

УДК 669.295.539.121.537.534

ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT-22, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ W⁺ и Mo⁺

А.Д. Погребняк¹, В.М. Береснев², С.Н. Братушка¹, Л.В. Маликов²

¹Сумской институт модификации поверхности

а/я 163, Сумы, Украина

e-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua

²Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины

г. Харьков, 61022, Свободы пл., 6, Украина

Поступила в редакцию 16 июня 2009 г.

С помощью методов резерфордского обратного рассеяния ионов гелия и протонов, растровой электронной микроскопии с микроанализом, рентгенофазового анализа в геометрии скользящего луча (0,5°), мессбауэровской спектроскопии исследованы приповерхностные слои образцов титанового сплава VT-22, имплантированных ионами W и Mo. Методом наноиндентирования измерены механические характеристики. Обнаружено увеличение твердости приповерхностного слоя имплантированного титанового сплава VT-22 за счет формирования мелкодисперсных интерметаллидов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: двойная ионная имплантация, нанотвердость, профили распределения элементов, фазовый состав.

ELEMENTAL AND PHASE COMPOSITION OF TITANIUM ALLOYS VT-22 IMPLANTED BY IONS W⁺ AND Mo⁺

A.D. Pogrebnyak¹, V.M. Beresnev², S.N. Bratushka¹, L.V. Malikov²

¹Sumy Institute for Surface Modification

PO BOX 163, 40030 Sumy, Ukraine

²Scientific Center of Physical Technologies

Kharkiv, 61022, Svoboda Sq., 6, Ukraine

With the help of methods of back-scattering (RBS) of helium ions and protons, scanning electron microscopy (SEM) with a microanalysis EDS, WDS, X-ray phase analysis (XRD) in geometry of sliding beam (0.5°), Mossbauer spectroscopy (MS), nanoindentation were investigated samples of titanium alloys VT-22. The increase of hardness almost in 2 times, decreasing of wearing and increase of fatigue resistance is revealed due to formation of fine-dyspersated (nanodimension) intermetallide phases.

KEY WORDS: double implantation, nanohardness, types of distributing of elements, phase composition.

ЕЛЕМЕНТНИЙ І ФАЗОВИЙ СКЛАД VT-22, ІМПЛАНТОВАНОГО ІОНАМИ W⁺ І Mo⁺

О.Д. Погребняк¹, В.М. Береснев², С.М. Братушка¹, Л.В. Маликов²

¹Сумський інститут модифікації поверхні

а/с 163, Суми, Україна

²Науковий фізико-технологічний центр МОН і НАН України, м. Харків

За допомогою методів резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР) іонів гелію і протонів, растрової електронної мікроскопії (SEM) з мікроаналізом (EDS), рентгенофазового аналізу (XRD) у геометрії ковзного променя (0,5°), мессбауерівської спектроскопії (MS) досліджені приповерхневі шари зразків титанового сплаву VT-22, імпантовані іонами W та Mo. Методом наноіндентування визначено механічні характеристики. Виявлено збільшення твердості приповерхневого шару імпантованого титанового сплаву VT-22 за рахунок формування дрібнодисперсних інтерметалідів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: подвійна іонна імплантатія, нанотвердість, профілі розподілу елементів, фазовий склад.

Ионная имплантация, как способ модификации поверхности демонстрирует эффективное влияние на целый комплекс физико-механических свойств и характеристик материала. В последнее время большее распространение получила двойная ионная имплантация газов и металлов, что обеспечивает иной характер изменения физико-механических свойств [1-4]. В работах [5, 6] показано, что двойная имплантация в титановые сплавы ионов Cu и Ni, Fe и Zr приводит к изменению микротвердости, вызванной упрочнением поверхностного слоя за счет образования мелкодисперсных карбидов и оксикарбидов [7-14]. Результатов, касающихся исследования влияния двойной имплантации на изменение физико-механических и химических свойств титановых сплавов опубликовано незначительное количество. Цель работы - исследование влияния двойной имплантации ионов W и Mo на изменение структуры, фазового состояния и физико-механических свойств титановых сплавов VT-22.

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Исследовались образцы титанового сплава VT-22 размером 15 × 15 × 2 мм следующего состава: Ti ~ 84 %, Al ~ 4,0-5,9 %, V ~ 4,2 %, Fe ~ 1,2 %, Mo ~ 4,0-5,5 %, Cr ~ 0,5-2,0 %. Перед ионной имплантацией проводилась полировка и отжиг для снятия остаточных напряжений и наклепа. Имплантация металлических ионов W и Mo проводилась с использованием вакуумно-дугового имплантера «Диана-2» при следующих параметрах: доза имплантации 5 × 10¹⁷ см⁻², длительность импульса составляла около 200 мкс, температура поверхности образцов не превышала 573 К, остаточное давление в камере 10⁻³ Па. Подложка, на которой крепились образцы, охлаж-

далась водой. Для анализа элементного состава образцов использовался метод РОР ионов гелия и протонов с энергией 2,035 МэВ и 2,012 МэВ соответственно. Для исследования структурно-фазовых процессов, протекающих в тонких приповерхностных слоях твердых тел при ионной имплантации, использовался метод мессбауэровской спектроскопии с регистрацией конверсионных электронов (МСКЭ). Фазовый состав поверхности анализировался с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 в CuK_α -излучении. Испытания на нанотвердость проводились на приборе «Nano Indentor-II»

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Изучение рельефа поверхности образцов титанового сплава ВТ-22 проводилось на растровом электронном микроскопе РЭМ-102Е. На поверхности сплава не обнаружено кратеров как в случае имплантации ионов азота в TiNi [15] с энергией от 60 до 90 кэВ и плотностью ионного тока до десятых долей миллиампера. Рельеф поверхности не изменяется в сравнении с исходной поверхностью, в основном она гладкая и однородная. Энергетические спектры РОР, снятые с образцов ВТ-22, после двойной имплантации ионов W и Mo, приведены на рис. 1. Анализ спектральных кривых свидетельствует, что после имплантации в образце наблюдается широкий набор элементов: присутствуют пики, отвечающие исходному состоянию материала ВТ-22 и пики имплантированных элементов W и Mo, пики C и O, адсорбированные поверхностью титанового сплава за счет невысокого вакуума (10^{-3} Па) при ионной имплантации. С целью снятия напряжений, возникающих в приповерхностных слоях в результате имплантации, а также частичного снятия радиационных дефектов проводился отжиг титановых сплавов ВТ-22 при температуре 823 К в вакууме 10^{-2} Па.

Результаты исследований с помощью РОР приведены на рис. 2 (стрелками указаны кинематические границы элементов).

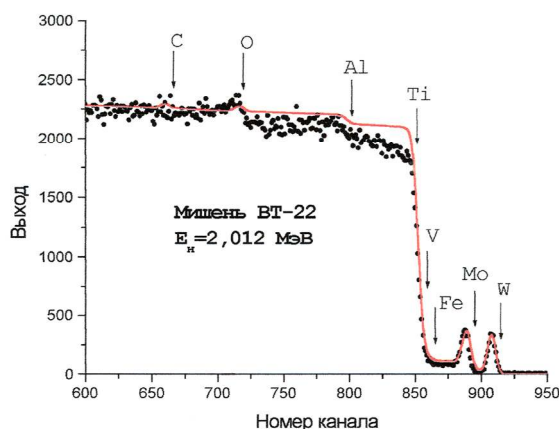


Рис. 1. Энергетический спектр РОР ионов He^4 с энергией $E=2,035$ МэВ, с поверхностного слоя образцов ВТ-22

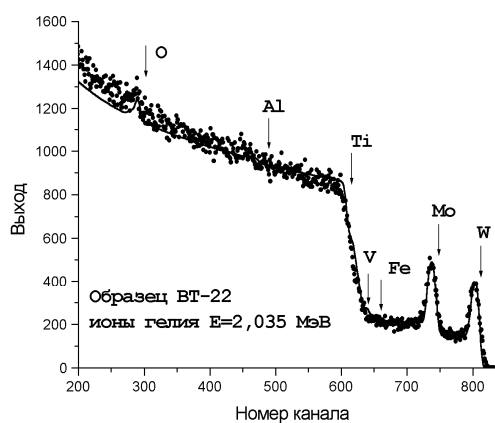


Рис. 2. Энергетический спектр РОР ионов He^4 с энергией $E=2,012$ МэВ, снятых с того же участка после отжига при 823 К в течение 2 часов

Видно, что пик углерода исчезает, а концентрация кислорода уменьшается (рис. 2). При этом, дополнительные исследования с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии подтверждают результаты метода РОР. Исследования свидетельствуют, что кислород находится в связанном состоянии в виде оксида титана. Термический отжиг приводит к увеличению глубины проникновения имплантированных ионов почти в 1,5 раза.

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. Профиль внедренных атомов описывается кривой Гаусса [16]. Однако экспериментальные исследования показали, что данное описание существенно не адекватно экспериментально снятым профилям для большинства имплантированных ионов. Это связано с тем, что процессы, определяющие профили распределения имплантируемых элементов, являются конкурирующими [17]. С одной стороны – это поверхностное распределение, а с другой – эффекты, связанные с перераспределением и изменением атомного состава матрицы, изменением ее плотности, которые существенно влияют на величину проекционного пробега и характер межатомных столкновений имплантируемых ионов и атомов имплантируемого слоя. Результатом является изменение формы распределения и смещение максимума при увеличении дозы, что обусловлено эффектом изменения элементного состава и распыления поверхности одновременно. При этом, трудно определить какой процесс, в данном случае, является доминирующим. В связи с этим предлагается определение профилей

распределения элементов по глубине по следующей формуле

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

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 – среднеквадратичное отклонение проективного пробега ионов; w_k – статистический вес параметров; s_k – коэффициент распыления; t – время имплантации.

На рис. 3 а, б приведены зависимости изменения концентрационных профилей распределения вольфрама и молибдена в приповерхностном слое титанового сплава ВТ-22 после имплантации W и Mo дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с энергией 60 кэВ (экспериментальные данные) и результаты, полученные путем расчета.

Полученные результаты являются некоторым упрощением по сравнению с реальными условиями ионной имплантации. Так, помимо указанных выше параметров процесса, оказывающих влияние на распределение имплантированных ионов присутствуют дополнительные процессы, оказывающие заметное влияние на перераспределение имплантируемых примесей и соответственно на концентрационные профили. К ним следует отнести эффекты радиационно-стимулированной и термической диффузии в имплантированных материалах, сегрегацию примесей, влияние кристаллической ориентации матрицы (эффект каналирования) и т.п. Результаты расчета позволяют достаточно близко к экспериментальным данным (рис. 3 а, б) смоделировать распределение имплантированных примесей по глубине. Это позволяет количественно оценить такие важные параметры, как толщина имплантированного слоя, максимальная концентрация и т.д., которые могут быть достигнуты при выбранных условиях ионной имплантации.

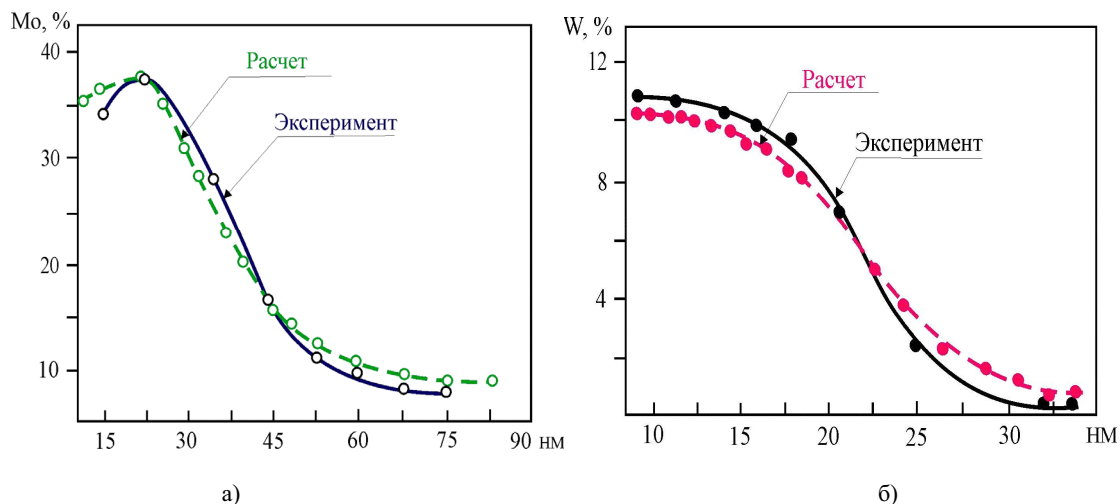


Рис. 3. Расчетные и экспериментальные профили распределения по глубине имплантированных ионов W^+ и Mo^+ с энергией 60 кэВ в матрице титанового сплава ВТ-22
а) – молибден б) – вольфрам

Метод POP позволят определить концентрационные профили разных элементов в имплантированных системах, однако информации, о том, в каком состоянии находятся элементы между собой (твердый раствор, химическое соединение), он не предоставляет. В табл. 1 приведены результаты рентгеновского дифракционного анализа, снятого с образцов титанового сплава ВТ-22.

Результаты фазового анализа, проведенного на образцах ВТ-22 показали, что приповерхностный слой состоит из: α -Ti, β -Ti и Al_3Ti , а также фаз $Al_{0,6}Cr_{0,07}Ti$ и $Al_3Ti_{0,8}V_{0,2}$. (табл. 1). В процессе ионной имплантации W^+ и Mo^+ происходит перераспределение интенсивности дифракционных линий Al_3Ti , $Al_{0,67}Cr_{0,08}Ti_{0,25}$ и $Al_3Ti_{0,8}V_{0,2}$. Для получения информации о вкладе ионной имплантации W и Mo на фазовый состав и микронапряжения, возникающие в приповерхностных слоях снимались дифракционные спектры в касательной геометрии (угол $0,5^\circ$). Результаты свидетельствуют, что происходит уширение линии (110) α -Ti. Это указывает на тенденцию увеличения деформации кристаллической решетки α -Ti, обусловленной имплантацией W и Mo. Уширение дифракционных линий, по-видимому, обусловлено микродеформациями (дефектами упаковки) кристаллической решетки и неомогенностью. Форма и интенсивность отражений зависит от атомных смещений, смещение отражений, в свою очередь, свидетельствует об изменении параметров решетки.

Таблица 1. Фазовый состав поверхностного слоя титанового сплава ВТ-22 после ионного легирования W и Mo (доза имплантации $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$)

№ п/п	Угол	Межплоскостное расстояние	Относительная интенсивность	Фаза	HKL	Угол эталона	Интенсивность
1	21,060	4,2183	15,38	Al_3Ti	002	20,705	15
				$\text{Al}_3\text{Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}$	002	20,747	6
2	24,680	3,6071	33,85	Al_5Ti_2	102	23,643	5
3	35,260	2,5453	18,46	$\alpha\text{-Ti}$	100	35,123	25
4	38,460	2,3406	66,15	$\beta\text{-Ti}$	110	38,514	100
5	39,260	2,2947	46,15	Al_3Ti	112	39,150	100
				$\text{Al}_3\text{Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}$	112	39,345	100
				$\text{Al}_{0,67}\text{Cr}_{0,08}\text{Ti}_{0,25}$	111	39,395	100
6	40,300	2,2378	84,62	$\alpha\text{-Ti}$	101	40,205	100
7	53,200	1,7217	27,69	$\alpha\text{-Ti}$	102	53,051	13
8	57,100	1,6130	72,31	Al_3Ti	1019	56,910	12
				$\text{Al}_{0,67}\text{Cr}_{0,08}\text{Ti}_{0,25}$	112	56,936	5
9	63,460	1,4658	66,15	$\alpha\text{-Ti}$	110	63,007	11
10	71,040	1,3269	100,00	$\beta\text{-Ti}$	211	70,728	17
11	76,800	1,2411	76,92	$\alpha\text{-Ti}$	112	76,293	9
12	93,160	1,0613	18,46	$\alpha\text{-Ti}$	104	92,829	1
13	110,280	0,9395	15,38	$\alpha\text{-Ti}$	211	109,17	4
14	115,320	0,9124	33,85	$\alpha\text{-Ti}$	114	114,42	3

В процессе ионной имплантации W и Mo в титановый сплав ВТ-22 появляется поле напряжений, что приводит к возникновению упругих искажений кристаллической решетки, величина которой максимальна вблизи границ раздела. Для подтверждения этого предположения были проведены исследования субмикроструктурного состояния титанового сплава ВТ-22 имплантированного ионами W и Mo с помощью мессбауэровской спектроскопии. Исследование субмикроструктурного Fe, входящего в состав титанового сплава ВТ-22 с помощью мессбауэровской спектроскопии показывает, что экспериментальный спектр является суперпозицией спектров соответствующих двум различным состояниям железа. Одно из них (состояние атомов Fe в кристаллитах) совпадает с состоянием атомов железа в обычном крупнозернистом $\alpha\text{-Fe}$. Вторая составляющая экспериментального спектра отражает особое состояние атомов железа на границах раздела, хотя кристаллическая структура зерен и их границ раздела одинакова. Полученные результаты свидетельствуют, что в процессе имплантации ионов W и Mo атомы Fe вошли в качестве примеси в уже существующие фазы (либо образовались в небольшом количестве), например, Al_3Fe , в котором атомы железа находятся в парамагнитном состоянии или из-за малых размеров ($< 100 \text{ нм}$) в супермагнитном состоянии. Это свидетельствует о локальной неоднородности в ближайшем окружении атомов железа, соответствующей либо аморфному состоянию, либо образованию большого числа примесей.

Для определения механических свойств, в частности твердости, поверхностных слоев использовался метод наноиндентирования, который позволяет с высокой точностью записывать кривые индентирования в координатах нагрузка-перемещение, как при нагружении, так и при снятии нагрузки [18].

Испытания проводились при постоянной скорости внедрения индентора, равной 5 нм/с. На каждом образце наносилось по 5 отпечатков на расстоянии 30 мкм один от другого. Остановка на 30 секунд во время загрузки 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 сокращение стержня индентора, которое прибор воспринимает как изменение глубины контакта. Высокая чувствительность прибора приводит к тому, что различие в температуре образца и индентора даже на несколько десятых долей градуса может существенно исказить результаты испытаний (особенно при малых глубинах отпечатка и/или низких скоростях нагружения). Чтобы уменьшить различие в температуре образца и индентора, образец помещается в прибор за 12 часов до начала испытаний.

На основании полученных данных были построены графики изменения твердости по глубине, рис. 4. Твердость исходного образца слабо уменьшается с ростом глубины отпечатка от 50 до 150 нм. Это обычный масштабный эффект (indentation size effect). Имплантация ионов W и Mo дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к увеличению твердости почти в два раза на глубине 50 нм при уменьшении до 45 % на глубине 150 нм.

Отжиг после имплантации (см. рис. 4, кривая 3) приводит к резкому росту твердости поверхностного слоя, что связано с образованием оксикарбидов.

Результаты измерения твердости и модуля упругости при глубинах отпечатков 50, 100 и 150 нм приведены в таблицах 2 и 3.

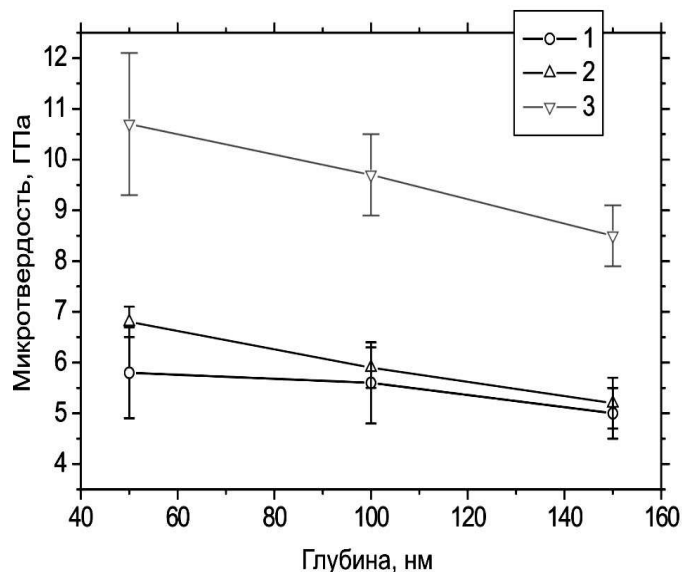


Рис. 4. Изменение нанотвердости в приповерхностных слоях титанового сплава ВТ-22: 1 – исходный, 2 – имплантация, 3 – отжиг после имплантации

Таблица 2. Твердость приповерхностных слоев титанового сплава ВТ-22, ГПа

Образец	50 нм	100 нм	150 нм
Исходный	5,8 ± 0,8	5,8 ± 0,5	5,7 ± 0,7
После имплантации	10,0 ± 2,5	8,3 ± 2,2	7,5 ± 2,0

Таблица 3. Модуль упругости титанового сплава ВТ-22, ГПа

Образец	50 нм	100 нм	150 нм
Исходный	125 ± 12	129 ± 16	129 ± 16
После имплантации	168 ± 32	147 ± 26	148 ± 34

Наблюдается уменьшение твердости с глубиной по сравнению с исходным образцом. Это результат влияния ниже лежащего не упрочненного материала. Модуль упругости образцов из титанового сплава ВТ-22 после имплантации также возрастает на малых глубинах при индентировании (50 нм) до 50% и уменьшается с увеличением глубины индентирования (табл. 3).

ВЫВОДЫ

1. При имплантации ионов W и Mo в титановый сплав ВТ-22 рельеф поверхности имплантированных образцов не изменяется. Показано, что отжиг титанового сплава ВТ-22, подвергнутого имплантации ионами W⁺ и Mo⁺ при температуре 823 К приводит к исчезновению углерода, снижению концентрации кислорода по глубине, которые были адсорбированы поверхностью титанового сплава в процессе имплантации.
2. Показано, что при облучении титанового сплава ВТ-22 ионами W⁺ и Mo⁺ происходит перераспределение интенсивностей дифракционных линий. Обнаружено, что уширение дифракционных линий, снятых с поверхности титанового сплава ВТ-22 связано с появлением поля напряжений, которое приводит к возникновению упругих искажений кристаллической решетки, величина которого максимальна вблизи границ раздела.
3. Проведен сравнительный анализ распределения имплантированных примесей по глубине (экспериментальные результаты) с расчетными значениями. Результаты расчета позволяют достаточно близко к экспериментальным данным смоделировать распределение имплантированных примесей по глубине.
4. Твердость титанового сплава ВТ-22, подвергнутого имплантации ионами W⁺ и Mo⁺ дозой 5 · 10¹⁷ см⁻² увеличивается от 5,8 до 10,0 ГПа, а модуль упругости от 125 ГПа до 168 ГПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хирвонен Дж.К. Ионная имплантация в металлы.- М.: Металлургия, 1985.- 457 с.
2. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы.- М.: Энергоатомиздат, 1990. - 262 с.
3. Pogrebnjak A.D., Tolopa A.M. A revive of high-dose implantation and production of ion mixed structures // Nucl. Instr. and Meth.-1990. - Vol. B52. - P.24-43.
4. Pogrebnjak A.D., Kobzev A., Gritsenko B.P. et al. Effect of Fe and Zr ion implantation and high-current electron irradiation treat-

- ment of chemical and mechanical properties of Ti-V-Al alloy // Jour. of Appl. Phys. - 2000. - Vol. 87, № 5. - P.2142-2148.
5. Pogrebnjak A.D., Bakharev O.G., Pogrebnjak N.A. et al. Certain features of high-dose and intensive implantation of Al ions in iron // Phys. Lett. - 2000. - Vol.A265. - P. 225-232.
 6. Pogrebnjak A.D., Bazyl E.A. Certain features of high-dose and intensive implantation of Al ions in iron Certain features of high-dose and intensive implantation of Al ions in iron // Vacuum. - 2002. - Vol.64. - P. 1-7.
 7. Анищик В.М., Углов В.В. Ионная имплантация в инструментальные стали. – Минск: БГУ, 2000. - 182 с.
 8. Бахарев О.Г., Погребняк А.Д., Базыль Е.А., Соколов С.В. Исследование эффекта дальнего действия при высодозовой ионной имплантации в металлы // Металлофизика и новейшие технологии. - 1999. - Т.21, №8. - С. 61-70.
 9. Базыль Е.А., Погребняк А.Д., Соколов С.В., Свириденко Н.В. Процессы карбидообразования в сплавах молибдена и титана при высокодозовой ионной имплантации // ФХОМ. - 2000. - № 1. - С. 17-26.
 10. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов.- М.: МГУ, 2005. - 640 с.
 11. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев.- Харьков: ХНУ, 2007. - 565 с.
 12. Гусева М.И. Ионная имплантация в металлы // Поверхность. - 1982. - №4. - С. 27-50.
 13. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. -1992. - Vol.7, № 6.- P. 1564-1583.
 14. Дуб С.Н., Новиков Н.В. Испытания твердых тел на нанотвердость // Сверхтвердые материалы. - 2004, № 6. - С. 16-33.
 15. Pogrebnjak A.D., Bratushka S.N., Uglov V.V. et al. Structure and properties of Ti alloys after double implantation // Vacuum. - 2009. - Vol.83, №. 6. - P. S241-S244.
 16. Комаров Ф.Ф., Новиков А.П., Соловьев В.С., Ширяев С.Ю. Дефекты структуры в ионно-имплантированном кремнии. - Минск: Университетское, 1990. -318 с.
 17. Nastasi M., Mayer J.W., Hirvonen J.K. Ion-solid interactions: Fundamentals and applications. - Cambridge: Univ. Press., 1996. - 578 p.
 18. Головин Ю.Н. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких приповерхностных слоях и пленках //ФТТ. -2008. -Т.50, № 12. - С.2113-2140.