

ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

*С.Н. Братушка, Л.В. Маликов**

Сумской государственной университет, Сумы, Украина

E-mail: s_bratushka@mail.ru;

**Научный физико-технологический центр МОНМС и НАН Украины,
Харьков, Украина*

Рассмотрено современное состояние работ по модификации свойств поверхности титана и его сплавов, исследованию процессов легирования и фазообразования элементов. Обсуждается влияние вида и материала обработки на свойства поверхности материалов на основе титана. Анализируются структура и свойства защитных покрытий, полученных посредством воздействия плазменно-детонационной обработки. Рассмотрено перспективное направление формирования комбинированных покрытий, их структура и свойства изучены на примере титановых сплавов. Показана возможность управления процессом модификации поверхности с помощью воздействия импульсных плазменных струй. Проанализированы физические факторы, влияющие на процессы модификации и на структуру и свойства получаемых покрытий.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наряду с традиционными методами упрочняющего объемного воздействия на металлические материалы, такие как термомеханическая обработка, закалка и ударно-волновое нагружение, появилась возможность проводить поверхностную обработку концентрированными потоками энергии (от 10^3 до 10^5 Вт/см²) [1–4]. К последним относятся электронные и ионные пучки, лазерное излучение и потоки плазмы. При обработке концентрированными потоками энергии одновременно осуществляются радиационное, тепловое и ударно-механическое воздействия. Развивающиеся при этом процессы перестройки структуры происходят в условиях, далеких от термодинамически равновесных, и позволяют получать поверхностные слои с уникальным комплексом физико-механических свойств.

Благодаря своим свойствам (твердости, прочности, коррозионной стойкости и тому подобное) титан и его сплавы приобрели широкое использование в авиационной, космической, кораблестроительной, химической и других сферах современного производства. Активное развитие науки и техники отмечилось повышением требований к служебным характеристикам титановых сплавов, что, в свою очередь, стимулировало интенсивные исследования, направленные на поиск способов улучшения свойств и создания новых технологических схем укрепления титана и сплавов на его основе [5, 6].

Значительный прогресс в технологии обработки титана и сплавов на его основе связан с использованием разнообразных видов концентрированных потоков энергии. Особенностью данной технологии является воздействие на материал частицами и излучением разных видов и мощности, что позволяет точно и дозировано, на уровне отдельных атомов, избирательно влиять на формирование необходимых служебных характеристик в приповерхностных слоях материала. При такой обработке внутренняя структура материала и соотношение пластичных и твердых фаз в объеме матрицы не меняются. Включение в технологическую схему обработки титана и его сплавов метода облучения высокоэнергетиче-

ским пучком атомных частиц позволяет эффективно проводить поверхностное легирование материала с образованием вторичных фаз с заданными свойствами [1–7]. Вместе с тем следует отметить взаимосвязь и сложность протекающих при интенсивном облучении явлений и их представления в виде элементарных актов и процессов, что, в свою очередь, сдерживает более широкое внедрение данной технологии. Кроме того, уникальность отдельных явлений, которые сопровождают процесс облучения, значительно осложняет поиск аналогов и моделей для его описания.

В зарубежной и отечественной литературе появились многочисленные статьи и монографии, в которых обобщены результаты исследования физической природы структурных и фазовых превращений в титановых сплавах при разных методах их обработки [5, 8, 10, 11].

В данном обзоре предпринята попытка обобщить и систематизировать результаты фундаментальных и прикладных исследований по плазменной и ионной обработке титановых сплавов (ВТ-6, ВТ-22), которые проводились в течение последних лет.

ПОВЕРХНОСТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Прикладные исследования модификации свойств материалов ионными пучками ведутся в двух направлениях: имплантация в материалы и влияние на материалы концентрированными потоками энергии [12]. В основе обработки ионными пучками лежат два процесса, которые дополняют друг друга и определяют всю гамму свойств, получаемых поверхностью в процессе ее обработки [13]. Это – легирование поверхностного слоя материала [14] и изменение структурно-фазового состояния (образование выделений и метастабильных фаз, аморфизация и появление радиационных дефектов) [4]. При высокодозной ионной имплантации (ВИИ) в поверхностном слое формируется мощная дислокационная структура, возникает большое количество дислокационных петель [15, 16].

Титан и его сплавы имеют низкий модуль упругости, склонны к повышенному абразивному изна-

шиванию и образованию выбоин при эрозийном влиянии; чувствительны к концентраторам напряжений, которыми являются поверхностные дефекты (выбоины, микронадрезы, царапины и т.д.) [18, 19]. Поэтому применение ионного облучения для обработки сплавов на основе титана приводит к структурно-фазовым превращениям в поверхностных слоях толщиной в несколько сотен нанометров, что влияет на физико-химические и механические свойства изделий: трение и изнашивание, жаростойкость, усталостную прочность, а также стойкость к коррозии и эрозии [6]. Так, авторами работы [20] обнаружено, что облучение Ti ионами N^+ дозами $10^{16} \dots 10^{18} \text{ см}^{-2}$ приводит к увеличению микротвердости, износостойкости и уменьшению коэффициента трения. Влияние ионной имплантации на износ зависит не только от типа ионов и параметров эксперимента, но и от режима изнашивания. Обнаружено, что в случае низкого контактного напряжения механизм изнашивания носит преимущественно абразивный характер.

В работе [11] показано, что внедрение азота в сплав Ti-6%Al-4%V (дозой $(0,5 \dots 4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) не только уменьшает скорость изнашивания почти на два порядка, но и вызывает изменение механизма изнашивания: из абразивного (для исходных образцов) на окислительный (для имплантированных). При имплантации титановых сплавов BT6 медью обнаружено уменьшение износа в 2...3 раза при дозе облучения $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ [3].

Эрозийные свойства ионно-легированных образцов из сплава BT18У исследовались в работе [22]. В качестве эродирующего материала использовался электрокорунд (диаметр частиц 80...120 мкм), конгломератами которого бомбардировали поверхность образцов при нормальном столкновении со скоростью приблизительно 200 м/с. Степень изнашивания определяли по уменьшению массы образца на единицу площади поверхности. В работе [15] показано, что даже при таких жестких условиях испытаний имплантированные палладием образцы имеют повышенные эрозийные свойства.

Ионная имплантация Hf^+ в титановые сплавы приводит к увеличению усталостной прочности материала почти на 80 % по сравнению с исходным состоянием [23]. В работах [22, 24] было показано, что с помощью внедрения ионов C, N, Ba удается повысить циклическую долговечность сплава Ti-6%Al-4%V в 4...5 раз. Положительный эффект при этом обусловлен изменением механизма зарождения трещины. Если для исходных образцов зарождение усталостной трещины происходит непосредственно на поверхности, то для облученных – на расстоянии 25...150 мкм от нее.

Результаты исследований, проведенные авторами [25], свидетельствуют о высокой эффективности использования метода ионной имплантации для повышения коррозионных характеристик металлов. В работах [6, 23, 26] приведены результаты исследования свойств титановых электродов после вживления в них ионов палладия. Обнаружено, что время сохранения пассивного состояния поверхности Ti-Pd-сплава, который формируется на стадии ионного

легирования Pd чистого Ti, зависит не только от общего количества элемента, который проникает, но и от характера распределения его в поверхностном слое. Ионная имплантация также положительно влияет на прочность сплавов при повышенных температурах. В работе [6] обнаружено значительное увеличение жаростойкости чистого титана после имплантации бария дозами $6 \cdot 10^{15} \dots 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. А после внедрения ионов Ti^+ в сплавы BT6 и BT8 обнаружены немонотонные изменения размеров микродеформации, блоков; количества дислокаций на границе и в объеме субзеренных блоков [23].

Таким образом, процессы, происходящие при ионной имплантации, приводят к существенным структурно-фазовым изменениям в приповерхностных слоях титана и его сплавов, что в свою очередь, влияет на химические и физико-механические свойства обрабатываемых материалов.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННО-ДЕТОНАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Модификация поверхностных слоев титановых сплавов может осуществляться с помощью разных методов обработки. Наиболее эффективными являются методы обработки поверхности материалов концентрированными потоками энергии (КПЭ), которые приводят к структурно-фазовым превращениям и изменению многих свойств (твердости, прочности, сопротивления коррозии, износостойкости и др.) металлов.

Среди способов ионного влияния наибольшее распространение приобрела ионная имплантация. С помощью ионных пучков можно целенаправленно управлять физико-химическими, физико-механическими, электрофизическими и другими свойствами как поверхности, так и всего объема металла: создавать в приповерхностных слоях такие структуры, которые невозможно получить другими методами [27-29].

Однако проникновение лишь одного вида ионов улучшает только отдельные свойства металлов, иногда ухудшая другие, а небольшая толщина модифицированного слоя недостаточна для работы изделий при повышенных нагрузках. Имплантацией ионов нескольких видов можно улучшить целый ряд свойств металлов без ухудшения других характеристик. А комплексная обработка материалов ионными и электронными щепотками дает возможность увеличить толщину модифицированного слоя и получить новые структуры и свойства материалов, чем каждая обработка отдельно.

Плазменно-детонационная обработка (ПДО) позволяет модифицировать поверхностные слои значительно большей толщины, чем ионная имплантация и облучение пучком электронов. С помощью ПДО можно изменять скорость нагревания и охлаждения поверхности изделия. Комплексное влияние потоком плазмы, давлением ударной волны, электромагнитным полем и потоком ионов стимулирует активное термодиффузионное насыщение поверхности твердых тел элементами плазмы (углеродом,

азотом, кислородом) и приводит к увеличению плотности дислокаций.

По влиянию на материал ПДО похожая на комплексную (ионная имплантация и облучение низкоэнергетическим сильнофокусированным электронным пучком (НСЭП)) обработку.

Экспериментальные данные авторов [29] свидетельствуют, что в результате взаимодействия плазменной струи с поверхностью изделия последняя в первый момент испытывает упругодеформационные воздействия ударной волны и импульсной струи плазмы, а затем подвергается воздействию электрического тока, амплитудное значение которого достигает 5 кА. В результате образуется импульсное магнитное поле с высокой напряженностью (до 2000 Э). В дальнейшем, в течение 3...5 мс на поверхность продолжают натекать продукты сгорания и эрозии электродов.

На рис. 1 приведены энергетические спектры обратного рассеяния, которые получены на образцах железа марки 0,08ЖР (химический состав образцов: Fe – основа, S ~ 0,008; P ~ 0,003; O₂ ~ 0,03; Mn ~ 0,006; Si ~ 0,03; Cr ~ 0,01; Ni ~ 0,03; Cu ~ 0,03; Al ~ 0,03 мас.%), оплавленных плазменной струей в различных режимах. Использовались пропан, кислород, воздух и азот. Материал расходуемого (эродирующего) электрода – WC-Co. Как видно из рисунка, в середине «пятна» W почти не наблюдается (выявлена небольшая концентрация – не больше 0,3 ат.%), однако обнаружено высокое содержание С – от 16 до 32 ат.%. На периферии (вблизи границы воздействия плазменной струи) наблюдается высокая концентрация W (от 1,5 до 8,5 ат.%), причем глубина проникновения с такой концентрацией составляет не менее 12,5 мкм.

Можно предположить, что происходит легирование Fe не только W, но и Co, Cu, Al (их концентрация составляет от 8 до 12,5 ат. %).

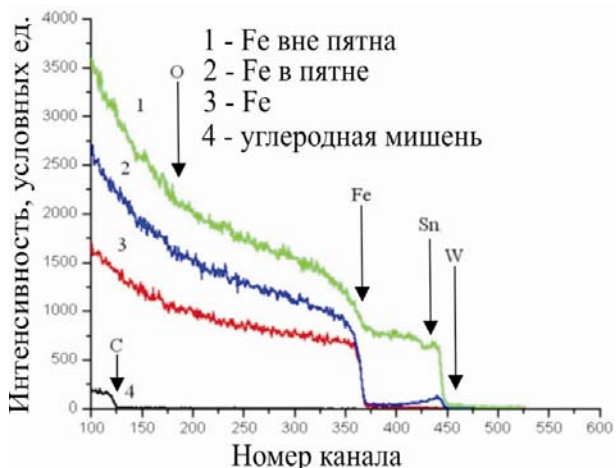


Рис. 1. Энергетический спектр резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия, снятый для образца Fe, оплавленного 10 импульсами плазмы: 1 – на границе зоны оплавления; 2 – в центре пятна от воздействия плазменной струи; 3 – исходный (необработанный) образец Fe

Исследования образцов, проведенные с помощью XRD-анализа, показали, что наряду с α -Fe в поверхностном слое образуется сложный карбид Fe₃W₆C, объемная доля которого составляет не менее 12 %. Этот карбид, так же как и закалка из жидкого состояния, приводит к упрочнению приповерхностного слоя Fe.

Было обнаружено, что максимальный прирост твердости после ПДО наблюдается вблизи 15...20 мкм, а сам прирост микротвердости составляет 2,5 раза. Глубина упрочненного слоя – около 150...160 мкм. Отмечено, что оплавление поверхностного слоя и его легирование приводят к уменьшению износа материала, как минимум в 2 раза, при глубине унесенного слоя около 12...15 мкм.

На рис. 2 представлены спектры обратного рассеяния ионов, полученные с образца железа, оплавленного плазменной струей, после истирания цилиндром. По спектрам можно судить о высокой (почти 1,2 ат. %) концентрации W. Отметим, что в результате процессов плавления и легирования при обработке плазменной струей и последующего трения происходит массоперенос W на глубину почти 70 мкм (табл. 1).

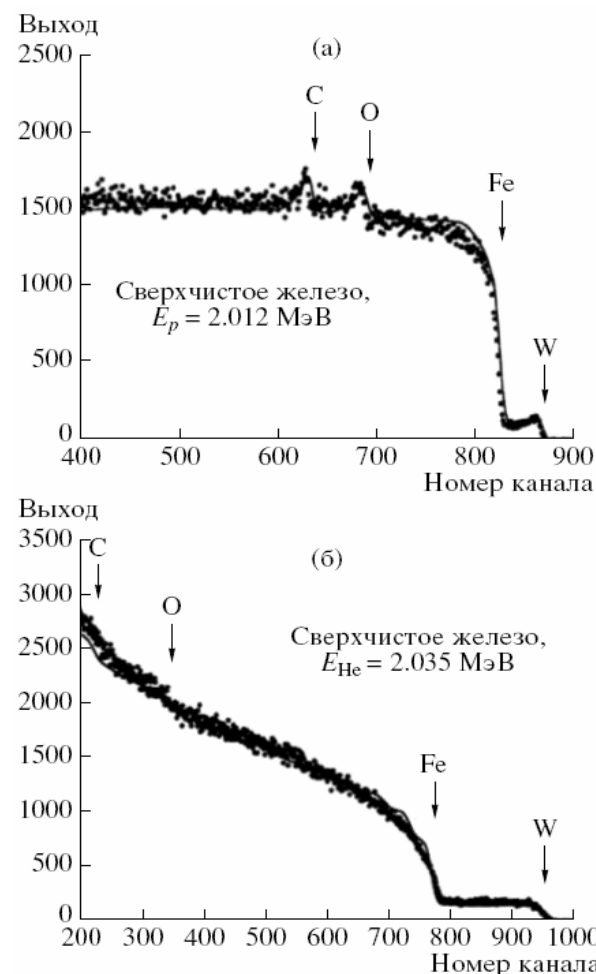


Рис. 2. Энергетические спектры резерфордского обратного рассеяния ионов (а – протонов, б – гелия) в образце железа, оплавленного плазменной струей в три прохода (после истирания)

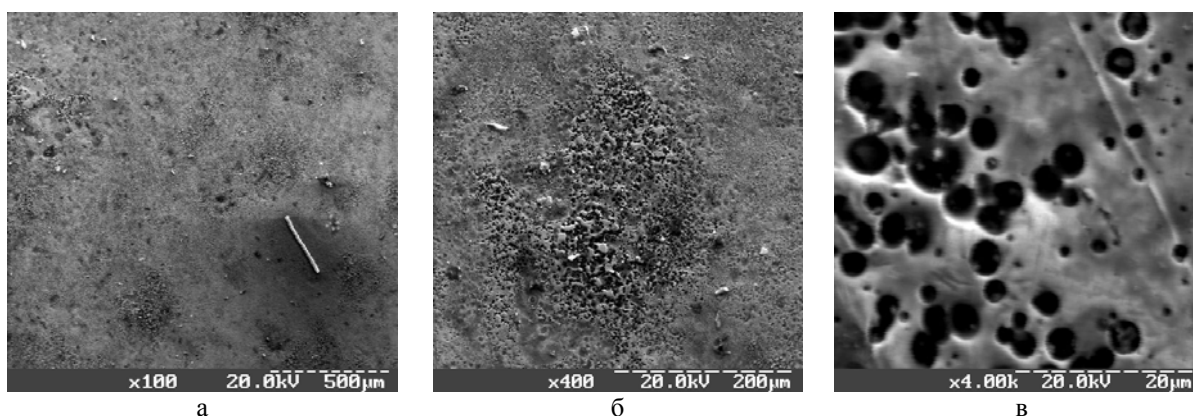


Рис. 3. Изображение поперечного шлифа оплавленного слоя Fe (10 импульсов) с различным разрешением: ~ 2 мкм (а); 200 мкм (б); 200 мкм (другой участок шлифа) (в)

Таблица 1
Концентрация элементов по глубине образца Fe, полученная с помощью POP в центре пятна

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат. %					
	W	Cu	Fe	O	C	H
42,5	0,18	2,99	1,19	13,45	10,80	9,00
84,2	0,17	2,84	1,13	11,30	8,80	8,00
18645,3	0,17	2,96	1,13	0,27	7,50	8,00
39905,1	0,00	0,00	0,00	4,55	0,00	0,00

На рис. 3 представлено изображение поверхности Fe, оплавленного плазменной струей, после цикла истираний. В работе [2] показано, что воздействие плазменной струи на Fe приводит к плавлению поверхностного слоя глубиной не менее 40...60 мкм с образованием легирующего слоя не менее 15...20 мкм. Образование карбидов и мелко-размерных композитных зерен привело к увеличению микротвердости в 2,5 раза, образованию упрочненного слоя толщиной свыше 100 мкм, а также к уменьшению износа при трении пальца в смазке вазелина.

Дальнейшие исследования влияния плазменно-детонационного способа обработки титановых сплавов были выполнены в [30-32].

В табл. 2 приведены результаты измерений микротвердости титановых сплавов BT1-0, BT6, BT23, BT22 до и после ПДО.

Таблица 2
Микротвердость титановых сплавов до и после ПДО

Сплав	Микротвердость в исх. сост., ГПа	Количество импульсов	Микротвердость после ПДО, ГПа
BT1-0	2,576	2	6,649
		6	9,103
		6 (без опт.)	4,084
BT6	3,696	1	5,031
		5	6,288
		6	7,688
		5+5	7,353
BT23	3,425	5+5+5	8,199
		6	6,835
		1	4,972
BT22	4,161	3	5,031
		6	5,106

Как свидетельствуют приведенные в таблице данные, в исходном состоянии максимальную микротвердость имеет сплав BT22, минимальную – BT1-0, а после ПДО наблюдается обратная картина: максимальную микротвердость имеют образцы технически чистого титана BT1-0, облученного шестью импульсами в режиме оплавления, минимальную микротвердость после аналогичной обработки – образцы сплава BT22, т.е. с увеличением содержания β-стабилизирующего элемента в титановых сплавах эффективность их укрепления под действием плазменно-детонационной обработки уменьшается.

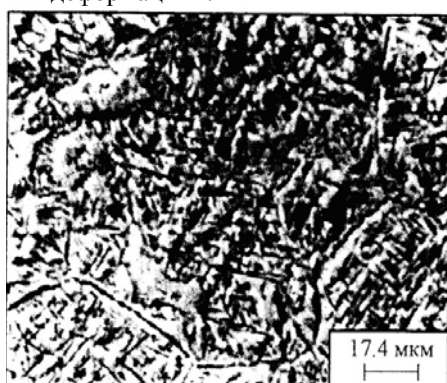
Можно предположить, что возможными причинами подобного укрепления титановых сплавов в результате ПДО являются изменение размера зерен, повышение плотности дислокаций, внутренних напряжений; образование мартенситных, интерметаллических фаз [23]. Несмотря на небольшое повышение твердости в результате уменьшения зерен, межзеренная граница является эффективным барьером для движения дислокаций в металлах (так называемое зернограницное упрочнение). Границы зерен и субзерен (рис. 4,а) препятствуют распространению трещины, которая, подойдя к границе, возбуждает в соседнем зерне (субзерне) источники дислокаций и останавливается. Для преодоления границы дислокации необходимо использовать дополнительную упругую энергию. Это объясняется тем, что дислокация не может перейти границу зерна, поскольку в новом зерне плоскости скольжения не совпадают с плоскостью движения этой дислокации. Последующая деформация продолжается в результате возникновения новой дислокации в соседнем зерне, поэтому чем меньше зерно (большая длина границ), тем большая прочность металла.

Об увеличении плотности дислокаций в результате ПДО в сплавах можно судить по уширению интерференционных линий на дифрактограммах и образованию метастабильных фаз, которое сопровождается повышением плотности дислокаций.

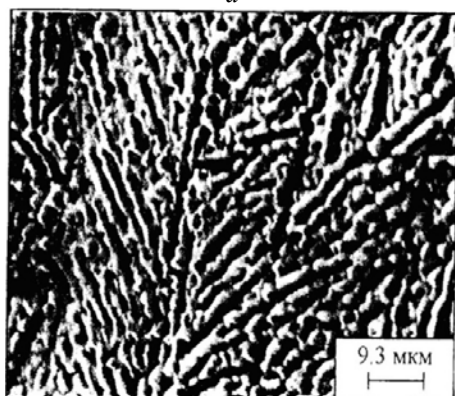
Свой взнос в изменение микротвердости делает образование слоистых структур с разными фазами. Образование межфазных границ также приводит к дополнительному укреплению титановых сплавов.

Кроме того, значительные внутренние напряжения, возникающие в титановых сплавах при ПДО, в результате их низкой тепловой проводимости [29] тормозят движение дислокаций, а следовательно, способствуют укреплению материала.

Значительно осложняют движение дислокации (тем самым повышая прочность материала) атмосферы Коттрелла, которые возникают даже при малом содержании компонент проникновения. Примеси проникновения (С, N, O), которые сосредотачиваются в областях скопления дефектов кристаллической решетки в свободном состоянии и в виде мелкодисперсных тугоплавких фаз проникновения, способствуют повышению сопротивления малым пластическим деформациям.



а



б

Рис. 4. Микроструктура матрицы сплава ВТ6 (а) и его приповерхностной зоны (б)

Согласно [6] зарождение фаз проникновения является энергетически выгодным именно на границах дислокаций вакансионных комплексов или других кристаллографических дефектов. Сегрегация атомов проникновения (С, N) также происходит преимущественно на дислокациях. Поэтому максимальное количество проникающих примесей размещается в областях скопления дефектов кристаллической решетки в "свободном" состоянии и в виде мелкодисперсных тугоплавких проникающих. Растворимость проникающих элементов на границах зерен может быть на несколько порядков выше, чем в теле зерен, а в результате образования частиц карбида титана количество «свободного» углерода на границах уменьшается.

Структурные исследования сплава ВТ6 после ПДО показали, что микроструктура приповерхностной зоны имеет дендритное строение (см. рис. 4,б), а

дисперсные карбиды выделяются как на границах дендритных ячеек, которые имеют наибольшее дефектное (с точки зрения кристаллографии) строение, так и на границах зерен. Выделение карбидов укрепляет границы дендритных ячеек и тормозит движение дислокаций. При повышении концентрации углерода размер дендритной ячейки уменьшается, а количество дендритных зерен в теле частицы увеличивается.

Таким образом, в итоге ПДО титановых сплавов происходит их укрепление не только за счет увеличения количества дефектов и дислокаций, но и за счет факторов, влияющих на движение дислокаций (границы зерен и субзерен, увеличение количества примесей проникновения, межфазные границы, слоистая структура, внутренние напряжения и др.).

Отметим, что после ПДО наблюдается распад β -фазы титана. Измерение микротвердости после плазменной обработки сплава ВТ22 показывает существенную разницу ее значений вблизи границ и в центральных областях зерен.

Этот эффект можно объяснить разной степенью распада β -фазы титана, предопределенной обогащением при ПДО пограничных зон атомами легирующих элементов, которые стабилизируют α -фазу.

Другими словами, дисперсность выделений α -фазы в центральных зонах зерен более высокая, чем в пограничных. Неравномерный распад β -фазы в пределах отдельных зерен после ПДО определяется, по-видимому, тем, что ПДО приводит к обогащению пограничных зон атомами элементов, стабилизирующих α -фазу (N, O, C).

Однако эффект неравномерного распада β -фазы титана наблюдается далеко не во всех (~ 30 %) зернах сплава, что, возможно, определяется неравномерным распределением атомов легирующих элементов по объему сплава. В тех зернах, где концентрация атомов α -стабилизирующих элементов высока, их достаточно для протекания процесса распада даже после частичного перераспределения этих атомов на границе зерен при ПДО. В других зернах, где концентрация α -стабилизирующих элементов невысокая, их распределение на границах зерен при ПДО приводит к существенному обеднению центральных областей зерен, в результате чего рост пластин α -фазы значительно тормозится.

Распад β -фазы при закалке может привести и к образованию метастабильных α'' -, α' -, ω -фаз, причем минимальную твердость из метастабильных фаз имеет α'' -фаза (сплав ВТ6 после ПДО без оплавления). Наибольшую твердость имеет ω -фаза, поэтому ее выделение приводит к наибольшему упрочнению, однако при этом повышается хрупкость. Образование ω -фазы при ПДО титановых сплавов авторами [21] не обнаружено. Образование же α' -фазы, которое сопровождается повышением плотности дислокаций при ПДО сплава ВТ6 при оплавлении, также приводит к укреплению сплава.

Таким образом, повышение микротвердости сплава ВТ22 в результате ПДО можно объяснить образованием нитридов титана, однако микротвердость сплава, обработанного плазмой, не намного

выше (в $\sim 1,2$ раза) исходного сплава. Плазменная обработка этого сплава приводит к увеличению микротвердости примерно в 1,195...1,227 раза. Однако если сравнить микротвердость сплава VT22 после ПДО с микротвердостью сплава VT6 или титана VT1-0 также после ПДО, она оказывается всего в 1,5 раза меньше, чем для VT6 и в 1,78 раза меньше, чем для VT1-0. Значительное увеличение твердости сплава VT6 (в 1,1...2,2 раза) и технически чистого титана VT1-0 (в 2,6...3,5 раза) вызвано тремя основными причинами. Во-первых, образованием метастабильной более твердой α' -фазы с повышенной плотностью дислокаций. Во-вторых, образованием слоистой азотированной и нитридной зон. Следует отметить, что глубина оплавления и толщина модифицированного слоя в этом случае намного больше, чем для сплава VT22. В-третьих, образованием большего количества чрезвычайно крепкого карбида титана. Карбидный слой придает поверхности титана твердость, износостойкость, хрупкость. Однако изменение свойств титановых изделий после их взаимодействия с углеродом (азотом) определяет не карбидный (нитридный) слой, а образование твердого раствора углерода (азота) в титане, поскольку скорость насыщения титана углеродом (азотом) намного выше скорости роста карбидного (нитридного) слоя.

Кроме того, при измерении микротвердости с нагрузкой 200 г тонкий карбидный и нитридный слой продавливаются и измеряется преимущественно микротвердость газонасыщенной, переходной зоны и матрицы, хотя при этом карбидный (нитридный) слой также оказывает влияние на интегральную величину микротвердости. При измерении микротвердости титановых сплавов после ПДО с нагрузкой 50 г и меньше отклик от пирамидки практически незаметен, что указывает на высокую микротвердость тонкого приповерхностного слоя.

Не последнюю роль в увеличении микротвердости титановых сплавов после ПДО оказывает также образование дефектной структуры в результате как воздействия ударной волны и градиента температур, так и увеличения количества проникающих примесей, а также процессов, вызванных этими факторами (механическим ударом; плавлением; введением атомов проникновения; образованием метастабильных фаз, приводящих к искривлению кристаллической решетки; охлаждением с высокими скоростями; неравномерностью распределения атомов примеси, которые ведут к возникновению напряжений, дефектов и др.).

В случае обработки сплавов VT6 плазмой без оплавления повышение микротвердости связано с образованием карбида и нитрида титана, концентрации которых значительно меньше, чем при обработке с оплавлением. Кроме того, толщина модифицированного слоя в десятки раз меньше, чем при их обработке в режиме оплавления. Невысокая насыщенность сплава элементами проникновения и небольшая глубина их проникновения (незначительный взнос термодиффузии и отсутствие плавления) играют намного меньшую роль в увеличении микротвердости, чем при обработке с оплавлением.

Таким образом, повышение микротвердости титановых сплавов после ПДО обусловлено следующими основными причинами: возникновением метастабильных мартенситных фаз, образованием нитридов и карбида титана, увеличением плотности дефектов и толщины модифицированного слоя.

ДВОЙНАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ В ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ

Внедрение ионов до формирования твердых растворов приводит к изменению структуры, фазового состава и напряженно-деформированного состояния в поверхностных слоях облучаемого металла, которое, в свою очередь, сопровождается изменением параметров решетки и ее типа, размеров и ориентации зерен, блоков кристаллов, появлением радиационных дефектов и напряжений [6, 23]. Однако чаще всего одиночная ионная имплантация не приводит к желаемому улучшению необходимых эксплуатационных характеристик материалов. Снять это ограничение, как показано в работе [20], можно путем внедрения ионов разных типов. В последнее время все больше внимания уделяется исследованию материалов после двойной имплантации [31, 32], результатом которой является возможность получения масштабных структур аморфных и вторичных фаз.

Также известно, что низкоэнергетическое ионное облучение поверхности позволяет избежать деградации объемных свойств материалов, в связи с чем, данное направление является особенно востребованным в современных технологиях. При бомбардировке поверхности ионными потоками (в диапазоне кинетических энергий от десятков электронвольт до десятков и сотен килоэлектронвольт) в материале мигрирует и на поверхности наблюдается сложная и длинная цепочка взаимосвязанных физических процессов. В первую очередь, это процессы распыления поверхностных слоев материала и десорбции атомов примесей, ионное перемешивание, диффузия, насыщение углеродом или окисление поверхности, фазовые и структурные преобразования, дефектообразование и взаимодействие примесей с дефектами.

Ионная имплантация поверхности, как способ поверхностного легирования, позволяет в приповерхностных слоях формировать твердые растворы высокой концентрации; наноразмерные фазы внедрения; интерметаллидные соединения, улучшающие физико-механические характеристики имплантированных материалов [16, 18, 28].

Введение легирующих примесей в металлы позволяет в широких пределах управлять их свойствами. Имплантация даже небольшого количества примеси (O, N и C) приводит к значительному упрочняющему действию на титан и его сплавы. Трибологические свойства материалов контролируются тонкими поверхностными слоями [23], что очень важно для ионной имплантации. Известны случаи, когда после ионно-плазменной обработки металлов коэффициент трения уменьшался в несколько раз, а износостойкость увеличивалась в тысячи раз [2].

Отметим, что титан и сплавы на его основе имеют низкие антифрикционные свойства. Анализ работ по высокодозной ионной имплантации (ВИИ), в

которых авторами [2, 3, 18-20] было получено существенное улучшение трибологических характеристик, показал, что перспективным направлением в повышении этих свойств является формирование покрытий, содержащих в приповерхностных слоях мелкодисперсные карбиды и аморфные фазы.

Изменения элементного состава, структуры, толщины модифицированного слоя, в свою очередь, значительно влияют на физико-механические свойства облученных материалов.

Так, после имплантации титанового сплава ВТ16 ионами бора с энергией 40 кэВ и ионами азота и кислорода с энергией 6 кэВ износ материала снижается в 1,9 раза, а его микротвердость увеличивается в 1,4 раза [33]. Аналогичные результаты были получены при облучении сталей Р6М5, Х12М, ШХ15 и твердых сплавов Ti5K6, Ti20K8, BK8 многоэлементными ионными пучками: Ti+B, Ti+B+Cr, Ti+C, Zr+B, Al+B, Mo+S [34]. Обнаружено, что с ростом дозы облучения монотонно растут износостойкость и микротвердость поверхностного слоя сталей Р6М5, ШХ15, в то время как при облучении твердых сплавов данные характеристики увеличиваются к дозе $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, а затем – уменьшаются.

Ионная имплантация влияет и на многоциклическую усталость при температуре испытаний 500 °С. Авторами [6] было показано, что общее облучение образцов титановых сплавов азотом, бором, азотом и бором позволяет увеличить циклическую долговечность в 8 и 4 раза соответственно. Фрактографические исследования поверхности изломов, проведенные в работе [35], свидетельствуют о зарождении усталостных трещин в легированных азотом и бором сплавах ВТ9 и ВТ18У на расстоянии 20...40 мкм от поверхности.

Известно, что молибден и вольфрам повышают жаропрочность материалов. Поэтому научный и практический интерес представляет использование их в качестве легирующих элементов в титановых сплавах при ионной имплантации. Прежде всего, это связано с тем, что получение титановых сплавов на основе молибдена и вольфрама традиционными методами имеет значительные технологические трудности, поскольку эти примеси и титан сильно отличаются температурой плавления. Поэтому ионная имплантация представляется как один из вариантов решения данной проблемы. Отметим также, что внедрение легирующих элементов в материал позволяет создавать в приповерхностных слоях сплава интерметаллидные соединения на основе элементов, входящих в состав материала, и легирующих элементов [36–39]. В работе [36] приведена классификация примесей по их влиянию на межзеренное сцепление титана, никеля и алюминия для создания пластичных интерметаллидов. Показано, что в титановых сплавах, с точки зрения интеркристаллитной хрупкости, неблагоприятными примесями являются Si и Ca, а все остальные примеси нейтральны или полезные.

В сплавах ВТ6 и ВТ22 основной примесью является Al. Анализ диаграммы состояний системы Ti-Al [40] свидетельствует, что существуют две интерметаллидные фазы: α_2 -Ti₃Al и γ -TiAl. При этом об-

ласть с концентрацией алюминия 14...22 мас. % соответствует α_2 -Ti₃Al-фазе с гексагональной решеткой типа D0₁₉. Фаза γ -TiAl имеет тетрагональную гранцентрированную решетку типа L1₀ с областью гомогенности, расположенной при высоких температурах, в интервале 34...47 мас. %, а при температурах 573 К и ниже – в интервале 37...44 мас. %.

Интерметаллиды системы Ti-Al обладают хорошими физико-механическими и химическими свойствами. Таким образом, формирование в поверхностных слоях титановых сплавов на основе Ti-Al интерметаллидных фаз позволяет значительно улучшить физико-механические характеристики материалов. Однако результаты исследований свидетельствуют, что изменения, протекающие в титановых сплавах при ионной имплантации, сложнее, чем предполагалось ранее [41 – 44].

Поэтому интересны результаты исследований влияния примесей Mo и W «тяжелый ион–тяжелый ион» на структуру и фазовый состав приповерхностных слоев титановых сплавов.

В [45] рассматривалось влияние двойной имплантации Mo и W на титановые сплавы ВТ6 и ВТ22. В табл. 3 приведены результаты фазового анализа сплава ВТ6 после двойной имплантации ионами Mo и W. Последующий отжиг образцов титанового сплава ВТ6 при температуре 823 К в течение 2 ч свидетельствует о появлении дополнительной линии Al₃Ti.

Таблица 3

Фазовый состав поверхностного слоя сплава ВТ6 после ионного легирования ионами Mo и W (доза имплантации $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, энергия 60 кэВ)

№	Межпл. расст.	Отн. интенсивность	Фаза	НKL	Интенсивность
1	4,0185	4,73	Al ₂ Ti	001	20
2	3,6538	4,73	Ti ₉ Al ₂₃	103	10
3	2,5355	26,55	α -Ti	100	25
4	2,3406	17,45	β -Ti	110	100
5	2,2304	100,00	α -Ti	101	100
6	1,7187	12,73	α -Ti	102	13
7	1,4637	9,09	α -Ti	110	11
8	1,3275	8,00	β -Ti	211	17
9	1,2675	4,36	Al ₃ Ti	116	40
10	1,2403	13,45	Al ₂ Ti	712	10
11	1,2223	18,18	Al ₂ Ti	1118	50
12	1,1132	4,36	Al ₂ Ti	1217	5
13	0,9833	4,36	α -Ti	203	2
14	0,9388	5,45	α -Ti	211	4
15	0,9125	3,64	α -Ti	114	3

Полученные авторами [45] результаты показывают, что в области между (001) и (100) α -Ti наблюдается повышение интенсивности излучения, обусловленное появлением дополнительной линии (111) Al₃Ti. Для подтверждения этого факта проводилась дополнительная съемка в скользящей геометрии (0,5⁰). Оказалось, что после отжига имплантированных образцов основные изменения связаны с фазой Al₃Ti. В частности, на дифракционных спек-

трах появляется обособленный пик (111) α -Al₃Ti.

Таким образом, двойная ионная имплантация сплава BT6 тяжелыми ионами Mo⁺ и W⁺ приводит к формированию многофазных ионно-легированных слоев, состоящих из нескольких областей, отличающихся по фазовому составу. При имплантации ионов Mo⁺ и W⁺ в титановый сплав возможно образование в незначительных (на уровне присутствия следов) количествах оксидов Ti и Al, а также карбидов титана различной модификации.

При обработке титанового сплава BT22 ионами Mo⁺ и W⁺ морфология поверхности так же, как и в случае BT6, не изменяется. Несмотря на высокую концентрацию молибдена (данные РОР-анализа), он обнаружен в незначительных количествах, а обнаружить ионы W⁺ не удалось [45]. По-видимому, это связано с тем, что ионы W⁺ – многозарядные (средний заряд > 2,4), что соответствует энергии ионов, превышающей 180 кэВ. Вследствие этого проективный пробег ионов (R_p) W⁺ не более 150 нм. Поэтому на поверхности его почти нет. Результаты интегрального микроанализа, проведенного на поверхности сплава BT22, дают информацию о поглощении энергии электронов около единиц килоэлектронвольт, что соответствует толщине слоя не менее 2,2 мкм, причем площадь анализа составляет около 80 мкм².

Более полная информация распределения элементов в приповерхностном слое титанового сплава BT22, имплантированного ионами Mo⁺ и W⁺ дозами 2·10¹⁷ и 5·10¹⁷ см⁻², получена с помощью резерфордовского обратного рассеяния (рис. 5) [28].

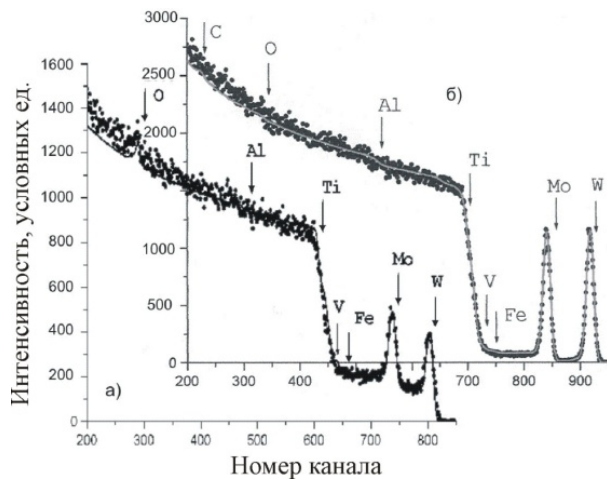


Рис. 5. Энергетический спектр резерфордовского обратного рассеяния ионов He⁴ с энергией E = 2,035 МэВ, полученный с поверхностного слоя покрытия образцов BT22 (стрелками указаны кинематические границы элементов) при дозе имплантации: а – 2·10¹⁷; б – 5·10¹⁷ см⁻²

Анализ спектров показывает, что после имплантации в образце наблюдается широкий набор элементов. В первую очередь, на спектральной кривой присутствуют пики, отвечающие исходному состоянию титанового сплава BT22, т. е. обнаруживаются элементы – составляющие сплава: титан, алюминий, ванадий, хром и железо. На спектральной кривой (см. рис. 5) обнаруживаются пики имплантирован-

ных элементов вольфрама и молибдена, а также адсорбированных элементов – углерода и кислорода.

Последние элементы С и О адсорбированы поверхностью титанового сплава вследствие их попадания из рабочей атмосферы при ионной имплантации. Результаты распределения элементов по глубине образца BT22 приведены в табл. 4.

Таблица 4
Концентрация элементов по глубине образца BT22 для дозы 5·10¹⁷ см⁻² Мо и W

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат. %							
	W	Mo	Fe	V	Ti	Al	C	O
8,5	11,06	5,19	0,95	3,54	36,12	6,96	22,17	14,01
22,4	7,80	25,55	0,95	3,62	42,67	7,24	0	12,17
36,5	1,80	12,10	1,03	3,98	61,59	8,67	0	10,83
74,0	0,21	1,28	1,01	4,08	84,5	8,92	0	0
148,4	0,10	1,05	1,00	4,03	84,94	8,88	0	0
15630	0,11	1,04	1,02	4,12	84,52	9,19	0	0

Как видно из представленных в таблице результатов, максимальная концентрация ионов W⁺ составляет 11,06 ат. % и находится вблизи поверхности на глубине около 8,5 нм, а концентрация ионов Mo⁺ составляет 25,55 ат. % и ее максимум расположен на глубине 22,4 нм при дозе имплантации 5·10¹⁷ см⁻².

Термический отжиг образцов титанового сплава BT22, имплантированного ионами Mo⁺ и W⁺ при дозе имплантации 5·10¹⁷ см⁻² в течение двух часов при температуре 823 К, приводит к исчезновению следов углеродных примесных атомов и уменьшению концентрации кислорода (рис. 6).

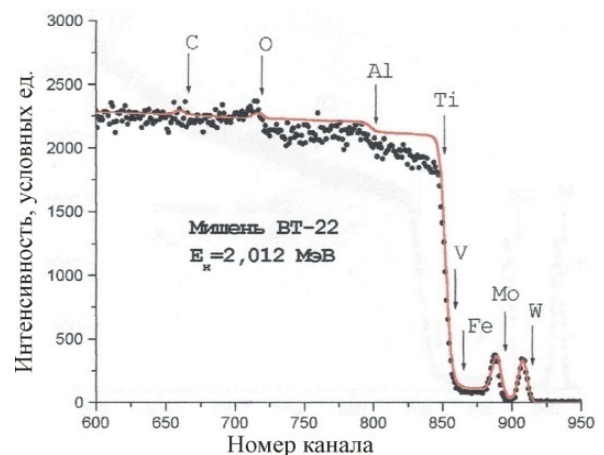


Рис. 6. Энергетический спектр резерфордовского обратного рассеяния протонов с энергией E = 2,012 МэВ, полученный с поверхностного слоя образцов BT22 (стрелками указаны кинематические границы элементов)

Для сравнения результатов исследований элементного состава образцов титанового сплава BT22 после имплантации ионов Mo⁺ и W⁺ дозой 5·10¹⁷ см⁻² с энергией 60 кэВ и с последующим отжигом в течение двух часов при 823 К в работе [45] проводился рентгеновский анализ поверхностных слоев методом, основанным на применении индуцированного ионами гелия рентгеновского излучения (PIXE) (рис. 7).

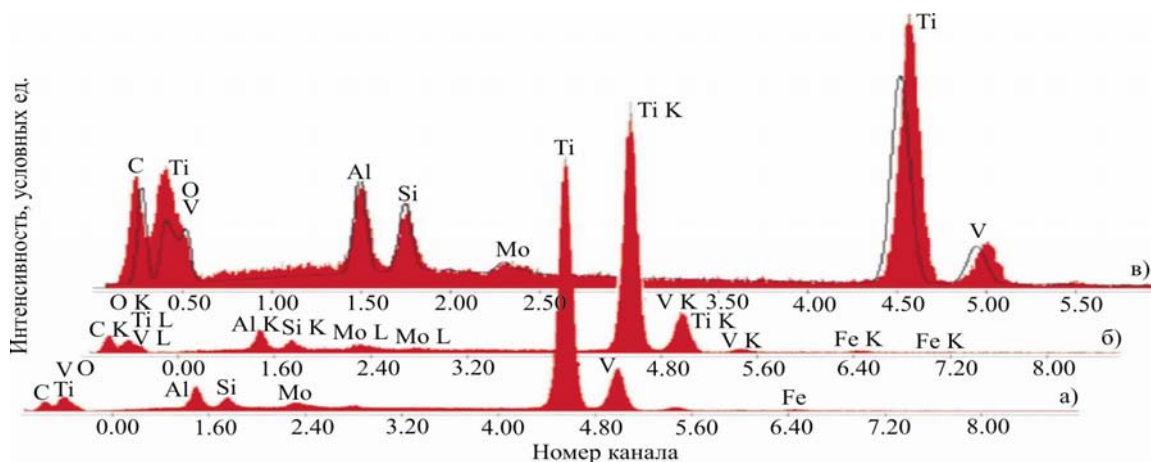


Рис. 7. Спектры рентгеновского элементного микроанализа, индуцированные пучками ионов гелия, полученные на образцах VT22: а – исходный; б – после имплантации ионами Mo^+ и W^+ ; в – после последующего отжига при температуре 823 К

Расчет интенсивности пиков элементов, входящих в состав титанового сплава VT22, свидетельствует о присутствии целого спектра элементов: Al, Ti, Cr, V, Mo (концентрация последнего по результатам анализа РОР вблизи поверхности достигает 25,55 ат. %). Однако W не видно на спектрах. Его отсутствие можно объяснить малой глубиной проникновения и относительно «небольшой» концентрацией (около 11 ат. %). При интегральном анализе (глубина составляет 2,2...2,6 мкм) концентрация W оказывается ниже предела обнаружения. Именно поэтому и наблюдаются некоторые отличия в результатах анализа.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT22, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ Mo^+ И W^+ ДОЗОЙ $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Метод РОР позволяет определить концентрационные профили элементов в имплантированных системах, однако информации о химическом составе он не предоставляет. В зависимости от того, в каком состоянии находятся элементы (твердый раствор, химическое соединение), по-разному будут протекать физико-химические процессы в твердом теле (диффузия, распыление, окисление поверхности и т.п.).

Поэтому представляет интерес исследование влияния двойной имплантации ионов Mo^+ и W^+ на фазовые превращения, происходящие в поверхностных слоях титанового сплава VT22 [45]. В табл. 5 приведены результаты расшифровки дифракционных спектров, снятых с образцов титанового сплава VT22 после имплантации.

Результаты фазового анализа исходного титанового сплава VT22 показали, что основу его составляют α -Ti- и β -Ti-фазы, а также фазы на основе систем Ti-Al, Al_3Ti , Al_3Ti_2 и фазы на основе $-Al_{0,67}Cr_{0,08}Ti_{0,25}$ и $Al_3Ti_{0,8}V_{0,2}$. В процессе имплантации ионов Mo^+ и W^+ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с энергией 60 и 90 кэВ происходит перераспределение интенсивности дифракционных пиков Al_3Ti , $Al_{0,67}Cr_{0,08}Ti_{0,25}$, $Al_3Ti_{0,8}V_{0,2}$. Анализ полученных дифракционных

спектров показал, что наблюдается уширение линии (110) α -Ti, обусловленное имплантацией ионов Mo^+ и W^+ . Уширение дифракционных линий в имплантированных образцах определяется дроблением кристаллитов, а также увеличением их микродеформации.

Таблица 5

Результаты рентгеновского фазового анализа титанового сплава VT-22, подвергнутого имплантации ионами Mo^+ и W^+ энергией 60 кэВ

№	Межпл. расст.	Отн. интенсивность	Фаза	HKL	Интенсивность
1	4,2785	12,24	Al_3TiAl_3 $Ti_{0,8}V_{0,2}$	002 002	15 6
2	2,5453	29,41	α -Ti	100	25
3	2,3406	100,00	β -Ti	110	100
4	2,2924	63,73	Al_3Ti $Al_3Ti_{0,8}V_{0,2}$ $Al_{0,67}Cr_{0,08}Ti_{0,25}$	112 112 111	100 100 100
5	2,2389	78,43	α -Ti	101	100
6	1,7217	27,45	α -Ti	102	13
7	1,6171	83,33	Al_3Ti $Al_{0,67}Cr_{0,08}Ti_{0,25}$	1019 112	12 5
8	1,4662	60,78	α -Ti	110	11
9	1,3275	76,47	β -Ti	211	17
10	1,2419	58,82	α -Ti	112	9
11	1,1678	23,53	β -Ti	220	4
12	1,0620	23,53	α -Ti	104	1
13	0,9360	23,53	α -Ti	211	4
14	0,9550	0,9134	α -Ti	114	3
15	4,2785	12,24	Al_3TiAl_3 $Ti_{0,8}V_{0,2}$	002 002	15 6
16	2,5453	29,41	α -Ti	100	25
17	2,3406	100,00	β -Ti	110	100
18	2,2924	63,73	Al_3Ti $Al_3Ti_{0,8}V_{0,2}$ $Al_{0,67}Cr_{0,08}Ti_{0,25}$	112 112 111	100 100 100
19	2,2389	78,43	α -Ti	101	100
20	1,7217	27,45	α -Ti	102	13
21	1,6171	83,33	Al_3Ti $Al_{0,67}Cr_{0,08}Ti_{0,25}$	1019 112	12 5

Причина этого предположительно в том, что в процессе ионной имплантации Mo^+ и W^+ в титановый сплав ВТ22 появляется поле напряжений, приводящее к возникновению упругих искажений кристаллической решетки, величина которой максимальна вблизи границ раздела. Для подтверждения данного предположения проведены исследования субмикроструктурного состояния титанового сплава ВТ22, имплантированного ионами Mo^+ и W^+ , с помощью мессбауэровской спектроскопии.

Исследование субмикроструктурного состояния Fe, входящего в состав титанового сплава ВТ22 с помощью мессбауэровской спектроскопии, показывает, что экспериментальный спектр является суперпозицией двух спектров, соответствующих двум различным состояниям железа. Один из них (состояние атомов Fe в кристаллитах) совпадает с состоянием атомов железа в обычном крупнозернистом α -Fe. Второй – отражает особое состояние атомов железа в границах раздела, хотя кристаллическая структура зерен и их границ раздела одинакова.

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНОВ Mo^+ И W^+ ПО ГЛУБИНЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ22

Одной из важных и весьма трудных в экспериментальном отношении задач при использовании метода ионной имплантации является определение геометрических параметров концентрационных профилей по глубине облучаемого материала. На основе этих данных можно определить характерную область доз имплантации в имплантируемом слое, толщину модифицированного слоя, концентрацию имплантируемой примеси, которой можно достичь при выбранных режимах. Однако эту задачу можно решить путем теоретического моделирования процессов торможения ускоренных частиц в веществе [46]. Существующие в настоящее время таблицы расчетных параметров профилей распределения составлены в основном для ионной имплантации однокомпонентных материалов (Si, Ge, Cu и т.д.). Компьютерные программы для моделирования процессов имплантации типа TRIM (the TRANSPORT of IONS in MATTER) и SRIM (the STOPPING and RANGE of IONS in SOLIDS) [47] также ориентированы на однокомпонентную имплантацию и не учитывают такие важные явления, происходящие в процессе облучения, как распыление и изменение элементного состава имплантируемого слоя. Расчетные профили, полученные с помощью указанных программ и основанные на статистическом распределении Монте-Карло, заметно отличаются от реальных профилей ионов в материалах, облученных при средних энергиях.

Существует несколько моделей, описывающих распределение внедренных ионов по глубине [48, 49]. Пучок ионов, попадая в вещество, испытывает случайные столкновения с атомами, и распределение пробегов описывается законом распределения случайной величины.

На практике распространено измерение плотности ионного тока. Профиль внедренных атомов описывается кривой Гаусса. Однако уже ранние экспе-

риментальные исследования показали, что данное описание существенно не адекватно экспериментально снятым профилям для большинства имплантированных ионов. Известны [50] конкурирующие процессы, определяющие профиль распределения. С одной стороны, – это поверхностное распределение, а с другой, – эффекты, связанные с перераспределением и изменением атомного состава матрицы и изменением ее плотности, которые существенно влияют на величину проекционного пробега и характер межатомных столкновений имплантируемых ионов и атомов имплантируемого слоя.

Результатом этого является изменение формы распределения и смещение характерного максимума при увеличении дозы, обусловленные эффектом изменения элементного состава и распылением вещества одновременно. При этом трудно выделить, какой процесс в конкретном случае является доминирующим.

Для более точного учета сопровождающих имплантационный процесс явлений и определения концентрации имплантированных элементов по глубине предложено следующее соотношение [51]:

$$dC(h) = \frac{j}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{h - \left(\frac{j}{N} \sum_{k=1}^n w_k s_k \right) t - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right] dt, \quad (1)$$

где C – концентрация имплантированных элементов; n – количество параметров влияния на элементный состав и распыление; N – количество атомов в 1 см^3 вещества; j – плотность потока ионов; h – глубина имплантации; R_p – средний проективный пробег ионов; ΔR_p – среднеквадратическое отклонение проективного пробега ионов; w_k – статистический вес параметров; s_k – коэффициент распыления; t – время имплантации.

На рис. 8 приведены кривые изменения концентрационных профилей молибдена и вольфрама по глубине в приповерхностном слое титанового сплава ВТ22 после имплантации ионов Mo^+ и W^+ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с энергией 60 кэВ, полученные из эксперимента и путем расчета.

Модельные расчеты являются некоторым упрощением по сравнению с реальными условиями ионной имплантации, поскольку в реальной ситуации имеют место дополнительные процессы, оказывающие заметное влияние на перераспределение имплантируемых примесей и соответственно на концентрационные профили.

К ним следует отнести эффекты радиационно-стимулированной и термической диффузий в имплантированных материалах, сегрегацию примесей, влияние кристаллической ориентации матрицы (эффект каналирования) и т.п.

Приведенный расчет позволяет смоделировать достаточно реалистические и близкие к экспериментальным профили распределения по глубине имплантированной примеси. Это позволяет количественно оценить такие важные параметры, как толщина имплантированного слоя, максимальную концен-

трацию и т.п., которые могут быть достигнуты при выбранных условиях ионной имплантации.

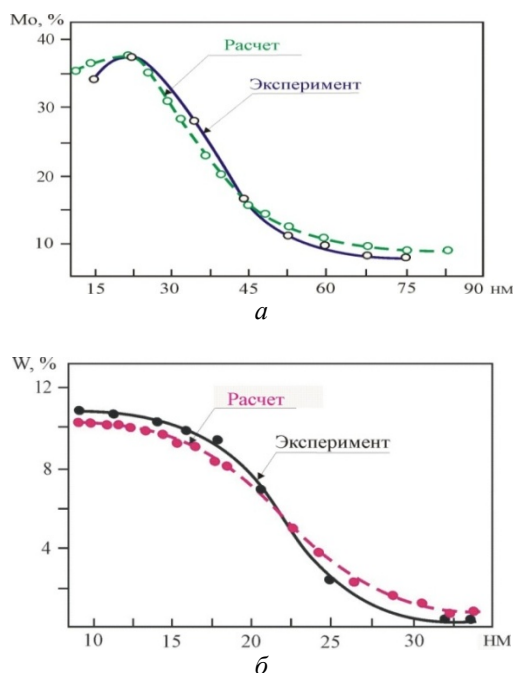


Рис. 8. Экспериментальные и расчетные профили распределения по глубине имплантированных ионов Mo^+ и W^+ с энергией 60 кэВ в матрице VT-22 [45]: а – молибден; б – вольфрам

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДВОЙНОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ

Для определения механических свойств, в частности твердости поверхностных слоев, используется метод индентирования, позволяющий с высокой точностью записывать кривые индентирования в координатах нагрузка–перемещение как при нагружении, так и при снятии нагрузки.

В [45] испытания проводились при постоянной скорости внедрения индентора, равной 5 нм/с. На каждый образец наносились по пять отпечатков на расстоянии 30 мкм один от другого. Остановка на 30 с во время разгрузки производилась для измерения скорости теплового расширения стержня индентора. Это вызвано тем, что температура индентора и образца никогда не бывает абсолютно одинаковой.

Поэтому после контакта индентора с образцом начинается расширение или сжатие стержня индентора, которое прибор воспринимает как изменение глубины контакта. Высокая чувствительность прибора приводит к тому, что различие в температурах образца и индентора даже на несколько десятых долей градуса может существенно исказить результаты испытаний (особенно при малых глубинах отпечатка и/или низких скоростях нагружения). На рис. 9 приведены полученные авторами кинетические диаграммы внедрения индентора в поверхность титанового сплава VT22.

Особенностью этих диаграмм является довольно большое для металла упругое восстановление при разгрузке индентора. Это указывает на низкий модуль упругости E при относительно высокой твердости H (величина упругого восстановления определяется отношением E/H). Нагрузка, необходимая для внедрения индентора на глубину 50 нм, минимальная для исходного образца ($0,8 \pm 0,1$) мН, увеличивается до ($0,9 \pm 0,1$) мН для имплантированного образца и максимальная для имплантированного образца после отжига ($1,2 \pm 0,1$) мН (см. рис. 9,г).

Вышеизложенное указывает на рост твердости поверхностного слоя после имплантации и отжига. Обращает на себя внимание следующее обстоятельство: для образца после отжига упругое восстановление глубины отпечатка при разгрузке намного больше, чем для исходного.

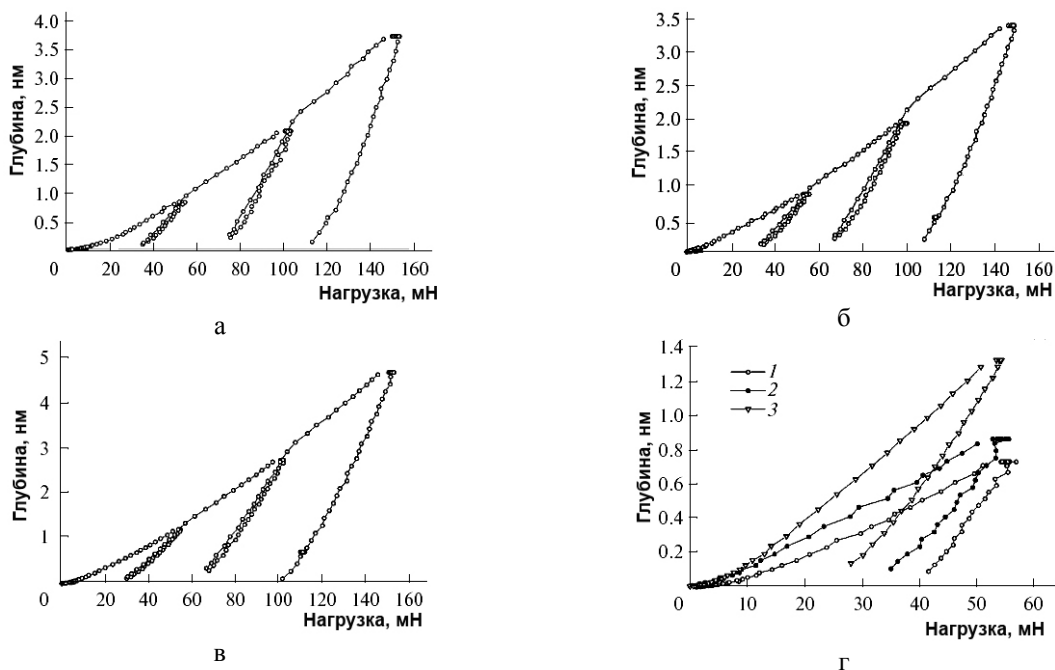


Рис. 9. Диаграмма внедрения индентора: а – исходный образец; б – после имплантации; в – после отжига. Первый цикл нагружения до глубины 50 нм: 1 – исходный; 2 – после имплантации; 3 – отжиг после имплантации (г)

Это свидетельствует о том, что рост твердости сопровождается относительно небольшим увеличением модуля упругости, т. е. твердость после имплантации и отжига увеличилась больше, чем модуль упругости.

Результаты измерения твердости и модуля упругости приведены в табл. 6. На основании этих данных построены графики изменения твердости по глубине (рис. 10). Твердость исходного образца слабо уменьшается с ростом глубины отпечатка от 50 до 150 нм. Это обычный масштабный эффект (indentation size effect). Имплантация ионов Mo^+ и W^+ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к увеличению твердости почти на 100 % на глубине 50 нм и к уменьшению до 45 % на глубине 150 нм.

Таблица 6

Результаты определения твердости (H) и модуля упругости (E) образца титановых сплавов, ГПа

Образец		50 нм	100 нм	150 нм
VT22				
Исходный	H	$5,8 \pm 0,8$	$5,8 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,7$
	E	125 ± 12	129 ± 16	129 ± 16
После имплантации	H	$10,0 \pm 2,5$	$8,3 \pm 2,2$	$7,5 \pm 2,0$
	E	168 ± 32	147 ± 26	148 ± 34
VT6				
Исходный	H	$5,8 \pm 0,9$	$5,6 \pm 0,8$	$5,0 \pm 0,5$
	E	123 ± 14	124 ± 21	141 ± 10
После имплантации	H	$6,8 \pm 0,3$	$5,9 \pm 0,4$	$5,2 \pm 0,5$
	E	127 ± 5	120 ± 5	115 ± 8

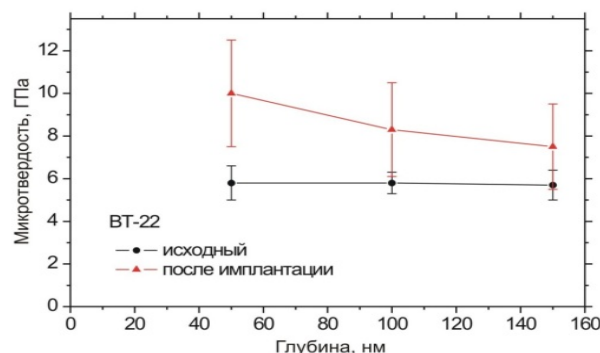


Рис. 10. Изменение нанотвердости по глубине в образцах титанового сплава VT22: ● – до имплантации; ▲ – после имплантации ионов Mo^+ и W^+ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Отметим, что уменьшение твердости имплантированных образцов из VT22 с увеличением глубины происходит более сильно по сравнению с исходным образцом. Это результат влияния ниже лежащего не упроченного материала. Модуль упругости образцов из сплава VT22 после имплантации также возрастает на малых глубинах при индентировании (50 нм) до 50 % и уменьшается с увеличением глубины индентирования. Имплантация ионов Mo^+ и W^+ (дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) в титановый сплав VT6 приводит к увеличению твердости почти на 100 % (особенно на глубине 50 нм). В то же время на глубине 150 нм такое увеличение составляет всего около 50 %. Модуль упругости также значительно возрастает (на 45 %) на глубине индентирования 50 нм и уменьшается на глубине 100 и 150 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре рассмотрено одно из современных направлений физики твердого тела и радиационного материаловедения – модификация

структуры и свойств титановых сплавов под действием интенсивных импульсных ионных и электронных пучков.

Рассмотрены физические процессы, происходящие в данных материалах при воздействии концентрированных потоков энергии. Проведен анализ структурных изменений и фазовых превращений в поверхностном слое, обусловленных образованием различных видов дефектов электронной, атомной и дислокационной подсистем. Показано, что модификация поверхностного слоя, перемешивание покрытий и пленок с материалом основы приводит к резкому изменению служебных характеристик изделий и образцов из титана и его сплавов. В этом обзоре мы ограничились вопросами модификации поверхности и ее свойств, анализом физических процессов, происходящих при взаимодействии пучков частиц с поверхностью и не рассматривали вопросы, связанные с нанесением тонких пленок с помощью концентрированных потоков энергии за счет «абляции» и выноса материала с поверхности и образованием нано- и микроразмерных порошков.

Результаты описанных экспериментов, на наш взгляд, способствуют формированию современных представлений о физической природе взаимодействия интенсивных пучков заряженных частиц с твердым телом. С помощью интенсивных пучков заряженных частиц в настоящее время можно модифицировать уже имеющиеся свойства, а также создавать некоторые новые уникальные свойства. Показано реальное улучшение таких эксплуатационных характеристик, как твердость, износостойкость, усталостная прочность, эрозионная стойкость, обеспечивающая надежность и ресурс работы деталей и инструментов.

Структурно-фазовые превращения, обуславливающие наблюдаемые изменения свойств титана и его сплавов, определяются видом и параметрами интенсивных пучков частиц, а также исходными характеристиками вещества мишени. Сочетая их определенным образом, можно добиться желаемого изменения свойств.

В заключение отметим, что вопросам модификации материалов путем целенаправленного формирования структуры с заданными свойствами в различных областях физики уделяется большое внимание. Некоторые из них, представленные в обзоре, относятся к структурно-фазовым превращениям материалов на малых и средних глубинах. Они находят подтверждение в работах различных авторов, выполненных на широком классе материалов при облучении на разных ускорителях. Следует отметить, что физическая картина наблюдаемых явлений еще, по-видимому, далека от их полного понимания. Все это дополнительно подтверждает важность и перспективность систематических теоретических и экспериментальных исследований в этом направлении.

На наш взгляд, развитие подобного направления имеет большой потенциал как в научном плане, так и в сопутствующих новых технологиях, и, по-видимому, в дальнейшем интерес к затронутым здесь проблемам будет, по-прежнему, возрастать.

Работа частично выполнялась в рамках проекта НАН Украины «Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии (новые физические принципы получения нанопленок, нанотехнологий и покрытий с помощью электронных, ионных и плазменных потоков)».

Авторы благодарят: за полезное обсуждение отдельных разделов обзора профессора Погребняка А.Д. (Сумской государственной университет), за помощь в подготовке данного исследования Д.Л. Алонцеву и М.К. Кылышканова (Восточно-Казахстанский государственный технический университет), а также Р. Misaelides (Thessaloniki, Greece) и N. Levintant-Zayonts (Warszawa, Poland).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками* / Под ред. Д.М. Поута, Г. Фоти, Д.К. Джекобсона / М.: «Мир», 1987, 424 с.
2. А.Д. Погребняк, С.Б. Кислицын, Ф.Ф. Комаров и др. Структурно-фазовые и физико-химические изменения в поверхностном слое альфа-железа, оплавленном плазменной струей // *Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования*. 2009, №1, с.1-9.
3. В.П. Ротштейн, А.Б. Марков, Н. Шевченко и др. Импульсное электронно-пучковое поверхностное легирование сплава ВТ6 цирконием путем перемешивания предварительно осажденной многослойной Zr/Ti пленки // *Письма в ЖТФ*. 2008, т. 34, в. 20, с. 65-72
4. Ю.А. Быковский, В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский. *Ионная и лазерная имплантация металлических материалов*. М.: «Энергоиздат», 1991, 240 с.
5. F. Noli, P. Misaelides, J.-P. Rivière. Enhancement of the corrosion resistance of a Ti-Based alloy by ion-beam deposition methods // *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research - Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2009, v. 267, p.1670.
6. К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк и др. *Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация*. М.: Изд-во МГУ, 2005, 640 с.
7. А.А. Андреев, В.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. *Вакуумно-дуговые устройства и покрытия*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 278 с.
8. J. Musil and H. Hruby. Superhard nanocomposite Ti- AlN films prepared by magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2000, v. 365, p.104-109.
9. Е.А. Левашов, Д.В. Штанский. Многофункциональные наноструктурированные пленки // *Успехи химии*. 2007, т. 76, №5, с. 501-509.
10. А.Д. Погребняк, Ю.Н. Тюрин. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью плазменных струй // *УФН*. 2005, т. 175, №5, с. 515-544.
11. X.P. Zhu, M.K. Lei, Z.H. Dong, et al. Crater Formation on the Surface of Titanium Irradiated by a High-Intensity Pulsed Ion Beam // *Surface and Coating Technology*. 2003, v. 173, p. 105-110.
12. А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев. Структура и свойства твердых

- и сверхтвёрдых нанокompозитных покрытий // *УФН*. 2009, №179 (1), с. 35–64.
13. А.Д. Погребняк, М.В. Ильяшенко, О.П. Кульментьева и др. Структура и свойства твердого сплава, нанесенного на медную подложку с помощью ионно-плазменной технологии // *ЖТФ*. 2001, т. 71, №7, с. 111-118
 14. Б.В. Козейкин, П.В. Павлов, Е.А. Питиримова и др. Структурно-химические характеристики имплантированных материалов // *ФХОМ*. 1988, №4, с. 68–72.
 15. A.D. Pogrebnyak, A. Zecca, S.N. Bratushka, et al. Evolution of vacancy defects and dislocations in surface layers of iron as a result of pulsed electron beam treatment // *Physics Letters*. 1998, v. 241(A), p. 357-363.
 16. А.П. Тюменцев, А.Д. Коротаев, С.П. Бугаев. Закономерности структурно-фазовых превращений в металлических сплавах при высокодозной ионной имплантации // *Изв. вузов. Физика*. 1994, №5, с. 59–71.
 17. О.І. Яськів, І.М. Погрелюк, В.М. Федірко та ін. Властивості та структурно-фазовий стан поверхневих шарів титану після комбінованого азотування // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2007, №1, с. 65–70.
 18. A.D. Pogrebnyak, E.A. Bazyl. Modification of wear and fatigue characteristics of Ti-V-Al alloy by Cu and Ni ion implantation and high-current electron beam treatment // *Vacuum*. 2002, №64, p. 1–7.
 19. В.П. Ротштейн, Р. Гюнцель, А.Б. Марков и др. Поверхностная модификация титанового сплава низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком при повышенных начальных температурах // *Физика и химия обработки материалов*. 2006, №1, с. 62-72.
 20. А.Д. Погребняк, Л.В. Маликов, С.Н. Братушка и др. Влияние высоких доз ионов N^+ , $N^+ + Ni$, Mo^{++} , W^+ на физико-механические свойства TiNi // *ЖТФ*. 2009, т. 7, в. 5, с. 65- 72.
 21. A.D. Pogrebnyak, V.T. Shablina, N.A. Pogrebnyak, et al. Certain features of high-dose and intensive implantation of aluminium ions in iron // *Surf. and Coat. Techn.* 1998, v. 110, №1, p. 35-39.
 22. М.И. Гусева, А.М. Смыслов. Эффект дальнего действия при имплантации ионов N^+ , V^+ и C^+ в титановый сплав // *Поверхность (рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования)*. 2000, №6, с. 68-71
 23. Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк и др. *Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: Учебное пособие*. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009, 209 с.
 24. A. Pogrebnyak, A. Kobzev, V. Gritsenko, et al. Effect of Fe and Zr ion implantation and high-current electron irradiation treatment on chemical and mechanical properties of Ti-V-Al Alloy // *J. of Appl. Phys.* 2000, v. 87, №5, p. 2142-2148.
 25. S. Gokul Lakshmi, S. Tamilselvi, N. Rajendran and D. Arivuoli. Effect of N^+ ion implantation on the corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-5Al-2Nb-1Ta orthopaedic alloys in Hanks solution // *J. of applied electrochemistry*. 2004, v. 34, №3, p. 271-276.
 26. А.Н. Диденко, А.Е. Лигачев, И.В. Куракин. *Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов*. М.: «Энергоиздат», 1987, 184 с.
 27. A.D. Pogrebnyak, A.G. Lebed, Yu.F. Ivanov. Modification of single crystal stainless steel structure (Fe-Cr-Ni-Mn) by high-power ion beam // *Vacuum*. 2001, v. 63, №4, p. 483-486.
 28. А.Д. Погребняк, Н.К. Ердыбаева, Л.В. Маликов и др. Влияние высокодозной имплантации ионов металлов и газов на физико-механические свойства титановых сплавов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2008, №1, с. 81-92.
 29. А.Д. Погребняк, С.Н. Братушка, А.Д. Михалев и др. Физико-химические и триботехнические свойства железа, оплавленного импульсной плазменной струей // *Трение и износ*. 2007, т. 28, №5, с. 457-464.
 30. P. Misaelides, A. Hatzidimitriou, F. Noli, et al. Preparation, characterization, and corrosion behavior of protective coatings on stainless steel samples deposited by plasma detonation techniques // *Surface and Coatings Technology*. 2004, v. 180-181, p. 290-296.
 31. A.D. Pogrebnyak, S.N. Bratushka, V.I. Boyko, et al. A review of mixing processes in Ta/Fe and Mo/Fe systems treated by high current electron beams // *Nucl. Instrum. and Meth.* 1998, v. 145 (B), p. 373-390.
 32. V.I. Lavrentiev, A.D. Pogrebnyak. High-dose ion implantation into metals // *Surf. and Coat. Tech.* 1999, v. 99, №1-2, p. 24-32.
 33. J. Meissner, R. Kopitski, G. Hertler et al. Ion beam mixing of selected binary systems of metals of different crystalline structures. Part 2 // *Nucl. Inst. and Meth. Phys. Res.* 1987, v. B19–20, p. 669–672.
 34. Н.В. Плешивцев, А.А. Козьма, О.В. Соболев и др. Влияние ионной имплантации на характер износа поверхности твердого сплава // *Поверхность, физика, химия, механика*, 1991, №3, с. 136–141.
 35. В.Ф. Клепиков, Ю.Ф. Лонин, В.В. Литвиненко и др. Использование сильноточного РЭП микросекундной длительности для формирования упрочняющих покрытий // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Ядерно-физические исследования»*. 2005, №5, с. 91–95.
 36. Н.В. Никитина, Г.Ф. Болгова, А.Е. Федорова. Классификация примесей по влиянию на межзеренное сцепление титана, никеля, алюминия // *Известия вузов. Физика*. 1987, №7, с. 12–15.
 37. О.А. Банных, Г.С. Браславская, К.Б. Поварова. К вопросу об определении позиций, занимаемых атомами легирующих элементов в кристаллической решетке γ -TiAl // *Металлы*. 1994, №6, с. 134–137.
 38. Г.И. Геринг, В.С. Ковивчак, Т.К. Панова. Изменение структурных состояний ($\alpha + \beta$)-титановых сплавов под действием мощных ионных пучков // *Физика и химия обработки материалов*. 1996, №1, с. 10–14.
 39. Б.А. Гринберг, М.А. Иванов. *Интерметаллиды*

- Ni3Al* и *TiAl*: микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2002, 358 с.
40. Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов, К.Б. Поварова и др. *Тугоплавкие металлы и сплавы*. М.: «Металлургия», 1986, 352 с.
 41. О.О. Базиль. *Вплив іонної імплантації та електронного опромінення на кристалічну структуру і властивості сплава Ti-V-Al пучками*: Автореф. дис. ... ступеня канд. фіз.-мат. наук. Суми, 2001, 20 с.
 42. A.D. Pogrebnjak, O.G. Bakharev, N.A. Pogrebnjak, et al. Certain features of high-dose and intensive of Al ions in iron // *Physics Letters A*. 2000, v. 265(A), p. 225–232.
 43. S.T. Knight, P.J. Evans, M. Samandi. Titanium aluminide formation in Ti implanted aluminium alloy // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 1996, v. B119, p. 501–504.
 44. M.T. Pham, I. Zyganov, W. Matz, et al. Corrosion behavior and microstructure of titanium implanted with α and β stabilizing elements // *Thin Solid Films*. 1997, v. 310, p. 251–259.
 45. А.Д. Погребняк, С.Н. Братушка, Л.В. Маликов и др. Влияние двойной имплантации ионов на физико-химические и механические свойства поверхностных слоев сплавов ВТ-6, ВТ-22 // *Поверхность*. 2010, №12, с. 1-11.
 46. V.M. Konoplev. An effective approach for elastic scattering description in Monte Carlo simulation // *Radiat. Effect. And Defect. in Solid*. 1986, №4, p. 207–213.
 47. J.F. Ziegler, J.P. Biersak, U. Littmark. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1996, 192 p.
 48. Е.И. Зорин, П.В. Павлов, Д.И. Тетельбаум. *Ионное легирование полупроводников*. М.: «Энергия», 1975, 128 с.
 49. Ф.Ф. Комаров, А.П. Новиков, В.С. Соловьев, С.Ю. Ширяев. *Дефекты структуры в ионно-имплантированном кремнии*. Минск: Изд-во Университетское, 1990, 318 с.
 50. M. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen. *Ion-solid interactions: Fundamentals and applications*. Cambridge: Univ. Press, 1996, 578 p.
 51. A.D. Pogrebnjak, S.N. Bratushka, L.V. Malikov, et al. Effect of high doses of N^+ , $N^+ + Ni^+$, and $Mo^+ + W^+$ ions on the physicomechanical properties of TiNi // *Technical Physics*. 2009, v. 54 (5), p. 667-673.

Статья поступила в редакцию 05.10.2011 г.

ІОННО-ПЛАЗМОВА МОДИФІКАЦІЯ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ

С.М. Братушка, Л.В. Маликов

Розглянуто сучасний стан робіт з модифікації властивостей поверхні титану та його сплавів, дослідження процесів легування та фазоутворення елементів. Обговорюється вплив виду та матеріалу обробки на властивості поверхні матеріалів на основі титану. Аналізуються структура та властивості захисних покриттів, отриманих методами плазмодетонаційної обробки. Розглянуто перспективний напрямок формування комбінованих покриттів. Їх структура та властивості досліджено на прикладі титанових сплавів; показано можливість управління процесом модифікації поверхні за допомогою імпульсних плазмових потоків. Проаналізовано фізичні чинники, що впливають на процеси модифікації, на структуру і властивості отриманих покриттів.

ION-PLASMA MODIFICATION OF TITANIUM ALLOYS

S.N. Bratushka, L.V. Malikov

The review current research on the modification of surface properties of titanium and its alloys, the study of the processes of alloying elements and phase formation. The influence of the type of processing and material handling on the surface properties of materials based on titanium. The structure and properties of coatings, produced by exposure to plasma-detonation treatment. Considered a promising direction for the combined coatings. Their structure and properties were studied on the example of titanium alloys, showing the ability to manage the process of modifying the surface by the action of pulsed plasma jets. The physical factors that affect the modification process and their impact on the structure and properties of coatings.