

Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм от образцов тканей с синтезированными на них частицами фосфатов кальция:

а — с использованием ацетата кальция; б — хлорида кальция

частиц синтезом, включающим операции фосфорилирования целлюлозы в растворе ортофосфорной кислоты, обработки в солях кальция

УДК 669.24:539.25

с последующей обработкой в растворе гидрофосфата аммония.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Edwards J.V., Howley P., Prevost N., Condon B., Arnold J., Diegelmann R. // Cellulose. 2009. V. 16. No 5. P. 911—921.
2. Lansdown A.B. // Wound Repair Regen. 2002. V. 10. P. 271—295.
3. Bikle D.D., Ng D., Tu C.L., Odo Y., Xie Z. // Molecul. and cell. endocrinology. 2001. V. 177. P. 161—171.
4. Kawai K., Larson B.J., Ishise H., Carre A.L., Nishimoto S., Lonhaker M., Lorenz H.P. // Plos One. 2011. V. 6 (11). e27106.
5. Blaker J.J., Nazhat S.N., Boccaccini A.R. // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 1319—1329.
6. Xia W., Liu P., Zhang J., Chen J. // Food Hydrocolloids. 2011. V. 25. No 2. P. 170—179.

**ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНА С РАЗЛИЧНЫМ РАЗМЕРОМ ЗЕРНА\***

**И.А. КУРЗИНА<sup>1, 2</sup>, д-р физ.-мат. наук, Н.А. ПОПОВА<sup>3</sup>, канд. техн. наук, Е.Б. ФИРХОВА<sup>1</sup>, Г.В. ЛЯМИНА<sup>1, 2</sup>, канд. хим. наук, Е.Л. НИКОНЕНКО<sup>3</sup>, М.П. КАЛАШНИКОВ<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, e-mail: kurzina99@mail.ru

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>3</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет

<sup>4</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

*Проведены исследования структурно-фазового состояния поверхностных слоев титана с различным размером зерна (от мелкозернистого до поликристаллического) до и после ионной имплантации. Установлено формирование наноразмерных интерметаллидных фаз состава Ti<sub>3</sub>Al и TiAl<sub>3</sub> в поверхностных слоях облученных материалов. Выявлены количественные зависимости размеров и объемных долей сформированных в условиях имплантации алюминидных фаз от зеренного состояния титановых мишеней. Установлено, что выделение Ti<sub>3</sub>Al-фазы наблюдается в виде частиц пластинчатой формы по границам и в объеме матричных зерен α-титана и равноосной формы — в их тройных стыках. С увеличением размера зерна мишени наблюдается рост толщины и длины пластинчатых выделений прослоек Ti<sub>3</sub>Al-фазы (до 1600 нм) и ее объемной доли (2,5—5% (об.)). В ультрамелкозернистых и мелкозернистых материалах (средний размер 0,3 и 1,5 мкм) установлено формирование наноразмерных частиц (40—100 нм) упорядоченной фазы TiAl<sub>3</sub> (до 1,5% (об.)) по границам зерен α-Ti. Имплантация ионов алюминия в титан на источнике Мевва-V. RU позволила сформировать поверхностные слои с улучшенными физико-механическими и коррозионными свойствами.*

**Ключевые слова:** титан, ионная имплантация, коррозия.

**Введение**

**М**етоды обработки материалов пучками металлических ионов в настоящее время являются одними из наиболее

перспективных направлений синтеза новых соединений. Большой интерес представляет ионный синтез фаз внедрения в поверхностных слоях материалов на основе Ti и Al, в частности алюминидных фаз: Ti<sub>3</sub>Al, TiAl и TiAl<sub>3</sub> [1, 2]. Это обусловлено тем, что фазы на основе переходных металлов и алюминия имеют высокую механи-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 10-02-01012\_а.

ческую прочность, твердость, износостойкость и коррозионную устойчивость, и они, как правило, являются тугоплавкими. Поверхностные слои металлов, состоящие из алюминидных фаз с наноразмерными параметрами зерен, будут характеризоваться высокими механическими характеристиками, что связано с уникальными физико-механическими свойствами интерметаллидных соединений и с размерными эффектами сформированных фаз.

К настоящему времени проведен ряд исследований по влиянию ионного облучения на структурно-фазовые характеристики, физико-механические и химические свойства металлов и сплавов, находящихся в крупнокристаллическом состоянии [3]. Однако значительный интерес вызывает развитие нового научного направления — разработка наноструктурных конструкционных материалов, имеющих уникальные физико-механические свойства, обусловленные большой протяженностью внутренних поверхностей раздела — границ зерен. Особое место среди наноматериалов занимает титан, имеющий в наноструктурном состоянии хорошую температурную стабильность и являющийся перспективным материалом для применения в технике и, прежде всего, в медицине [4]. Эксплуатационные свойства Ti в субмикроструктурном состоянии могут быть значительно улучшены путем поверхностной модификации. Микропроцессы, которые протекают при ионной имплантации титана, находящегося в различных структурных состояниях, мало исследованы. Уменьшение размеров зерна и, соответственно, увеличение протяженности границ зерен и количества тройных стыков может приводить к резкому ускорению процессов легирования, образованию вторичных фаз и дефектов. Данные, полученные в разных экспериментальных условиях, не позволяют систематизировать результаты в зависимости от параметров воздействий, сорта ионов (активность, инертность, масса) и исходного структурного состояния мишени, и недостаточны для отработки критериев прогнозирования поведения металлических материалов в субмикроструктурном и мелкозернистом состояниях при ионном облучении. Поэтому исследования особенностей фазообразования в поверхностных слоях титана с различным размером зерна являются актуальными.

На сегодняшний день не существует однозначного объяснения причин изменения физико-химических свойств нано- и субмикроструктурных материалов. Так, кроме ме-

ханических свойств наблюдается улучшение коррозионных характеристик титановых материалов. Известно, что при эксплуатации металлических материалов в условиях высокой температуры и интенсивного механического воздействия протекает ряд химических и электрохимических процессов, приводящих к окислению металлов. Данные по изучению коррозионных свойств титановых материалов с различным размером зерна после ионной имплантации практически отсутствуют. В связи с этим исследования структуры (размер зерна, тройные стыки), микротвердости образцов титана VT1-0 с различным размером зерна и коррозионных свойств титана с различным размером зерна после ионной имплантации представляют интерес.

Целью работы являлось выявление закономерностей формирования алюминидных фаз в зависимости от размера зерна титановой мишени и взаимосвязь структурно-фазового состояния, физико-механических и коррозионных свойств ионномодифицированных материалов.

## Материалы и методы исследования

### *Титановые материалы — имплантируемые мишени*

В качестве исходного материала — мишени был выбран пруткок технически чистого титана марки VT1-0 диаметром 20 мм. Для формирования нано- и субмикроструктурного состояния в заготовках титана применяли разработанный в ИФПМ СО РАН комбинированный метод многократного одноосного прессования (*abc*-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре и дорекристаллизационным отжигом [5—7]. Титановые образцы с различным размером зерна получали из прутков субмикроструктурного титана путем часовых отжигов при различных температурах. Температуры отжига, требуемые для получения соответствующего размера зерна, взяты из работы [9]. Для проведения исследований по влиянию ионной имплантации на структурно-фазовое состояние и физико-химические свойства в данной работе были выбраны следующие титановые мишени: 1) субмикроструктурный титан со средним размером зерна 0,1 мкм ( $Ti_{0,1}$ ); 2) ультрамелкозернистый титан со средним размером 0,3 мкм ( $Ti_{0,3}$  — отжиг при 623 К); 3) мелкозернистый титан со средним размером 1,5 и 4,6 мкм ( $Ti_{1,5}$  — отжиг при 773 К;  $Ti_{4,6}$  — отжиг при 873 К); 4) поликристаллический титан

со средним размером 10,3 и 17 мкм ( $Ti_{10,3}$  — отжиг при 973 К;  $Ti_{17}$  — отжиг при 1073 К;  $Ti_{24,6}$  — отжиг при 1173 К). В работе использована классификация материалов по данным работы [8].

#### Параметры ионной имплантации на источнике Mevva-5. Ru

Эксперименты по ионной имплантации проведены на базе источника ионов металлов Mevva-5. RU [10]. Источник имеет улучшенные ионно-оптические свойства системы формирования ионного пучка при высоких ускоряющих напряжениях, простоту конструкции, надежность и высокий ресурс системы инициирования вакуумного дугового разряда [11, 12]. Значение среднего заряда, полученного усреднением по количеству ионов алюминия в пучке, составляет 1,75. Доля ионов алюминия в ионном пучке составляет 85%. Присутствие в пучке ионов кислорода, азота и водорода на уровне нескольких единиц процентов может быть обусловлено взаимодействием пучка с элементами ионно-оптической системы. При значении ускоряющего напряжения 50 кВ плотность тока ионного пучка на центральной оси вакуумной камеры, измеряемая коллектором на основе цилиндра Фарадея на расстоянии 60 см от ионно-оптической системы, составляло 6,5 мА/см<sup>2</sup>. Ионная имплантация титановых материалов с различным размером зерна была проведена при 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, дозе облучения  $1 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> и скорости набора дозы  $5,8 \cdot 10^{13}$  ион/(см<sup>2</sup>·с). Такой высокодозовый режим ионной имплантации обеспечивает формирование ионно-легированного слоя с высокой концентрацией внедряемых элементов. Температура образцов в условиях имплантации не превышала 623 К.

#### Методы исследования

Для анализа химического состава поверхностных слоев имплантированных материалов использованы ОЖЭ-электронные спектрометры О9ИОС и JAMP-10S. Микроструктура и фазовый состав поверхностных слоев исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе ЭМ-125К при ускоряющем напряжении 120 кВ. Изучение микроструктуры и фазового состава имплантированных материалов проведены в поверхностной области на глубину 250—450 нм от облученной поверхности, где наблюдается максимальное содержание легирующей примеси (по данным ОЖЭ-спектроскопии).

Исследование микротвердости выполняли в поверхностных слоях исследуемых образцов до и после ионной имплантации. Нагрузка на индентор (пирамидка Виккерса) соответствовала 0,98 Н. Для выявления влияния размера зерна титановой матрицы на электрохимическое поведение имплантированного титана были проведены исследования коррозионной устойчивости образцов в различных средах при линейной развертке потенциала. Поляризационные кривые регистрировали на полярографе ПУ-1 со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с в трехэлектродной ячейке. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовали насыщенные хлоридсеребряные электроды. Площадь титановых электродов составляла 0,25 см<sup>2</sup>. Фоновые электролиты — 0,1 М HCl, 0,1 М NaNO<sub>3</sub> и NaOH — готовили с использованием бидистиллированной воды. Потенциалы и токи коррозии определяли графически, как описано в работе [13].

#### Результаты и их обсуждение

##### Элементный состав и структурно-фазовое состояние ионно-легированных титановых материалов

Согласно данным ОЖЭ-спектроскопии (рис. 1), в имплантированном слое титана ультрамелкозернистого титана ( $Ti_{0,3}$ ) максимальная концентрация внедренной примеси алюминия составляет ~30% (ат.), при этом толщина всего имплантированного слоя не превышает ~700 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 ~ 850 нм. Поверхностный слой имплантированного титана  $Ti_{17}$  имеет толщину

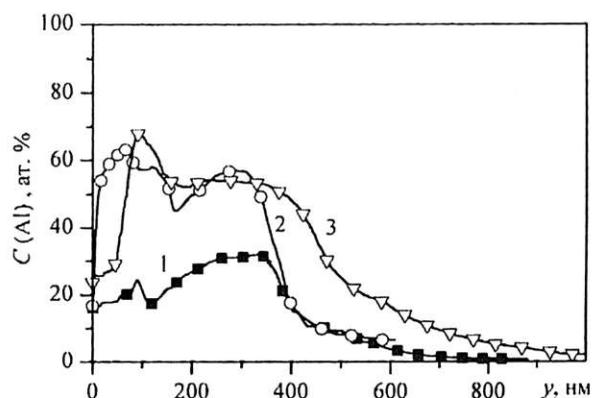


Рис. 1. Концентрационные ОЖЭ-спектры легирующего элемента — алюминия в поверхностных слоях титана: 1 —  $Ti_{0,3}$ ; 2 —  $Ti_{1,5}$ ; 3 —  $Ti_{17}$

модифицированного слоя ~900—1000 нм с концентрацией внедренной примеси до 70% (ат.).

Согласно ПЭМ-исследованиям, во всех имплантированных слоях основной и преобладающей фазой (до 90—95% объема материала) остается  $\alpha$ -Ti. Фаза  $\alpha$ -Ti обладает ГПУ кристаллической решеткой (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ). В образцах ультрамелкозернистого титана (средний размер зерен 0,3 мкм) матричные зерна  $\alpha$ -Ti имеют анизотропную форму (рис. 2, а). Такая форма зерен обусловлена способом приготовления образца: многократное одноосное прессование (*abc*-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках.

Имплантация алюминия в  $Ti_{0,3}$  приводит к формированию поверхностного слоя, содержащего алюминидные фазы. Так как ультрамелкозернистый титан характеризуется большой долей границ зерен, то формирование вторичных фаз наблюдается по границам анизотропных зерен. Фаза  $Ti_3Al$  имеет пластинчатый вид (средний размер — 25×70 нм), и ее объемная доля не превышает 2,5% (об.) (рис. 2, б, рис. 3). Второй фазой, присутствующей в материале, является упорядоченная фаза  $TiAl_3$  со сверхструктурой  $D0_{22}$ , обладающая ОЦТ кристаллической решеткой с пространственной группой  $I4/mmm$ . Образование равноосных частиц  $TiAl_3$  (средний размер — 100 нм) наблюдается по границам анизотропных зерен матрицы титана с объемной долей до 1,5% (об.) (см. рис. 3).

В образцах мелкозернистого титана (средний размер зерен 1,5 мкм) также обнаружено

формирование упорядоченных фаз  $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$ . Фаза  $Ti_3Al$  присутствует в виде анизотропных частиц (средняя длина — 200 нм, средняя ширина — 60 нм) и располагается по границам зерен (см. рис. 3). Кроме того, эта фаза присутствует в тройных стыках зерен титановой мишени и имеет более равноосную форму. Объемная доля  $Ti_3Al$ -фазы не превышает 3% (об.). Упорядоченная фаза  $TiAl_3$  присутствует в виде нанозерен (40 нм) и располагается по границам матричных зерен  $\alpha$ -Ti. Объемная доля  $TiAl_3$ -фазы составляет 1,5% от общего объема материала.

При имплантации алюминия в поликристаллические титановые образцы с размером зерна 17 мкм упорядоченная фаза  $Ti_3Al$  имеет вид пластинчатых выделений шириной до 60 нм, а их длина соизмерима с размером зерен  $\alpha$ -Ti (до 1600 нм) (см. рис. 2 д, е). Выделение фазы  $Ti_3Al$  наблюдается как внутри зерен, так и по их границам (см. рис. 3). Объемная доля  $Ti_3Al$ -фазы составляет 5% (об.) от общего объема материала. Выделение фазы  $Ti_3Al$  и формирование дальнего порядка приводит к искривлению кристаллической решетки. Кривизна-кручение кристаллической решетки достигает  $2000\text{ см}^{-1}$ . Характерной особенностью  $Ti_3Al$ -образца является отсутствие фазы  $TiAl_3$ .

Установлены области локализации сформированных алюминидных фаз относительно зерен титановой матрицы (см. рис. 3). Основой ионномодифицированных слоев являются зерна  $\alpha$ -Ti. Формирование фазы  $Ti_3Al$  наблюдается во всех образцах, преимущественно в виде пластинчатых выделений (см. рис. 3). Установлено, что размер формируемых прослоек  $Ti_3Al$  зависит от исходного зерна титановой матрицы (рис 4, а). Чем меньше размер зерна титановой мишени, тем меньше толщина прослоек  $Ti_3Al$  по границам зерен (см. рис. 4, а). В титановых мишенях с крупным размером зерен (более 10 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 размером, соизмеримым с матричным зерном (см. рис. 4, а). С увеличением размера матричных зерен  $\alpha$ -титана наблюдается рост продольной длины  $Ti_3Al$ -фазы (см. рис. 4, а). С малым размером зерна (0,3 мкм)  $Ti_3Al$ -фаза формируется только по границам зерен. С увеличением среднего размера матричных зерен

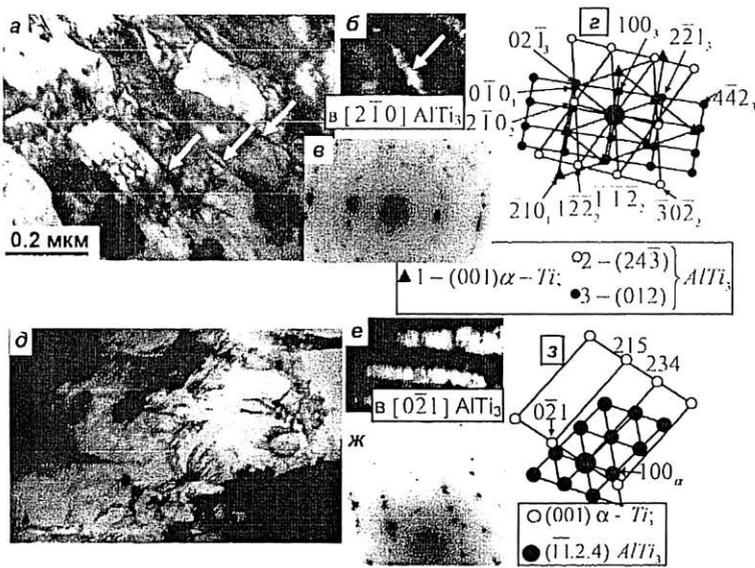


Рис. 2. ПЭМ-изображения поверхностных ионно-легированных слоев титана, содержащих выделения  $Ti_3Al$ -фазы. Средний размер зерен Ti-мишени:

а—г — 0,3 мкм; д—ж — 17 мкм

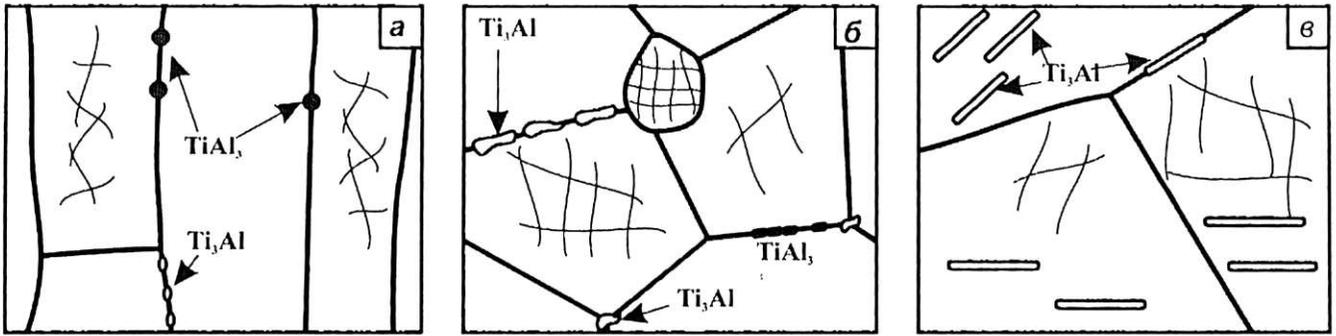


Рис. 3. Схемы локализации алюминидных фаз в поверхностных слоях титана: а —  $Ti_{0,3}$ , б —  $Ti_{1,5}$ ; в —  $Ti_{17}$  относительно матричных зерен

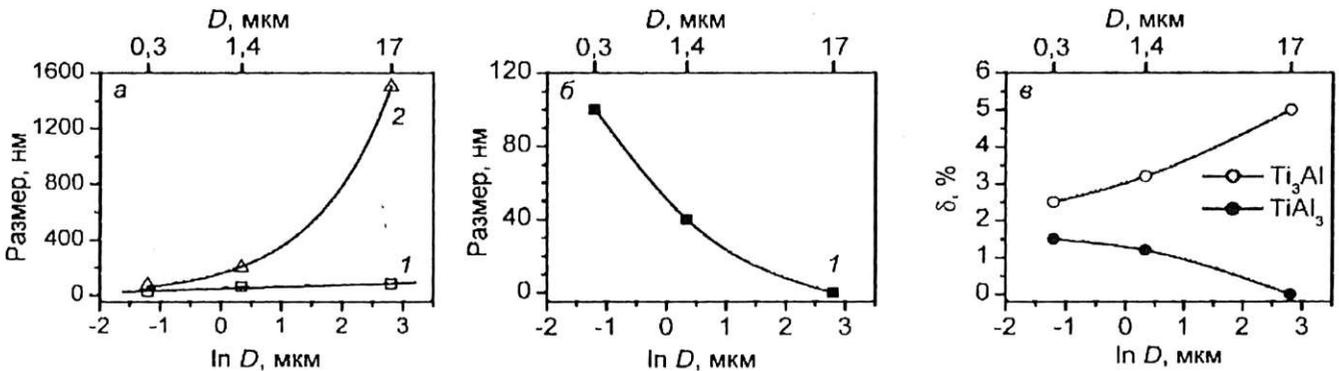


Рис. 4. Зависимости размеров (1 — поперечный, 2 — продольный) частиц вторичных фаз  $Ti_3Al$  (а) и  $TiAl_3$  (б) и их объемных долей (в) от среднего размера зерна титановой мишени ( $D$ )

$\alpha$ -титана растет доля частиц фазы, локализуемой в объеме матрицы (см. рис. 4, в).

Фаза  $TiAl_3$  формируется с меньшей объемной долей (не более 1,5% (об.)) по сравнению с фазой  $Ti_3Al$ . Частицы этой фазы наблюдаются только в титановых мишенях со средним размером матричных зерен до 2 мкм (см. рис. 4, б, в). Преимущественно частицы  $TiAl_3$ -фазы имеют равноосный вид и локализуются по границам зерен титановой матрицы. Размеры и объемная доля  $TiAl_3$ -фазы уменьшаются с ростом матричных зерен  $\alpha$ -титана (см. рис. 4, б, в). Большую роль при локализации  $TiAl_3$ -фазы играет дефектная структура материала. Введение алюминия приводит к стабилизации титановой матрицы и способствует формированию упорядоченной  $TiAl_3$ -фазы на границах зерен  $\alpha$ -титана. Согласно диаграмме состояния  $Ti-Al$ , для образования  $TiAl_3$ -фазы необходима концентрация внедренной примеси ~70% (ат.) [14]. В то время как по данным ОЖЭ-спектроскопии концентрация алюминия не превышает 60% (ат.) (см. рис. 1). Измельчение размера зерна титана инициирует рост количества каналов для формирования новых фаз за счет облегченной диффузии легирующих элементов. Элемент замещения — алюминий перемещается при ионной имплантации по границам зерен или по твердому раствору. На границах зерен титана наблюдается

повышенная концентрация алюминия, что способствует образованию фазы  $TiAl_3$ . Кроме того, ионная имплантация происходила при 623 К, что усиливало диффузию алюминия. Необходимо отметить, что в случае высоких концентраций алюминия (до 75% (ат.)) в (мезо) поликристаллических титановых образцах формирование фазы  $TiAl_3$  не наблюдалось [15]. Соответственно, для формирования  $TiAl_3$ -фазы большое значение имеет дефектность, а именно, наличие высокой концентрации тройных стыков и границ зерен, которые являются стоками примесей.

*Физико-механические свойства титановых материалов*

Типичными характеристиками количественных показателей механических свойств металлических материалов являются, прежде всего, предел текучести и деформационное упрочнение. Проведенные количественные исследования параметров структуры исследуемых сплавов ВТ1-0 до и после имплантации позволяют проследить за процессом перераспределения атомов Al, изменением фазового состава, перераспределением плотности дислокаций и внутренних напряжений и выполнить оценку предела текучести имплантированных сплавов.

Известно, что прочность любого металлического материала определяется многими факторами [16], основными из которых являются: 1) наличие границ зерен и других структурных образований; 2) высокая плотность дислокаций, образующихся при любом воздействии на материал; 3) наличие в материале карбидных, оксидных частиц и других вторичных фаз и др. Роль каждого из этих факторов в каждом конкретном случае будет различной, и доля вклада отдельных механизмов упрочнения в общее упрочнение материала также неодинакова.

В работе [17] показано, что, во-первых, как до, так и после имплантации увеличение размера зерна приводит к уменьшению упрочнения сплава. Во-вторых, имплантация алюминия во все исследуемые в работе сплавы ВТ1-0 привела к их существенному упрочнению. В сплавах  $Ti_{0,3}$  и  $Ti_{1,5}$  упрочнение увеличилось практически в 3 раза, а в сплаве  $Ti_{17}$  — более чем в 6 раз. Вклады различных составляющих в общее упрочнение сплавов приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, доля вклада отдельных механизмов упрочнения в общее упрочнение сплавов неодинакова. Так, в сплаве  $Ti_{0,3}$  все механизмы вносят в упрочнение практически одинаковый вклад. В сплаве  $Ti_{1,5}$  основной вклад вносят вторичные фазы ( $\Delta\sigma_{op}$ ), а внутренние напряжения дают наименьший вклад. В сплаве  $Ti_{17}$ , наоборот, внутренние напряжения вносят в упрочнение основной вклад, а вторичные фазы — наименьший.

Измерение микротвердости проводили в сплавах ВТ1-0 до и после имплантации. Исследования показали, что с уменьшением размера зерна, т.е. с увеличением плотности границ в сплаве, происходит увеличение микротвердости исходных сплавов ВТ1-0 (рис. 5). Хорошо видно, что в сплаве  $Ti_{0,3}$ , в котором плотность границ наибольшая, микротвердость имеет самое большое значение. В сплаве  $Ti_{17}$ , имеющем самый большой размер зерна, т.е. наименьшую плотность границ, микротвердость имеет самое

#### 1. Предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации сплавов ВТ1-0 ( $\sigma$ , МПа)

Образец, средний размер зерна	Исходное состояние, $\sigma$	Имплантированное состояние				
		$\sigma$	$\Delta\sigma_3$	$\Delta\sigma_n$	$\Delta\sigma_d$	$\Delta\sigma_{op}$
$Ti_{0,3}$ (0,3 мкм)	400	1210	400	410	0	400
$Ti_{1,5}$ (1,5 мкм)	245	755	245	165	100	315
$Ti_{17}$ (17 мкм)	85	540	85	239	210	135

Примечание:  $\Delta\sigma_3$  — упрочнение за счет границ зерен;  $\Delta\sigma_n$  — упрочнение дислокациями «леса», которые перерезают скользящие дислокации;  $\Delta\sigma_d$  — упрочнение дальнедействующими полями напряжений;  $\Delta\sigma_{op}$  — упрочнение материала некогерентными частицами при обходе их дислокациями по механизму Орована.

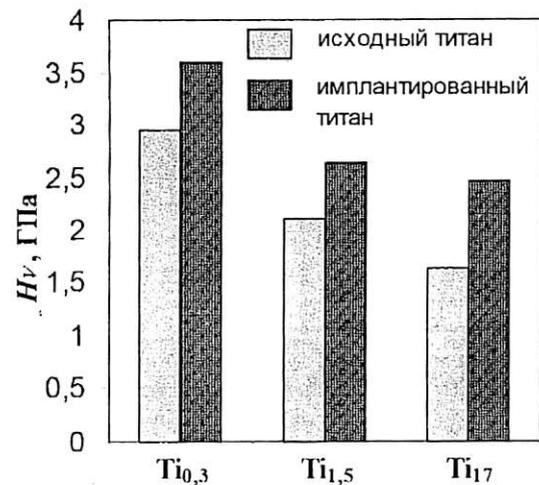


Рис. 5. Микротвердость титановых образцов до и после ионной имплантации

малое значение. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами по упрочнению этих сплавов. На уровне размеров зерен (менее 1 мкм) большую роль начинает играть вклад в микротвердость, высокая концентрация границ зерен. В этом случае дефектная структура границ зерен становится наиболее важным фактором.

После ионной имплантации наблюдается существенное увеличение микротвердости (см. рис. 5), причем наибольшее увеличение происходит в сплаве  $Ti_{17}$  (см. рис. 5, кривая 3), и это также согласуется с результатами, описанными выше. Увеличение микротвердости имплантированных сплавов связано с упрочнением за счет формирования нанокристаллических алюминидных фаз в объеме матричных зерен. Дополнительная стабилизация структуры материалов с параметрами зерен в микрообласти происходит путем закрепления границ зерен и их стыков интерметаллидными фазами, что дает значительное упрочнение.

#### Влияние размера зерна и ионной имплантации на коррозионные свойства

В табл. 2 приведены потенциалы и токи коррозии, рассчитанные по кривым, полученным в потенциодинамическом режиме (режим циклической вольтамперометрии). Для образцов титана в субмикроструктурном и мелкозернистом состояниях во всех средах токи коррозии для имплантированного титана значительно меньше. Для титана с размером зерна 10,3 мкм эта закономерность сохраняется в кислой и нейтральной средах, для титана с размером

**2. Потенциалы и токи коррозии для титана в различных средах**

Размер зерна, мкм	0,1 М НСl		0,1 М NaNO <sub>3</sub>		0,1 М NaOH	
	$E_{корр}$ , В	$I_{корр}$ , МА/СМ <sup>2</sup>	$E_{корр}$ , В	$I_{корр}$ , МА/СМ <sup>2</sup>	$E_{корр}$ , В	$I_{корр}$ , МА/СМ <sup>2</sup>
Титан						
0,3	0,070	0,08	-0,10	2,81	-0,176	3,0
4,6	-0,200	0,80	-0,30	0,43	-0,464	0,80
10,3	-0,254	0,03	-0,28	0,47	-0,478	0,30
24,6	—	—	-0,15	0,27	-0,761	0,50
Имплантированный титан						
0,3	-0,425	0,024	-0,720	0,02	-0,656	0,20
4,6	-0,245	0,08	-0,780	0,13	-0,850	0,20
10,3	-0,275	0,01	-0,700	0,12	-0,500	0,44
24,6	-0,150	0,12	-0,820	0,08	-0,430	0,72

24,6 мкм — только в нейтральной среде. Таким образом, при сравнении имплантированного и неимплантированного титана видно, что размер матрицы оказывает влияние на электрохимическое поведение металлов, при этом в целом имплантированные образцы имеют более высокую коррозионную устойчивость. Имплантация поверхности титана ионами более активного металла — алюминия — по отношению к матрице при условии отсутствия образования интерметаллических соединений и процессов пассивации обычно приводит к снижению коррозионной устойчивости [18]. В данном случае механизм электрохимической коррозии более сложен, так как, во-первых, в приповерхностных слоях титана образуются интерметаллические соединения, во-вторых, и титан и алюминий склонны к пассивации как на воздухе, так и во многих электролитах.

На рис. 6 представлены коррозионные диаграммы имплантированного титана с различным размером зерна в 0,1 М растворах соляной кислоты (а), гидроксида натрия (б) и нитрата натрия (в). По наклону кривых, полученных в кислой среде (а), видно, что электрохимическое поведение титана с самым крупным размером зерна (Ti<sub>24,6</sub>) существенно отличается от такового для образцов с размером зерна 10,3 мкм и менее. Причем для поликристаллического образца с размером зерна 24,6 мкм и катодный процесс (восстановление водорода и воды), и анодный процесс (окисление металла) протекают со значительно большей скоростью. В щелочной среде такое поведение характерно и для титана с размером зерна 10,3 мкм; в нейтральной среде только образец с размером зерна 0,1 мкм имеет сравнительно низкие токи катодной и анодной разрядки и остается в пассивном состоянии в исследуемом интервале потенциалов. Та же

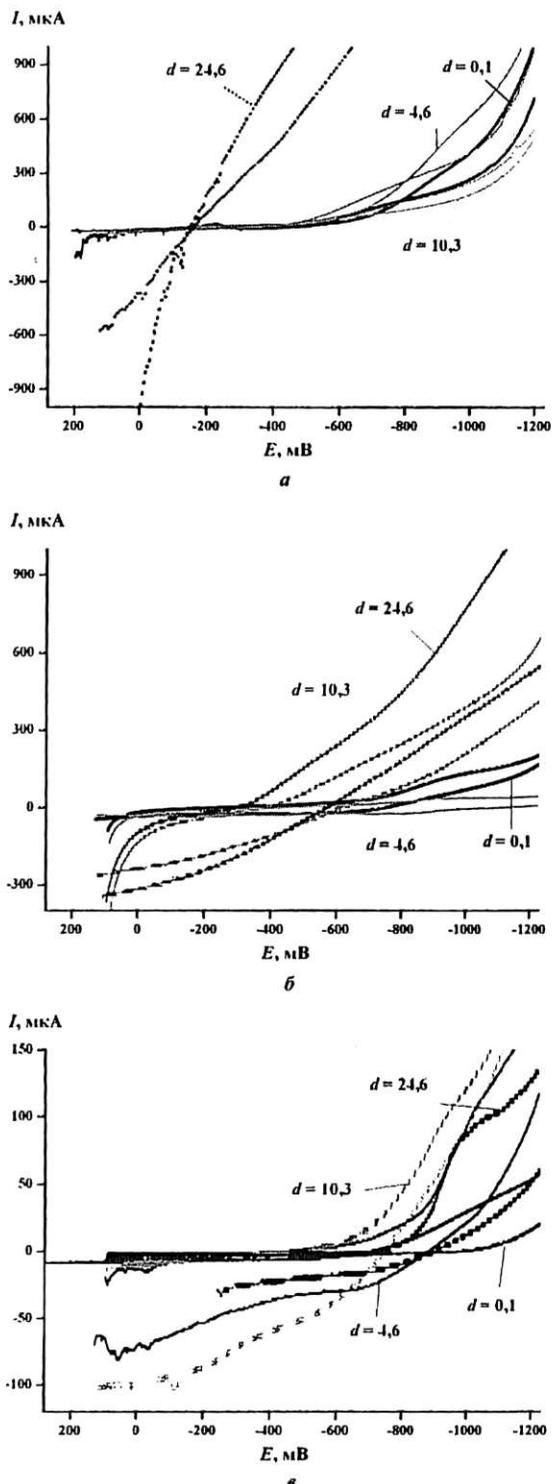


Рис. 6. Коррозионные диаграммы имплантированного титана с различным размером зерна в кислой (а), щелочной (б) и нейтральной (в) средах

закономерность наблюдается и при сопоставлении токов коррозии образцов имплантированного титана с различным размером зерна. Самой низкой коррозионной устойчивостью в кислой и щелочной средах согласно значениям токов коррозии обладают образцы с размером зерна 24,6 мкм. Сравнивая электрохимическую устойчивость металлов в различных средах,

можно отметить, что в среднем наиболее отрицательные потенциалы коррозии наблюдаются в щелочной среде как для имплантированных, так и для неимплантированных образцов, что согласуется с полученными ранее результатами [19]. Закономерностей в изменении потенциалов коррозии в зависимости от размеров зерна для имплантированного титана не наблюдается, как и для неимплантированного титана, для которого четкая закономерность соблюдается только в щелочной среде: уменьшение потенциала коррозии при увеличении размера зерна.

Таким образом, установлено, что снижение коррозионной устойчивости при введении алюминия в матрицу титана [18] наблюдается только для титана с размером зерна 10,3 мкм и более. При более мелком размере зерна алюминий не только не снижает коррозионную устойчивость титана, но и в большинстве случаев способствует значительному снижению токов коррозии.

### Заключение

Проведено исследование структурно-фазового состояния имплантированных ионами алюминия при дозе облучения  $1 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> титановых мишеней на источнике Mevva-V. RU в различных структурных состояниях (средний размер зерна  $\alpha$ -титана: 0,1–24 мкм). Размеры, форма и места локализации вторичных фаз зависят от размера матричных зерен  $\alpha$ -титана. Для всех титановых материалов характерно формирование интерметаллидной фазы Ti<sub>3</sub>Al. Локализация данной фазы наблюдается по границам и в объеме зерен  $\alpha$ -титана. С увеличением размера зерна мишени наблюдается рост как толщины прослоек Ti<sub>3</sub>Al-фазы (до 1600 нм), так и ее объемной доли (до 5% (об.)). Измельчение размера зерна титановой мишени инициирует рост количества каналов для формирования новых фаз за счет облегченной диффузии легирующих элементов, что приводит к локально высокой концентрации алюминия на границах зерен титана и способствует образованию фазы TiAl<sub>3</sub> в ультрамелкозернистом и мелкозернистом титане (средний размер зерна 0,3 и 1,5 мкм). Установлено, что высокодозовая имплантация ионов алюминия в титан на источнике Mevva-V. RU позволяет формировать в поверхностных слоях наноразмерные фазы интерметаллидов, что будет повышать, прежде всего, механические свойства, вследствие зернограничного упрочнения. Установлено, что имплантация ионов алюминия в сплав ВТ1-0 приводит к значительному повышению микротвердости в поверхностных слоях титана. Выполнено

сравнительное электрохимическое исследование имплантированного титана с размером зерна от 0,1 до 25 мкм в кислой, нейтральной и щелочной средах. Показано, что имплантация матрицы титана ионами алюминия повышает коррозионную устойчивость образцов с размером зерна менее 10 мкм в кислой и щелочной среде и снижает коррозионную устойчивость образцов с размером зерна более 24 мкм в щелочной среде.

*Авторы выражают благодарность Ерошенко А.Ю., Шаркееву Ю.П., за помощь в получении титановых образцов в субмикроструктурном состоянии*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni<sub>3</sub>Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: Уро РАН, 2002. 358 с.
2. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. и др. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-плазменном воздействии. Томск: Изд. НТЛ, 2008. 324 с.
3. Структура и свойства перспективных металлических материалов / Под ред. А.И. Потекаева. Томск: Изд. НТЛ, 2007. 580 с.
4. Эволюция структуры и свойства металлических материалов / Под ред. А.И. Потекаева. Томск: Изд. НТЛ, 2007. 444 с.
5. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И. и др. Структура и свойства объемного ультрамелкозернистого титана, полученного abc-прессованием и прокаткой // Перспективные материалы. 2009. № 7. Спец. вып. С. 107–112.
6. Шаркеев Ю.П., Кукареко В.А., Ерошенко А.Ю. и др. Закономерности формирования субмикроструктурных структур в титане, подвергнутом интенсивному пластическому деформированию по различным схемам // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. Спец. вып. С. 129–132.
7. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Братчиков А.Д. и др. Структура и механические свойства наноструктурного титана после дорекристаллизационных отжига // Физическая мезомеханика. 2005. № 8. С. 91–94.
8. Козлов Э.В., Тришкина Л.И., Попова Н.А., Конева Н.А. Место дислокационной физики в многоуровневом подходе к пластической деформации // Физическая мезомеханика. 2011. Т. 14. № 3. С. 93–110.
9. Курзина И.А., Божко И.А., Ерошенко А.Ю. и др. Эволюция структуры и механических свойств ультрамелкозернистого титана. Эволюция структуры и механических свойств ультрамелкозернистого титана // Материаловедение. 2010. № 5. С. 48–55.
10. Физика и технология ионных источников / Под ред. Я. Брауна. Пер. с англ. М.: Мир, 1998. 496 с.
11. Savkin K.P., Nikolaev A.G., Oks E.M. et al. // in Proc. 9th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. 2008. P. 68.
12. Gushenets V.I., Nikolaev A.G., Oks E.M. et al. // Rev.Sci. Instrum. 2006. V. 77. No 6. P. 063301 (1–3).
13. Скорчелетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. 264 с.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
15. Курзина И.А., Божко И.А., Калашников М.П. и др. Высокоинтенсивная имплантация ионов алюминия в титан // Металлофизика и новейшие технологии. 2004. Т. 26. № 12. С. 1645–1661.
16. Козлов Э.В., Конева Н.А. Природа упрочнения металлических материалов // Изв. вузов. Физика. 2002. (приложение). № 3. С. 52–71.
17. Курзина И.А., Никоненко А.В., Калашников М.П., Попова Н.А. Влияние размера зерна на механические свойства  $\alpha$ -титана, имплантированного ионами алюминия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. № 1. (в печати).
18. Горьнин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. М.: Машиностроение, 1990. 400 с.
19. Легостаева Е.В., Лямина Г.В., Комарова Е.Г. и др. Коррозионное поведение крупнокристаллического и наноструктурированного титана в различных средах // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 11/3. С. 272–277.