

На правах рукописи



БОЖКО Ирина Александровна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ФАЗ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ
НИКЕЛЯ И ТИТАНА ПРИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОЙ
ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2008

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Томском государственном архитектурно-строительном университете»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Шаркеев Юрий Петрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Иванов Юрий Федорович

доктор физико-математических наук,
профессор Демьянов Борис Федорович

Ведущая организация: Томский политехнический университет

Защита состоится « 2 » июля 2008 года в 12.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете им. И. И. Ползунова по адресу: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 46

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова

Автореферат разослан « ____ » _____ 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук



Романенко В. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Создание и совершенствование новой техники, работающей в условиях высоких и низких температур, агрессивных сред, невозможно без создания новых материалов и технологий их изготовления. Однако использование дефицитных и дорогих конструкционных материалов во всем объеме изделия не всегда является целесообразным. Экономически себя оправдывает использование материалов, поверхность которых обработана потоками заряженных частиц, обеспечивающих повышение твердости, износостойкости и коррозионной устойчивости к агрессивным средам. Одним из перспективных методов управления прочностными свойствами поверхностных слоев металлов и сплавов является ионная имплантация. Ионная имплантация является эффективным методом модификации микроструктуры и элементного состава поверхностных слоев конструкционных и инструментальных материалов вследствие формирования твердых растворов высокой концентрации, фаз внедрения или интерметаллидных соединений.

Одним из актуальных направлений метода ионной имплантации является формирование интерметаллидных соединений в поверхностных слоях металлов. Интерметаллиды представляют уникальный класс материалов, которые по своим характеристикам существенно превосходят обычные металлы. Выбор интерметаллидов обусловлен комплексом необходимых для техники свойств. Для разработки высокопрочных и износостойких конструкционных материалов на основе интерметаллидных соединений наибольший интерес представляют системы никель–алюминий и титан–алюминий. Единственным недостатком, ограничивающим применение этих материалов, является хрупкость. Пластичными интерметаллиды становятся при уменьшении размера зерна ниже критического размера. Поэтому особое внимание исследователей уделяется возможности использования ионной имплантации для синтеза интерметаллидных фаз в ультрадисперсном и нанокристаллическом состояниях в поверхностных слоях металлов, что позволяет значительно улучшить механические свойства поверхностных слоев материалов. В связи с этим синтез интерметаллидных фаз в ультрадисперсном состоянии посредством ионной имплантации с целью улучшения механических свойств материалов является перспективным направлением. Особое место среди методов ионной имплантации занимает высокоинтенсивная ионная имплантация, позволяющая в условиях высоких плотностей ионного потока достигать высоких доз ионного легирования и высоких температур облучаемой мишени. Данные особенности высокоинтенсивной ионной имплантации приводят к значительной толщине ионно-легированного поверхностного слоя по сравнению с проективным пробегом ионов. Несмотря на то, что исследован значительный круг имплантированных систем, вопрос о влиянии условий имплантации на фазовый состав и физико-механические свойства поверхностных слоев материалов, подвергнутых ионной обработке до конца не выяснен. Это определяет актуальность исследований основных закономерностей фазообразования в поверхностных слоях металлов при высокоинтенсивной ионной имплантации.

Основной целью настоящей работы является выявление закономерностей формирования ультрадисперсных интерметаллидных фаз в поверхностных слоях никеля и титана (ВТ1-0), модифицированных при высокоинтенсивной имплантации ионов алюминия.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**.

- Синтез ультрадисперсных интерметаллидных фаз в поверхностных слоях металлов (никель и титан) в условиях высокоинтенсивной ионной имплантации алюминия.

- Исследование элементного состава, структурно-фазового состояния поверхностных слоев никеля и титана, имплантированных ионами алюминия. Изучение влияния ионной имплантации на физико-механические свойства материала мишени в условиях формирования ультрадисперсных интерметаллидных фаз на примере ионно-легированного титана.

- Выявление основных закономерностей и факторов, определяющих физико-химические процессы формирования ультрадисперсных интерметаллидов в поверхностных слоях никеля и титана при высокоинтенсивной ионной имплантации.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

- методом высокоинтенсивной имплантации ионов алюминия с энергией 40–70 нм получены ионно-легированные поверхностные слои никеля, толщиной 400 нм и титана – 2600 нм, содержащие ультрадисперсные интерметаллидные фазы Ni_3Al , $NiAl$, Ti_3Al и $TiAl$. Данные величины многократно превышают проективный пробег ионов алюминия (34 нм – никелевая мишень, 36 нм – титановая мишень);

- выявлены корреляционные зависимости между основными параметрами облучения (доза облучения и время имплантации) и основными характеристиками модифицированных слоев (толщина ионно-легированных слоев, средний размер частиц формируемых фаз и их конгломератов). Увеличение дозы облучения в интервале $(2,2 \cdot 10^{17} \div 1,0 \cdot 10^{19})$ ион/см² приводит к закономерному росту толщины ионно-легированных слоев никеля и титана (280÷2200 нм), увеличению среднего размера частиц формирующихся интерметаллидных фаз в никеле и титане (20÷70 нм), а также конгломератов интерметаллидных фаз в титане (70÷600 нм).

- из сопоставления концентрационных профилей внедренных атомов алюминия с результатами послойного исследования фазового состава методом просвечивающей электронной микроскопии и диаграммами состояния систем Ni–Al и Ti–Al определены места локализации формируемых наноразмерных интерметаллидных фаз по глубине имплантированных мишеней. Предложена схема, иллюстрирующая распределение интерметаллидных фаз по глубине никелевой и титановой мишеней.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования структуры ионно-легированных поверхностных слоев в никеле и титане при высокоинтенсивной среднеэнергетической имплантации ионов алюминия дозами ($2,2 \cdot 10^{17} \div 1,0 \cdot 10^{19}$) ион/см². Толщина этих слоев составляет 400 нм для никеля и 2600 нм для титана при максимальных дозах облучения и на один – полтора порядка превышает величину проективного пробега ионов Al (34 нм в Ni, 36 нм в Ti), что обусловлено значительными градиентами концентрации внедряемого при ионной имплантации элемента и высокой диффузионной подвижностью из-за значительных температур мишеней. Увеличение дозы облучения ионами алюминия приводит к росту толщины ионно-легированных слоев никеля и титана.

2. При высокоинтенсивной ионной имплантации алюминия в интервале доз ($2,2 \cdot 10^{17} \div 1,0 \cdot 10^{19}$) ион/см² и температурах облучаемой мишени 450÷1450 К в ионно-легированных слоях никеля и титана образуются ультрадисперсные (наноразмерные) фазы интерметаллидов Ni₃Al, NiAl, Ti₃Al и TiAl со средним размером частиц 20÷70 нм и твердых растворов алюминия в никеле и титане переменного по глубине состава. При дозах облучения ($6,2 \cdot 10^{17} \div 2,2 \cdot 10^{18}$) ион/см² в титане происходит объединение частиц формируемых интерметаллидных фаз в конгломераты со средним размером (70÷600 нм). Средний размер частиц интерметаллидных фаз никеля и титана и их конгломератов в титане растет с увеличением дозы облучения.

3. Схемы строения ионно-модифицированных поверхностных слоев, сформированных в условиях высокоинтенсивной имплантации. Градиентно-структурированный поверхностный ионно-легированный слой состоит из трех зон, плавно переходящих друг в друга и отличающихся фазовым составом: от облученной поверхности в глубь образца расположена трехфазная зона, содержащая фазы состава MeAl, Me₃Al и твердый раствор Al в Me; далее расположена двухфазная зона, содержащая фазы Me₃Al и твердый раствор Al в Me; завершает область легирования однофазная зона, состоящая из твердого раствора Al в Me. Отличительной особенностью строения ионно-легированного титана, имплантированного ионами алюминия, является наличие конгломератов интерметаллидных фаз в ионно-легированном слое и формирование на его поверхности пленки, содержащей алюминий, кислород и углерод.

4. Высокие значения микротвердости (3–8,5 ГПа) и низкая величина износа (1,5 мм³/Н·м) в условиях трения при повышенных температурах ионно-имплантированного титана по сравнению с неимплантированным состоянием обусловлены формированием градиентных поверхностных слоев титана, содержащих наноразмерные интерметаллидные фазы.

Практическая значимость. В работе определены зоны локализации интерметаллидных фаз, образованных в процессе имплантации, и выявлены общность и различия в строении поверхностных ионно-легированных слоев никеля и титана. В поверхностном слое имплантированных мишеней Ti и Ni можно выделить несколько многофазных зон, где область, содержащая интерметаллидные фазы

MeAl, Me₃Al и твердый раствор алюминия в металле, наиболее приближена к поверхности. Как результат формируется материал, обладающий высокой поверхностной твердостью и износостойкостью при средних и повышенных температурах. Выявленные в данной работе закономерности формирования модифицированных слоев являются практически важными, поскольку позволяют целенаправленно управлять синтезом поверхностных ионно-модифицированных слоев и тем самым получать материал с заданным комплексом физико-механических свойств.

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений подтверждается физически обоснованной постановкой решаемых задач, применением требуемого комплекса методов исследований, достаточным объемом полученных экспериментальных результатов, их глубокой проработкой и сопоставлением с имеющимися литературными данными.

Личный вклад автора. Все экспериментальные результаты, вошедшие в диссертацию, получены лично автором. Подавляющее большинство исследований выполнено при непосредственном участии автора, которое заключается в постановке задачи, выборе средств достижения цели, обсуждении полученных результатов и коррекции на их основе дальнейших исследований.

Апробация работы. Основные результаты работы были изложены и обсуждены на следующих научных конференциях: V Международный уральский семинар «Физика радиационных повреждений металлов и сплавов» (Снежинск, Россия 2003); XII, XIII, XIV Международные совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, Украина, 2002, 2003, 2004); 6-ая, 7-ая, 8-ая Международные конференции по модификации свойств материалов пучками заряженных частиц и плазменными потоками (Томск, Россия, 2002, 2004, 2006); 2-ой, 7-ой международные симпозиумы «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (Сочи, 2001, 2004); 8th Korean-Russian International Symposium on Science&Technology (Томск, Россия, 2004); Nanoparticles, Nanostructures and Nanocomposites (Санкт-Петербург, Россия, 2004); X Международный семинар «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, Россия, 2005); 14th International conference on surface modification of materials by ion beams (Kusadasi, Turkey, 2005); Topical Meeting of the European ceramic society «Structural Chemistry of Partially ordered systems, Nanoparticles and Nanocomposites» (Санкт-Петербург, Россия, 2006); 2-ая Всероссийская конференция по наноматериалам и 4-ый Международный научный семинар «Наноструктурные материалы 2007: Беларусь–Россия» (Новосибирск, Россия, 2007); 10-ый международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Сочи, Россия, 2007).

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в 23 работах, из которых 14 в реферируемых изданиях и 9 в материалах конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 191 страница, включая 89 рисунков, 27 таблиц и список цитируемой литературы из 159 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описано современное состояние проблемы, обоснована актуальность работы. Представлено краткое содержание диссертационной работы, изложены основные положения выносимые на защиту.

Первый раздел «Модифицирование поверхностных слоев металлов посредством формирования наноразмерных интерметаллидных фаз при ионной имплантации» посвящен анализу литературных данных по ионному синтезу и модифицированию материалов, физическим основам взаимодействия заряженных частиц и концентрированных потоков энергии с твердым телом, а также совокупности методов получения и транспортировки заряженных пучков и плазмы. Рассмотрены современные способы получения нанокристаллических материалов, особенности их структуры и основные свойства. Приведены обобщенные сведения о диаграммах состояния двойных металлических систем Ni–Al, Ti–Al, об образующихся в этих системах соединениях и их кристаллических структурах. Особое внимание обращено на интерметаллидные соединения Ni₃Al, NiAl, Ti₃Al и TiAl, их свойства и области практического применения. Систематизированы имеющиеся в литературе данные о формировании интерметаллидных фаз бинарных систем Ni–Al и Ti–Al с использованием метода ионной имплантации.

Второй раздел «Материалы и методы исследования» содержит описание объектов и методов их исследования, а также методик подготовки образцов для исследований.

Объектами исследования являлись поликристаллические образцы никеля (99,99 вес.%) и технически чистого титана (BT1-0), имплантированные ионами алюминия в высокоинтенсивном режиме на экспериментальной установке, оснащенной источником ускоренных ионов на основе непрерывного вакуумно-дугового разряда «Радуга-5» (НИИ ЯФ при ТПУ). Облучение мишеней ионами алюминия проводилось при давлении $4 \cdot 10^{-3}$ Па, полученном с применением высоковакуумного паромасляного насоса. Все режимы ионной обработки никелевых и титановых образцов соответствовали высокоинтенсивной ионной имплантации.

Имплантация ионов алюминия в никель проведена при ускоряющем напряжении 40 кВ. Режимы отличались температурой образцов и расстоянием от источника ионов до никелевых мишеней (табл. 1). Вариация расстояния позволяла изменять интенсивность ионного потока и тем самым варьировать дозу ионного облучения при одинаковом времени обработки.

Облучение титановых образцов проводилось при ускоряющем напряжении 20 кВ. Расстояние от образцов до источника ионов составляло 0,40 м. Обработка начиналась при комнатной температуре. Максимальная рабочая температура ~1173 К при выбранном режиме достигалась в течение 6,5 мин. После достижения заданной температуры образцов, ее поддержание обеспечивалось изменением частоты следования импульсов пучка ионов. Были выполнены четыре серии экспериментов (табл. 1), отличающихся временем ионной обработки. Вариация дли-

тельности ионной обработки титановых мишеней позволяла изменять дозу облучения ионами алюминия.

Ионно-легированные поверхностные слои никеля и титана исследовали на элементный состав методами Резерфордского обратного рассеяния и Оже-электронной спектроскопии. Исследования морфология поверхности образцов до и после ионной имплантации выполнены методом оптической микроскопии. Исследование структурно-фазового состояния имплантированных образцов проведено методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Микротвердость имплантированных образцов титана исследована по методу Виккерса. Исследование трибологических характеристик ионно-легированных слоев титана проведены на воздухе при температурах образца 298÷670 К с использованием метода испытания «шар на диске».

Подробно описана методика подготовки объектов для послойных электронно-микроскопических исследований поверхностных слоев никеля и титана, ионно-легированных алюминием.

Таблица 1. Режимы ионной имплантации алюминия в никель и титан

Система	Режим	Ускоряющее напряжение, кВ	Расстояние от источника ионов до образцов, м	Температура поверхности мишени, К	Время имплантации, мин	Доза облучения, ион/см ²
Ni-Al	1	40	1,05	450	20	4,0·10 ¹⁷
	2		0,63	500		2,0·10 ¹⁸
	3		0,24	1450		1,0·10 ¹⁹
Ti-Al	1	20	0,40	1173	12	2,2·10 ¹⁷
	2				35	6,2·10 ¹⁷
	3				61	1,1·10 ¹⁸
	4				125	2,2·10 ¹⁸

В третьем разделе «Структурно-фазовое состояние поверхностных слоев никеля, модифицированных ионами алюминия» представлены результаты комплексного исследования элементного состава, микроструктуры и фазового состава поверхностных слоев никеля, имплантированных ионами алюминия в высокоинтенсивном режиме при дозах облучения (4·10¹⁷÷1·10¹⁹) ион/см².

В условиях высокоинтенсивной имплантации ионов алюминия в никеле формируются поверхностные легированные слои толщиной 280÷400 нм (табл. 2), что значительно превышает величину проективного пробега ионов. При этом максимальная концентрация внедряемого алюминия достигает 75 ат. %.

Изучение структурно-фазового состояния ионно-легированных слоев никеля методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1, табл. 2) показало, что в исследованном интервале доз облучения в его поверхностных слоях формируются интерметаллидные фазы Ni_3Al и NiAl , а также происходит образование твердого раствора алюминия в никеле. Рентгенофазовый анализ показал, что твердый раствор алюминия в никеле имеет переменный состав по глубине (0,5÷14 ат.% Al). Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что при высокоинтенсивной ионной имплантации алюминия формируются поверхностные ионно-легированные слои никеля, имеющие градиентно-слоистую структуру. При этом формирование вышеперечисленных фаз происходит в соответствии с равновесной фазовой диаграммой.

Отличительной особенностью полученных результатов является тот факт, что в условиях высокоинтенсивной ионной имплантации происходит интенсивное протекание процессов фазообразования интерметаллидных соединений. Это связано с высокой концентрацией легирующего элемента, внедряемого при ионной имплантации, а также с высокой температурой, достигаемой в мишени при ионном облучении. В поверхностном слое никеля после ионной имплантации алюминия наблюдается примесь кислорода, который образует оксид алюминия Al_2O_3 .

Электронно-микроскопические исследования поверхностных ионно-легированных слоев никеля в темнопольном режиме позволили установить, что все формируемые фазы имеют высокую дисперсность. Средний размер частиц формирующихся фаз составляет 57 нм при ионной обработке по режиму 1, 40 нм – по режиму 2 и 60 нм – по режиму 3 (см. табл. 2). В соответствии с имеющейся классификацией формирующиеся выделения интерметаллидных фаз по размерам следует отнести к наноразмерным фазам.

Сопоставление концентрационных профилей внедренного алюминия и результатов послойного исследования фазового состава методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа с диаграммой состояния системы Ni – Al позволило установить места локализации фаз, формирующихся в условиях высокоинтенсивной ионной имплантации алюминия в никель (табл. 2).

На основании полученных экспериментальных данных предложена схема строения поверхностных ионно-легированных слоев никеля, сформированных при высокоинтенсивной ионной имплантации алюминия (рис. 2а). В целом ионно-легированный слой никеля состоит из трех зон, отличающихся друг от друга фазовым составом. От ионно-имплантированной поверхности образца никеля в глубь формируется трехфазная зона III, содержащая ультрадисперсные частицы интерметаллидных фаз $\beta\text{-NiAl}$ и $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ в матрице γ -твердого раствора Al в Ni. Далее расположена двухфазная зона II, в состав которой входят $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ и γ -твердый раствор Al в Ni. В завершении наблюдается однофазная зона I, содержащая только твердый раствор алюминия в никеле переменного состава.

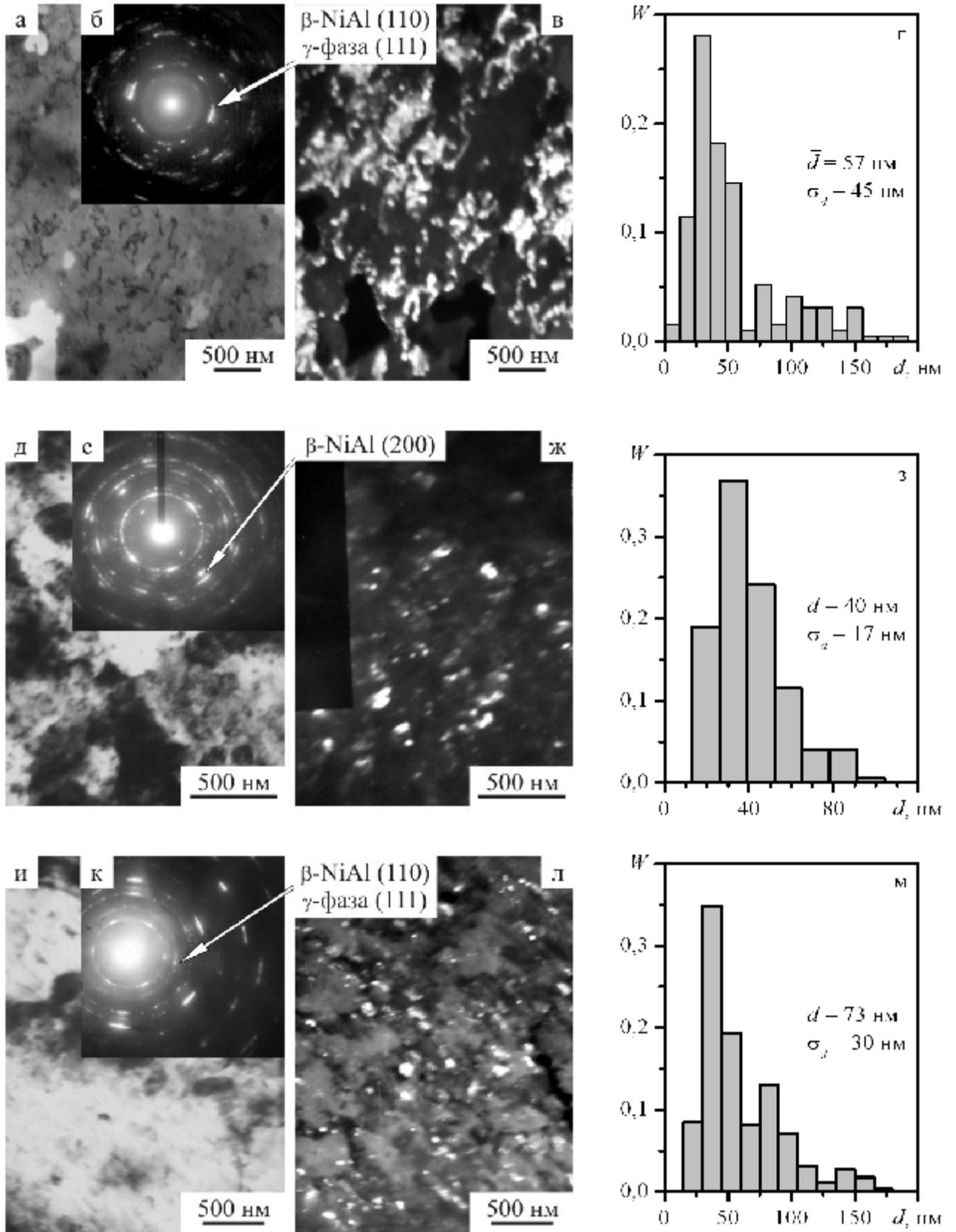


Рис. 1. Светлопольные (а, д, и), темнопольные (в, ж, л) электронно-микроскопические изображения и микродифракционные картины (б, е, к) имплантированных поверхностных слоев никеля с распределениями частиц формируемых фаз по размерам (г, з, м). Доза облучения (ион/см²): а, б, в, г – $4,0 \cdot 10^{17}$; д, е, ж, з – $2,0 \cdot 10^{18}$; и, к, л, м – $1,0 \cdot 10^{19}$

Таблица 2. Основные характеристики поверхностных слоев никеля и титана, имплантированных ионами алюминия

Система	Режим	Доза облучения, ион/см ²	Толщина ионно-легированного слоя, нм	Средний размер частиц фаз и их конгломератов (*), нм	Фазовый состав	
					интерметаллиды (области локализации фаз)	оксиды и карбиды
Ni-Al	1	4,0·10 ¹⁷	280	36	β-NiAl (0–56 нм)	–
				68	γ'-Ni ₃ Al (0–100 нм)	
				–	γ-тв. раствор (0–280 нм)	
	2	2,0·10 ¹⁸	350	35	β-NiAl (0–83 нм)	Al ₂ O ₃
				47	γ'-Ni ₃ Al (0–142 нм)	
				–	γ-тв. раствор (0–350 нм)	
	3	1,0·10 ¹⁹	400	50	β-NiAl (0–45 нм)	–
				73	γ'-Ni ₃ Al (0–90 нм)	
				–	γ-тв. раствор (0–400 нм)	
Ti-Al	1	2,2·10 ¹⁷	600	20	γ-TiAl (115–140 нм)	TiO (монокл.), TiO ₂ (гекс.), TiC (куб.), Al ₂ O ₃ (гекс.)
					α ₂ -Ti ₃ Al (50–210 нм)	
					α-тв. раствор (50–400 нм)	
	2	6,2·10 ¹⁷	1600	32; 70*	γ-TiAl (90–460 нм)	TiO ₂ (гекс.), TiC (куб.), γ-Al ₂ O ₃
					α ₂ -Ti ₃ Al (90–520 нм)	
					α-тв. раствор (90–1600 нм)	
	3	1,1·10 ¹⁸	2000	52; 240*	γ-TiAl (170–700 нм)	TiO ₂ (гекс.), γ-Al ₂ O ₃
					α ₂ -Ti ₃ Al (170–880 нм)	
					α-тв. раствор (170–2000 нм)	
	4	2,2·10 ¹⁸	2600	70; 580*	γ-TiAl (560–1420 нм)	TiO (монокл.), TiO ₂ (гекс.), γ-Al ₂ O ₃ , γ'-Al ₂ O ₃
					α ₂ -Ti ₃ Al (390–1500 нм)	
					α-тв. раствор (390–2600 нм)	

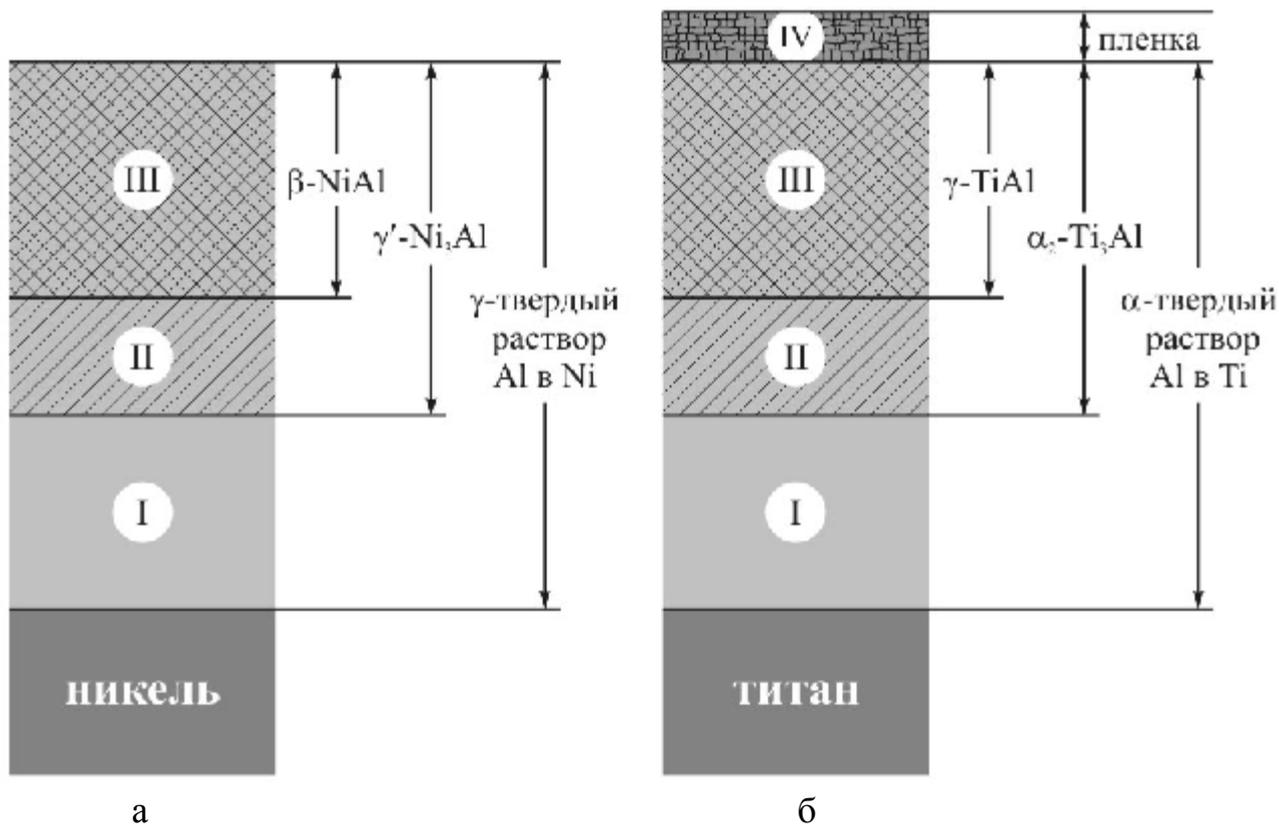


Рис. 2. Схема строения поверхностных ионно-легированных слоев никеля (а) и титана (б), имплантированных ионами алюминия: I – однофазная зона (твердый раствор Al в Me, где Me = Ni, Ti), II – двухфазная зона (твердый раствор Al в Me, Me₃Al), III – трехфазная зона (твердый раствор Al в Me, Me₃Al и MeAl). Справа стрелками указаны области локализации формируемых фаз

Зависимость толщин областей локализации фаз, формируемых при высокоинтенсивной ионной имплантации алюминия в никель, от дозы облучения представлена на рис. 3. При увеличении дозы облучения от $4 \cdot 10^{17}$ ион/см² (режим 1) до $2 \cdot 10^{18}$ ион/см² (режим 2) наблюдается увеличение толщины областей локализации интерметаллидных фаз (γ' -Ni₃Al, β -NiAl) и твердого раствора алюминия в никеле. При максимальной дозе облучения $1 \cdot 10^{19}$ ион/см² (режим 3) область локализации твердого раствора также увеличивается, в то время как области локализации интерметаллидных фаз γ' -Ni₃Al и β -NiAl несколько уменьшаются. Наблюдаемый факт можно объяснить тем, что при высоких дозах облучения в ходе ионной имплантации значительную роль в формировании поверхностных ионно-легированных слоев облучаемого металла играет процесс распыления. Увеличение дозы облучения до $1 \cdot 10^{19}$ ион/см² приводит к значительному распылению поверхности облучаемого никеля, вследствие чего происходит уменьшение толщины слоев, содержащих интерметаллидные фазы γ' -Ni₃Al и β -NiAl.

На основе выявленных закономерностей изменения толщин областей локализации фаз и многофазных слоев, а также размеров формируемых фаз от параметров имплантации, предложена схема эволюции модифицированных слоев никеля. Дан-

ная схема иллюстрирует распределение частиц интерметаллидных фаз и твердого раствора по глубине имплантированного никеля.

В четвертом разделе «Структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства поверхностных слоев титана, ионно-легированных алюминием» исследованы элементный состав, структурно-фазовое состояние и механические свойства поверхностных слоев титана (VT1-0), модифицированных методом ионной имплантации алюминия в высокоинтенсивном режиме при дозах ионного облучения в интервале ($2,2 \cdot 10^{17} \div 2,2 \cdot 10^{18}$) ион/см².

Полученные результаты, показывают, что при высокоинтенсивной имплантации образцов титана ионами алюминия со средней энергией 40 кэВ были получены модифицированные слои толщиной от 400 нм до 2600 нм (табл. 2). При этом максимальная концентрация внедренного алюминия достигала 63 ат. %.

Изучение структурно-фазового состояния ионно-легированных слоев титана методом просвечивающей электронной микроскопией (рис. 4, табл. 2) показало, что при всех режимах имплантации в его поверхностных слоях формируются интерметаллидные фазы состава Ti₃Al и TiAl, средний размер частиц которых составляют 20÷70 нм. Наряду с интерметаллидными фазами происходит формирование твердого раствора алюминия в титане. Следует отметить, что с ростом дозы облучения наблюдается эволюция вида микродифракционных картин имплантированных образцов титана от кольцевых к точечным, что обусловлено в первую очередь ростом среднего размера частиц формирующихся фаз. Как и в случае системы Ni–Al обнаруженные фазы являются нанокристаллическими. Формирование данных фаз согласуется с равновесной фазовой диаграммой системы Ti–Al. В поверхностных слоях титана при ионной имплантации кроме соединений системы Ti–Al образуются также оксиды титана и алюминия (табл. 2).

Сравнение концентрационных профилей, полученных методом электронной Ожэ-спектроскопии, с результатами послойного исследования фазового состава методом просвечивающей электронной микроскопии и равновесной фазовой диаграммой системы Ti–Al позволили выявить места локализации фаз (табл. 2), формирующихся в поверхностных слоях титана, имплантированного ионами алюминия. Полученные результаты указывают на общую закономерность в строении поверхностных ионно-легированных слоев титана (рис. 2б).

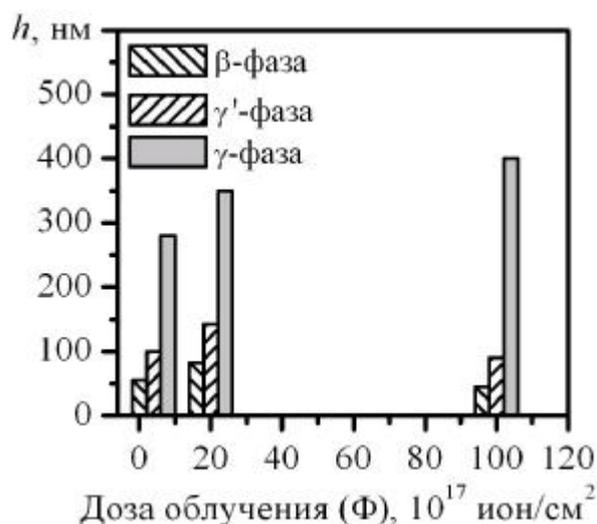


Рис. 3. Зависимость толщины областей локализации фаз, формируемых в поверхностных слоях никеля при ионной имплантации алюминия, от дозы облучения

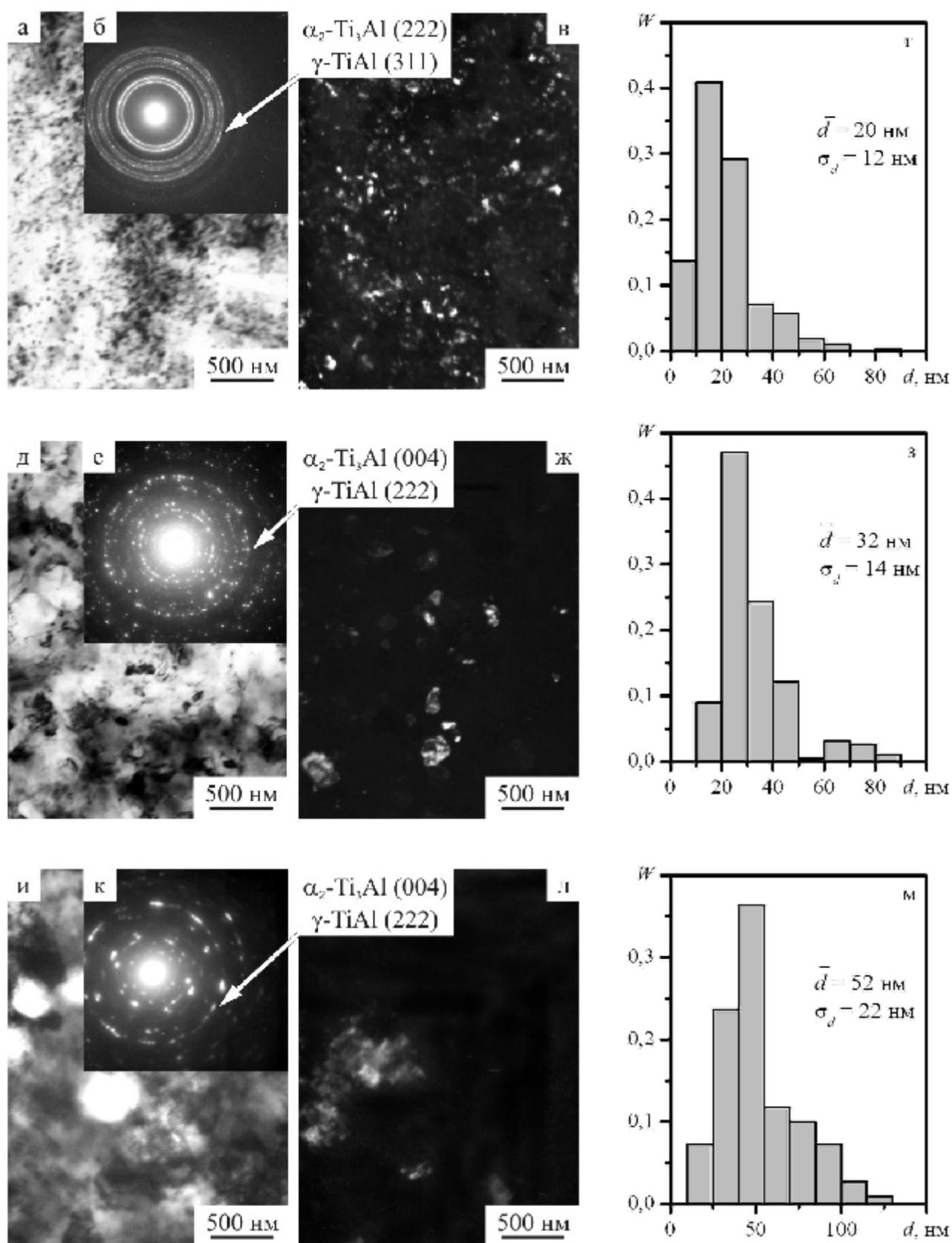


Рис. 4. Светлопольные (а, д, и), темнопольные (в, ж, л) электронно-микроскопические изображения и микродифракционные картины (б, е, к) имплантированных поверхностных слоев титана с распределениями частиц формируемых фаз по размерам (г, з, м). Доза облучения (ион/см²): а, б, в, г – $2,2 \cdot 10^{17}$; д, е, ж, з – $6,2 \cdot 10^{17}$; и, к, л, м – $1,1 \cdot 10^{18}$

От облученной поверхности вглубь имплантированного слоя для всех режимов ионной имплантации можно выделить три области: область локализации γ -фазы TiAl, область локализации α_2 -фазы Ti₃Al и область локализации α -твердого раствора алюминия в титане. В свою очередь указанные области фаз формируют три зоны (см. рис. 2б): трехфазная зона III, содержащая фазы γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al, и α -твердый раствор Al в Ti, далее следует двухфазная зона II, состоящая из α_2 -Ti₃Al и α -твердого раствора Al в Ti, и в завершении однофазная зона I, состоящая только из α -твердого раствора Al в Ti. Дополнительно на поверхности имплантированных образцов титана формируется поверхностная пленка (IV), содержащая алюминий, кислород и углерод.

Следует отметить, что толщина областей локализации фаз и формируемых многофазных слоев, зависит от времени имплантации и, соответственно, от дозы облучения. Увеличение дозы облучения приводит к закономерному росту толщин всех слоев (рис. 5), формируемых в имплантированных образцах титана. Рост дозы облучения также приводит к увеличению среднего размера частиц формируемых нанокристаллических фаз (рис. 6).

При дозах облучения ($6,2 \cdot 10^{17} \div 2,2 \cdot 10^{18}$) ион/см² происходит процесс объединения нанокристаллических частиц формирующихся интерметаллидных фаз в конгломераты, средний размер которых также с ростом дозы увеличивается от 70 нм до 600 нм (рис. 6). Оксиды титана и алюминия, а также карбид титана формируются в основном в области ионно-легированного слоя наиболее приближенного к поверхности облучаемой мишени.

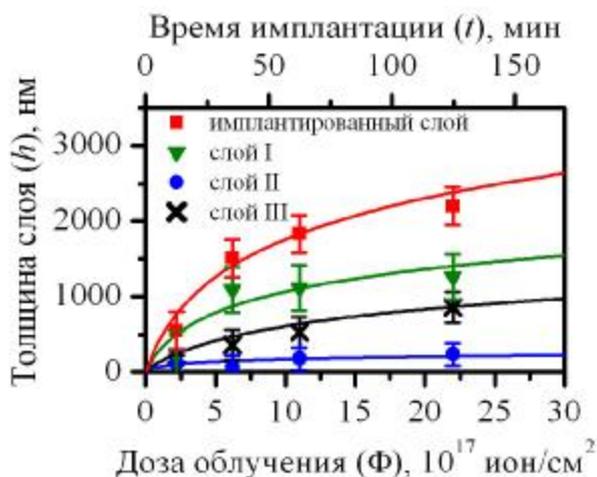


Рис. 5. Зависимости толщин поверхностных слоев Ti, имплантированных ионами Al, от дозы облучения и времени имплантации

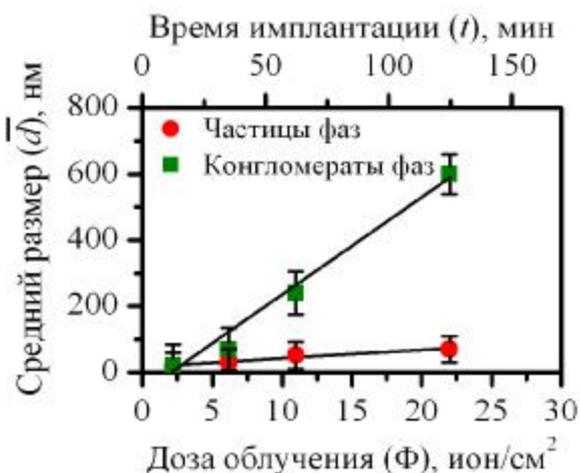


Рис. 6. Зависимости среднего размера частиц и конгломератов фаз, формируемых в поверхностных ионно-легированных слоях Ti от дозы облучения и времени имплантации

На основании полученных экспериментальных данных предложена схема эволюции структурно-фазового состояния поверхностных слоев титана, имплантированных ионами алюминия, в зависимости от дозы облучения с указанием областей локализации формируемых фаз.

Предложена физико-математическая модель переноса вещества в поликристаллических металлических материалах (никель и титан) при радиационных воздействиях ионными пучками, в которой наряду с прямой объемной диффузией от облучаемой поверхности принимается во внимание диффузия по мигрирующим протяженным дефектам, взаимодействующим с примесью. Проведенные в работе исследования показали, что усиленный массоперенос в металлах при высокодозовой ионной имплантации может быть обусловлен увеличением подвижности диффундирующих атомов по мигрирующим протяженным дефектам структуры.

В условиях высокоинтенсивной ионной имплантации удалось получить материал с модифицированным поверхностным слоем, обладающего повышенными механическими свойствами. Все имплантированные образцы титана характеризуются увеличением микротвердости поверхностных слоев в области глубин 500–2000 нм. Для образца титана, имплантированного по режиму 4, наблюдается увеличение микротвердости в 1,5–3 раза в приповерхностной области толщиной ~1 мкм. Это обусловлено формированием многофазных слоев на основе ультрадисперсных интерметаллидных фаз (α_2 -Ti₃Al и γ -TiAl).

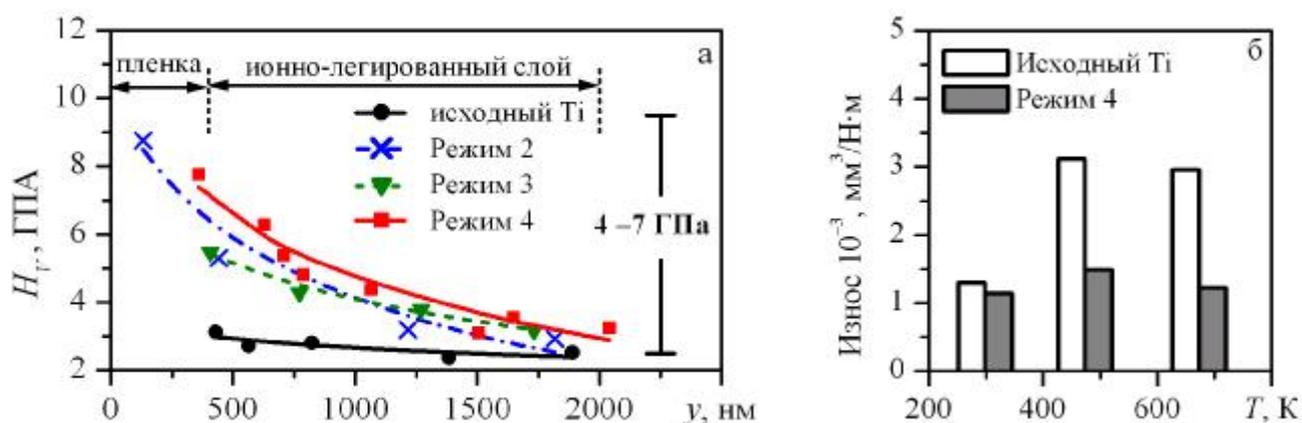


Рис. 7. Зависимости микротвердости (а) от глубины проникновения индетора и величины износа (б) от температуры испытаний ионно-легированных и исходного образцов титана. Справа указана теоретическая оценка повышения микротвердости материала согласно соотношению Холла-Петча

На основании закона Холла-Петча при формировании частиц интерметаллида Ti₃Al размером 20–70 нм можно ожидать увеличение микротвердости на 4–7 ГПа (рис. 7а). Полученные экспериментальные результаты показали, что наблюдаемое повышение микротвердости поверхностных ионно-легированных слоев титана, содержащих нанокристаллические частицы интерметаллидных фаз, выполняется в соответствии с законом Холла-Петча.

Исследование трибологических свойств образцов титана до и после ионной имплантации показало, что при комнатной температуре величина износа образца титана, имплантированного по режиму 4 меньше, чем величина износа неимплантированного образца (рис. 7б). Увеличение температуры образцов в ходе трибологических испытаний приводит к увеличению величины износа неимплантирован-

ного титана в 2,0–2,4 раза, в то время как величина износа имплантированного образца титана практически не изменяется.

Основные результаты и выводы:

1. Установлено, что в условиях высокоинтенсивной имплантации ионов алюминия с энергией 40÷70 кэВ в чистые металлы Ni и Ti формируются поверхностные ионно-легированные слои толщиной до 400 нм в случае никелевой мишени и до 2600 нм в титановой мишени, что в 10÷70 раз превышает величину проективного пробега ионов алюминия (34 нм в Ni, 36 нм в Ti). При этом максимальная концентрация внедряемого алюминия составила 75 ат. % в случае никеля и 63 ат. % для титана. Формирование поверхностных ионно-легированных слоев микронных толщин в условиях высокоинтенсивной ионной имплантации обеспечивается высокими градиентами концентраций внедряемого элемента в поверхностном слое и высокими температурами, развиваемыми в процессе ионной имплантации.

2. Обнаружено, что в поверхностных слоях никеля и титана, имплантированных ионами алюминия с дозами облучения ($2,2 \cdot 10^{17} \div 1,0 \cdot 10^{19}$) ион/см² в высокоинтенсивном режиме, формируются наноразмерные (20÷70 нм) интерметаллидные фазы Ni₃Al, NiAl, Ti₃Al, TiAl и твердые растворы переменного по глубине состава, соответствующие равновесным фазовым диаграммам систем Ni–Al и Ti–Al.

3. Показано, что поверхностные слои металлов (Ni и Ti), имплантированные ионами алюминия, имеют подобные структуры. В ионно-легированных слоях от облученной поверхности в глубь материала формируется трехфазная зона, содержащая фазы состава MeAl, Me₃Al и твердый раствор Al в Me (где Me = Ni, Ti); далее расположена двухфазная зона, содержащая фазы состава Me₃Al и твердый раствор Al в Me; в завершении расположена однофазная зона, состоящая только из твердого раствора Al в Me. Отличительной особенностью строения ионно-легированных слоев титана, имплантированных ионами алюминия, является объединение частиц формируемых интерметаллидных фаз в конгломераты в ионно-легированном слое и образование на его поверхности пленки, содержащей алюминий, кислород и углерод.

4. Выявлены корреляционные зависимости толщины ионно-легированных слоев, максимальной концентрации внедряемого алюминия и среднего размера частиц интерметаллидных фаз, формируемых в поверхностных слоях никеля и титана при высокоинтенсивной ионной имплантации, от дозы облучения ионами алюминия. Увеличение дозы облучения в интервале ($2,2 \cdot 10^{17} \div 1,0 \cdot 10^{19}$) ион/см² приводит к закономерному росту толщины имплантированного слоя (от 280 до 2200 нм), среднего размера частиц формирующихся интерметаллидных фаз (от 20 до 70 нм) и их конгломератов (от 70 до 600 нм).

5. Установлено, что высокоинтенсивная ионная имплантация алюминия позволяет значительно увеличить микротвердость и уменьшить величину износа в условиях сухого трения при температурах 298÷670 К поверхностных слоев титана. Повышение механических свойств титана обусловлено формированием нано-

размерных частиц интерметаллидных фаз состава Ti_3Al , $TiAl$, а также образованием многокомпонентной защитной пленки.

Автор признателен директору НИИ ядерной физики при ТПУ А. И. Рябчикову и сотрудникам лаборатории № 22 НИИ ядерной физики при ТПУ за совместно выполненные эксперименты, за обсуждение полученных экспериментальных результатов и постоянный интерес к работе.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Kozlov E.V., Raybchikov A.I., Sharkeev Yu.P., Stepanov I.B., Fortuna S.V., Sivin D.O., Kurzina I.A., Prokopova T.S., Mel'nik I.A. Formation of intermetallic layers at high intensive ion implantation. // Surf. Coat. Techn. – 2002. – 158-159. – С. 343-348.

2. Козлов Э. В., Рябчиков А. И., Шаркеев Ю. П., Фортуна С. В., Курзина И. А., Мельник И. А., Прокопова Т. С. Степанов И. Б., Шулепов И. А. Проблемы формирования твердых растворов и интерметаллидных фаз системы Ni-Al при высокоинтенсивной ионной имплантации. // Известия РАН. Сер. физическая. – 2002. – Т. 66. – № 6. – С. 818-822.

3. Козлов Э. В., Шаркеев Ю. П., Фортуна С. В., Курзина И. А., Мельник И. А., Прокопова Т. С. Фазовый анализ поверхностных слоев никеля, имплантированного алюминием. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2003. – № 7. – С. 29-33.

4. Козлов Э. В., Шаркеев Ю. П., Рябчиков А. И., Курзина И. А., Фортуна С. В., Степанов И. Б., Божко И. А., Калашников М. П. Сивин Д. О. Упрочнение поверхностных слоев титана при имплантации ионов алюминия. // Вестник ТГАСУ. – 2003. – № 2. – С. 87-93.

5. Курзина И. А., Божко И. А., Калашников М. П., Фортуна С. В., Батырева В. А., Степанов И. Б., Шаркеев Ю. П. Высокоинтенсивная имплантация ионов алюминия в никель и титан. // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 3. – С. 30-35.

6. Bozhko I. A., Fortuna S. V., Kurzina I. A., Stepanov I. B., Kozlov E. V., Sharkeev Yu. P. Formation of Nanoscale Intermetallic Phases in Ni Surface Layer at High Intensity Implantation of Al Ions. // J. of Mater. Sci & Technol. – 2004. – V.20. – № 5. – P. 583-586.

7. Шаркеев Ю. П., Рябчиков А. И., Козлов Э. В., Курзина И. А., Степанов И. Б., Божко И. А., Калашников М. П., Фортуна С. В., Сивин Д. О. Высокоинтенсивная ионная имплантация - метод формирования мелкодисперсных интерметаллидов в поверхностных слоях металлов. // Известия Вузов. Физика. – 2004. – № 9. – С. 44-52.

8. Курзина И. А., Божко И. А., Калашников М. П., Сивин Д. О., Шаркеев Ю. П., Козлов Э. В. Высокоинтенсивная имплантация ионов алюминия в титан. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2004. – Т. 26. – № 12. – С. 1645-1661.

9. Курзина И. А., Божко И. А., Калашников М. П., Шаркеев Ю. П. Формирование поверхностных слоев, содержащих интерметаллидные соединения, при высо-

коинтенсивной ионной имплантации в системах Ni-Al, Ti-Al, Fe-Al. // Перспективные материалы. – 2005. – №1. – С. 13-23.

10. Курзина И.А., Божко И.А., Калашников М.П., Степанов И.Б., Рябчиков А.И., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В. Формирование наноразмерных интерметаллидных фаз в условиях высокоинтенсивной имплантации ионов алюминия в титан. // Физика и химия стекла. –2005. – Т. 31. – № 4. – С. 605-614.

11. Божко И.А., Курзина И.А., Степанов И. Б., Шаркеев Ю.П.. Модификация поверхностных слоев титана при высокоинтенсивной ионной имплантации алюминия. // Физика и химия обработки металлов. – 2005. – № 4. – С. 58-62.

12. Курзина И. А., Божко И.А., Калашников М.П., Фортуна С.В., Степанов И.Б., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В. Структурно-фазовое состояние поверхностных слоев титана, имплантированных ионами алюминия. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2005. – № 7. – С. 72-78.

13. Курзина И.А., Козлов Э.В., Божко И.А., Калашников М.П., Фортуна С.В., Степанов И.Б., Рябчиков А.И., Шаркеев Ю.П. Структурно-фазовое состояние поверхностных слоев Ti, модифицированных при высокоинтенсивной имплантации ионов Al. // Известия РАН. Серия физическая. –2005. – Т. 69. – № 7. – С. 1002-1006.

14. Вахний Т. В., Вершинин Г. А., Божко И. А., Курзина И. А., Шаркеев Ю. П., Грекова Т. С. Формирование концентрационных профилей внедряемых ионов в металлических материалах при полиэнергетической имплантации // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 4. – С. 51-54.

Подписано в печать
Формат 60×90/16. Бумага офсет. Гарнитура Таймс, печать офсет.
Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ №

Изд-во ТГАСУ, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.
Отпечатано с оригинал-макета в ООП ТГАСУ.
634003, г. Томск, ул. Партизанская, 15.