

# ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТИТАНА\*

## ЧАСТЬ 1. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ

*Е. Б. ФИРХОВА, аспирант,  
(ТГУ, г. Томск),  
Н.А. ПОПОВА, канд. техн. наук, с.н.с.,  
(ТГАСУ, г. Томск),  
Г.В. ЛЯМИНА, канд. хим. наук, доцент,  
М. ДАУЛЕТ, магистрант,  
(ТПУ, г. Томск),  
А.И. СМЕРНОВ, канд. техн. наук, доцент  
(НГТУ, г. Новосибирск),  
И.А. КУРЗИНА, канд. хим. наук, доцент,  
(ТГУ, г. Томск)*

Статья поступила 5 сентября 2012 года

Курзина И.А. – 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Национальный исследовательский Томский государственный университет, e-mail: kurzina99@mail.ru

Исследовано структурно-фазовое состояние поверхностного слоя титана в ультрамелкозернистом состоянии (средний размер зерна 0,3 мкм), ионно-легированного алюминием на источнике MEVVA V.RU. Установлено, что в результате ионного облучения образуются полифазные имплантированные слои на основе зерен  $\alpha$ -титана. Установлены места локализации вторичных фаз  $\beta$ -Ti,  $TiAl_3$ ,  $Ti_3Al$ , TiC и  $TiO_2$ , их размеры и форма. Выделения наноразмерных зерен  $TiO_2$  и TiC наблюдаются преимущественно на дислокациях в объеме матричных зерен  $\alpha$ -титана. Упорядоченная фаза  $Ti_3Al$  формируется на глубине более 200 нм имплантированного слоя по границам зерен  $\alpha$ -титана. Рассмотрены особенности дислокационной структуры имплантированных материалов.

**Ключевые слова:** ионная имплантация, ультрамелкозернистый титан, микроструктура.

### Введение

Применение титана как конструкционного материала обусловлено благоприятным сочетанием высокой механической прочности, коррозионной стойкости, жаропрочности и малой плотности. Кроме того, измельчение зерна в титановых сплавах может привести к существенному повышению пределов текучести и прочности [1]. На сегодня разработаны различные подходы к получению нано- и ультрамелкокристаллического титана [2], в частности, многократное одноосное прессование (*abc*-прессование) в сочетании с прокаткой [3,4]. Известно [3,4], что в ультрамелкозернистом состоянии механические характеристики Ti достигают свойств высокопрочных легированных титановых сплавов [5]. Согласно диа-

грамме состояния Ti-Al [6] можно прогнозировать необходимые в сплаве фазы для модификации поверхностных свойств. Ранее было показано, что введение алюминия в титан (BT1-0) в поликристаллическом состоянии (средний размер зерна 38 мкм) позволяет значительно улучшить механические свойства [5]. Однако процессы фазообразования, которые протекают при имплантации алюминием титана, находящегося в ультрамелкозернистом состоянии, мало изучены. Поэтому исследования процессов модификации структурно-фазового состояния поверхностных слоев титана в ультрамелкозернистом состоянии в условиях ионного облучения являются актуальными. Цель данной работы – исследование структурно-фазового состояния титана в ультрамелкозернистом состоянии после воздействия ионами алюминия.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 10-02-01012\_а проекта Минобрнауки РФ 3.2372.2011 и ГК №02.740.11.0823 от 11.06.2010 г.

## Материал и методика эксперимента

В качестве исходного материала для имплантации ионами алюминия выбран титан марки ВТ1-0. Для формирования ультрамелкозернистого состояния в заготовках титана (УМЗ-титан) 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 [3, 4]. Формируется зеренная структура сплава, представленная зернами анизотропной формы, средний поперечный размер которых составляет 0,3 мкм.

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/см<sup>2</sup>, расстоянии 60 см от ионно-оптической системы, времени имплантации 5,25 ч и дозе облучения  $1 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>. Для анализа химического состава имплантированного материала использован оже-электронный спектрометр ОИОС. Исследования микроструктуры и фазового состава проведены на просвечивающем электронном микроскопе FEI Теспа 20 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Изучение микроструктуры и фазового состава имплантированных материалов 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.

## Результаты и их обсуждение

Согласно оже-спектрам в имплантированном слое титана максимальная концентрация внедренной примеси алюминия составляет менее 30 % (рис. 1, а). При этом толщина всего имплантированного слоя не превышает  $600 \pm 50$  нм. Установлено также, что наряду с алюминием в поверхностном слое присутствуют кислород и углерод, внедренные из остаточной атмосферы имплантера. Причем максимальная концентрация кислорода может достигать 25 %, что возможно вследствие облегченной диффузии кислорода в титане. Поэтому после имплантации справедливо ожидать появление оксидов и карбидов титана.

Проведенные методом ПЭМ исследования имплантированного слоя по глубине показали, что имплантация алюминия в титан привела к образованию целого набора фаз, обладающих различными кристаллическими решетками. Места локализации наблюдаемых фаз и их форма по глубине имплантированного слоя схематически представлены на рис. 1, б-в, а также приведены в таблице. Как видно из рис. 1, б-в и таблицы, по мере удаления от об-

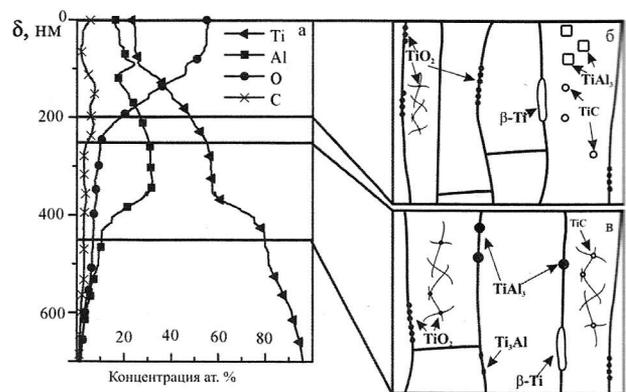


Рис. 1. Концентрационные профили внедренных элементов в поверхностном слое титана (а) и схематическое представление локализации вторичных фаз в имплантированном слое (б – область I; в – область II);  $\delta$  – расстояние от поверхности

лученной поверхности изменяются фазовый состав сплава, размеры фаз, их объемная доля и места локализации. Тем не менее во всем имплантированном слое основной и преобладающей фазой (до 90–95 % объема материала) всегда остается  $\alpha$ -Ti. Зерна  $\alpha$ -Ti имеют анизотропную форму, обусловленную способом приготовления образца: многократное одноосное прессование (*abc*-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках.

На расстоянии 0...200 нм от облученной поверхности (область I) наряду с зернами  $\alpha$ -Ti в структуре сплава присутствуют вторичные фазы. Во-первых, это зерна  $\beta$ -Ti, имеющие ОЦК кристаллическую решетку (пространственная группа *Im3m*). Располагаются они по границам зерен  $\alpha$ -Ti, обладают анизотропной формой и малым размером (см. таблицу). Объемная доля их мала и составляет в объеме материала величину  $\sim 1$  %. Электронно-микроскопическое изображение зерен  $\beta$ -Ti приведено на рис. 2, а.

Третьей фазой, присутствующей в материале, является фаза  $TiAl_3$ . Это – упорядоченная фаза со сверхструктурой  $D0_{22}$ , обладающая ОЦТ кристаллической решеткой с пространственной группой *I4/mmm*. Фаза  $TiAl_3$  представляет собой нанозерна округлой формы, расположенные внутри зерен  $\alpha$ -Ti (рис. 2, б). Средний размер зерен составляет 50 нм, объемная доля – 2 %. Следующая фаза – включения частиц карбида титана (TiC). Этот карбид имеет ГЦК кристаллическую решетку (пространственная группа *Fm3m*). Частицы TiC располагаются внутри зерен  $\alpha$ -Ti (рис. 2, в), их средний размер – 40 нм, объемная доля  $\sim 1$  %. Еще одна фаза, присутствующая в материале, – это включения оксида титана  $TiO_2$  (иначе – брукит), обладает орторомбической кристаллической решеткой (пространственная группа *Pbca*). Частицы  $TiO_2$  имеют округлую форму и располагаются на границах и внутри зерен  $\alpha$ -Ti на дислокациях (рис. 2, в).

**Основные характеристики поверхностного слоя титана, имплантированного ионами Al**

Область в имплантированном слое	Места локализации наблюдаемых фаз относительно зерен $\alpha$ -Ti, их форма и средний размер				
	$\beta$ -Ti	TiAl <sub>3</sub>	Ti <sub>3</sub> Al	TiC	TiO <sub>2</sub>
I	Нанозерна анизотропной формы по границам зерен $\alpha$ -Ti, 70×250 нм	Нанозерна округлой формы внутри зерен $\alpha$ -Ti, 50 нм	Не обнаружены	Частицы округлой формы внутри зерен $\alpha$ -Ti, 40 нм	Частицы округлой формы на дислокациях (15...20 нм) и на границах зерен $\alpha$ -Ti (10 нм)
II	Нанозерна анизотропной формы по границам зерен $\alpha$ -Ti, 60×130 нм	Нанозерна округлой формы по границам зерен $\alpha$ -Ti, 100 нм	Нанозерна анизотропной формы по границам зерен $\alpha$ -Ti, 25×70 нм	Частицы округлой формы на дислокациях в зернах $\alpha$ -Ti, 10 нм	Частицы округлой формы на дислокациях (15...20 нм) и на границах зерен $\alpha$ -Ti (10 нм)

Объемная доля их в материале ~1 %. Схематически места локализации и форма сформированных фаз в области I представлены на рис. 1, б.

В центральной части (область II) ионно-легированного слоя (250...450 нм от облученной поверхности), как и в области I, превалирующей фазой остается  $\alpha$ -Ti. Вторичные фазы, обнаруженные в области I ( $\beta$ -Ti, TiAl<sub>3</sub>, TiC и TiO<sub>2</sub>), также присутствуют и в центральной области. Изменяются лишь их средние размеры, форма и места локализации. Зерна  $\beta$ -Ti также располагаются по границам зерен  $\alpha$ -Ti и обладают анизотропной формой, однако их размер становится меньше 100 нм, а объемная доля снижается до 0,5 %. Нанозерна упорядоченной фазы TiAl<sub>3</sub>, присутствующие в области II, располагаются уже не внутри, а по границам зерен  $\alpha$ -Ti. Их средний размер

становится больше (см. таблицу), объемная доля составляет 1,5 % от общего объема материала. В то же время уменьшается средний размер частиц карбида TiC до 10 нм и их объемная доля (до 0,5 %). Располагаются частицы TiC только на дислокациях внутри зерен  $\alpha$ -Ti. Места локализации и средний размер частиц оксида TiO<sub>2</sub> остаются прежними.

Основной отличительной особенностью фазового состава области II имплантированного слоя является наличие фазы Ti<sub>3</sub>Al. Это упорядоченная фаза со сверхструктурой D0<sub>19</sub>, обладающая ГПУ кристаллической решеткой; пространственная группа – R<sub>6</sub>/mmc. Ti<sub>3</sub>Al присутствует в материале в виде нанозерен анизотропной формы по границам зерен  $\alpha$ -Ti. Размер зерен – 25×70 нм, объемная доля – 2,5 %. Электронно-микроскопическое изображение фазы Ti<sub>3</sub>Al представлено на рис. 3.

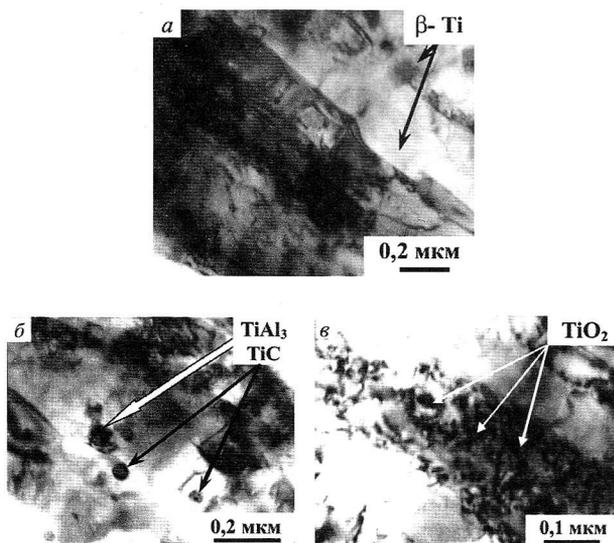


Рис. 2. Изображения модифицированной поверхности титана (область I), полученные методом ПЭМ:

а – изображение зерен  $\beta$ -Ti; б – зерна TiAl<sub>3</sub> (белая стрелка) и частицы TiC (черные стрелки); в – дислокационная структура  $\alpha$ -Ti, на дислокациях присутствуют частицы TiO<sub>2</sub>

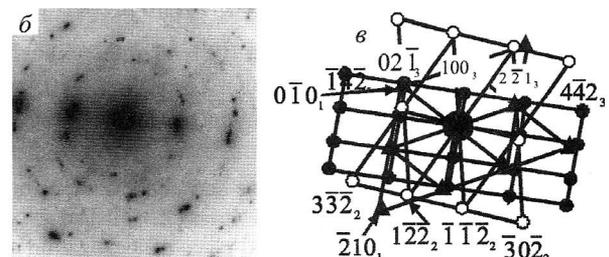
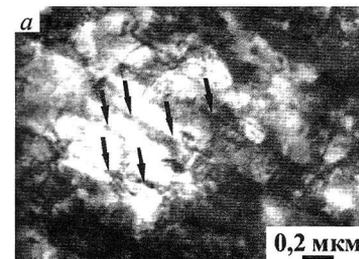


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения имплантированного слоя титана (область II):

а – светлопольное изображение; б – микродифракционная картина; в – расшивка микродифракционной картины (▲ –  $\alpha$ -Ti (001), ○ – Ti<sub>3</sub>Al (243), ● – Ti<sub>3</sub>Al (012))

Таким образом, имплантация Al в Ti привела к образованию упрочняющих фаз, таких как  $\beta$ -Ti,  $TiAl_3$ ,  $Ti_3Al$ , TiC и  $TiO_2$ , суммарное количество которых в области I составило ~5 % от объема материала, а в области II – ~10 %. Это хорошо согласуется с данными элементного анализа, представленными на рис. 1, а.

Исследования дефектной структуры и внутренних напряжений титановых материалов показали, что во всем имплантированном слое в зернах  $\alpha$ -Ti присутствуют дислокации. Дислокационная структура – в основном сетчатая (рис. 2, в). Скалярная плотность дислокаций ( $\rho$ ) – относительно высокая: в области I среднее значение  $\rho$  составляет величину  $8,5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , в области II – несколько меньше ( $7,0 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ ). Сформированная дислокационная структура создает внутренние напряжения (напряжения сдвига), которые определяются по формуле  $\sigma = m\alpha G b \sqrt{\rho}$ , где  $m$  – фактор Шмида;  $\alpha$  – варьирует в пределах 0,05...1,0 в зависимости от типа дислокационного ансамбля;  $G = 41 \text{ ГПа}$  – модуль сдвига;  $b = 3,46 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  – вектор Бюргерса;  $\rho$  – скалярная плотность дислокаций. Амплитуда внутренних напряжений в области I оказалась равной 410 МПа, в зоне II – 375 МПа, т.е. по мере удаления от облученной поверхности величина скалярной плотности дислокаций и амплитуда внутренних напряжений уменьшаются.

### Заключение

Проведены исследования структурно-фазового состояния титана в ультрамелкозернистом состоянии (средний размер зерна 0,3 мкм) до и после имплантации ионами алюминия. Установлено, что в результате облучения титана образуются полифазные имплантированные слои на основе зерен  $\alpha$ -титана. Установлено, что фазы  $TiAl_3$ ,  $\beta$ -Ti, TiC и  $TiO_2$  формируются по всей глубине имплантированного слоя.

Их места локализации, форма и размер фаз изменяются по глубине ионно-легированного слоя. Упорядоченная фаза  $Ti_3Al$  присутствует только на глубине более 250 нм поверхностного слоя по границам зерен  $\alpha$ -титана. Установлено, что ионная имплантация приводит к увеличению дефектности материала, и по мере удаления от облученной поверхности внутренние напряжения в материале уменьшаются.

*Авторы выражают благодарность Ерошенко А.Ю., Шаркееву Ю.П., Никоненко Е.Л., Калашиникову М.П., Оксу Е.М., Савкину К.П. и Юшкову Г.К. за помощь в получении титановых образцов, в проведении экспериментов.*

### Список литературы

1. Козлов Э.В., Конева Н.А., Попова Н.А. Зеренная структура, геометрически необходимые дислокации и частицы вторых фаз в поликристаллах микро- и мезоуровня // Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12. – № 4. – С. 93–106.
2. Кайбышев О.А. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов / О.А. Кайбышев, Ф.З. Утяшев. – М.: Наука, 2002. – 438 с.
3. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Братчиков А.Д. и др. Структура и механические свойства наноструктурного титана после дорекристаллизационных отжигов // Физическая мезомеханика. – 2005. – № 8 (спец. выпуск). – С. 91–94.
4. 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. – С. 107–112.
5. Курзина И.А. Наноразмерные интерметаллидные фазы, формирующиеся в условиях ионной имплантации // Материаловедение. – 2010. – № 2. – С. 49–64.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1–3.

## Influence of the doping of aluminium atoms on the structural state, phase composition and corrosion properties of the titanium in ultrafine state.

### Part 1. Elemental composition and a structural-phase state

E.B. Firhova, N.A. Popova, G.V. Lyamina,  
M. Daulat, A.I. Smirnov, I.A. Kurzina

The results of the microstructure and phase composition investigations of titanium after the Al ions implantation using Mevva – V.RU source are presented. It was established the formation of the implanted layers with multiphase composition on base of the  $\alpha$ -Ti grains. The size and place of localization of the formed secondary phases ( $\beta$ -Ti,  $Ti_3Al$ ,  $Al_3Ti$ ,  $TiO_2$  and TiC) were established. It was observed, that the nanostructural particles of  $TiO_2$  and TiC phases mainly located on the dislocation in the body of target grains of  $\alpha$ -titanium. It was established that the ordered phase  $Ti_3Al$  located near the depth more than 200 nm of implanted layer on the borders of the titanium target grains. Dislocation structures of implanted materials were investigated. Ion implantation led to improved mechanical and corrosion properties.

**Key words:** ion implantation, titanium in ultrafine state, microstructure, corrosion.