованных систем толщина слоев на 1÷2 порядка превышает проективный пробег ионов в металлические мишени, который составляет для алюминия в титане при энергии ионов 40 кэВ – 36 нм. Рассмотрено влияние интенсивных диффузионных процессов (наряду с прямой объемной диффузией от облученной поверхности принимается во внимание диффузия по мигрирующим протяженным дефектам) в условиях высокоинтенсивной и высококонцентрационной ионной имплантации на толщину ионно-легированных слоев. Построено аналитическое решение уравнения диффузии с переменными коэффициентами с учетом упругого взаимодействия между атомами примеси и мигрирующей границей, образованной полигональной стенкой краевых дислокаций, позволяющее изучать влияние протяженных дефектов на диффузионные процессы в материале в поликристаллическом состоянии [4]. Усиленный массоперенос в поликристаллических металлах при высокодозовой ионной имплантации может быть обусловлен увеличением подвижности диффундирующих атомов по мигрирующим протяженным дефектам структуры. Определены вклады механизмов диффузии, коэффициенты диффузии и распыления и средняя скорость миграции границ ( $1,83 \cdot 10^{-7} \div 1,10 \cdot 10^{-5}$  см/с). Из сопоставления экспериментальных ОЭС-профилей для системы Ti←Al с теоретически рассчитанными профилями показано, что роль поверхностной пленки, формируемой на титане, сводится к уменьшению процессов распыления и не оказывает влияния на процесс внедрения алюминия, связанный с

термодиффузией и диффузией по мигрирующим дефектам (рис.1).

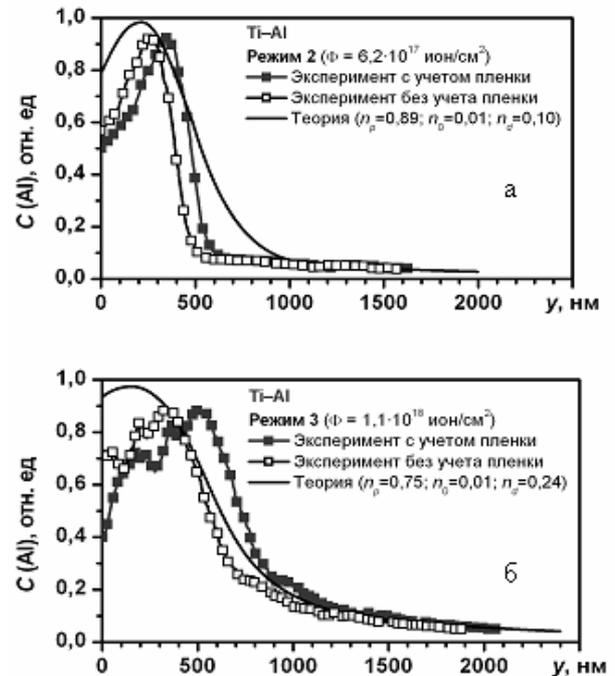
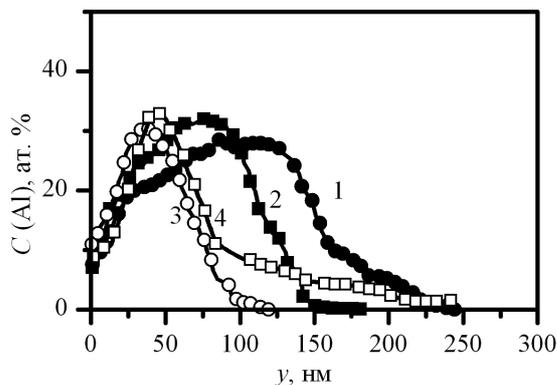


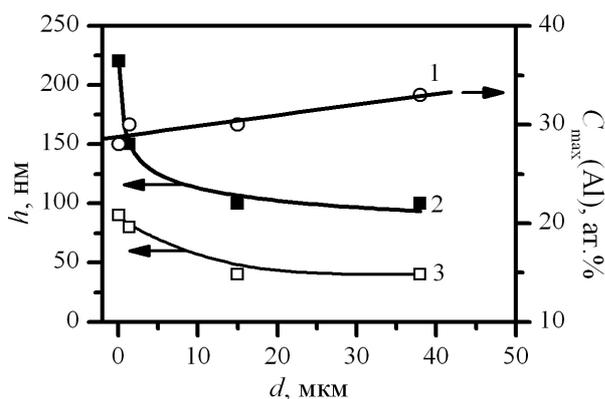
Рис.1. Теоретические и экспериментальные концентрационные профили алюминия в титане

Рассмотрена роль зеренного состояния титановой мишени (от нано- до поликристаллического) в модификации элементного состава. В условиях имплантации титана ионами алюминия (параметры облучения: ускоряющее напряжение 60 кВ, доза облучения  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, температура 423 К) наблюдается увеличение толщины ионно-легированных слоев с уменьшением размера зерна мишеней. По данным ОЭС, при имплантации в МПК-титан ( $\bar{d} = 15$  мкм и 38 мкм) толщина имплантированного слоя составляет 90÷100 нм (рис.2). Существенное изменение толщины имплантированного слоя наблюдается для титана со средним размером зерна в интервале 0,1÷2 мкм. Так, для МЗ-титана ( $\bar{d} = 1,4$  мкм) толщина имплантированного слоя составляет 150 нм, а для НК состояния ( $\bar{d} = 0,1$  мкм) – 220 нм. Концентрация внедренного алюминия в титановые материалы составила 30÷38 ат. %. С уменьшением размера зерна титана происходит смещение максимума концентрации алюминия на большие глубины от облученной поверхности и, соответственно, увеличение толщины модифицированного слоя (рис.2, 3). Диффузия происходит по объему мишени, границам и дефектам, сформированным в условиях имплантации. Зави-

симости максимальной концентрации легирующей примеси ( $C(\text{Al})$ ), глубины ее локализации ( $y$ ) и толщины ионно-легированного слоя ( $h$ ) от среднего размера зерна титановой мишени ( $\bar{d}$ ) следующие:  $h = -21,03 \cdot \ln(\bar{d}) + 165,53$ ;  $y = -9,45 \cdot \ln(\bar{d}) + 72,85$ ;  $C(\text{Al}) = 0,11 \cdot \bar{d} + 28,78$  (рис.3).



**Рис.2.** Концентрационные профили ионов алюминия в титане для образцов с различным размером зерен: 1 – 0,1 мкм, 2 – 1,4 мкм, 3 – 15 мкм, 4 – 38 мкм



**Рис.3.** Зависимость максимальной концентрации внедренного алюминия – 1, глубины ее локализации – 3 и толщины имплантированного слоя – 2 от среднего размера зерна титана

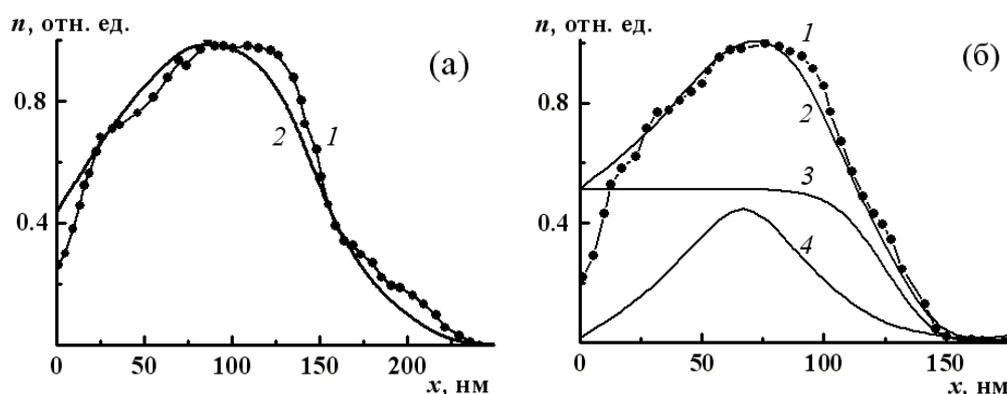
Ряд физических процессов: распыление ионным пучком, ионное перемешивание, радиационно-стимулированная и термическая диффузии и диффузия вдоль мигрирующих и статических протяженных структурных дефектов оказывают влияние на концентрационные профили. Размытие концентрационных профилей атомов легирующего элемента, вводимого при радиационных воздействиях в (мезо)поликристаллические металлические материалы, происходит за счет диффузии по мигрирующим границам зерен и дислокациям. Малый размер зерен, возможность перекрытия

диффузионных потоков атомов от соседних границ, релаксация и миграция границ зерен в ходе имплантации и неоднородность структуры по объему зерна влияют на диффузионные процессы. Высокие скорости массопереноса при размерах зерен порядка  $0,1 \div 1$  мкм связаны с неравновесным высокоэнергетическим состоянием их границ раздела.

Приведены теоретические исследования процессов диффузии и массопереноса в условиях имплантации в зависимости от размера зерна титановой мишени. При интерпретации наблюдаемых закономерностей учитывался энергетически неоднородный дискретный состав пучка, представленного тремя компонентами, и распыление ионами поверхностного слоя мишени. Путем моделирования установлено, что распределение по глубине поверхностного слоя имплантируемых ионов алюминия в титане происходит преимущественно по двум механизмам [5, 6]. В начале имплантации, когда доза внедренных ионов  $\leq 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и концентрация генерируемых дефектов еще мала, примесь распределяется преимущественно статистически. Профиль в этом случае аппроксимируется функцией распределения Пирсона 4-го типа с учетом полиэнергетического характера пучка. С увеличением дозы облучения и концентрации генерируемых ионным пучком дефектов структуры начинают сказываться диффузионные процессы.

Вклад диффузии по мигрирующим границам зерен в общую диффузию для (мезо)поликристаллических материалов составляет  $\sim 10\%$ . Определены коэффициенты распыления – 10-20 атом/ион и коэффициенты диффузии –  $1,5 \div 1,9 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с. В образцах с малыми размерами зерен (СМК-, МЗ-состояния) в перераспределение внедряемых ионов по объему мишени существенный вклад дает радиационно-стимулированная диффузия, в том числе, и зернограницная.

Для образцов титана (средний размер 0,1 и 1,4 мкм) оценен вклад механизмов, обусловленных диффузионными процессами и статистическим распределением (рис.4). Определены эффективный коэффициент зернограницной диффузии –  $1,8$  и  $1,6 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с; коэффициент диффузии дефектов (вакансий) –  $1,2$  и  $1,1 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с; диффузионная длина дефектов  $2,8 \div 1,25 \cdot 10^{-6}$  см; коэффициент усиления диффузии за счет вакансий – 40. Коэффициент зернограницной диффузии на два порядка превосходит значение коэффициента объемной диффузии.

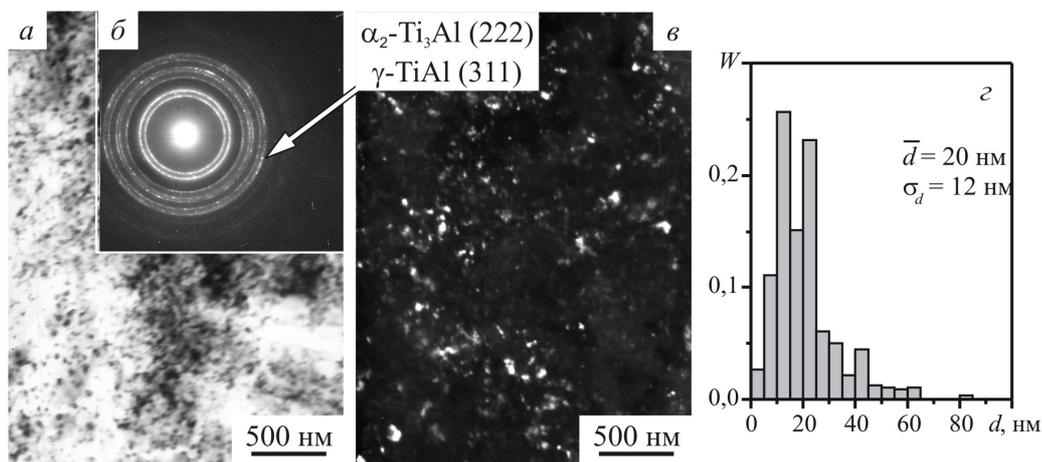


**Рис.4.** Экспериментальные (1) и теоретические (2, 3, 4) профили ионов алюминия в титане со средним размером зёрен: *a* – 0,1 мкм; *б* – 1,4 мкм. Кривая 3 – вклад, обусловленный диффузионными процессами; кривая 4 – вклад статистического распределения

### Влияние режимов ионной имплантации и зеренного состояния мишеней на структурно-фазовое состояние ионно-легированных слоев

Высококонцентрационный и высокоинтенсивный режимы имплантации (Радуга-5) в позволяют формировать ионно-легированные слои на основе бинарных фаз  $A_3B - Ti_3Al (D0_{19})$ ,  $AB - TiAl (L1_0)$ . Фазообразование интерметаллидных фаз происходит в матричных зернах мишеней в поликристаллическом состоянии. Интерметаллиды ( $A_3B$ ), сформированные в условиях имплантации, имеют высокую степень

дальнего порядка ( $0,92 \div 1,0$ ). Все сформированные интерметаллидные и оксидные фазы при высокоинтенсивной имплантации являются наноразмерными  $\bar{d} = 20 \div 70$  нм (рис.5) [2, 7]. Показано, что интенсивный рост зерен интерметаллидных фаз наблюдается при увеличении длительности имплантации. Согласно ОЭС, в ионно-легированных слоях присутствуют примеси кислорода и углерода из остаточной атмосферы вакуумной системы, поэтому неизбежным процессом, который сопровождает ионную имплантацию, является образование оксидов и карбидов.

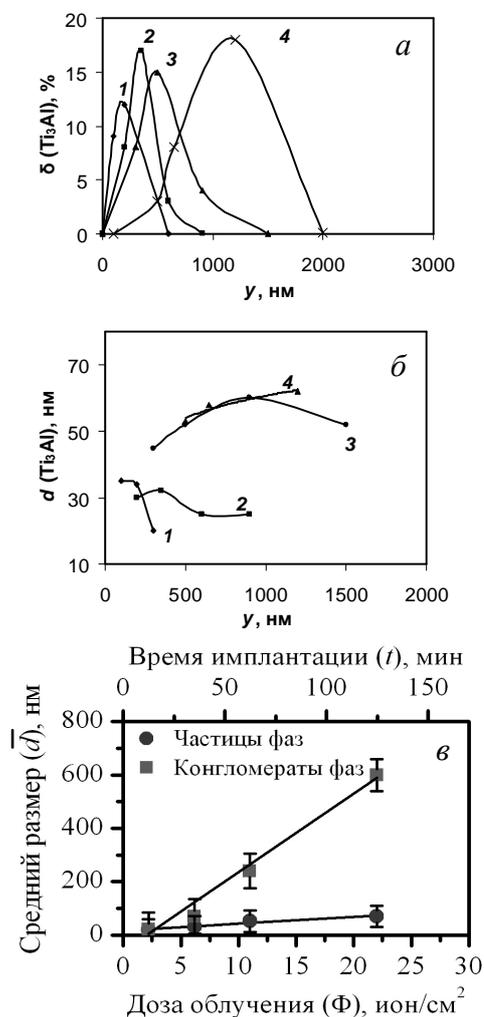


**Рис.5.** ПЭМ-изображения (*a*-*в*) поверхностных ионно-легированных слоев титана ( $\Phi(Al) = 2,2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) с распределениями сформированных фаз по размерам (*г*)

Для всех систем наблюдается зависимость изменения объемной доли бинарных фаз от концентрации легирующей примеси и соответственно дозы облучения. Объемная доля фазы  $A_3B$  превышает фазу  $AB$ . С увеличением дозы облучения титана ионами алюминия наблюда-

ется пропорциональный рост объемной доли фаз  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ . При этом доля фазы  $TiAl$  ( $18 \div 28$  об. %) превышает объемную долю  $Ti_3Al$ -фазы ( $12 \div 18$  об. %) (рис.6*a*). Концентрация легирующей примеси в бинарных фазах, формируемых в условиях ионного облучения,

для всех систем и дозах облучения не превышает 19 ат. %. Оставшаяся часть легирующего элемента связана в виде оксидов и твердых растворов в материале. Структурные характеристики ионно-легированных поверхностных слоев титана (концентрация легирующего элемента в твердом растворе, состав вторичных фаз, их объемная доля и средний размер) градиентно изменяются по глубине. По мере удаления от облученной поверхности средний размер и объемная доля сформированных бинарных интерметаллидных фаз проходит через максимум, который соответствует локализации максимальной концентрации легирующей примеси на концентрационных профилях (рис.6).



**Рис.6.** Распределение объемной доли (а) и среднего размера зерен (б) Ti<sub>3</sub>Al-фазы по глубине поверхностных слоев титана (у), имплантированных ионами алюминия с дозами облучения (ион/см<sup>2</sup>): 1 – 2,2·10<sup>17</sup>, 2 – 6,2·10<sup>17</sup>, 3 – 11·10<sup>17</sup>, 4 – 22·10<sup>17</sup>. Приведены зависимости среднего размера Ti<sub>3</sub>Al- и TiAl- фаз от параметров облучения (в)

Формирование фаз эквимольного состава AB характерно в более узкой области, приближенной к облученной поверхности. Область локализации фазы A<sub>3</sub>B шире относительно фазы AB. Твердые растворы B в A формируются по всему ионно-легированному слою. Возможно расслоение твердых растворов по концентрации вследствие пересыщения твердого раствора. Установлена структура градиентных титановых мишеней в поликристаллическом состоянии [7]. В ионно-легированных слоях от облученной поверхности вглубь материала можно выделить следующие зоны: III-зона содержит три фазы – A<sub>3</sub>B, AB и твердый раствор B в A; II-зона содержит фазу A<sub>3</sub>B и твердый раствор B в A; в I-зоне имеется только твердый раствор B в A. Особенность титановых образцов, имплантированных ионами алюминия, обусловлена формированием оксидно-карбидной «пленки», предшествующей интерметаллидным зонам.

Структурно-фазовое состояние поверхностных слоев титана, имплантированных алюминием, существенно определяется размером зерна матрицы и режимом имплантации [8]. При дозе облучения 1·10<sup>18</sup> ион/см<sup>2</sup> и температуре имплантации до 623 К наблюдается формирование поверхностных слоев толщиной 600÷800 нм с максимальной концентрацией алюминия до 60 ат. %. Наблюдается формирование оксидных (Ti<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>) и алюминидных фаз (Ti<sub>3</sub>Al и TiAl<sub>3</sub>). Размеры, форма и места локализации вторичных фаз определяются размерными эффектами матрицы-мишени (рис.7). В титане с размером зерна 0,3 мкм Ti<sub>3</sub>Al-фаза присутствует в материале в виде нанозерен анизотропной формы по границам матричных зерен с размером 25×70 нм и объемной долей 2,5 %. Формирование упорядоченной фазы TiAl<sub>3</sub> наблюдается по границам зерен α-Ti, объемная доля составляет 1,5 % от общего объема материала.

В титане со средним размером 1,5 мкм на глубине 200-500 нм от облученной поверхности присутствуют зерна с частицами TiO<sub>2</sub> (средний размер 20 нм) на дислокациях и матричные зерна, содержащие нановыделения TiO<sub>2</sub> и частицы фазы TiAl<sub>3</sub> (20×60 нм), локализованные по границам матричных зерен. Формирование фазы Ti<sub>3</sub>Al наблюдается в виде нанопрослоек (60 нм) по границам зерен α-Ti и тройным стыкам (рис.7б, рис.8). С увеличением размера

зерна титановой мишени наблюдается увеличение толщины прослоек  $Ti_3Al$  по границам зерен. Имплантация алюминия в титан со средним размером 17 мкм приводит к формированию фазы  $Ti_3Al$  как внутри зерен ( $60 \times 2000$  нм), так и по их границам в виде пластинчатых выделений шириной до 60 нм и длиной до 1200 нм в ионно-легированном слое на глубине

200÷500 нм от поверхности (рис.7в). Когда новую фазу образует элемент замещения – алюминий, то частицы преимущественно формируются по границам зерен. В СМК-, УМЗ- и МЗ-материалах наблюдается формирование упорядоченной фазы  $TiAl_3$  (1,5 об. %) по границам зерен  $\alpha-Ti$ , что связано с высокой концентрацией на них примеси алюминия.

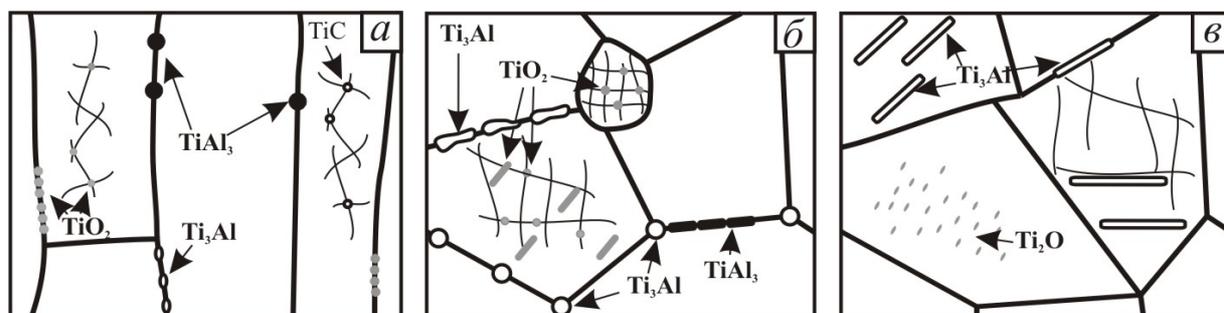


Рис.7. Схемы локализации, сформированных вторичных фаз. Размер зерна титановой матрицы:

$a - \bar{d} = 0,3$  мкм;  $b - \bar{d} = 1,5$  мкм;  $в - \bar{d} = 17$  мкм

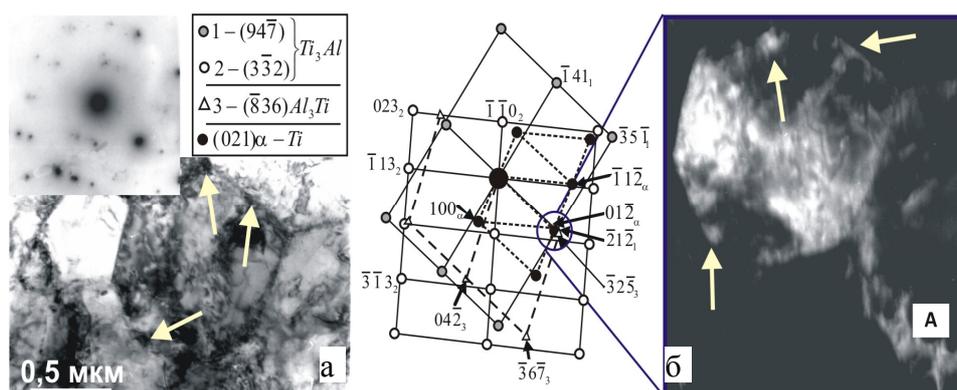


Рис.8. Светлопольное (а) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения ионно-легированного слоя титана ( $\bar{d} = 1,5$  мкм) на глубине 200÷500 нм от облученной поверхности. Выделения  $Ti_3Al$  отмечены стрелками, выделения фазы  $TiAl_3$  – «А»

### Механические свойства поверхностных слоев титана

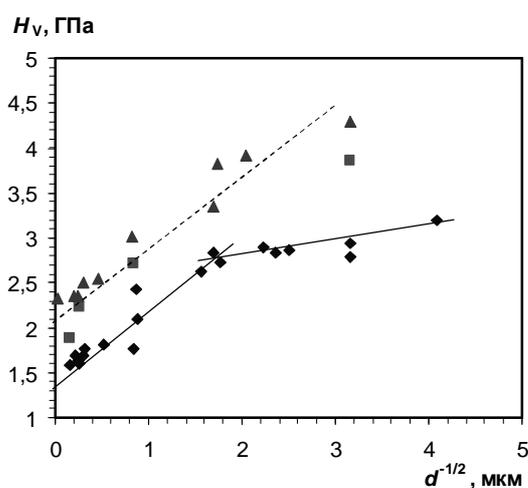
Формирование наноразмерных интерметаллидных фаз, а также твердого раствора, наблюдается в области, наиболее приближенной к поверхности. Увеличение толщины указанной трехфазной области способствует значительному улучшению микротвердости материалов за счет дисперсного упрочнения (на основе экспериментальных данных определен вклад:  $\Delta H_V = 0,1 \div 4$  ГПа) и интерметаллидной структуры сформированных фаз.

Установлено, что формирование градиентных поверхностных слоев на основе интерметаллидных фаз приводит к уменьшению износа

относительно неимплантированных материалов. Увеличение температуры образцов в ходе трибологических испытаний на износ характеризуется ростом интенсивности изнашивания исходного титана, в то время как для ионно-легированного образца величина износа практически не изменяется.

Изучение механических свойств титановых материалов до имплантации показало, что для титана с размером зерен в интервале 0,06÷25 мкм, полученных из нанокристаллического титана ВТ1-0 в результате отжига, выполняется соотношение Холла – Петча (рис.9). При переходе от мезоуровня на микроуровень (1÷3 мкм) наблюдается изменение коэффициента Холла–Петча (0,6 и 0,1 МПа/м<sup>1/2</sup>), что свя-

зано со сменой механизма деформационного упрочнения в материалах. На микроуровне размеров зерен большую роль начинает играть вклад в напряжение течения торможение скольжения по границам зерен. Дополнительная стабилизация структуры материалов с параметрами зерен в микрообласти происходит путем закрепления границ зерен и их стыков интерметаллидными фазами, что дает значительное упрочнение. Наблюдается изменение коэффициента Холла – Петча ( $0,7 \text{ МПа/м}^{1/2}$ ), который приближается к значениям, характерным для высокопрочных сплавов.



**Рис.9.** Зависимость микротвердости титановых материалов до (♦) и после имплантации от размера зерна титановой матрицы (■) –Ti←Al, доза  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, T = 423 K, (▲) – Ti←Al,  $1 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>, 623 K

### Заключение

Рассмотрены структурные особенности формирования градиентных поверхностных слоев титановых материалов, содержащих металлические частицы, с высокими функциональными свойствами. Воздействие имплантации ионов алюминия на титан приводит к формированию поверхностных ионно-легированных слоев, толщина которых (до 2 мкм) определяется: 1) диффузией по мигрирующим протяженным дефектам, формирующимся и перестраивающимся в процессе ионной имплантации (средняя скорость миграции границ от  $1,83 \cdot 10^{-7}$  до  $1,10 \cdot 10^{-5}$  см/с); 2) радиационно-стимулированной диффузией по границам зерен для мишеней в ультрамелкозернистом и субмикроструктурном состоянии (коэффициент зернограницной диффузии

в системе Ti←Al на 2 порядка превосходит коэффициент объемной диффузии); 3) усиленной термодиффузией при высоких температурах имплантации (450÷1450 K) с уменьшенным значением энергии активации в сравнении с обычной диффузией; 4) формированием высокой концентрации точечных дефектов; 5) образованием твердых растворов с повышенной концентрацией внедренных атомов в междоузлиях решетки мишени.

Установлено, что в условиях ионной имплантации происходит формирование двух типов вторичных равновесных бинарных фаз, богатых элементом матрицы состава  $A_3B - Ti_3Al$  ( $D0_{19}$ ) и  $AB - TiAl$  ( $L1_0$ ) и легирующим элементом  $AB_3 - TiAl_3$  ( $D0_{22}$ ). Бинарные фазы имеют наноразмерные параметры зерен (средний размер 20÷100 нм), являются высокоупорядоченными (степень дальнего порядка 0,92÷1,00) и равновесными – их синтез согласуется с диаграммой состояния Ti–Al-системы. Состав вторичных фаз, их объемная доля и локализация по глубине определяются концентрацией легирующей примеси, энтальпией образования фаз, зерненным состоянием металлической мишени и механизмом распределения примесей в матрице. В поликристаллических титановых материалах с высокой концентрацией легирующей примеси частицы бинарных фаз  $A_3B$  и  $AB$  формируются в объеме матричных зерен с высокой концентрацией и образуют многофазные зоны: первая зона содержит три фазы:  $A_3B$  и  $AB$ , и твердый раствор  $B$  в  $A$ ; вторая зона содержит фазу  $A_3B$  и твердый раствор  $B$  в  $A$ ; в третьей зоне имеется только твердый раствор  $B$  в  $A$ . Фаза  $AB_3$  формируется по границам и тройным стыкам зерен матрицы в ультрамелкозернистом состоянии. В результате ионной имплантации происходит формирование неупорядоченной сетчатой дислокационной структуры с увеличением плотности дислокаций на 2 порядка относительно исходных мишеней. Закрепление дислокаций выделяющимися на них наночастицами оксидных и карбидных фаз приводит к повышению критического интервала плотностей дислокаций для перехода неупорядоченной сетчатой в упорядоченную ячеистую дислокационную структуру.

Повышение механических (микротвердость до 8÷12 ГПа и коэффициента Холла – Петча до  $0,7 \text{ МПа/м}^{1/2}$ ) и трибологических (повышение износостойкости в 1,5-2 раза) характеристик связано с твердорастворным упрочнением, дисперс-

ным упрочнением (формирование наноразмерных интерметаллидных фаз высокой концентрацией в объеме матричных зерен), зернограничным упрочнением фазами состава  $A_3B$  и  $AB_3$ , дислокационным упрочнением за счет повышения плотности дефектов после ионной имплантации, формированием поверхностных оксидно-карбидных слоев.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 10-02-01012\_а, проекта Минобрнауки РФ 3.2233.2011 и ГК №02.740.11.0823 от 11.06.2010 г.*

### Список используемой литературы

1. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П., Фортунa С.В., Божко И.А., Калашников М.П. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-плазменном воздействии. Томск : Изд-во НТЛ, 2008. 324 с.
2. Курзина И.А. Наноразмерные интерметаллидные фазы, формирующиеся в условиях ионной имплантации // Материаловедение. 2010. №2. С. 49-64.
3. Курзина И.А., Божко И.А., Ерошенко А.Ю. и др. Эволюция структуры и механических свойств ультрамелкозернистого титана // Материаловедение. 2010. №5. С. 48-54.
4. Вахний Т.В., Вершинин Г.А., Божко И.А. и др. Формирование концентрационных профилей внедряемых ионов в металлических материалах при полиэнергетической имплантации // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. №4. С. 51-54.
5. Вершинин Г.А., Шаркеев Ю.П., Геринг Г.И. и др. Формирование концентрационных профилей имплантируемых ионов в титане и нике-

ле в зависимости от структуры образцов и режимов облучения // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. т.54. №1/2. С. 133-137.

6. Вахний Т.В., Вершинин Г.А., Шаркеев Ю.П. и др. Влияние размера зерен поликристаллического титана на формирование концентрационных профилей ионов алюминия, имплантированных полиэнергетическим пучком // Известия высших учебных заведений. Физика. 2009. № 11/2. С. 232-237.

7. Курзина И.А. Структурные закономерности формирования интерметаллидных наноразмерных фаз в процессе ионной имплантации // Доклады академии наук. 2010. т.432. №2. С. 1-3.

8. Курзина И.А., Попова Н.А., Никоненко Е.Л. и др. Формирование наноразмерных интерметаллидных фаз в условиях имплантации ионами алюминия титановых мишеней // Известия РАН. Серия физическая. 2012. т.76. №1. С. 74-78.

<sup>1</sup>НИ Томский государственный университет, Томск, Россия.

<sup>2</sup>НИ Томский политехнический университет, Томск, Россия.

<sup>3</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия.

<sup>4</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия.

<sup>5</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия.

Подписано в печать 26.11.12.

#### Сведения об авторах

Курзина Ирина Александровна, к.х.н., с.н.с. НИ ТГУ, доцент НИ ТПУ, kurzina99@mail.ru

Божко Ирина Александровна, к.ф.-м.н., ст. преподаватель ТГАСУ, bozko\_irina@mail.ru

Юшков Георгий Юрьевич, д.т.н., с.н.с. ИСЭ СО РАН, gyushkov@opee.hcei.tsc.ru

Окс Ефим Михайлович, д.т.н., зав. лабораторией ИСЭ СО РАН, oks@fet.tusur.ru

Козлов Эдуард Викторович, д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой ТГАСУ, kozlov@tsuab.ru

Шаркеев Юрий Петрович, д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией ИФПМ СО РАН, sharkeev@science.tomsk.ru