

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И ГАЗОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

А.Д. Погребняк^{1,2}, Н.К. Ердьбаева³, Л.В. Маликов^{1,2}, С.Н. Братушка^{1,2}, Н. Левинтант⁴

¹ *Сумской институт модификации поверхности,
г. Сумы, Украина; E-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua;*

² *Институт металлофизики им.Г.В. Курдюмова НАН Украины,
Отдел пучковой модификации поверхности, г.Сумы, Украина;*

³ *Восточно-Казахстанский государственный технический университет,
г. Усть-Каменогорск, Казахстан;*

⁴ *Division Surface Layer, Institute of Fundamental Technological Research,
PAS, 00-049 Warsaw, Swietokrzyska, 21, Poland*

Представлен обзор экспериментальных результатов, полученных авторами по ионной имплантации титановых сплавов и ее влияния на физико-химические и механические свойства. Рассмотрено влияние двойной имплантации ионов (N-Ni; W-Mo; W-Zr) на физико-механические и химические свойства сплавов NiTi, VT-6, VT-22. Показано, что усталостная прочность имплантированных образцов VT-22 при циклических нагрузках повышается, увеличивается нанотвердость и стойкость к износу. В результате двойной имплантации ионов N и W, N и Ni на поверхности NiTi наблюдается характерный рельеф с множеством мелких и средних размеров кратеров. Двойная имплантация ионов N и Ni в образцах TiNi (нитинол) приводит к образованию сложного (двугорбого) профиля ионов N из-за выдавливания из зоны (области) максимальных энергетических потерь ионов Ni в область остаточных растягивающих напряжений.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно [1,2], прохождение ионов средних энергий через твердое тело сопровождается их рассеиванием на атомах матрицы и электронах, которое приводит к торможению и изменению направления движения ионов, смещению атомов кристаллов из узлов решетки, накоплению примеси в мишени, распылению поверхности материала, атомному перемешиванию, формированию профиля распределения имплантированных ионов, образованию новых фаз, что оказывает существенное влияние на их физико-механические и химические свойства [1-4].

Использование высокодозной и интенсивной имплантации приводит к смещению максимума профиля концентрации имплантированных ионов ближе к поверхности за счет усиления процессов распыления [3,4]. Под высокодозной и интенсивной имплантацией ионов (ВИИИ) мы понимаем такую имплантацию, при которой скорость набора дозы составляет порядка 10^{16} см⁻²/мин, а концентрация имплантированных ионов – десятки, вплоть до 100 и более атомных процентов [5-7], при этом плотность ионного тока на мишени составляет от единиц до десятков миллиампер при длительности импульса 100...200 мкс.

Применение интенсивной и высокодозной имплантации ионов приводит к увеличению глубины проникновения ионов (в первую очередь ионов N), значительному увеличению процесса распыления поверхностного слоя, смещению максимума, изменению формы профиля концентрации и многим другим процессам, которые не столь заметны, что выражены при

низкоинтенсивной ионной имплантации и малых дозах внедрения (единицы атомных процентов) имплантируемых ионов [1,2, 5-7]. С другой стороны, сплавы на основе TiNi относятся к группе материалов, в которых высокотемпературная фаза с В₂-структурой испытывает структурно-фазовое превращение сдвигового или мартенситного типа при изменении температуры или воздействии внешнего напряжения [8].

Наряду с эффектами мартенситной неупругости в процессе атомно-кристаллической перестройки в сплавах на основе TiNi изменяется состояние их поверхности, обусловленное сложным строением мартенситной фазы [8, 9], следствием которого является развитой мартенситный рельеф со значительным количеством границ раздела различного типа (внутри и межфазных, двойниковых и т.д.), что должно отражаться не только на электрохимических, коррозионных свойствах, но и на свойствах пластичности и прочности этих материалов [8,9]. Метод ионной имплантации поверхности как способ поверхностного легирования может эффективно повлиять на структурные параметры и стабильность В₂-фазы в приповерхностных слоях и, следовательно, на целый комплекс ее свойств и характеристик – на температуру мартенситного перехода (МП) и параметры мартенситной неупругости (ЭПФ или сверхпластичности), обеспечивая иной характер изменения деформационного рельефа, условий трещинообразования, электрохимических и коррозионных свойств [8, 10, 11].

Проведенные в работах [2, 4, 12, 16-18] исследования свидетельствуют об уменьшении значения коэффициента трения с ростом дозы бомбардирующих ионов N^+ при энергии 40 кэВ для систем Ti-Al; Ti-Mo; Ti-Ni. Для систем Ti-Au облучение дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к незначительному увеличению коэффициента трения, однако увеличение дозы до $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ уменьшает его значение примерно на 40% по сравнению с исходным образцом, и, как считают авторы, такое изменение коэффициента трения связано с упрочнением материала и снижением величины адгезионного взаимодействия.

В работах [4, 5] было показано, что двойная имплантация в титановые сплавы Cu-Ni; Fe-Zr приводит к изменению микротвердости, что связано в первую очередь с упрочнением поверхностных слоев за счет образования мартенситных фаз и мелкодисперсных карбидов и оксикарбидов. Опубликованы работы [7, 17, 18], в которых при имплантации ионов Hf в титановые сплавы было обнаружено увеличение усталостной прочности почти на 80% по сравнению с исходными образцами. В середине 90-х годов было показано, что имплантацией C, N, B удается повысить циклическую долговечность сплава Ni-6% Al-4% V в 4...5 раз за счет изменения механизма зарождения трещин (т.е. наоборот, торможение движения дислокаций и роста трещин).

Известно также, что W, Mo, Zr используют в качестве легирующих элементов для повышения прочности и улучшения эксплуатационных характеристик конструкционных материалов [12, 14, 17].

Поэтому представляло несомненный интерес исследование влияния ВИИИ W-Mo; W-Zr; N-Ni; N-W на изменение физико-химических свойств и их эксплуатационные характеристики титановых сплавов BT-6, BT-22, NiTi.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И УСЛОВИЯ ИМПЛАНТАЦИИ ОБРАЗЦОВ

Использовались образцы размером $3 \times 20 \times 1 \text{ мм}$, полированные. Имплантация ионов азота проводилась на стандартном полупромышленном ускорителе газовых ионов с энергией около 60 кэВ, и доза имплантации составляла от $5 \cdot 10^{17}$ до 10^{18} см^{-2} . Имплантация ионов Ni проводилась на вакуумно-дуговом источнике "Диана" с напряжением около 60 кВ. Доза имплантации не превышала $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, и температура подложки не превышала 250 °С. Облучение проводилось в вакууме $\approx 10^{-3} \text{ Па}$. Длительность импульсов 200 мкс, частота следования импульсов 50 Гц. Для анализа использовался пучок ионов гелия с энергией 2,297 МэВ и пучок протонов с энергией 2,348 МэВ, энергетическое разрешение детектора 20 кэВ (ускоритель JINR, Dubna, Moscow Region). Концентрация N в NiTi определялась по "выеданию" в энергетическом спектре. Анализ структуры и рельеф поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе РЭММА с микроанализатором WDS (Selmi, Sumy) и EDS.

Исследовались образцы сплава BT-22 (Ti = 84%, Al ~4,0...5,9%, V ~4,2%, Fe ~1,2%, Mo ~4,0...5,5%, Cr ~0,5...2,0%), BT-6 (Ti, Al ~5,5...6,8%, V ~3,5...4,5% содержания по массе) и образцы сплава NiTi – 53% по массе Ni с эффектом памяти формы размерами $15 \times 15 \times 2 \text{ мм}$, которые полировались и отжигались для снятия остаточных напряжений и наклепа. Имплантацию металлических ионов проводили на вакуумно-дуговом импланторе «Диана» дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, длительность импульса составляла около 200 мкс, температура поверхности образцов не превышала 300 °С. Имплантацию ионов проводили в камере ускорителя с остаточным вакуумом около 10^3 Па .

Для анализа элементного состава образцов использовали метод POP ионов гелия и протонов с энергией 2,035 и 2,012 МэВ соответственно, растровую микроскопию с микроанализом WDS и ионами, индуцированное рентгеновское излучение (гелия) PIXE на ускорителе в г. Darmstadt (Германия) с энергией пучка ионов He^{4+} 3,1 МэВ.

Для исследования структуры титановых сплавов BT-22 использовали мессбауэровскую спектроскопию на ядрах ^{57}Fe , скользящий рентгеновский пучок в геометрии Вульфа-Брегга, дополнительно проводили исследования нанотвердости и микротвердости, износостойкости при истирании цилиндра по поверхности образцов и измеряли усталостную прочность при циклических нагрузках (на отдельных сериях образцов). При этом использовались специально приготовленные образцы в виде гантелек.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1,а,б представлены энергетические спектры обратного рассеяния ионов водорода (а) и гелия (б), полученные на образцах BT-22 после имплантации ионов Mo и W дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Как видно из спектров, после имплантации в образце наблюдается широкий набор элементов: C; O; Al; Ti; V; Fe; Mo; W. Обработка спектров по стандартной программе позволила получить концентрацию элементов по глубине поверхностного слоя образцов (табл. 1).

Как видно из результатов, представленных в таблице, максимальная концентрация ионов W составляет около 11 ат.% и находится вблизи поверхности на глубине около 10 нм, а концентрация Mo составляет 38 ат.%, и ее максимум расположен на глубине 15...20 нм. Термический отжиг, проведенный на образцах BT-22 в течение 2 ч (при 550 °С), приводит к увеличению глубины проникновения ионов почти в 1,5 раза.

На рис. 2,а,б показан мессбауэровский спектр (МС), измеренный на образце, имплантированном ионами W и Mo (путем напильничной обработки порошка с поверхности образца).

Из рассчитанных парциальных спектров $P(H_0)$ и $P(\delta)$ видны небольшие отличия как смещенных значений эффективного поля, так и в парциальных спектрах, свидетельствующие о том, что в результате 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 нм) в супермагнитном состоянии,

что свидетельствует о локальной неоднородности в ближайшем окружении атомов железа, соответствующей аморфному состоянию, или наличию большого числа примесей.

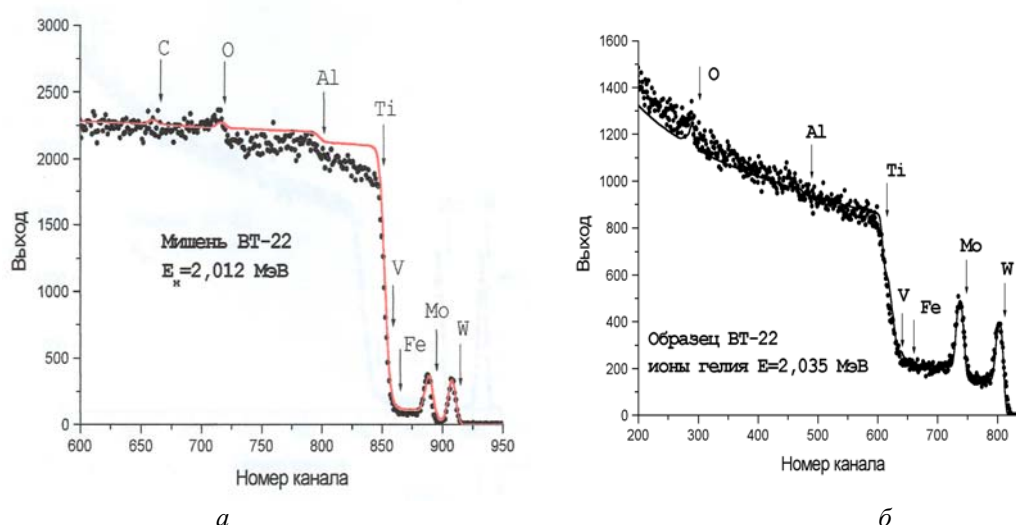


Рис. 1. Энергетические спектры резерфордского обратного рассеяния ионов He^4 с энергией $E=2,035$ МэВ, полученный с поверхностного слоя покрытия образцов ВТ-22 (а) и ионов с энергией $E=2,012$ МэВ, снятых с того же участка поверхности покрытия после отжига при $550^\circ C$ в течение 2 ч (б). (стрелками указаны кинематические границы элементов)

Таблица 1
Концентрация элементов по глубине образца ВТ-22

Глубина, \AA	Концентрация элементов, ат %						
	W	Mo	Fe	V	Ti	Al	O
420,9	0	0	1,01	4,08	1435	5,29	75,27
819,0	4,95	12,87	1,00	4,00	43,90	5,18	28,10
2366,0	2,01	2,01	1,01	4,06	85,65	5,26	0
3912,9	2,01	2,01	1,01	4,06	85,65	5,26	0
158611,1	2,01	2,01	1,01	4,06	85,65	5,26	0

На рис. 3 приведен рентгеновский спектр (микроанализ), полученный с имплантированной ионами вольфрама и молибдена поверхности сплава ВТ-22. Как видно из рисунка, присутствует весь спектр элементов (Al, Ti, Cr, Zr, Mo), однако W не обнаружен.

По-видимому, это связано с тем, что ионы W многозарядны (средний заряд > 2,4), что соответствует энергии ионов свыше 180 кэВ. Вследствие этого R_p (проективный пробег ионов) W не более 150 нм. Поэтому на поверхности его почти нет. В то же время интегральный микроанализ, проведенный на поверхности сплава ВТ-22, дает информацию с глубины поглощения энергии электрона около единиц киловольт, что соответствует толщине слоя не менее 1,2 мкм, а площадь анализа составляет около 80 мкм^2 .

На поверхности сплава не обнаружено кратеров, как например при имплантации TiNi ионами N с энергией от 60 до 90 кэВ и плотностью ионного тока до десятых долей миллиампера.

При переходе к касательной геометрии (угол $0,5^\circ$) в спектрах исходного и обработанного образцов (рис. 4,б) можно выделить только линии,

центры тяжести которых соответствуют (100) и (101) α -Ti.

Наблюдается уширение линии (101) α -Ti (табл. 3), что указывает на тенденцию увеличения деформации кристаллической решетки α -Ti, обусловленной имплантацией Mo и W (табл. 4, 5, 6).

На рис. 5 показан спектр PIXE, полученный для образца ВТ-22 после имплантации ионов W, Mo и последующего отжига при $550^\circ C$ в течение 2 ч. Как видно из спектра и расчета интенсивности пиков элементов (входящих в состав ВТ-22) (табл. 2), присутствует весь спектр элементов: Al, Zr, Ti, Cr, V, Mo (концентрация последнего по результатам анализа РОР вблизи поверхности достигает 38 ат.%). Однако W не видно на спектрах, но появляется пик, связанный либо с Hf или, возможно, Ta.

Таблица 2
Результаты PIXE-анализа на образце ВТ-22

№ п/п	Элемент, линия	Интенсивность пика, отн.ед. (исходный образец)	Интенсивность пика, отн.ед. (отожженный)
1	Al _K $\alpha_{1,2}$	2097	2534
2	Zr _L α_1	3107	3651
3	S _K $\alpha_{1,2}$	2979	3973
4	Cl _K $\alpha_{1,2}$	2024	1941
5	Sc _K $\alpha_{1,2}$	16881	15625
6	Ti _K $\alpha_{1,2}$	128490	128490
7	V _K $\alpha_{1,2}$	18756	19156
8	Cr _K $\alpha_{1,2}$	1282	1486
9	Hf _L β_2 Ta _L β_1	483	378
10	Zr _K $\alpha_{1,2}$	8,4	4,4
11	Mo _K $\alpha_{1,2}$	5,8	8,3

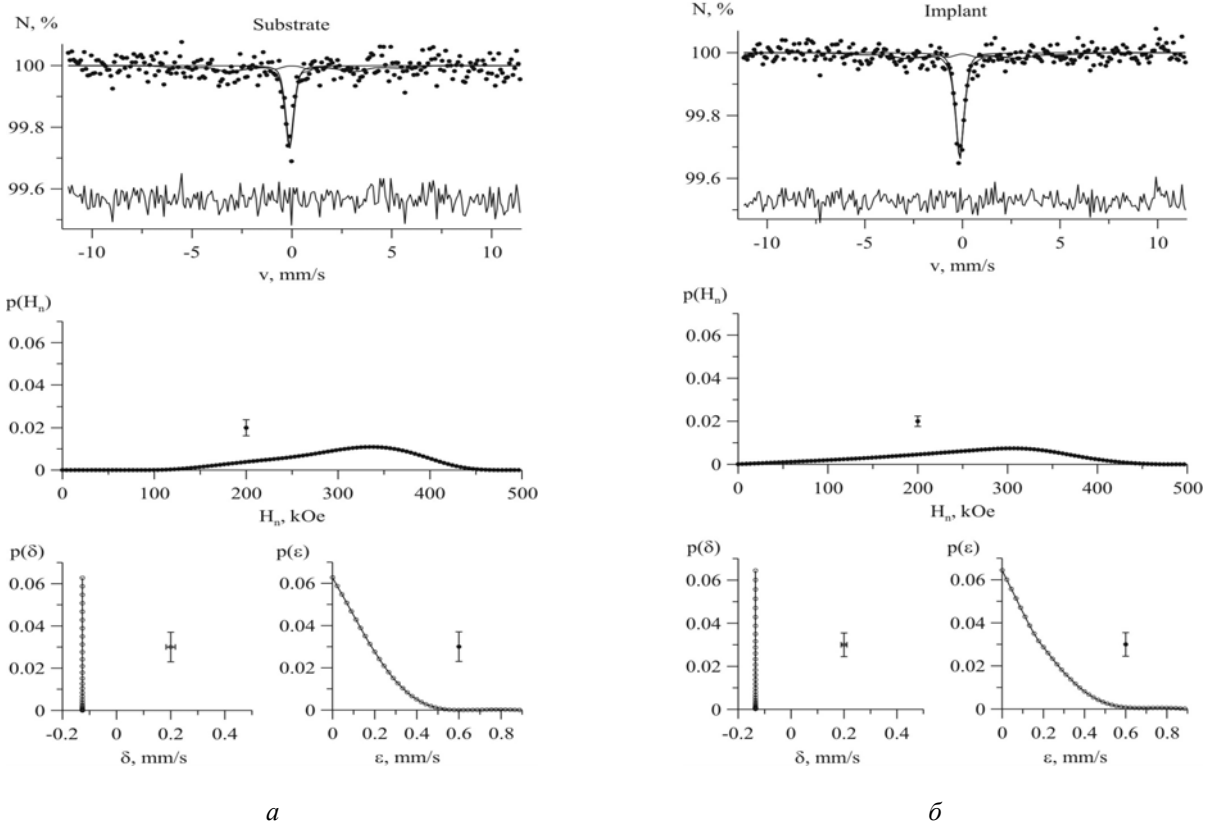


Рис. 2. Результат восстановления распределения функции эффективного магнитного поля $P(H_0)$ и сдвига $P(\sigma)$ для МС образца ВТ-22 до (а) и после (б) имплантации ионов W и Mo дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$

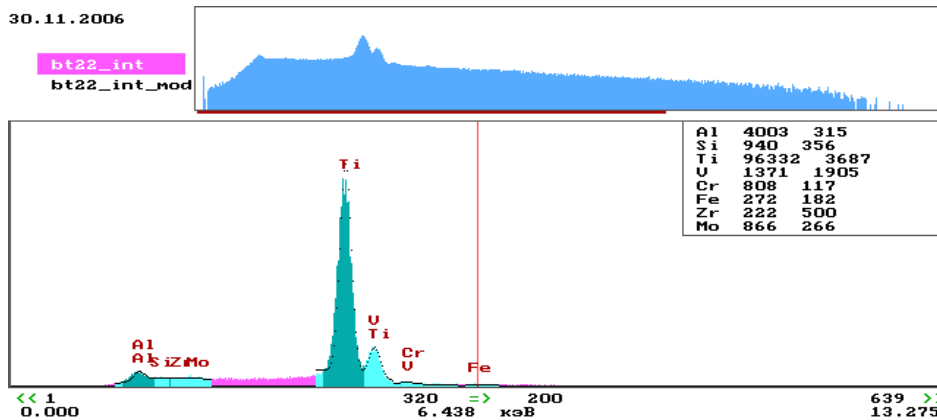


Рис.3. Энергодисперсионный рентгеновский спектр, полученный на ВТ-22 после имплантации ионов W и Mo дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$

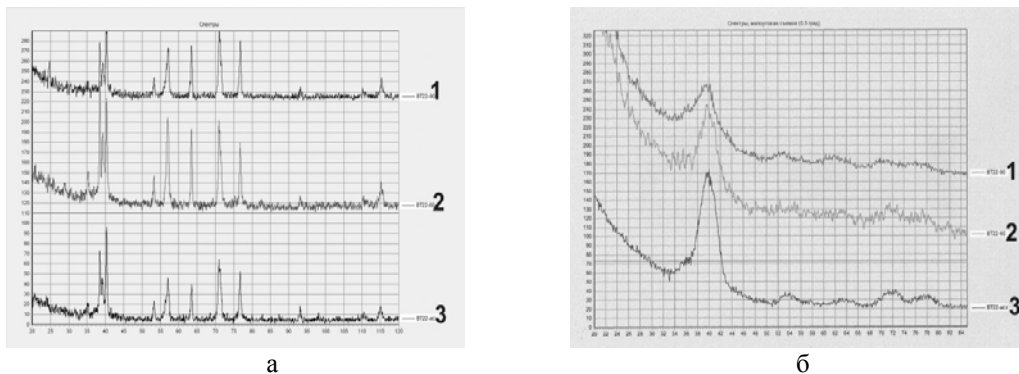


Рис. 4. Дифрактограммы, полученные на образцах ВТ-22 (а) и в касательной геометрии (б) – угол наклона $0,5^\circ$, выделяются линии (100) и (101) α -Ti. 1 – исходное состояние; 2 – ВТ-22 после имплантации W и Mo ; 3 – ВТ-22 после такой же имплантации с энергией 90 кэВ

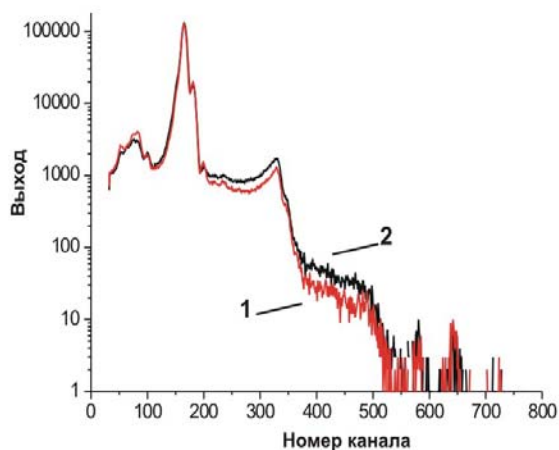


Рис. 5. Рентгеновские спектры, индуцированные пучками ионов гелия, полученные на образцах VT-22 после имплантации ионами W и Mo (1) и последующего отжига при 550 °C (2)

Твердость H и модуль упругости E определялись с помощью наноиндентера (Nanoindenter II) по методике Оливера и Фара [20] с использованием индентора Берковича. Величина упругого восстановления W_e поверхностного слоя рассчитывалась по кривым «нагружение-разгрузка» по формуле

$$W_e = \frac{h_{\max} - h_r}{h_{\max}},$$

где h_{\max} – максимальная глубина проникновения; h_r – остаточная глубина после снятия нагрузки.

TiNi имеет твердость 4,8 ГПа и модуль упругости $E=66$ ГПа, $W_e \sim 61\%$. Низкое значение модуля упругости $E \sim 66$ ГПа является характерным для сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) вследствие формирования особого фазово-структурного состояния вблизи интервала мартенситного превращения [21]. После имплантации ионов N дозой 10^{18} см^{-2} происходит увеличение твердости до 7,7 ГПа, а имплантация Ni дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к увеличению твердости до 8,4 ГПа.

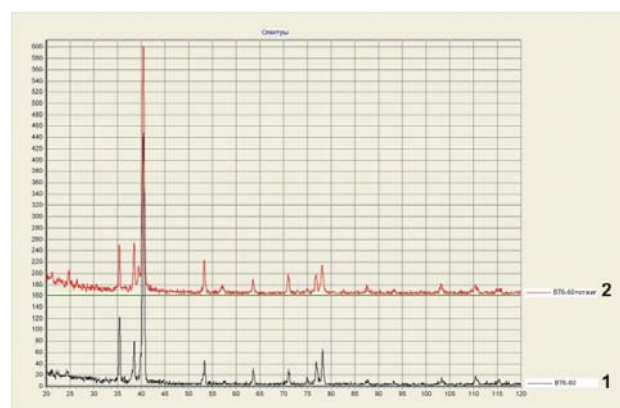
Исследование нанотвердости в образцах VT-22 после двойной имплантации W и Mo показало, что она увеличилась на 30...35%, а измерения на стойкость к износу при трении цилиндра по поверхности показали уменьшение износа почти в 15 раз при истирании первых сотен циклов, затем износ начинает увеличиваться и при 700 циклах выходит на исходный уровень.

Исследовались образцы в виде «гантелей» для определения усталостной прочности со статистикой 7...10 образцов на кривую. После имплантации W и Mo; W и Zr эти образцы показали увеличение усталостной прочности на 25...30%, а после термического отжига в вакууме при 550 °C в течение 2 ч показали увеличение до 60...70% от исходного значения.

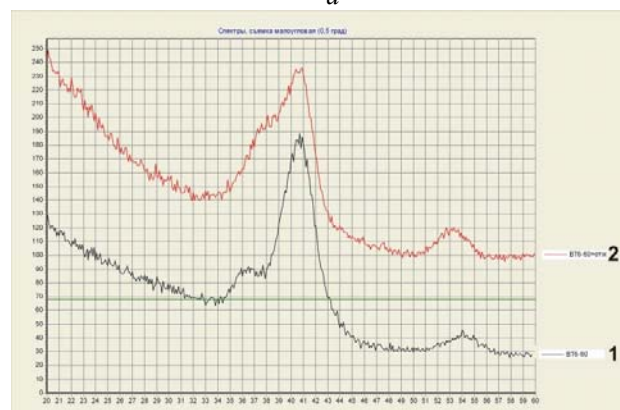
Результаты фазового анализа, проведенного на образцах VT-22 и VT-6, показали, что состав VT-22 состоит из: α -Ti; β -Ti; Al_3Ti , а также из фазы $\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{0,07}\text{Ti}$; $\text{Al}_3\text{Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}$. (рис. 5 а, б; табл. 5-7).

При облучении ионами W и Mo идет перераспределение интенсивности дифракционных линий. Основные изменения интенсивностей происходят с фазами $\text{Al}_{0,67}\text{Cr}_{0,08}\text{Ti}$ и Al_3Ti (см. табл. 5-7).

Фазовый состав имплантированного образца VT-6 представляет собой α -Ti; β -Ti; Al_3Ti ; Al_2Ti (рис. 6). После отжига имплантированных образцов основные изменения связаны с фазой Al_3Ti ; в частности, на дифрактограмме появляется обособленный пик (111) Al_3Ti .



а



б

Рис. 6. Дифрактограммы, полученные на образцах VT-6 после имплантации ионов W и Mo дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, 60 кэВ после отжига при 550 °C в течение 2 ч (а) и съемкой в касательной геометрии – угол наклона 0,5°, снятой в области (100) и (101) α -Ti, и дополнительные линии (111) Al_3Ti (б)

Съемка в касательной геометрии (угол 0,5°) показывает, что в области между (001) и (100) α -Ti наблюдается повышение интенсивности излучения, что обусловлено появлением дополнительной линии (111) Al_3Ti (см. рис. 6 а,б; табл. 3, 4).

В табл. 3, 4 приведены результаты обработки спектров РСА и анализа фаз для образцов VT-6.

Таблица 3

ВТ6-60 кВ

№	Угол	Меж. плоск.	Отн. интенс.	Фаза	HKL	Угол	Интенсивность
1	22,120	4,0185	4,73	Al ₂ Ti	001	22,015	20
2	24,360	3,6538	4,73	Ti ₉ Al ₂₃	103	24,592	10
3	35,400	2,5355	26,55	α-Ti	100	35,123	25
4	38,460	2,3406	17,45	β-Ti	110	38,514	100
5	40,440	2,2304	100,00	α-Ti	101	40,205	100
6	53,300	1,7187	12,73	α-Ti	102	53,051	13
7	63,560	1,4637	9,09	α-Ti	110	63,007	11
8	71,000	1,3275	8,00	β-Ti	211	70,728	17
9	74,920	1,2675	4,36	Al ₃ Ti	116	74,984	40
10	76,860	1,2403	13,45	Al ₂ Ti	712	76,470	10
11	78,200	1,2223	18,18	Al ₂ Ti	1118	78,512	50
12	87,660	1,1132	4,36	Al ₂ Ti	1217	87,71	5
13	103,260	0,9833	4,36	α-Ti	203	102,47	2
14	110,400	0,9388	5,45	α-Ti	211	109,17	4
15	115,300	0,9125	3,64	α-Ti	114	114,42	3

Таблица 4

ВТ6-60 кВ+ отжиг

№	Угол	Меж. плоск.	Отн. интенс.	Фаза	HKL	Угол	Интенсивность
1	22,660	3,9239	2,63	Al ₃ Ti	100	22,383	35
	24,680	3,6071	7,37	Ti ₉ Al ₂₃	103	24,592	10
	26,420	3,3734	3,42	AlTi ₃	101	26,368	4
2	35,320	2,5411	14,47	α-Ti	100	35,123	25
3	38,460	2,3406	15,26	β-Ti	110	38,514	100
4	39,500	2,2813	11,05	Al ₃ Ti	111	39,29	100
5	40,420	2,2315	100,00	α-Ti	101	40,205	100
6	53,260	1,7199	11,84	α-Ti	102	53,051	13
7	57,060	1,6140	3,42	Al ₃ Ti	1019	56,91	10
8	63,500	1,4650	6,05	α-Ti	110	63,007	11
9	70,960	1,3282	7,89	β-Ti	211	70,728	17
10	76,860	1,2403	9,21	Al ₂ Ti	712	76,470	10
11	78,100	1,2236	13,16	Al ₂ Ti	1118	78,512	50
12	87,660	1,1132	3,42	Al ₂ Ti	1217	87,71	5
13	103,140	0,9841	4,74	α-Ti	203	102,47	2
14	110,380	0,9389	3,95	α-Ti	211	109,17	4
15	115,300	0,9125	2,63	α-Ti	114	114,42	3

Таблица 5

ВТ-22-исходный

№	Угол	Меж. плоск.	Отн. интенс.	Фаза	HKL	Угол	Интенсивность
1	20,600	4,3114	14,93	Al ₃ Ti	002	20,705	15
				Al ₃ Ti _{0,8} V _{0,2}	002	20,747	6
2	23,760	3,7447	13,43	Al ₅ Ti ₂	102	23,643	5
3	35,140	2,5537	22,39	α-Ti	100	35,123	25
4	38,480	2,3394	79,10	β-Ti	110	38,514	100
5	39,200	2,2981	55,22	Al ₃ Ti	112	39,150	100
				Al ₃ Ti _{0,8} V _{0,2}	112	39,345	100
				Al _{0,67} Cr _{0,08} Ti _{0,25}	111	39,395	100
6	40,300	2,2378	100,00	α-Ti	101	40,205	100
7	53,220	1,7211	29,85	α-Ti	102	53,051	13
8	57,000	1,6156	62,69	Al ₃ Ti	1019	56,910	12
				Al _{0,67} Cr _{0,08} Ti _{0,25}	112	56,936	5
9	63,480	1,4654	49,25	α-Ti	110	63,007	11
10	70,940	1,3285	85,07	β-Ti	211	70,728	17
11	76,700	1,2424	62,69	α-Ti	112	76,293	9
12	93,220	1,0608	19,40	α-Ti	104	92,829	1
13	110,420	0,9387	14,93	α-Ti	211	109,17	4
14	115,000	0,9140	19,40	α-Ti	114	114,42	3

ВТ-22- обработка 60 кВ

№	Угол	Меж. плоск.	Отн.интенс.	Фаза	HKL	Угол	Интенсивность
1	20,76	4,2785	12,24	Al ₃ Ti Al ₃ Ti _{0,8} V _{0,2}	002 002	20,705 20,747	15 6
2	35,260	2,5453	29,41	α-Ti	100	35,123	25
3	38,460	2,3406	100,00	β-Ti	110	38,514	100
4	39,300	2,2924	63,73	Al ₃ Ti Al ₃ Ti _{0,8} V _{0,2} Al _{0,67} Cr _{0,08} Ti _{0,25}	112 112 111	39,150 39,345 39,395	100 100 100
5	40,280	2,2389	78,43	α-Ti	101	40,205	100
6	53,200	1,7217	27,45	α-Ti	102	53,051	13
7	56,940	1,6171	83,33	Al ₃ Ti Al _{0,67} Cr _{0,08} Ti _{0,25}	1019 112	56,910 56,936	12 5
8	63,440	1,4662	60,78	α-Ti	110	63,007	11
9	71,000	1,3275	76,47	β-Ti	211	70,728	17
10	76,740	1,2419	58,82	α-Ti	112	76,293	9
11	82,620	1,1678	23,53	β-Ti	220	82,528	4
12	93,080	1,0620	23,53	α-Ti	104	92,829	1
13	110,900	0,9360	23,53	α-Ti	211	109,17	4
14	115,120	0,9550	0,9134	α-Ti	114	114,42	3

Таблица 7

ВТ-22-обработка 90 кВ

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

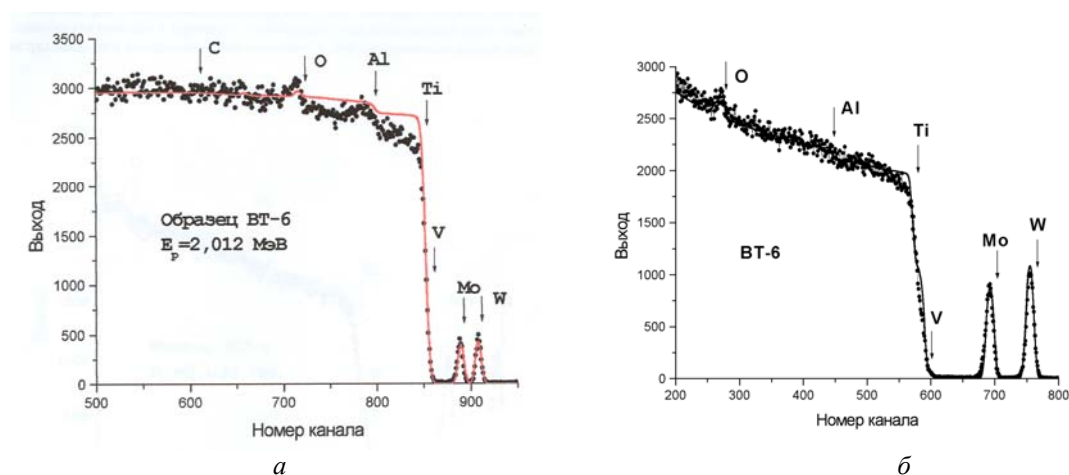


Рис. 7. Энергетические спектры РОФ, полученные на образцах ВТ-6 после двойной имплантации ионов Мо и W (а) и последующего отжига при 550 °С (б)

На рис. 7,а,б приведены энергетические спектры РОР, полученные на образцах ВТ-6 после двойной имплантации ионов Мо и W. Как видно из спектров, в образце обнаружены элементы: Al; Ti; V; O; C, а также имплантированные ионы Мо и W. В табл.8 приведены результаты элементного анализа по глубине образца, полученные по стандартной программе. Как видно максимальная концентрация W составляет около 10,44 ат.%, а ее максимум приходится на глубину около 7 нм. Концентрация Мо составляет около 41,65 ат.% с максимумом на глубине 15,5 нм. Также обнаружены V (~2,91 ат.%); Ti (37...87,57 ат.%); Al (7,15...9,52 ат.%). Пик кислорода (16 ат.%) находится на глубине около 23,5 нм, а углерода (42,53 ат.%) – на глубине 7 нм.

Таблица 8

Концентрация элементов по глубине

Глубина, Å	Концентрация элементов, ат. %					
	W	Mo	V	Ti	Al	O
408,4	0	0	2,17	26,44	9,70	61,69
958,4	4,44	11,11	2,19	43,53	9,57	29,16
2524,1	0	0	2,17	88,14	9,69	0
4089,8	0	0	2,17	88,14	9,69	0
160658,9	0	0	2,17	88,14	9,69	0

На рис. 8 показан спектр РИХЕ, полученный для образца ВТ-6 после имплантации ионов W, Мо дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с энергией 60 кВ, с последующим отжигом в течение 2 ч при 550 °С. Как видно, наблюдается весь спектр элементов из состава ВТ-6 (см. табл. 9, значения интенсивности пиков), однако Мо почему-то не обнаружен. Следует отметить то, что пределы обнаружения элементов с помощью EDS и РИХЕ отличаются из-за различия глубин проникновения электронов и ионов (гелия). Именно поэтому и наблюдаются некоторые отличия в результатах анализа.

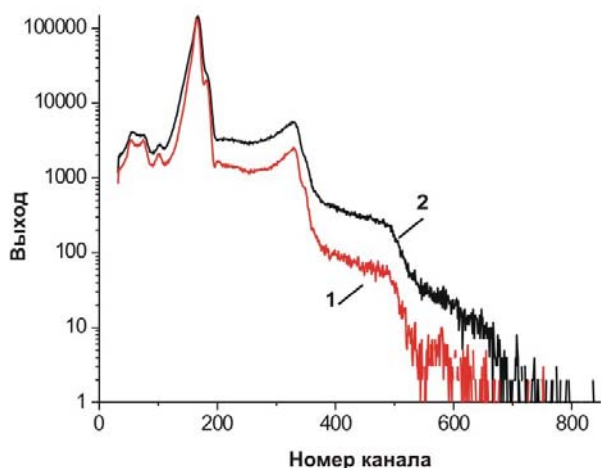


Рис. 8. Рентгеновские спектры, индуцированные пучками гелия, полученные на образцах ВТ-6 после имплантации ионами W и Mo (1) и последующего отжига при 550 °С (2)

На рис.9 представлено изображение поверхности образца из ВТ-6 после двойной имплантации. Как видно из фотографии, рельеф поверхности не изменился, кратеры, которые появляются при

имплантации газовых ионов, например азота, отсутствуют. Точками на рисунке обозначены места проведения локального и интегрального анализов поверхности.

Таблица 9

Результаты РИХЕ-анализа, полученные на образце ВТ-6

№ п/п	Элемент, линия	Интенсивность пика, отн.ед. (исходный образец)	Интенсивность пика, отн.ед. (отожженный)
1	Al _K α _{1,2}	4111	3160
2	Zr _L α ₁	3705	3227
3	Cl _K α _{1,2}	2810	2073
4	Ti _K α _{1,2}	139975	123588
5	V _K α _{1,2}	25178	20179
6	Cr _K α _{1,2}	1282	1486
7	Zr _K α _{1,2}	9	0

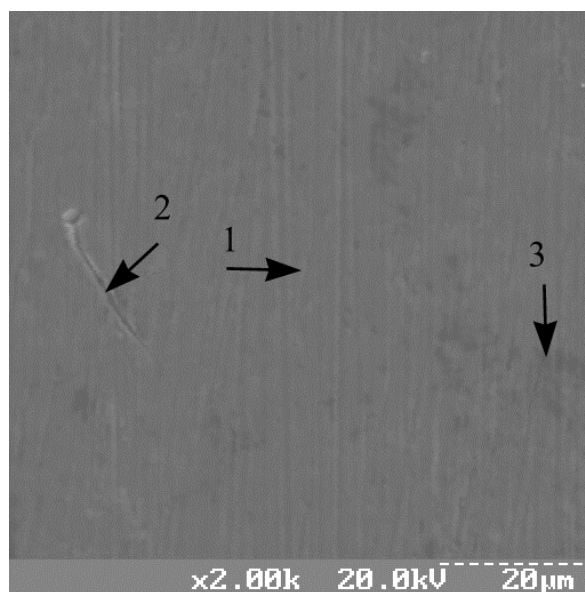


Рис. 9. Изображение поверхности образца ВТ-6 после ионной имплантации Mo, W дозами $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Точками указаны места проведения рентгеновского микроанализа методом EDS

На рис. 10 показаны результаты в виде спектра рентгеновского микроанализа в точке 3. Как видно, кроме титана, алюминия и ванадия, в небольшом количестве наблюдается молибден (результаты интегрального анализа)

На рис. 11 представлены спектры обратного рассеяния ионов (гелия) и протонов, и, как видно из этих рисунков, в поверхностном слое после имплантации наблюдается достаточная концентрация азота и кислорода, а также наблюдается характерное "выедание" в спектре, полученном на TiNi, имплантированном последовательно N и Ni.

Из этих спектров с помощью стандартной программы [13] из "выедания" спектра была определена концентрация азота и построены профили элементов. Для Ni профиль строился начиная с 50 ат.%, эта точка взята в качестве 0 ат.%.

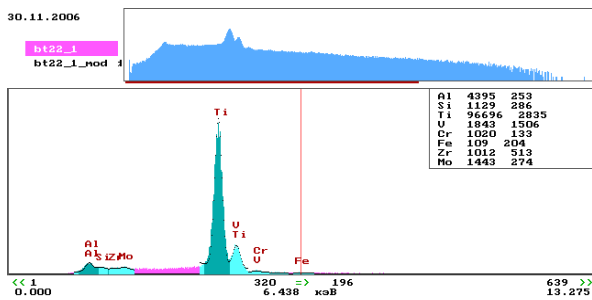


Рис. 10. Энергодисперсионный рентгеновский спектр, полученный на ВТ-6 после имплантации ионов W и Mo дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

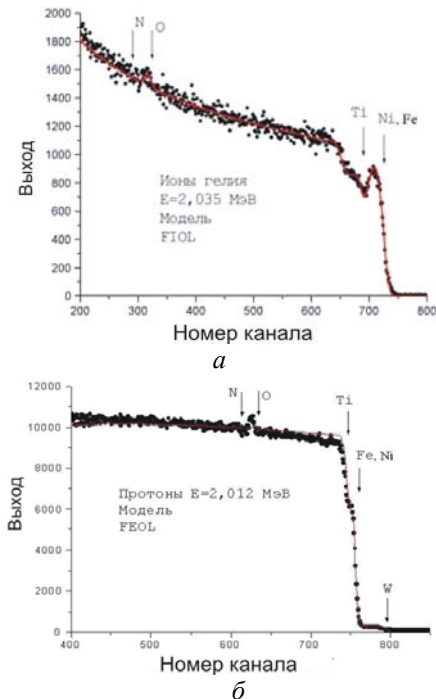


Рис. 11. Энергетический спектр резерфордского обратного рассеяния ионов: а - ионов гелия с энергией 2,297 МэВ, полученный для образца TiNi после имплантации ионов N дозой 10^{18} см^{-2} энергии 60 кэВ и последующей имплантации ионов Ni дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с напряжением 60 кВ; б - протонов с энергией $E=2,348 \text{ МэВ}$ от того же образца

Сразу же стало видно (рис. 12), что профиль азота имеет двугорбую структуру, т.е. имеет два максимума концентрации один вблизи поверхности (максимальная концентрация около 36,0 ат.%), а второй пик расположен на глубине свыше 100 нм ($133 \text{ ат.}\cdot\text{Å}^2$), но с меньшей концентрацией, всего 27 ат.%. В провале между двумя максимумами профиля концентрации N наблюдается максимум концентрации ионов Ni, около 20 ат.%.

Предполагаем: из-за того, что Ni не образует соединения с азотом, атомы Ni (ионы) как бы "выдавливают" или "расталкивают" ионы N, возможно, за счет высоких внутренних сжимающих напряжений, а ионы азота стремятся в области с остаточными растягивающими напряжениями (см., например, работу [14]). В этой работе было продемонстрировано с помощью компьютерного

моделирования, а затем экспериментально показано в работе, где в качестве примесных ионов использовались атомы водорода, и также показано увеличение концентрации водорода в областях с остаточными растягивающими напряжениями.

Как известно, ионы азота очень подвижны, и есть работы, в которых показано, что плазменная ионно-эммерсионная имплантация с низкой энергией ионов азота $\leq 30 \text{ кэВ}$ позволяет легировать слои с концентрацией до нескольких атомных процентов на глубины, соответствующие нескольким десяткам микрометров (см. например, [7, 15]).

Анализ структуры и морфологии поверхности TiNi после двойной имплантации показывает (см. рис.12, а), что поверхность покрыта кратерами различных размеров, которые в первую очередь образуются за счет распыления в процессе имплантации. Об этом же свидетельствуют результаты ROP анализа и профили элементов кислорода и углерода, полученные из этих спектров.

Поэтому, если смотреть на профили элементов, то можно увидеть, что концентрация Ti и Ni вблизи поверхности меньше 10 ат.%. Микроанализ, проведенный с поверхности образцов TiNi, как локальный, так и интегральный показал на превышение эквиатомного состава Ni, а азот не обнаружен из-за того, что его атомный вес ниже предела чувствительности данного метода анализа.

На рис. 13 представлен энергетический спектр резерфордского обратного рассеяния (ROP) ионов гелия, измеренный для образца TiNi, имплантированного последовательно ионами N дозой 10^{18} см^{-2} , а затем ионами W дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Как видно из спектра, в нем наблюдается так называемое «выедание», по которому с помощью стандартной программы определен профиль концентрации ионов N.

На следующем рисунке (рис. 14) представлены профили концентрации элементов Fe, Ni, N, полученные из энергетических спектров ROP. Как видно из профиля, концентрация N очень высока.

На рис. 15 изображена поверхность образцов TiNi после двойной имплантации. Как и при имплантации Ni и N, так и в нашем случае (N, W) при имплантации наблюдается характерный рельеф с образованием множества мелких и средних кратеров.

В отдельных точках поверхности был проведен микроанализ (локальный) и интегральный анализ. Как видно из рис.16, концентрация азота на поверхности находится ниже предела обнаружения микроскопа. Также на рисунке показаны профили имплантированных ионов W и Zr в TiNi и профили сопутствующих элементов O; N. Как видно, максимальная концентрация W составляет около 9 ат.%, а концентрация Zr – всего около 6,5 ат.%. Кроме того, в поверхностном слое обнаружено до 42 ат.% N и около 25 ат.% кислорода. В распределении элементов по глубине не обнаружено значительных отличий от предсказанных теорией [2, 12]. Однако, как мы видим, кислород находится за профилем W, а азот повторяет профили ионов Zr, что говорит о возможности образования нитрида циркония.

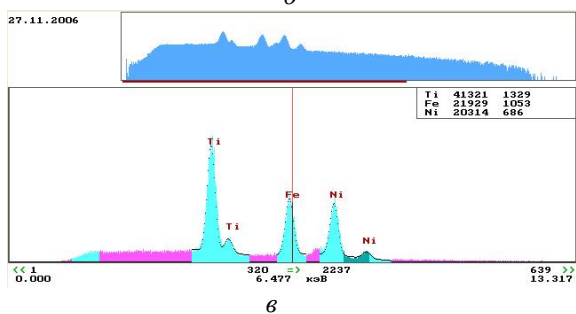
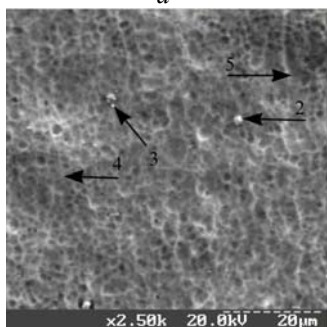
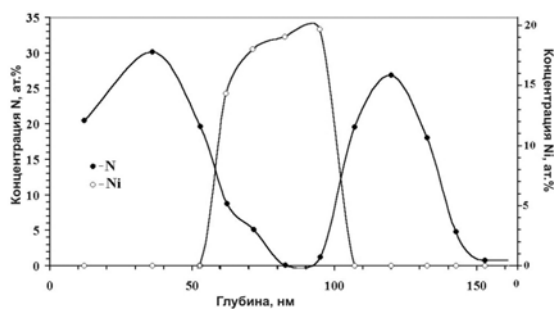


Рис. 12. Профили концентрации элементов, полученные из энергетических спектров на тех же образцах (а); поверхность образцов TiNi после двойной имплантации ионов N дозой 10^{18} см^{-2} , а затем Ni - $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с помощью SEM (б); рентгеновский спектр, полученный с помощью WDS с поверхности образца TiNi после двойной имплантации ионов N и Ni (в)

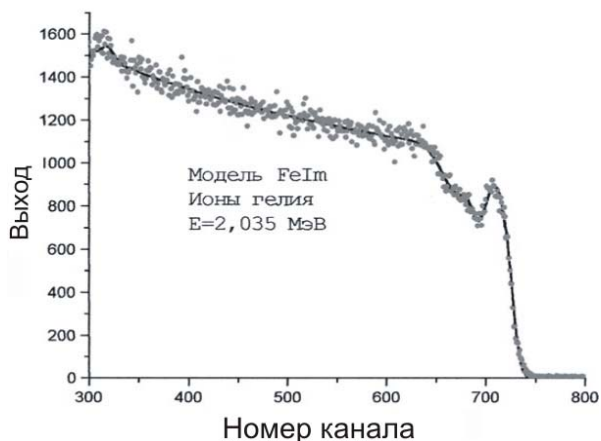


Рис. 13. Энергетический спектр POP ионов гелия, полученный на образце TiNi, имплантированном ионами N (10^{18} см^{-2}), а затем ионами W

В отличие от профиля концентрации азота, сразу после двойной имплантации ионов W и Zr (без отжига), кислород находится на поверхности, см. табл. 10. Из этой таблицы видно, что концентрация

кислорода на поверхности доходит до 72 ат.% вследствие низкого вакуума в камере ускорителя и повышения температуры во время имплантации до 200...250°C. После термического отжига при температуре 550°C (2 ч) в вакууме, концентрация кислорода уменьшается, а его пик смещается в глубину поверхностного слоя.

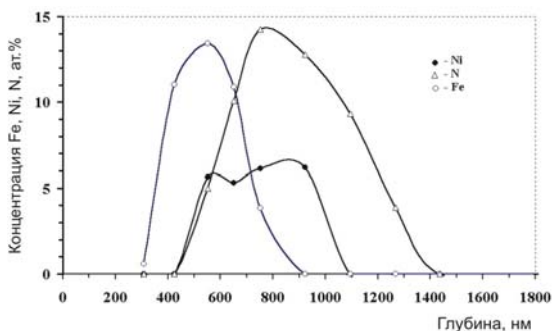


Рис. 14. Профили концентрации элементов Fe, Ni, N, полученные из энергетических спектров POP

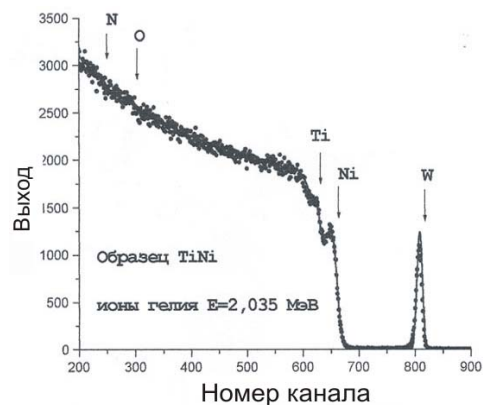


Рис. 15. Энергетический спектр POP, полученный на образце TiNi, имплантированного ионами Zr, W дозами $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Таблица 10

Концентрация элементов по глубине поверхностного слоя TiNi, имплантированного ионами Zr, W дозами $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Глубина, А ²	Концентрация элементов, ат.%					
	W	Ni	Ti	O	N	Zr
15,0	0	4,45	24,05	30,48	41,02	0
23,0	8,95	5,65	22,08	21,53	41,79	0
33,0	8,95	31,20	23,86	12,55	23,44	0
48,0	0	50,00	35,00	0	11,24	3,76
60,5	0	55,00	45,00	0	0	6,50
73,0	0	50,00	50,00	0	0	3,76
85,5	0	50,00	50,00	0	0	0
98,0	0	49,99	50,01	0	0	0
128,0	0	50,00	50,00	0	0	0
161,0	0	50,00	50,00	0	0	0
187,0	0	49,84	50,16	0	0	0
213,0	0	49,89	50,11		0	0
10069,8	0	50,00	50,00	0	0	0

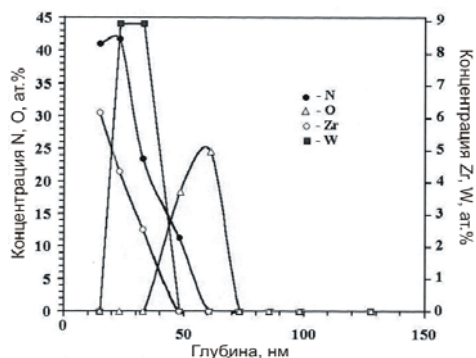


Рис. 16. Концентрационные профили N, O, Zr, W, полученные из энергетических спектров POP, приведенных на рис. 15

ВЫВОДЫ

В работе показано, что имплантация ионов N-W; N-Ni; N-Zr приводит к изменению физико-химических свойств NiTi. При этом значительно меняется рельеф поверхности – наблюдается значительная концентрация кратеров средних и мелких размеров. Получены профили распределения элементов по глубине поверхностного слоя NiTi, которое в значительной степени зависит от условий имплантации.

При имплантации ионов металлов в сплавы VT-6 и VT-22 рельеф поверхности имплантированных образцов не изменяется. В образцах VT-22 обнаружены α -Ti; β -Ti; фазы $Al_{0,67}Cr_{0,08}Ti$; $Al_3Ti_{0,8}V_{0,2}$. Показано, что при облучении наблюдается перераспределение интенсивностей дифракционных линий. Основные изменения в интенсивностях происходят с фазами $Al_{0,67}Cr_{0,08}Ti$ и Al_3Ti . Дифракция рентгеновских лучей в касательной геометрии позволила определить линии, центры тяжести которых соответствуют (100) и (101) α -Ti. Возможна также деформация кристаллической решетки вследствие имплантации (что следует из анализа параметров дифракционной линии α -Ti (101)).

Фазовый состав VT-6 после имплантации представляет собой α -Ti; β -Ti; фазы Al_3Ti и Al_2Ti . После отжига при температуре 550 °C все изменения связаны с фазой Al_3Ti , а также наблюдается обособленный пик (111) Al_3Ti .

При съемке касательной геометрией (0,5°) в области между (101) и (100) α -Ti наблюдается повышение интенсивности излучения, что обусловлено появлением дополнительной линии (111) Al_3Ti . Повышается усталостная прочность при циклических нагрузках имплантированных образцов VT-22, а также увеличиваются нанотвердость и стойкость к износу.

Показано, что двойная имплантация ионов N и Ni в образцы TiNi (нитинол) приводит к образованию сложного (двугорбого) профиля ионов N из-за выдавливания из зоны (области) максимальных энергетических потерь ионов Ni в область остаточных растягивающих напряжений.

При облучении TiNi ионами N и W максимальная концентрация азота составляет около 41,2 ат.%, а концентрация W всего 9 ат.%. Вблизи

поверхности наблюдается высокая концентрация кислорода (из-за низкого вакуума в камере ускорителя).

В результате двойной имплантации ионов N и W и N и Ni также на поверхности формируется характерный рельеф со множеством кратеров мелких и средних размеров из-за распыления ионами азота.

Авторы признательны за помощь в проведении экспериментов А.П. Кобзеву (Дубна, ОИЯИ), С.М. Дуванову и П.А. Павленко (Институт прикладной физики НАН Украины), В.С. Русакову (МГУ), а также сотрудникам Сумского института модификации поверхности Ю.А. Кравченко и В.С. Кшнякину. Работа частично финансировалась по программе НАН Украины «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: новые физические принципы получения нанослоев с помощью потоков плазмы, ионов и электронов».

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж.К.Хирвонен *Ионная имплантация в металлы*. М.: «Металлургия», 1985, 457 с.
2. Ф.Ф.Комаров *Ионная имплантация в металлы*. М.: « Энергоатомиздат». 1990, 262 с.
3. A.D.Pogrebnyak and A.M.Tolopa. A review of high-dose ion implantation and production of ion mixed structures // *Nucl. Instr. and Meth.* 1990, v.B52, p.24-43.
4. Alexander Pogrebnyak, Alexander Kobzev, Boris P. 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 // *Jour. of Appl. Phys.* 2000, v.87, N5, p.2142-2148.
5. Alexander D. Pogrebnyak, O.G. Bakharev, N.A. Pogrebnyak et al. Certain features of High-dose and intensive implantation of Al ions in iron // *Phys. Lett.* 2000, v.A265, p. 225-232.
6. 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, v.64, p. 1-7.
7. В.М.Анищик, В.В. Углов. *Ионная имплантация в инструментальные стали*. Минск: БГУ, 2000, 182 с.
8. О.Г.Бахареv, А.Д.Погребняк, Е.А.Базыль, С.В.Соколов. Исследование эффекта дальнего действия при высокодозной ионной имплантации в металлы // *Металлофизика и новейшие технологии.* 1999, т.21, №8, с. 61-70.
9. Л.Л.Мейснер // Автор. дис... докт. ф.-м.н. Томск, 2004, 32 с.
10. Н.Левинтант, Н.В.Свириденко, А.Д.Погребняк. Влияние высокодозной имплантации ионов N⁺ на структуру, морфологию и механические свойства в Ti и TiNi // *Вісник СумДУ.* 2005, №4(76), с. 93-101.
11. Е.А.Базыль, А.Д.Погребняк, С.В.Соколов, Н.В.Свириденко. Процессы карбидообразования в сплавах молибдена и титана при высокодозной ионной имплантации // *ФХОМ.* 2000, №1, с. 17-26.

12. К.К.Кадыржанов, Ф.Ф.Комаров, А.Д.Погребняк и др. *Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов*. М.: МГУ, 2005, 640 с.
13. M.Mayer SIMNRA Users Guide Technical Report IPP 9/113 Max-Planck-Institute fur Plasma Physik, Garching, Germany, 1997.
14. А.Д.Погребняк, Н.А.Азаренков, В.М.Береснев. *Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев*. Харьков: ХГУ, 2007, 415 с.
15. А.Д.Погребняк, А.М.Толопа. *Аналитический обзор «Применение ионно-плазменных потоков металлов для обработки конструкционных материалов»*: Препринт. Харьков: ХНТО, 1990, с.2-34.
16. М.И.Гусева. Ионная имплантация в металлы // *Поверхность*. 1982, №4, с. 27-50.
17. А.Н. Диденко, А.Е. Лигачев, И.В. Куракин. *Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов*. М.: «Энергоиздат», 1987, 184 с.
18. А.Д.Погребняк, С.Н.Братушка, Н.Левинтант. Влияние двойной имплантации ионов никеля и азота на физико-химические свойства TiNi // *5th Inter. Confer. New Electrical and Electronic Technologies and Industrial Implementation (NEET-2007)*, Zacoane, Poland, June 12-16, p. 110.
19. А.Д.Погребняк, А.П.Кобзев, Н.Левинтант и др. Двойная имплантация ионов газов и металлов в TiNi // *7-я Междунар. конфер. «Взаимодействие излучения с твердым телом»*, ВИТТ-2007, Минск: Изд. центр БГУ, 2007, с. 112-116.
20. С.Н.Дуб, Н.В.Новиков. Испытание твердых тел на твердость // *Сверхтвердые материалы*. 2004, №6, с. 16-33.
21. Д.В.Штанский, М.И.Петржик, И.А.Башкова и др. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca, Zr)-(C, N, O, P) для ортопедических и зубных имплантов // *ФТТ*. 2006, т. 48, в.7, с.1231-1238.

ВПЛИВ ВИСОКОДОЗНОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ ІОНІВ МЕТАЛІВ ТА ГАЗІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ

О.Д. Погребняк, Н.К. Єрдибаєва, Л.В. Маліков, С. М.Братушка, Н.Левінтант

Подано огляд експериментальних результатів, отриманих авторами щодо іонної імплантації титанових сплавів та її вплив на фізико - хімічні та механічні властивості. Розглянуте вплив подвійної імплантації іонів ((N-Ni; W-Mo; W-Zr) на фізико-механічні та хімічні властивості сплавів NiTi, BT-6, BT-22. Підвищується втомна міцність при циклічних навантаженнях імплантованих зразків BT-22, а також збільшуються нанотвердість та стійкість до зношування. В результаті подвійної імплантації іонів N і W, N і Ni на поверхні NiTi, спостерігається характерний рельєф з безліччю кратерів дрібних і середніх розмірів. Подвійна імплантация іонів N і Ni в зразки TiNi (нітинол) призводить до утворення складного (двогорбого) профілю іонів N внаслідок витискування із зони (області) максимальних енергетичних втрат іонів Ni в область залишкової розтягуючої напруги.

INFLUENS OF HIGH DOSE ION IMPLANTATION OF METALL AND GASE ON PHYSICO-MECANICAL PROPERTIES OF TITANIUM ALLOYS

A.D. Pogrebnyak, N.K.Erdubaeva, L.V. Malikov, S.N. Bratushka, N.Levintant

The review of the experimental results received by authors on ionic implantation of titanic alloys and its influence on physical and chemical and mechanical properties is submitted. Influence of double implantation of ions (N-Ni is considered; W-Mo; W-Zr) on physico-mechanical and chemical properties of alloys NiTi, BT-6, BT-22. It is shown, that fatigue durability of implanted samples BT-22 at cyclic loadings raises, as nanohardness and wear resistance increases As a result of double implantation of ions N and W, N and Ni on surface NiTi the characteristic relief with set of the small-sized and average sizes of craters is observed. It was shown that the duplex implantation of N and Ni ions into NiTi (nitinol) results in forming complex two-hump profiles of Nions because of displacing from the area maximum energy losses of Ni ions into the area of residual tensile stresses.