

УДК 669.295:539.25

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ФАЗ В УСЛОВИЯХ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ ТИТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2013 г. И. А. Курзина^{1,2}, И. А. Божко^{2,3}, Н. А. Попова³, М. В. Федорищева⁴,
А. А. Качаев², Н. Р. Сизоненко³

E-mail: kurzina99@mail.ru

Проведено исследование структурных особенностей поверхностных слоев титана с различным размером зерна (0.3; 1.5; 17 мкм) в условиях ионного облучения. Рассмотрены механизмы формирования оксидов и карбидов титана вследствие пересыщения твердого раствора кислорода в титане в условиях имплантации. Установлена роль сформированных оксидных и карбидных фаз в формировании дислокационной структуры — закрепление дислокаций наночастицами приводит к повышению критического интервала плотностей дислокаций для перехода неупорядоченной дислокационной структуры в упорядоченную.

DOI: 10.7868/S0367676513090263

ВВЕДЕНИЕ

В ряде работ [1] отмечен важный факт, сопровождающий ионную имплантацию: помимо основных элементов в имплантированном слое практически всегда наблюдаются кислород и углерод. В процессе ионной имплантации ионы этих элементов, вследствие атомного перемешивания поверхностных слоев и радиационно-стимулированной диффузии, попадают в приповерхностный слой и распределяются в нем, участвуя в формировании неравновесных структурно-фазовых состояний. Происходит насыщение поверхностного слоя адсорбированными примесями с образованием аномально пересыщенных твердых растворов внедрения с формированием в ионно-имплантированном слое высоких внутренних напряжений, образованием высокодисперсных фаз типа оксидов, нитридов, карбидов в сочетании с высокой плотностью дефектов. В ряде работ отмечено наличие поверхностного слоя оксида после имплантации, что может быть обусловлено присутствием начальной пленки оксида и ростом ее при бомбардировке ионов за счет притока молекул

кислорода из остаточного газа, а также диффузионных процессов. Соответственно при ионной имплантации в условиях насыщения имплантированного слоя реактивными элементами газовой формируются высокоэнергетические структурные состояния. Кроме того, при использовании металлов с большим сродством к кислороду необходимо учитывать внутреннее окисление в условиях имплантации. Закономерности процессов окисления и особенности формирования оксидных субструктур в условиях имплантации до сих пор целенаправленно не изучали. Особенно исследование процессов окисления в условиях ионной имплантации актуальны для титана, находящегося в ультрамелкозернистом состоянии с особыми структурными и реакционными свойствами. Цель представленной работы — исследование структурных особенностей формирования оксидов и карбидов титана в условиях ионного облучения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала для имплантации ионами алюминия выбран титан с различным размером зерна (от субмикрорекристаллического до поликристаллического). Для формирования субмикрорекристаллического состояния (средний размер зерна 0.2 мкм) в заготовках титана (BT1-0) применяли комбинированный метод многократного одноосного прессования (*abc*-прессование) [2]. Образцы с большим размером зерна были получены отжигом субмикрорекристаллического титана согласно корреляционной зависимости температуры отжига — размер зерна [2]: титан со средним размером 0.3 мкм ($T_{0,3}$) — отжиг при 620 К; титан

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Национальный исследовательский Томский государственный университет”.

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Национальный исследовательский Томский политехнический университет”.

³ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Томский государственный архитектурно-строительный университет”.

⁴ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск.

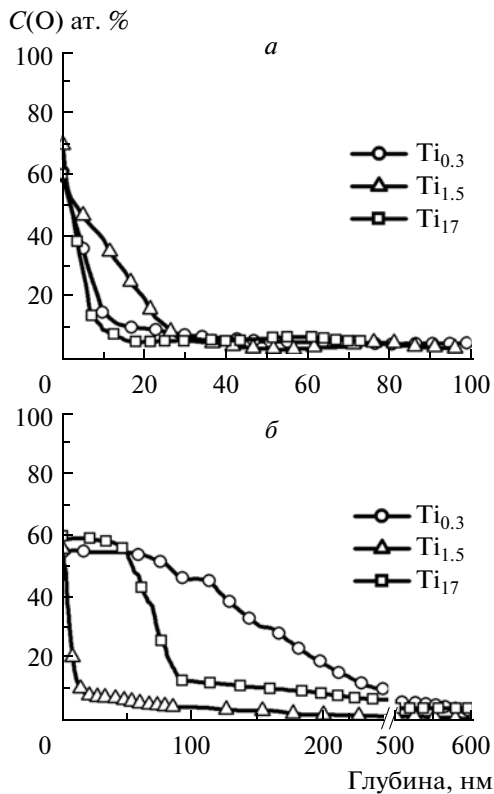


Рис. 1. Концентрационные профили кислорода в поверхностном слое титана до (а) и после (б) ионной имплантации.

со средним размером 1.5 мкм ($Ti_{1.5}$) – 770 К; титан со средним размером 17 мкм (Ti_{17}) – 1073 К.

Ионная имплантация титановых материалов проведена на ионном источнике MEVVA-V.RU при температуре 623 К, ускоряющем напряжении 50 кВ, плотности тока ионного пучка 6.5 мА/см², расстоянии 60 см от ионно-оптической системы, времени имплантации 5.25 ч и дозе облучения $1 \cdot 10^{18}$ ион/см². Для анализа химического состава имплантированного материала использован оже-электронный спектрометр 09ИОС. Электронно-микроскопические исследования микроструктуры и фазового состава выполнены

на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125 К при ускоряющем напряжении 120 кВ. Исследования микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили в двух областях модифицированного слоя: I область – на глубине до 200 нм от облученной поверхности; II область – на глубине от 250 до 450 нм от облученной поверхности. Съемки образов для рентгеноструктурного анализа проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-7 при напряжении 30 кВ и анодном токе 30 мА. Обработку дифрактограмм проводили с помощью программы “Renex”. Параметры кристаллической решетки фаз рассчитывали с помощью программного обеспечения PDWin НПО “Буревестник”.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам электронной оже-спектроскопии, в образцах титана до имплантации (рис. 1а) присутствуют кислород (до 70 ат. %) и углерод (до 20 ат. %), локализованные преимущественно в поверхностном слое толщиной до 100 нм. После ионной имплантации алюминия в титан максимальная концентрация кислорода уменьшается до 55 ат. %, а концентрация углерода не превышает 5 ат. % (рис. 1б). При этом толщина слоя, содержащего примеси кислорода и углерода в процессе имплантации увеличивается до 600 нм, вследствие облегченной диффузии кислорода в титане из остаточной атмосферы вакуумной системы имплантера.

Согласно ПЭМ-исследованиям, титан ($Ti_{0.3}$) в продольном сечении заготовки характеризуются наличием сильно вытянутых элементов (зерна, субзерна, фрагменты) с хорошо выраженной текстурой [3]; характерна полосовая фрагментированная структура. Из представленных данных рентгенофазового анализа (табл. 1) видно, что данный образец ($Ti_{0.3}$) характеризуется максимальным параметром решетки. Это может свидетельствовать о том, что в твердом растворе α -титана присутствует небольшое количество кислорода.

Таблица 1. Структурные характеристики исследованного материала

Образец		a , Å	c , Å	c/a (1.587)	$\Delta d/d$	D , Å
$Ti_{0.3}$	исходный	2.9601	4.7026	1.59	0.0020	>1000
	импл-ый	2.9550	4.6906	1.59	0.0007	600
$Ti_{1.5}$	исходный	2.9529	4.6969	1.59	0.0004	>1000
	импл-ый	2.9565	4.6888	1.59	0.0002	800
Ti_{17}	исходный	2.9537	4.6891	1.59	0.0002	880
	импл-ый	2.9543	4.6892	1.59	0.0002	700

Таблица 2. Основные характеристики TiO_2 , сформированного в поверхностных слоях Ti

Образцы	Область	Место локализации и средний размер, нм	$P_V, \%$
$Ti_{0,3}$	I	Частицы округлой формы (15–20 нм) на дислокациях и границах зерен (10 нм)	1.1
	II	Частицы округлой формы (15–20 нм) на дислокациях и границах зерен (10 нм)	2.3
$Ti_{1,5}$	I	Частицы округлой формы (20 нм) на дислокациях и пластинки (30 × 110) внутри крупных зерен $\alpha-Ti$	3
		Частицы округлой формы (10 нм) на дислокациях внутри мелких зерен $\alpha-Ti$	0.8
	II	Частицы округлой формы (30 нм) на дислокациях и пластинки (40 × 250) внутри крупных зерен $\alpha-Ti$	6.5
		Частицы округлой формы (15 нм) на дислокациях внутри мелких зерен $\alpha-Ti$	0.8
Ti_{17}	I	Частицы Ti_2O (10–15 нм)	0.3
	II	Плотно расположенные частицы Ti_2O (35 нм) внутри зерна $\alpha-Ti$	2.8

Из зависимости параметра кристаллической решетки α -твердого раствора кислорода в титане от состава установлено, что твердый раствор имеет формулу $TiO_{0,1}$ [4]. Увеличение температуры отжига до 773 и 1070 К образцов титана и соответственно размера зерна титановой мишени приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки и соответственно уменьшению содержания кислорода в твердом растворе кислорода в титане (формула $TiO_{0,05}$). Ионная имплантация приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки, поскольку идет разогрев поверхности образца во время процесса, что способствует “очищению” решетки титана от кислорода и выделению оксидов титана. Согласно ПЭМ-данным, формирование оксидов наблюдается на дислокациях в объеме зерен титана [3, 5].

Проведенные исследования имплантированного слоя титана по глубине методом ПЭМ показали, что формируется многофазная система, содержащая алюминиды (Ti_3Al , $TiAl_3$), оксид (TiO_2) и карбид (TiC) титана [5]. На расстоянии 0–200 нм от облученной поверхности (область I), наряду с зернами $\alpha-Ti$, в структуре сплава присутствуют оксид титана TiO_2 (иначе – брукит). Места локализации наблюдаемых фаз и их форма по глубине имплантированного слоя представлены в табл. 2. Частицы TiO_2 , формирующиеся при ионной имплантации образцов титана $Ti_{0,3}$, имеют преимущественно округлую форму и локализуются на дислокациях и границах зерен $\alpha-Ti$. В образцах титана со средним размером 1.5 мкм также обнаружено формирование зерен фазы TiO_2 , которые присутствуют как в крупных зернах $\alpha-Ti$ (ср. размер 0.5–4 мкм) в виде частиц округлой формы на дислокациях и пластинок, так и в мелких зернах (ср. размер 0.1–0.5 мкм) в виде частиц округлой

формы. В условиях имплантации происходит интенсивное образование оксидов (рис. 2).

В центральной части (область II) ионно-легированного слоя (250–450 нм от облученной поверхности), как и в области I, преобладающей фазой остается $\alpha-Ti$. Вторичная фаза TiO_2 , обнаруженная в области I, также присутствует и в центральной области (табл. 2). Изменяются лишь их средние размеры и объемная доля. Форма и места локализации оксида TiO_2 остаются прежними. Таким образом, высокое содержание кислорода в поверхностных слоях титана приводит к формированию оксида титана в ходе ионной имплантации. Причем по мере удаления от модифицированной поверхности объемная доля оксидных фаз увеличивается в 2 раза. Наблюдается увеличение доли оксидных фаз с ростом размера зерна титановой матрицы.

Пресыщение поверхностных слоев титана кислородом в условиях ионной имплантации может быть обусловлено также существованием поверхностной оксидной пленки титана [4], адсорбирующей на поверхности в десятки раз большую атомную концентрацию этого элемента. Теоретическими исследованиями процессов фазообразования частиц окислов было показано, что увеличение их размеров с глубиной имплантированного слоя обусловлено уменьшением пересыщения твердого раствора в зоне реакции [6]. При этом определяющим фактором является соотношение между скоростью диффузионного транспорта кислорода в эту зону и скоростью образования (скоростью зарождения) частиц окислов, т.е. соотношением диффузионной подвижности – коэффициентов диффузии кислорода D_O и окислобразующих элементов D_B .

Расчет значений областей когерентного рассеяния и величины микроискажений второго рода

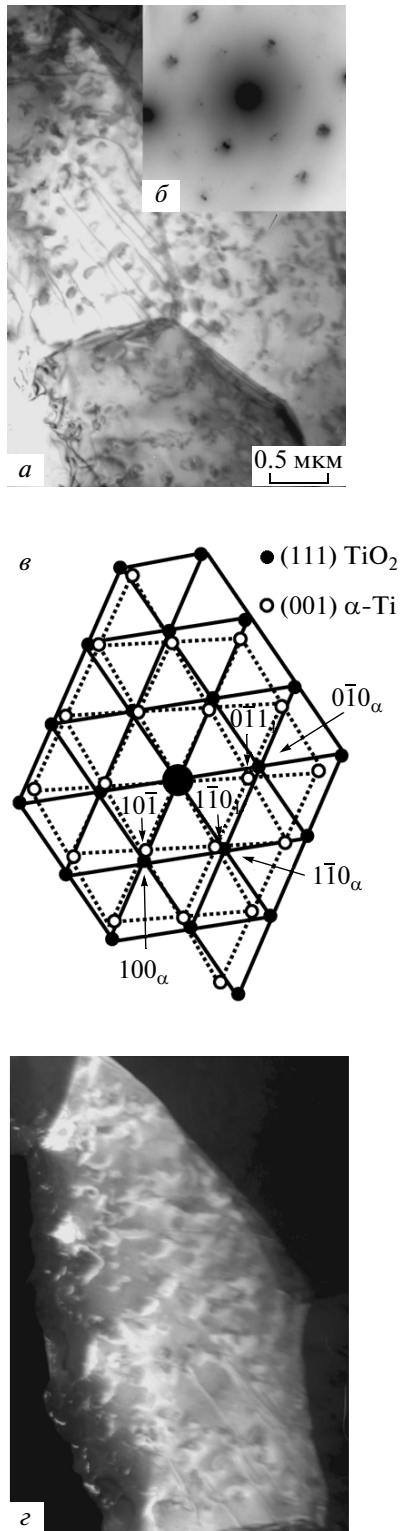


Рис. 2. ПЭМ-изображения модифицированной поверхности титана ($Ti_{1.5}$): *a* – светлопольное изображение; *б* – микродифракционная картина; *в* – расшифровка микродифракционной картины; *г* – темнопольное изображение в совпадающих рефлексах двух фаз: α -Ti и TiO_2 .

кристаллической решетки α -титана (табл. 1) показал, что ионная имплантация приводит к уменьшению размеров блоков когерентного рассеяния (ОКР) для образцов титана с различным размером зерна. Наибольшее уменьшение ОКР наблюдается для образцов поликристаллического титана (Ti_{17}). Кроме того, ионная имплантация приводит к уменьшению микроискажений кристаллической решетки ($\Delta d/d$) во всех образцах титана. Очевидно, что при ионной имплантации титановых образцов конкурируют два процесса. С одной стороны, имплантация приводит к деформации кристаллической решетки, и об этом свидетельствует уменьшение блоков когерентного рассеяния (D). С другой стороны, поскольку процесс имплантации осуществляется при повышенной температуре, происходит частичный отжиг материала, что приводит к некоторому уменьшению микроискажений кристаллической решетки. Так как значения ($\Delta d/d$) уменьшаются в результате имплантации, то второй процесс оказывается доминирующим.

Воздействие имплантации приводит к увеличению плотности дислокаций ($0.5\text{--}4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$) на два порядка относительно исходных мишеней и к формированию неупорядоченной сетчатой дислокационной структуры. Элементы внедрения (кислород и углерод) распространяются по дефектам мишени в условиях имплантации, поэтому формирование оксидных и карбидных (TiO_2 , TiC) наночастиц (20–40 нм) наблюдается в объеме матричных зерен на дислокациях. Закрепление дислокаций выделяющимися на них наночастицами вторичных оксидных и карбидных фаз приводит к повышению критического интервала плотностей дислокаций для перехода неупорядоченной сетчатой в упорядоченную ячеистую дислокационную структуру. Формирование высокой плотности дислокаций в имплантированных материалах создает внутренние напряжения (напряжения сдвига) (150–410 МПа) в поверхностных слоях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности структурно-фазового состояния поверхностных слоев титана с различным размером зерна (0.3, 1.5 и 17 мкм), имплантированных алюминием. Установлено, что в исходном состоянии титан характеризуется наличием твердого раствора кислорода в титане ($TiO_{0.05}$; $TiO_{0.1}$). Процесс имплантации сопровождается диффузией кислорода в объем титана по дефектам структуры и выделением наночастиц оксидных фаз на дислокациях. В условиях ионной имплантации происходит формирование неупорядоченной сетчатой дислокационной структуры с увеличением плотности дислокаций на два порядка относительно исходных мишеней. Закрепление дислокаций выделяющимися на них наночастица-

ми оксидных и карбидных фаз приводит к повышению критического интервала плотностей дислокаций для перехода неупорядоченной сетчатой в упорядоченную ячеистую дислокационную структуру.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез и свойства нанокристаллических и субструктурных материалов / Под. ред. Каратаева А.Д. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 2007.
2. Курзина И.А., Божко И.А., Ерошенко А.Ю. // Материаловедение. 2010. Т. 2. С. 48.
3. Курзина И.А., Попова Н.А., Никоненко Е.Л. и др. // Тр. XIV Междунар. симп. "Упорядочение в минералах и сплавах" ОМА-14, 2011. С. 201.
4. Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1970.
5. Курзина И.А., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Калашников М.П., Савкин К.П., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 1. С. 74; Kurzina I.A., Popova N.A., Nikonenko E.L., Kalashnikov M.P., Savkin K.P., Sharkeev Yu.P., Kozlov E.V. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2012. V. 76. № 1. P. 64.
6. Mejerling J.E. // Adv. Mater. Res. 1971. V. 5. P. 1.