

УДК 541.123:546.21

РОЛЬ РАЗМЕРА ЗЕРЕН ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА В ФОРМИРОВАНИИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРОФИЛЕЙ ИМПЛАНТИРУЕМЫХ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ

© 2010 г. Т. В. Вахний¹, Г. А. Вершинин¹, Ю. П. Шаркеев², И. А. Курзина³,
А. Ю. Ерошенко², Т. С. Грекова¹, Б. П. Гриценко²

¹Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского, Омск, Россия,

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия,

³Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

Поступила в редакцию 21.09.2009 г.

Анализируется зависимость глубины проникновения имплантируемых атомов алюминия в поликристаллический титан от размера зерен исходных образцов мишени. Облучение проводилось частотно-импульсным пучком ионов источника “Диана-2”. Обнаружено увеличение толщины модифицированного слоя до 250 нм с уменьшением размера зерен в исходном материале. При интерпретации наблюдаемых закономерностей учитывается энергетически неоднородный состав пучка, представленного тремя компонентами, и возможное интенсивное распыление ионами поверхности мишени. В рамках моделирования установлено, что в образцах с относительно мелкими зёрнами в формирование профилей внедряемых атомов по глубине существенный вклад дает радиационно-стимулированная диффузия, а в образцах с крупными зёрнами – диффузия по мигрирующим протяженным дефектам, формирующимся и перестраивающимся в процессе ионной имплантации.

ВВЕДЕНИЕ

Использование титановых сплавов для узлов трения сдерживается их низкими триботехническими характеристиками. Причиной этого является высокая реакционная способность поверхностей, открывающихся в процессе трения [1]. В связи с этим поиск путей повышения износостойкости титана, никеля и сплавов на их основе требует дальнейших исследований свойств и микроструктуры этих материалов.

Описанные в литературе методы модифицирования поверхностных слоев титана пучками заряженных частиц реализованы на крупнозернистых образцах, хотя особую значимость имеют такие исследования для ультрамелкозернистых материалов в связи с перспективами их широкого применения [2]. Данные о влиянии ионной имплантации на титан с ультрамелкозернистой структурой, полученный методами интенсивной пластической деформации, практически отсутствуют. Можно ожидать, что в этом случае, вследствие высоко неравновесной исходной структуры исследуемых образцов, влияние ионной имплантации на физико-механические свойства титана будет отличаться от крупнозернистого материала. Целесообразно также в условиях ионной имплантации внедрение элементов, которые бы способствовали образованию новых износостойких соединений в приповерхностном слое большей толщины. Следовательно, изучение размерной зависимости стабильности и физико-механических свойств поверхностных слоев конструк-

ционных материалов, в частности титана, в условиях ионной имплантации является актуальным.

В данной работе анализируется зависимость глубины проникновения имплантируемых частотно-импульсным пучком ионов алюминия в поликристаллический титан от размера зерен исходных образцов мишени, средние значения которых равнялись 0,1, 1,4, 15 и 38 мкм. Предложен механизм массопереноса для описания наблюдаемых закономерностей.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве мишеней использованы образцы титана в различных структурных состояниях. На первом этапе заготовки титана (сплав ВТ1-0) были подвергнуты многократному одноосному прессованию со сменой оси деформации в интервале скоростей 10^{-3} – 10^{-2} с⁻¹ при последовательном ступенчатом понижении температуры от 700–550°C до 400–390°C. [3]. На втором этапе образцы подвергались пластической деформации прокаткой при комнатной температуре в ручьевых валках [4]. Применение метода многократного одноосного прессования в сочетании с последующей прокаткой позволяет получать объемные заготовки наноструктурного титана с характерным размером элементов структуры менее 100 нм [5]. Отжиг наноструктурного титана при $T = 300^\circ\text{C}$, сохраняя характер микроструктуры, незначительно изменяет размер элементов субзеренной структуры и повышает пластичность при растяжении до 6% с сохранением прочностных

Таблица 1. Классификация образцов титана по размерам зерен

№	Параметры отжига		Размер зерна, мкм	Тип структуры
	Температура, °С	Время, ч		
1	300	1	0.1	Субмикроструктуры (СМК)
2	500	1	1.4	Ультрамелкозернистые кристаллы (УМЗ)
3	800	1	15	Поликристалл
4	850	1	38	Поликристалл

свойств. Для дальнейшего изменения структурного состояния образцы, отожженные при 300°С, были подвергнуты второму отжигу в течение 1 ч в диапазоне температур 500–850°С. Отмечен значительный рост зерен при температурах отжига выше 600°С. С увеличением размера зерна изменяются внутренние напряжения, их дефектная структура, источники дислокаций и механизмы деформации, структура границ зерен. При анализе полученных материалов используется классификация поликристаллических агрегатов по размерам зерен [6] (табл. 1). Для ионной имплантации были выбраны образцы титана, отожженные при 300, 500, 800°С, а также исходный VT1-0 со средним размером зерна, равным 38 мкм.

Имплантацию ионов алюминия в образцы титана в различных структурных состояниях проводили на ускорителе “Диана-2” в частотно-импульсном режиме с дозой $\Phi = (2-5) \times 10^{17}$ ион/см² при ускоряющем напряжении 60 кВ. Плотность тока в импульсе равнялась 1 мА/см², длительность импульса – 2×10^{-4} с, частота следования импульсов – 50 Гц. Время облучения для достижения указанной дозы составило 80 мин. Температура образцов в процессе ионной обработки не превышала 150°С. При использовании ионных источников с вакуумной дугой ионный пучок содержит 38% Al⁺, 51% Al²⁺, 11% Al³⁺, среднее зарядовое состояние составляет 1.7. Следовательно, энергетический состав пучка неоднородный и представлен тремя компонентами с энергией 60, 120, 180 кэВ.

Профили распределения элементов по глубине ионно-легированных слоев титана получены методом послонной оже-электронной спектроскопии (ЭОС) на оже-спектрометре “Шхуна-2”. Энергия электронов зондирующего пучка составляла 3 кэВ при диаметре ~1 мкм. Фазовый состав образцов исследовался методами просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп ЭМ-125К) и рентгенофазового анализа (дифрактометр “ДРОН-3”). Средний размер элементов зерно-субзернистой структуры оценивался по светлопольным и темнопольным изображениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Измеренные концентрационные профили алюминия в титановых образцах с соответствующими

размерами зерен представлены на рис. 1. При имплантации алюминия в образец Ti с размером зерна до 15 мкм (кривая 3) толщина модифицированного слоя достигает 100 нм. Профиль алюминия имеет гауссов вид с максимальной концентрацией 30 ат. %, локализованной на глубине 50 нм. Профиль ионов в образце с размером зерна 38 мкм (кривая 4) подобен предыдущему, но имеет длинный пологий хвост, простирающийся в глубь мишени. С уменьшением размера зерен в исходном материале происходит увеличение толщины модифицированного слоя до 150 нм (Ti-УМЗ) и далее до 250 нм (Ti-СМК). Концентрационные профили алюминия становятся более широкими с удаленными от поверхности максимумами. Значение максимальной концентрации внедренного алюминия с изменением среднего размера зерна исходного материала меняется незначительно. Сравнение глубин модифицированных областей для образцов разной структуры показывает, что наибольшее влияние диффузионные процессы оказывают при размере зерен менее 15 мкм. Что касается крупнозернистого образца 4, то усиление массопереноса здесь происходит, по-видимому, за счет диффузии по мигрирующим границам зерен.

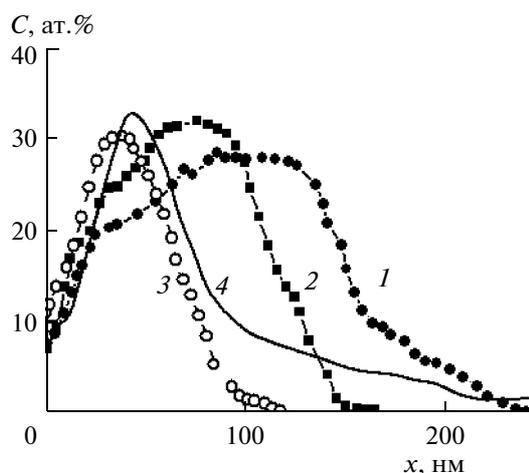


Рис. 1. Экспериментальные концентрационные профили ионов алюминия в титане для образцов с различным размером зерен: 1 – 0.1 мкм, 2 – 1.4 мкм, 3 – 15 мкм, 4 – 38 мкм.

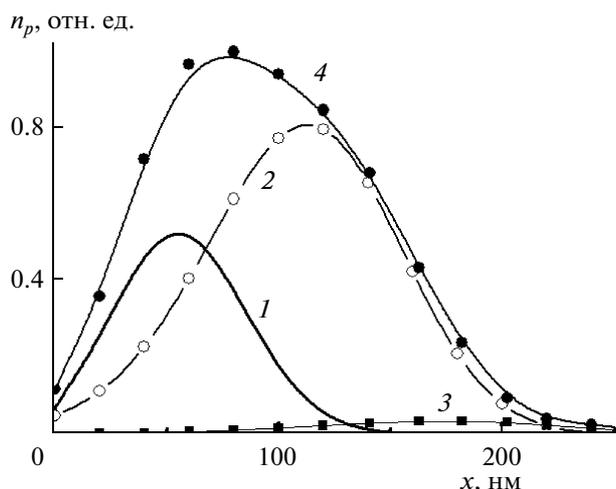


Рис. 2. Вклады ионов с различной энергией в суммарный профиль распределения (кривая 4) примесных атомов, описываемые распределением Пирсона. Кривые соответствуют энергии: 1 – 60 кэВ, 2 – 120 кэВ, 3 – 180 кэВ.

Характерная особенность наноструктурных материалов – малый размер кристаллитов и, следовательно, большая протяженность внутренних поверхностей раздела. Известно [7, 8], что с уменьшением размера зерна происходит облегченная диффузия легирующей примеси в объеме материала. Коэффициенты зернограничной диффузии в наноструктурных металлах и сплавах на несколько порядков превышают соответствующие коэффициенты в крупнозернистых. Размытые концентрационные профили диффундирующих атомов на больших глубинах при радиационных воздействиях в поликристаллических металлических материалах формируются за счет диффузии по мигрирующим границам зерен и дислокациям [9]. Малый размер зерен, возможность перекрытия диффузионных потоков атомов от соседних границ, релаксация и миграция границ зерен в ходе диффузионных отжигов и, сверх того, неоднородность структуры объема зерен значительно влияют на кинетику диффузионных процессов. Поэтому указанные аномалии и доминирующая роль состояния границ зерен данного класса материалов наблюдаются, в том числе, и при размерах зерен порядка 0.3–0.5 мкм.

Для описания концентрационных профилей Al в Ti предполагаем, что выполняются условия применимости одномерных уравнений массопереноса, и для материалов с любым размером зерна будем исходить из следующей модели. Примерно первую треть общего времени имплантации (когда доза внедренных ионов еще мала, а концентрация генерируемых дефектов пока относительно низка) примесь распределяется преимущественно статистически, ее профиль можно описать с использованием функции Пирсона четвертого типа с учетом полиэнергетического характера пучка. В последующие моменты времени в формирование концентрацион-

ных профилей вносят вклад диффузионные процессы с различной степенью распыления поверхности. Используя предположение об аддитивности процессов при высокодозной ионной имплантации, суммарный профиль представим в виде:

$$n(x) = n_p(x) + n_d(x), \quad (1)$$

где $n_d(x)$ учитывает вклад различных диффузионных процессов, а $n_p(x)$ аппроксимирует первоначальное статистическое распределение и определяется с учетом энергетической неоднородности (три компоненты) пучка формулами:

$$n_p(x) = \sum_{i=1}^3 \Phi_i F_p(x, E_i); \quad (2)$$

$$F_p(x, E_i) =$$

$$= \frac{10^{-7}}{(2\pi)^{0.5} \Delta R_p} K \left[1 + (x/a)^2 \right]^{-q} \exp[-\nu \operatorname{arctg}(x/a)]. \quad (3)$$

Здесь $F_p(x, E_i)$ – распределение Пирсона IV типа; R_p – проективный пробег ионов, ΔR_p – среднеквадратичное отклонение пробега вдоль оси x , измеряемые в нм для соответствующих значений энергии E_i . Нормировочный множитель K и другие параметры (a, q, ν) функции Пирсона определяются через моменты $R_p, \Delta R_p$ и S_k (где S_k – коэффициент асимметрии), соответствующие энергии E_i , по алгоритму работы [10]. Доза Φ_i внедряемых ионов с долей P_i в составе ионного пучка, соответствующая энергии E_i , через полную дозу Φ определяется выражением $\Phi_i = \Phi P_i / 3$.

На рис. 2 представлены вклады ионов с различными тремя значениями энергии в суммарный профиль (кривая 4) распределения примесных атомов Al в титане, вычисленный по формулам (2), (3) с пространственными моментами из таблиц [10]. Из сравнения этой кривой с экспериментальными на рис. 1 следует, что она претендует на описание профилей только в мелкозернистых образцах (рис. 3б), а для поликристаллических необходимо поменять знаки у коэффициента асимметрии при пользовании формулами (2), (3).

Для мелкозернистых образцов вклад диффузионных процессов учитывали в рамках радиационно-стимулированной диффузии [11] для моноэнергетического пучка со средней энергией 100 кэВ исходя из стационарного выражения

$$n_d(x) = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} f(y) dy + \frac{1}{V} \int_0^x f(y) \times \exp \left[-V \int_y^x dz / D(z) \right] dy. \quad (4)$$

Коэффициент диффузии $D(x)$ определяли по формуле

$$D(x) = D_{\text{eff}} (1 + d \cdot C(x) / N_0). \quad (5)$$

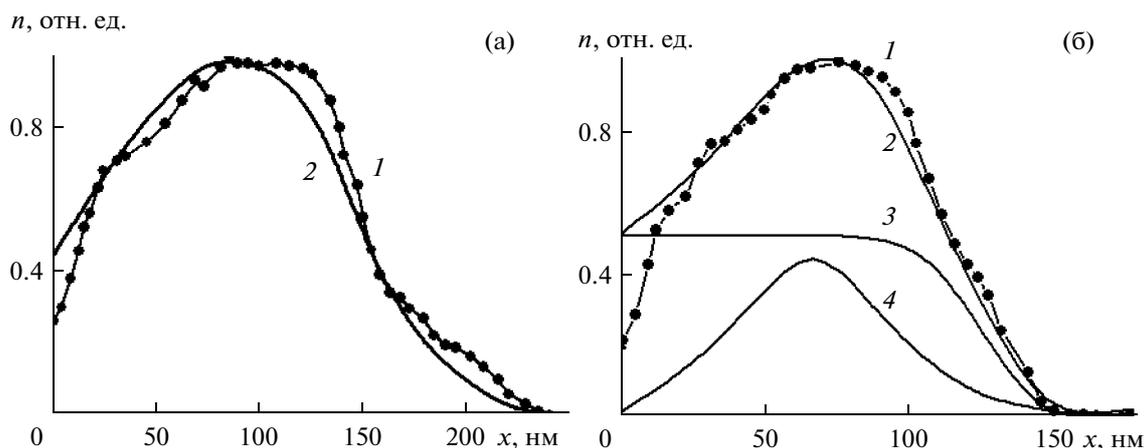


Рис. 3. Экспериментальные (1) и теоретические (2, 3, 4) профили ионов алюминия в образцах титана со средним размером зерен: а – 0.1 мкм; б – 1.4 мкм. Кривая 3 – вклад, обусловленный диффузионными процессами; кривая 4 – вклад статистического распределения.

Стационарная концентрация вакансий $C(x)$ определяется из решения уравнения

$$D_d \frac{d^2}{dx^2} C(x) + V \frac{d}{dx} C(x) - C(x)/\tau_d + f_d(x) = 0 \quad (6)$$

со следующими граничными условиями:

$$dC(0)/dx = 0, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C(x) = 0. \quad (7)$$

Общее решение уравнения (6) записывается в виде:

$$C(x) = \exp(-xV/(2D_d)) \left\{ B_1 \text{ch}(kx) + B_2 \text{sh}(kx) + \frac{1}{k} \int_0^x h(\xi) \text{sh}[k(x - \xi)] d\xi \right\}, \quad (8)$$

где введены обозначения

$$k = \left(1/(D_d \tau_d) + V^2/(4D_d^2) \right)^{0.5}, \quad (9)$$

$$h(x) = -f_d(x) \exp(xV/(2D_d)),$$

а константы интегрирования B_1 и B_2 находятся из требования, чтобы решение (8) удовлетворяло граничным условиям (7). Функция источника радиационных дефектов выбиралась в гауссовой форме:

$$f_d(x) = \frac{\nu j}{(2\pi)^{0.5} \Delta R_d} \exp\left[-(x - R_d)^2/(2\Delta R_d^2)\right]. \quad (10)$$

В вышеприведенных формулах D_{eff} – эффективный коэффициент зернограничной диффузии [9]; D_d – коэффициент диффузии дефектов (вакансий); d – коэффициент усиления диффузии за счет вакансий; N_0 – концентрация атомов мишени; V, S – скорость и коэффициент распыления поверхности, соответствующие средней энергии пучка; $L_d = (D_d \tau_d)^{0.5}$ – диффузионная длина дефектов; τ_d – их среднее время жизни; ν – число эффективных смещений атомов мишени, вызванных одним ионом; $R_d, \Delta R_d$ – соответственно пробег и стандартное отклонение пробега дефектов. Значения трех последних параметров при проведении расчетов брались из работы [10]. В качестве функции $f(x)$ в выражении (4) использовался профиль, сформированный на начальном этапе статистическим образом. Результирующие концентрационные профили алюминия с учетом вкладов обоих механизмов в мелкозернистых образцах титана представлены на рис. 3 вместе с экспериментальными профилями. Вклад диффузионных процессов, оцененных по формулам (4)–(10), изображен на рис. 3б кривой 3. Модельные параметры приведены в табл. 2. Из полученных результатов следует, что изложенная выше модель позволяет описать широкие максимумы профилей и предсказывает хорошее согласие теории с экспериментом.

Таблица 2. Модельные параметры для описания концентрационных профилей алюминия в мелкозернистых образцах титана

Номер рисунка	Коэффициенты асимметрии S_k для разных значений энергии, кэВ			$D_d, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{eff}}, \text{см}^2/\text{с}$	$L_d, \text{см}$	S	d
	60	120	180					
3а	0.17	-0.23	-0.40	1.2×10^{-14}	1.8×10^{-13}	2.8×10^{-6}	1.5	40
3б	0.17	-0.23	-0.40	1.1×10^{-14}	1.6×10^{-13}	1.25×10^{-6}	1.5	40

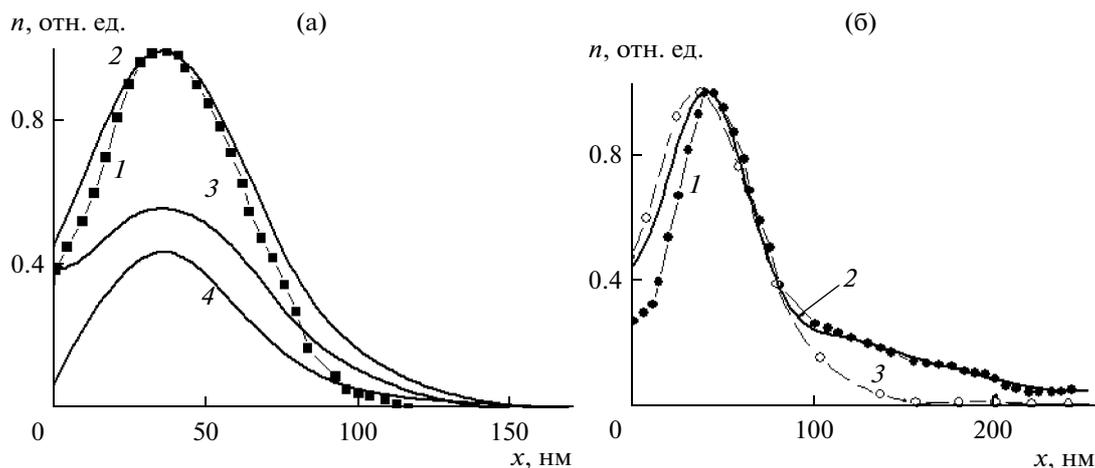


Рис. 4. Экспериментальные (1) и теоретические (2, 3, 4) профили ионов алюминия в образцах титана со средним размером зерен: а – 15 мкм (кривая 3 – вклад, обусловленный диффузионными процессами, кривая 4 – вклад статистического распределения); б – 38 мкм (кривая 3 – модель без учета диффузии по мигрирующим границам зерен).

Для описания концентрационных профилей алюминия в поликристаллических образцах титана (с размерами зерен 15 и 38 мкм) диффузионный вклад для каждой компоненты энергии учитывали исходя из уравнения массопереноса с постоянным коэффициентом объемной диффузии

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + V \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} + f(x,t) \quad (11)$$

со следующими начальным и граничными условиями:

$$n(x,0) = g(x), \quad \partial n(0,t)/\partial x = 0, \quad n(\infty,t) = 0. \quad (12)$$

Решение последней краевой задачи представляется в виде [12]:

$$n_d(x,t) = \int_0^\infty G(x,\xi,t)g(\xi)d\xi + \int_0^t \int_0^\infty f(\xi,\tau)G(x,\xi,t-\tau)d\xi d\tau, \quad (13)$$

Таблица 3. Модельные параметры для поликристаллических образцов титана

Энергия ионов, кэВ	Коэффициенты асимметрии S_k	Коэффициенты распыления S , ат./ион	D , см ² /с
60	0	10.5	1.5×10^{-14}
120	0.23	15	1.7×10^{-14}
180	0.40	20	1.9×10^{-14}

где

$$G(x,\xi,t) = \frac{1}{2(\pi Dt)^{0.5}} \exp\left[\frac{V(\xi-x)}{2D} - \frac{V^2 t}{4D}\right] \times \left\{ \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}\right] + \exp\left[-\frac{(x+\xi)^2}{4Dt}\right] \right\}. \quad (14)$$

В качестве функций $g(x)$ вновь выбирали профили, сформированные на первоначальном этапе каждой компонентой полиэнергетического пучка и описываемые функцией Пирсона. Диффузия по мигрирующим границам зерен учитывалась по алгоритму, изложенному в работе [9], для описания концентрационных профилей алюминия в образце 4 (38 мкм). Суммарные теоретические концентрационные профили сопоставляются с экспериментальными на рис. 4. Относительный вклад только диффузионных процессов, оцененный по формулам (11)–(14), изображен кривой 3 на рис. 4а. Модельные параметры для поликристаллических образцов представлены в табл. 3. Следует обратить внимание, что для лучшего согласия расчетов с экспериментальными профилями у коэффициентов асимметрии поменяли знаки на противоположные по сравнению с указанными в работе [10] (табл. 2 и 3). Вклад диффузии по мигрирующим границам зерен на рис. 4б составляет ~10%. При его оценке полагалось, что границы перемещаются со скоростью 2.12×10^{-8} см/с, радиус дислокационной трубки равен 5×10^{-7} см, коэффициент зернограничной диффузии в 100 раз превосходит значение соответствующего коэффициента объемной диффузии, указанного в табл. 3. Модель предсказывает качественно хорошее согласие с экспериментом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы закономерности массопереноса в зависимости от размера зерен (средние значения которых равнялись 0.1, 1.4, 15 и 38 мкм) исходных образцов титановых мишеней при имплантации ионов алюминия частотно-импульсным пучком ускорителя “Диана-2”. Обнаружено увеличение толщины модифицированных слоев с уменьшением размера зерен исследуемых материалов. При интерпретации наблюдаемых закономерностей учитывается энергетически неоднородный дискретный состав пучка, представленного тремя компонентами, и возможное интенсивное распыление ионами поверхности мишени. Формирование концентрационных полей внедряемых ионов происходит, по-видимому, по двум механизмам: первоначально примесь распределяется статистически, а с увеличением концентрации генерируемых ионным пучком дефектов структуры начинают сказываться различные диффузионные процессы. Путем моделирования установлено, что в образцах с относительно мелкими зёрнами в формировании профилей внедряемых ионов по глубине существенный вклад дает радиационно-стимулированная диффузия (в том числе и зернограничная), а в поликристаллических — диффузия по мигрирующим протяженным дефектам, формирующимся и перестраивающимся в процессе ионной имплантации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цвиккер У. Титан и его сплавы. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1979. 512 с.
2. Эволюция структуры и свойств металлических материалов. / Под ред. Потекаева А.И. Томск: Изд-во НТЛ, 2007. 444 с.
3. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П. // Перспективные материалы. 2009. Вып. 7. С. 107.
4. Козлов Э.В., Иванов Ю.Ф., Игнатенко Л.Н., Конева Н.А. // Матер. 29-го Межреспубл. семинара “Актуальные проблемы прочности”. Псков, 1993. С. 90.
5. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. и др., Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-плазменном воздействии. Томск: Изд-во. НТЛ, 2008. 324 с.
6. Конева Н.А., Жданов А.Н., Козлов Э.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 4. С. 582.
7. Kolobov Yu.P., Grabovetskaya G.P., Ratochka I.V. et al. // Ann. Chim. 1996. V. 21. № 6–7. P. 483.
8. Gleiter H. // Proc. Second Riso Int. Symp. Metallurgy and Materials Science / Eds. Yansen N., et al. (Denmark). 1981. P. 15.
9. Вахний Т.В., Вершинин Г.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 5. С. 18.
10. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 248 с.
11. Макарец Н.В., Фалько Г.Л., Федорченко А.М. // ФММ. 1983. Т. 55. № 3. С. 421.
12. Полянин А.Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: Физматлит, 2001. 576 с.

Role of the Grain Size of Polycrystalline Titanium in Formation of Concentration Profiles of Implanted Aluminum Ions

T. V. Vakhniy, G. A. Vershinin, Yu. P. Sharkeev, I. A. Kurzina,
A. Yu. Eroshenko, T. S. Grekova, and B. P. Gritsenko

The dependence of depth penetration of implanted aluminum ions in polycrystalline titanium on the grain size of initial samples was analyzed. Irradiation was carried out by pulse-frequency ion beam of “Diana-2” source. Increasing of thickness of modified layers up to 250 nm occurred at reducing the grain size of initial samples. The intense eventual ion sputtering of the target surface and nonuniform energywise beam composition, which was represented by three components, was taken into account for interpretation of observed features. In the samples with fine grains radiation-induced diffusion significantly contributed to formation of profiles of implanted ions. The migrating extensive-defects diffusion played the important role in the specimens with coarse grains.