

УДК 669.24: 539.25

И.А. КУРЗИНА*, **, Н.А. ПОПОВА***, М.П. КАЛАШНИКОВ****, А.Ю. ЕРОШЕНКО****,
Е.Л. НИКОНЕНКО***, К.П. САВКИН*****, Е.М. ОКС*****, Ю.П. ШАРКЕЕВ*****

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ¹

Представлены результаты исследования элементного состава, структурно-фазового состояния и физико-химических характеристик (микротвердость, коррозионные свойства) поверхностных слоев титана до и после имплантации ионами алюминия на источнике Mevva – V.RU. Установлено, что образцы титана, полученные в результате интенсивной пластической деформации и дополнительных отжигов, содержат пластинчатые выделения зерен β -титана. Установлены области локализации и количественные характеристики α_2 -Ti₃Al, формируемой в условиях ионной имплантации. Частицы Ti₃Al имеют пластинчатый вид и параллельно расположены относительно частиц β -Ti внутри зерен α -Ti. Рассмотрены особенности дислокационной структуры в имплантированных материалах. В условиях высокодозовой имплантации ионов алюминия в титан на источнике Mevva – V.RU формируются модифицированные поверхностные слои, характеризующиеся улучшенными физико-механическими свойствами.

Ключевые слова: наноразмерные интерметаллиды, ионная имплантация, титановые сплавы.

Введение

Метод ионной имплантации представляет большой интерес с точки зрения синтеза новых фаз внедрения в поверхностных слоях материалов [1]. Формирование наноразмерных интерметаллидных фаз системы Ti–Al, таких, как Ti₃Al, TiAl и TiAl₃, в поверхностных слоях металлов приводит к высоким механическим характеристикам, 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 титана, находящегося в крупнокристаллическом состоянии [1–3]. Однако значительный интерес вызывает развитие нового научного направления, связанного с разработкой наноструктурных конструкционных материалов, имеющих уникальные физико-механические свойства, обусловленные большой протяженностью внутренних поверхностей раздела – границ зерен [4]. Титан в различных структурных состояниях может быть получен путем интенсивной пластической деформации (ИПД) и последующих отжигов нанокристаллического титана. В этом случае возможны существенные изменения в структуре – повышение концентрации границ зерен и дефектов. Кроме того, материалы, синтезированные ИПД, характеризуются специфическими физико-химическими свойствами и могут найти широкое применение в качестве конструкционных материалов медицинского и технического назначения [5, 6]. Например, возможно смещение температуры фазового перехода α -титана в β -фазу. В этом случае могут формироваться титановые материалы с особыми физическими свойствами. Микропроцессы, которые протекают при ионной имплантации титана, находящегося в различных структурных состояниях, мало исследованы. Увеличение протяженности границ зерен и количества тройных стыков может приводить к резкому ускорению процессов легирования, перемешивания, образования вторичных фаз и дефектов. Представляет интерес исследование процессов формирования вторичных интерметаллидных фаз, в частности фазы Ti₃Al, в условиях ионной имплантации в поверхностных слоях титана с различным размером зерна. Целью работы являлось исследование структурно-фазового состояния титановых материалов, имплантированных алюминием, и выявление закономерностей формирования алюминидных фаз в титановой мишени со средним размером 17 мкм.

¹ 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.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала-мишени был выбран пруток технически чистого титана марки ВТ1-0 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 [4, 5]. Средний размер элементов структуры в титане после такой обработки составил 0,2 мкм, что соответствует субмикроструктурному состоянию согласно классификации [7]. Титановые образцы для имплантации с размером зерна 17 мкм (поликристаллическое состояние) получали из прутков субмикроструктурного титана путем часовых отжигов при 1073 К [4].

В работе использован ионный источник Mevva-5 .RU, позволяющий проводить контролируемое внедрение ионов с высокими дозами [8]. 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. Ионная имплантация титановых материалов проведена при 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. Такой высокодозовый режим ионной имплантации обеспечивает формирование ионно-легированного слоя с высокой концентрацией внедряемых элементов. Температура образцов в условиях имплантации не превышала 623 К. Каждый образец закреплялся на теплоизолированной мишени-держателе, которая нагревалась при воздействии на нее ионного пучка. Кроме того, дополнительный нагрев мишени производился с противоположной стороны мишени при помощи излучателя на основе линейных галогенных ламп.

Структурно-фазовое состояние и элементный состав поверхностных слоев исследованы с применением оже-спектроскопии, растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Измерение микротвердости по Виккерсу проводилось на приборе Duramin 5 при нагрузке на индентор (пирамидка Виккерса) 0,1 Н. Исследованы коррозионные свойства титановых материалов в растворе смеси азотной и серной кислот (1/1). Материалы помещали в раствор и после определенных промежутков следили за изменением поверхности и массы образцов.

Обсуждение результатов

Структурно-фазовое состояние титана после ИПД и отжига

Титан после интенсивной пластической деформации и последующего отжига при 1073 К характеризуется поликристаллической структурой. Типичное изображение поверхности после травления на внутризеренную структуру и границы зерен в исходном состоянии представлено на рис. 1. Как видно из рисунка, в сплаве наблюдается обычная полиэдрическая зеренная структура. Размеры зерен изменяются в широких пределах: от 3 до 58 мкм. Однако большинство зерен (~ 70 % от общего количества зерен) имеет размер, соответствующий интервалу 8–18 мкм. Сред-

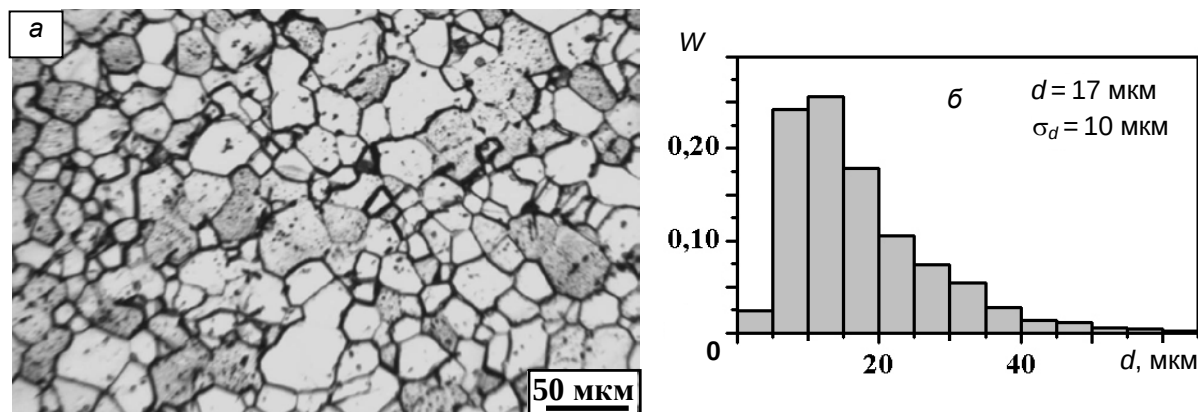


Рис. 1. Изображение поверхности титана (а) и распределение зерен по размерам (б)

ний размер зерен составляет величину $\langle d \rangle = 17$ мкм. Функция распределения зерен – одномодальная и максимум функции распределения находится вблизи среднего значения.

Проведенные методом ПЭМ исследования показали, что в исходном состоянии сплав ВТ1-0 представляет собой зерна фазы α -Ti, обладающей ГПУ-кристаллической решеткой (пространственная группа $P6_3/mmc$). Наряду с зернами α -Ti, в структуре сплава в небольшом количестве (3,5 об. %) присутствуют зерна β -Ti. Фаза β -Ti обладает ОЦК-кристаллической решеткой (пространственная группа $Im\bar{3}m$) и имеет вид параллельно расположенных пластинчатых выделений, находящихся внутри зерен α -Ti. Ширина отдельных пластин в среднем составляет (50 ± 10) нм, длина – (1300 ± 300) нм. Типичное изображение зерна α -Ti, содержащего пластинчатые выделения β -Ti, представлено на рис. 2. Из анализа светлопольного (рис. 2, а) и темнопольного (рис. 2, б) изображений и микродифракционной картины, полученной с этого участка (рис. 2, в, г), следует, что, во-первых, выделение пластин β -Ti относительно кристаллической решетки α -Ti происходит по направлению $[110]_\alpha$ (это направление указано на рис. 2, б двойной стрелкой). Во-вторых, на микродифракционной картине присутствуют две плоскости: плоскость (001) α -Ti и плоскость (111) β -Ti. Это означает, что ось зоны $[001]$ α -Ti параллельна оси зоны $[111]$ β -Ti. В-третьих, на микродифракционной картине рефлексы $[1\bar{1}0]_\alpha$ и $[\bar{1}10]_\beta$ совпадают. Таким образом, кристаллические решетки α -Ti и β -Ti ориентированы так, что направления $[1\bar{1}0]_\alpha$ и $[\bar{1}10]_\beta$ параллельны. Все это свидетельствует о том, что между кристаллическими решетками α -Ti (ГПУ) и β -Ti (ОЦК) выполняется ориентационное соотношение Джека [9]. Это типичное соотношение между ГПУ- и ОЦК-кристаллическими решетками при превращении α -Ti $\rightarrow$ β -Ti [1]. Согласно соотношению Джека, для данного случая должно выполняться соотношение: $(001)_{\alpha\text{-Ti}} \parallel (111)_{\beta\text{-Ti}}$ и $[1\bar{1}0]_{\alpha\text{-Ti}} \parallel [\bar{1}10]_{\beta\text{-Ti}}$, что подтверждается ПЭМ-исследованиями (рис. 2).

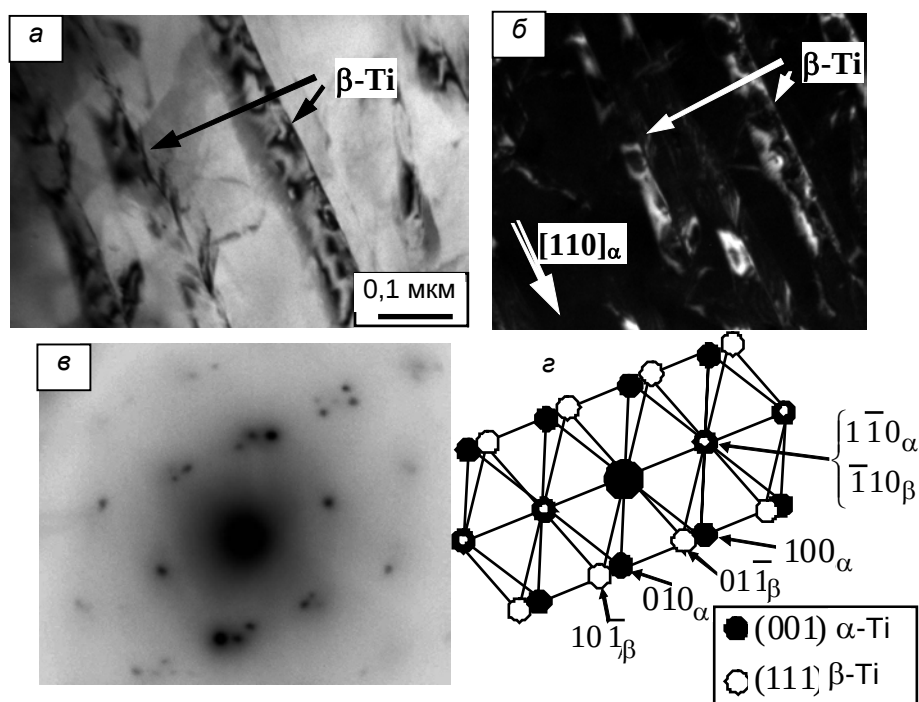


Рис. 2. Типичное изображение тонкой структуры зерна α -Ti, содержащего пластинчатые выделения β -Ti (отмечены на (а) черными стрелками, на (б) белыми). Исходное состояние сплава ВТ1-0: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[10\bar{1}]_{\beta\text{-Ti}}$; в – микродифракционная картина; г – её индцированная схема

Структурно-фазовое состояние и физико-химические свойства титана, имплантированного алюминием

Согласно данным оже-электронной спектроскопии (рис. 3), поверхностный слой имплантированного титана имеет толщину модифицированного слоя $\sim 900\text{--}1000$ нм с концентрацией вне-

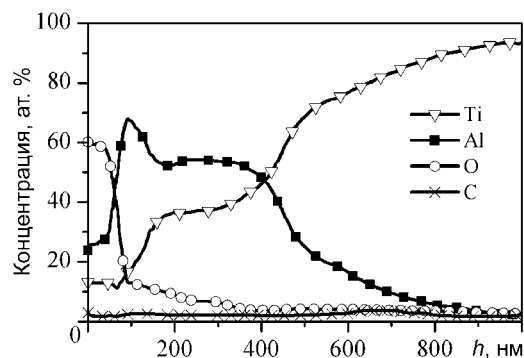


Рис. 3. Концентрационные профили внедренных в поверхностный слой титана элементов

ная фаза Ti_3Al (рис. 4). Эта фаза является упорядоченной фазой со сверхструктурой $D0_{19}$ и обладает ГПУ-кристаллической решеткой (пространственная группа $P6_3/mmc$). Частицы фазы Ti_3Al имеют такой же вид, как и частицы $\beta-Ti$, т.е. это параллельно расположенные выделения пластинчатой формы. Располагаются они, как и пластины $\beta-Ti$, внутри зерен $\alpha-Ti$ (рис. 4).

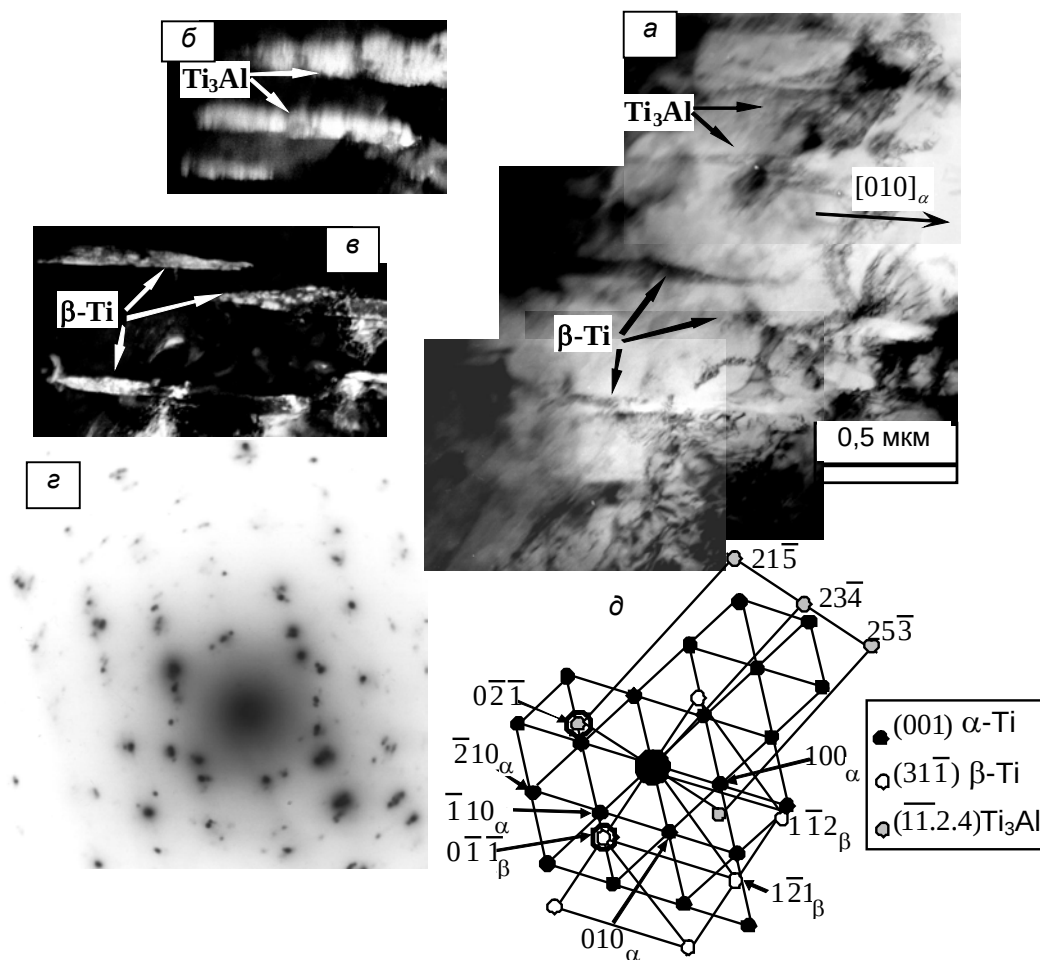


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры зерна $\alpha-Ti$ после имплантации, содержащего пластинчатые выделения $\beta-Ti$ и Ti_3Al (отмечены на (а) черными стрелками, на (б, в) белыми). Поверхность образца: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[02\bar{1}]$ Ti_3Al ; в – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[0\bar{1}1]$ $\beta-Ti$; г – микродифракционная картина; д – её индцированная схема

дренной примеси Al до 70 ат. %. Проведенные методом ПЭМ исследования имплантированного слоя показали, что имплантация алюминия в титан привела к изменению фазового состава в поверхностном слое. Было установлено, что изменение фазового состава материала происходит по мере удаления от облученной поверхности, а именно изменяется набор фаз, размеры частиц фаз, их объемная доля и места локализации. Однако основной и преобладающей фазой (до 95 % объема материала) во всем имплантированном слое, как и в исходном материале, всегда остается $\alpha-Ti$.

В приповерхностной области (0–100 нм от облученной поверхности), наряду с зернами $\alpha-Ti$ и пластинчатыми выделениями $\beta-Ti$, присутствует вторичная фаза Ti_3Al (рис. 4). Эта фаза является упорядоченной фазой со сверхструктурой $D0_{19}$ и обладает ГПУ-кристаллической решеткой (пространственная группа $P6_3/mmc$). Частицы фазы Ti_3Al имеют такой же вид, как и частицы $\beta-Ti$, т.е. это параллельно расположенные выделения пластинчатой формы. Располагаются они, как и пластины $\beta-Ti$, внутри зерен $\alpha-Ti$ (рис. 4).

Объемная доля фазы Ti_3Al в приповерхностной области составила 1 об. %, доля фазы $\beta\text{-Ti}$ – 2,5 об. %. Напомним, что доля фазы $\beta\text{-Ti}$ в исходном материале составляла 3,5 об. %. Это свидетельствует о том, что в приповерхностной области в результате имплантации произошло частичное превращение фазы $\beta\text{-Ti}$ в фазу Ti_3Al . По мере удаления от поверхности в глубь имплантированного слоя доля фазы Ti_3Al возрастает, а фазы $\beta\text{-Ti}$ уменьшается, и на глубине 300–400 нм (центральная область имплантированного слоя) (рис. 5, а), т.е. там, где концентрация введенных атомов Al максимальна, фаза $\beta\text{-Ti}$ полностью отсутствует. Частицы фазы Ti_3Al по мере удаления от поверхности укрупняются, при этом форма их остается пластинчатой. Присутствуют частицы Ti_3Al уже не только внутри зерен $\alpha\text{-Ti}$, но и по их границам.

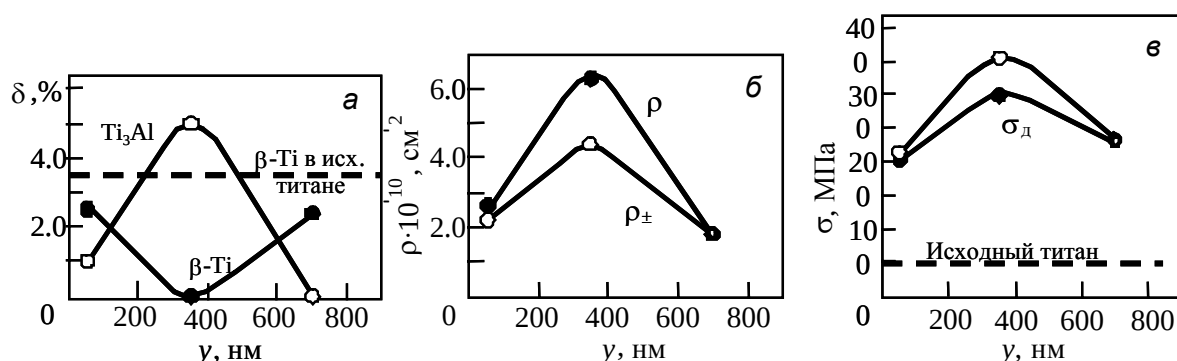


Рис. 5. Основные структурные характеристики имплантированных слоев титана. Изменение объемной доли вторичных фаз (а), скалярной плотности дислокаций (б) и напряжений (в) в поверхностных ионно-легированных слоях титана по глубине поверхностных слоев

Имплантация ионами алюминия привела к накоплению внутри зерен $\alpha\text{-Ti}$ скалярной плотности дислокаций, организованных, в основном, в сетчатую субструктуру. Если до имплантации скалярная плотность дислокаций составляла величину $0,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, то после имплантации уже в приповерхностной области её значение оказывается практически в 30 раз выше. При удалении от имплантированной поверхности в глубь материала значение ρ вначале продолжает увеличиваться, затем уменьшается (рис. 5, б). Значение ρ оказывается максимальным в центральной области имплантированного слоя. В конце имплантированного слоя (на глубине 700–800 нм), где концентрация введенных атомов Al минимальна, значение ρ также имеет минимальную величину, и тем не менее оно более чем на порядок выше по сравнению с исходным материалом.

Сформированная дислокационная структура создает внутренние напряжения (напряжения сдвига), которые определяются по формуле [10] $\sigma = m\alpha G b \sqrt{\rho}$, где m – фактор Шмида, α – варьирует в пределах 0,05–1,0 в зависимости от типа дислокационного ансамбля [2–4]; $G = 41 \text{ ГПа}$ – модуль сдвига, $b = 3,46 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ – вектор Бюргерса; ρ – скалярная плотность дислокаций. Выполненные расчеты показали, что амплитуда внутренних напряжений (напряжение сдвига) в зернах $\alpha\text{-Ti}$ перед имплантацией невелика и составляет 45 МПа (рис. 5, в). Имплантация материала приводит к существенному увеличению напряжений по всей глубине имплантированного слоя (рис. 5, в), причем максимальное значение находится в центральной области.

Выделение фазы Ti_3Al и формирование в ней дальнего порядка приводит к искривлению кристаллической решетки и образованию заряженного дислокационного ансамбля. В этом случае, когда избыточная плотность дислокаций: $\rho_{\pm} = \rho_+ - \rho_- \neq 0$, создаются моментные напряжения (или локальные внутренние напряжения), которые идентифицируются по наличию в материале изгибных экстинкционных контуров [11]. Для их расчета использовалось соотношение $\sigma_d = \alpha_c G b \sqrt{\rho_{\pm}} = \alpha_c G b \sqrt{b\chi}$, где $\alpha_c = 1$ – коэффициент Струнина [12], χ – амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки, которая может быть определена из параметров изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопических изображениях исследуемого материала [11]. Полученные данные приведены на рис. 5, в. Хорошо видно, что характер изменения амплитуды моментных напряжений по всей глубине имплантированного слоя аналогичен изменению амплитуды напряжения сдвига. Таким образом, основными источниками внутренних полей напряжений после имплантации являются 1) скалярная плотность дислокаций и 2) поляризация дислокационной структуры и избыточная плотность дислокаций.

Как видно из сравнения рис. 5, все изменения внутренних напряжений тесно связаны с изменениями скалярной ρ и избыточной $\rho_{\pm}$ плотностей дислокаций. Амплитуды напряжений хорошо коррелируют друг с другом, тем не менее их поведение заслуживает более детального анализа. После имплантации дислокационная структура достаточно хорошо поляризована. На это указывает то, что величина $\rho_{\pm}/\rho$ в первой половине имплантированного слоя равна 0,7, во второй – близка к 1,0. Это означает, что 70 % всех присутствующих в материале дислокаций в первой половине имплантированного слоя и почти все дислокации во второй являются избыточными.

Сдвиговые напряжения оценены по величине скалярной плотности дислокаций и не учитывают степень поляризации дислокационной структуры. Поэтому причина сложного изменения амплитуды сдвиговых напряжений – результат сложного изменения скалярной плотности дислокаций. Данные рис. 5 свидетельствуют, что, во-первых, амплитуды всех напряжений по всей глубине имплантированного слоя близки. Во-вторых, наглядно демонстрируют различное поведение этих напряжений, указывающее на то, как происходит релаксация напряжений при имплантации. А именно: (сдвиговые напряжения) демонстрирует, что дислокационная структура все время постепенно перестраивается, чтобы релаксировать поля напряжений; (моментные напряжения) свидетельствует об изменении роли локальных полей напряжений.

Формирование поверхностного слоя с модифицированным структурно-фазовым состоянием приводит к существенной модификации физических свойств. Микротвердость в исходном состоянии составляла 1, 632 ГПа, а после имплантации наблюдалось увеличение до 2,467 ГПа. Исследованы коррозионные свойства титановых материалов в растворе смеси азотной и серной кислот. Потеря массы образцов от времени контакта с кислотами представлена на рис. 6. Как можно заметить, наиболее интенсивное взаимодействие с кислотами наблюдается для неимплантированных образцов. В результате коррозии может наблюдаться потеря до 5 мг.

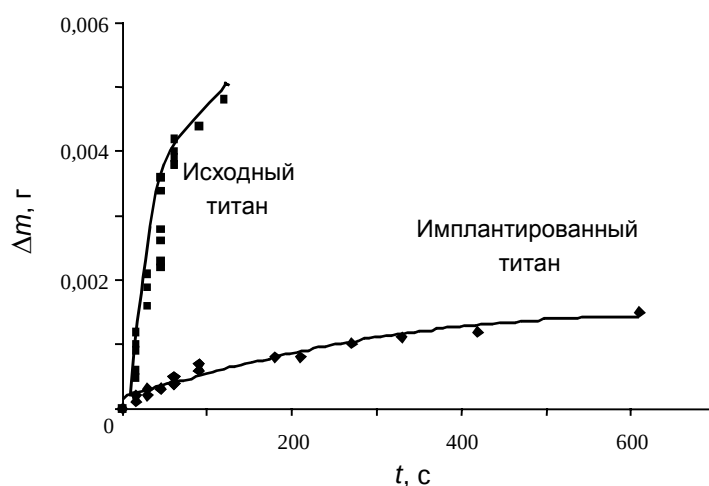


Рис. 6. Изменение массы титановых образцов от времени контакта с кислотами

Таким образом, титановые материалы с модифицированной структурой поверхностных слоев, содержащих частицы интерметаллидных фаз в объеме и на их границах титановых зерен и с высокой плотностью дефектов и измененной структурой, характеризуются высокой коррозионной устойчивостью и повышенными механическими свойствами. Новые ионномодифицированные титановые образцы могут являться перспективными материалами конструкционного и медицинского применения.

Заключение

Проведено исследование структурно-фазового состояния титана до и после имплантации ионами алюминия при дозе облучения $1 \cdot 10^{18}$ ион/см² на источнике Mevva – V.RU. Установлено, что в титане полученного ИПД и отжигом при 1073 К присутствуют зерна со средним размером 17 мкм. Наряду с зернами α -Ti, в структуре сплава в небольшом количестве (3,5 об. %) присутствуют зерна β -Ti и имеют вид параллельно расположенных пластинчатых выделений, находящихся внутри зерен α -Ti. Ширина отдельных пластин в среднем составляет (50 ± 10) нм, длина – (1300 ± 300) нм. Установлено, что после ионной имплантации алюминием в приповерхностной области,

наряду с зернами α -Ti и пластинчатыми выделениями β -Ti, присутствует вторичная фаза Ti₃Al. Частицы фазы Ti₃Al имеют такой же вид, как и частицы β -Ti, т.е. это параллельно расположенные выделения пластинчатой формы. По мере удаления от поверхности в глубь имплантированного слоя доля фазы Ti₃Al возрастает, а фазы β -Ti уменьшается, и на глубине 300-400 нм (центральная область имплантированного слоя) фаза β -Ti полностью отсутствует. В результате ионной имплантации наблюдается изменение дислокационной структуры (увеличение скалярной плотности дислокаций в 30 р.) и внутренних напряжений. Установлено, что высокодозовая имплантация ионов алюминия в титан на источнике Mevva – V.RU позволяет формировать в поверхностных слоях модифицированный слой с высокими механическими характеристиками и коррозионной устойчивостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Шаркеев Ю.П., Курзина И.А., Кашин О.А. и др. // Журнал функциональных материалов. – 2008. – № 6. – С. 224–233.
3. Курзина И.А. // Материаловедение. – 2010. – № 2. – С. 49–64.
4. Курзина И.А., Божко И.А., Ерошенко А.Ю. и др. // Материаловедение. – 2010. – № 5. – С. 48–55.
5. Эволюция структуры и свойства металлических материалов / под общ. ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007. – 444 с. – Гл. 10: Объемный ультрамелкозернистый титан. – С. 233–250.
6. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И. и др. // Перспективные материалы. – 2009. – № 7. Спец. вып. – С. 107–112.
7. Козлов Э.В., Конева Н.А., Жданов А.Н. и др. // Физич. мезомех. – 2004. – Т. 7. – № 4. – С. 93–113.
8. Savkin K.P., Nikolaev A.G., Oks E.M., et al. // Proc. 9th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – 2008. – P. 68.
9. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.: Металлургия, 1973. – 584 с.
10. Конева Н.А., Козлов Э.В. // Изв. вузов. Физика. – 1991. – Т. 34. – № 3. – С. 56–70.
11. Конева Н.А., Козлов Э.В., Тришкина Л.И., Лычагин Д.В. // Новые методы в физике и механике деформируемого твердого тела. Ч. I / под ред. В.Е. Панина. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. – С. 83–93.
12. Струнин Б.Н. // ФТТ. – 1967. – Т. 9. – № 3. – С. 805–812.

*Институт физики высоких технологий Национального исследовательского
Томского политехнического университета, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 11.05.12.

**Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

***Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, Россия

****Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

*****Институт сильноточной электроники СО РАН

E-mail: kurzina@tpu.ru

Курзина Ирина Александровна, к.х.н., доцент, доцент;

Попова Наталья Анатольевна, к.т.н., ст. науч. сотр. лаб. структурных исследований;

Калашников Марк Петрович, ведущ. технолог лаб. физики наноструктурных биоконструктов;

Ерошенко Анна Юрьевна, к.т.н., ст. науч. сотр.;

Никоненко Елена Леонидовна, ст. преподаватель каф. физики;

Савкин Константин Петрович, к.т.н., науч. сотр. лаб. плазменных источников;

Окс Ефим Михайлович, д.т.н., профессор, зав. лаб. плазменных источников;

Шаркеев Юрий Петрович, д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией.