

УДК 669.295:539.121:537.534

## ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВОВ VT-6 И VT-22

© 2010 г. А. Д. Погребняк<sup>1,2</sup>, С. Н. Братушка<sup>1,2</sup>, Л. В. Маликов<sup>1,2</sup>, С. Н. Дуб<sup>7</sup>,  
Н. К. Ердьбаева<sup>3</sup>, Г. В. Кирик<sup>9</sup>, Б. П. Гриценко<sup>8</sup>, Н. Левинтант<sup>4</sup>, В. С. Русаков<sup>5</sup>, В. В. Углов<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Сумской институт модификации поверхности, Сумы, Украина

<sup>2</sup>Сумской государственной университет, Сумы, Украина

<sup>3</sup>Восточно-Казахстанский государственный технический университет,  
Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>4</sup>Division of Surface Layer, Institute of Fundamental Technological Research,  
PAS, Warsaw, Poland

<sup>5</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Белоруссия

<sup>6</sup>Московский государственный университет, Москва, Россия

<sup>7</sup>Институт сверхтвердых материалов, Киев, Украина

<sup>8</sup>Институт физики прочности и материаловедения РАН, Томск, Россия

<sup>9</sup>Концерн "Укрросметалл", Сумы, Украина

Поступила в редакцию: 29.11.2008 г.

В работе представлены новые результаты по исследованию структуры и физико-механических свойств приповерхностных слоев титановых сплавов VT-6 и VT-22 после имплантации ионов (W, Mo) и последующего термического отжига при температуре 550°C в течение двух часов. Использовались методы: резерфордовского обратного рассеяния ионов (RBS) гелия и протонов, растровой электронной микроскопии (РЭМ) с микроанализом (EDS, WDS), индуцированного протоном (ионами) индуцированного рентгеновского излучения, рентгенофазового анализа в скользящей (0.5°) геометрии, мессбауэровской спектроскопии. Проведены исследования нанотвердости и модуля упругости, износа при трении цилиндра по плоскости. Обнаружено увеличение твердости почти в два раза, уменьшение износа и повышение усталостной прочности за счет формирования мелкодисперсных (наноразмерных) фаз нитридов, карбонитридов и интерметаллидов.

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно [1, 2], прохождение ионов средней энергии через твердое тело сопровождается их рассеянием 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 перемещению, формированию профиля распределения имплантированных ионов, образованию новых фаз. Это 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 ионной имплантацией (ВИИИ) понимают такую имплантацию ионов, при которой скорость набора дозы составляет  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> мин<sup>-1</sup>, а концентрация имплантированных ионов составляет от нескольких де-

сятков до 100 атомных процентов [5–7]. При этом плотность ионного тока на мишени составляет от единиц до десятков миллиампер при длительности импульса тока 100–200 мкс.

Проведенные в работах [2, 4, 8, 9–11] исследования свидетельствуют об уменьшении значения коэффициента трения с ростом дозы бомбардирующих ионов N<sup>+</sup> при энергии 40 кэВ для систем Ti–Al, Ti–Mo, Ti–Ni. Для систем Ti–Au облучение дозой  $1 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> приводит к незначительному увеличению коэффициента трения, однако увеличение дозы до  $3 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> 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 ионов в титановые сплавы Cu–Ni, Fe–Zr приводит к увеличению микротвердости, что связано, в первую очередь, с упрочнением поверхностных слоев за счет образования мартенситных фаз и мел-

кодисперсных карбидов и оксикарбидов. В работах [7, 10, 11] показано, что при имплантации ионов Hf в титановые сплавы было обнаружено увеличение усталостной прочности почти на 80% по сравнению с исходными образцами [6, 7], а при имплантации ионов  $C^+$ ,  $N^+$ ,  $B^+$  удается повысить циклическую долговечность сплава Ti + 6% Al + 4% V (BT-6) в 4–5 раз за счет торможения движения дислокаций и уменьшения роста трещин [1]. Известно также, что W и Mo используют в качестве легирующих элементов для повышения прочности и улучшения эксплуатационных характеристик конструкционных материалов [8, 10]. Поэтому, несомненный интерес представляло исследование влияния высокодозной и интенсивной имплантации ионов  $W^+$ – $Mo^+$  на изменение физико-химических и механических свойств титановых сплавов BT-6 и BT-22.

### МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

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) размером  $15 \times 15 \times 2$  мм, которые полировались и отжигались для снятия остаточных напряжений и наклепа. Имплантацию металлических ионов проводили на вакуумно-дуговом имплантаторе “Диана” дозой  $5 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>, длительность импульса составляла около 200 мкс, температура поверхности образцов не превышала 300°C. Имплантацию ионов проводили в камере ускорителя с остаточным вакуумом около  $10^3$  Па.

Для анализа элементного состава образцов использовали методы: резерфордовского обратного рассеяния (ROR) ионов гелия и протонов с энергией 2.035 и 2.012 МэВ соответственно; растровой электронной микроскопии (РЭМ) с микроанализом (WDS, EDS) и индуцированное ионами гелия рентгеновское излучение (PIXE) на ускорителе в г. Darmstadt (Германия) с энергией пучка ионов  $^4He^+$  3.1 МэВ. Как известно, методом ROR трудно определить концентрацию легких элементов при указанной энергии ионов гелия, а погрешность определения таких примесей как N, O, B резко возрастает при наличии в матрице элементов с большой атомной массой. Кроме того, сечение пучка ионов гелия или протонов составляет 0.8–1.2 мм в диаметре. В связи с этим дополнительно было использовано два метода элементного анализа: индуцированное протонами рентгеновское излучение (PIXE) и рентгеновский энергодисперсионный анализ. Последний позволяет производить локальный анализ на поверхности размером около 1–2 мкм.

Анализ структуры и рельеф поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе

РЭММА с микроанализаторами WDS (Selmi, Sumy) и EDS.

Для исследования структуры титановых сплавов BT-22 использовали мессбауэровскую спектроскопию (МС) на ядрах  $^{57}Fe$ , рентгеновский пучок в скользящей геометрии Вульфа–Брегга. Мессбауэровская спектроскопия имеет более высокий предел обнаружения фаз (около 1.2–1.4%) по сравнению с дифракцией рентгеновских лучей. С учетом рентгеновского анализа и с помощью МС была получена дополнительная информация о локальных неоднородностях размером менее 100 нм (из-за наличия в материале железа).

Дополнительно проводились 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.

Испытания проводили на трехгранном инденторе Берковича и нанотвердомере Nano Indenter-II (MTS Systems Corporation, Oak Ridge, TN, USA). В процессе испытаний с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения вершины индентора Берковича от нагрузки. Точность измерения глубины отпечатка равнялась  $\pm 0.04$  нм, нагрузки на индентор составляли  $\pm 75$  нН. Прибор выполняет около трех замеров нагрузки и перемещения за одну секунду. Для уменьшения вибраций прибор установлен на виброизолирующем столе. При каждом испытании индентор нагружался/разгружался три раза, каждый раз до более высокой нагрузки, которая не превышала 5 мН ( $\approx 0.5$  Г) при глубине 150 мН. Испытания проводились при постоянной скорости внедрения индентора, равной 5 нм/с. На каждом образце наносили по пять отпечатков на расстоянии 30 мкм друг от друга. Во время разгрузки для каждого испытания скорость теплового расширения индентора измерялась еще раз, и в результаты вносилась соответствующая поправка. После испытаний твердость находили по глубине отпечатка под нагрузкой, модуль упругости – из анализа кривой разгрузки [13, 14].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б представлены энергетические спектры ROR ионов гелия с энергией 2.035 МэВ, полученные на образцах BT-22 после имплантации ионов Mo и W дозой  $2 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> (а) и  $5 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> (б). Как видно из спектров, после имплантации в образце обнаружен широкий набор элементов: C, O, Al, Ti, V, Fe, Mo, W. Обработка спектров по стандартной программе позволила получить распределение концентрации элементов по глубине приповерхностного слоя образцов (табл. 1). Максимальная концентрация ионов W составляет около 11 ат. % в слое вблизи поверхности на глубине около 5 нм, а концентрация

Mo составляет 38 ат. %, и ее максимум расположен на глубине 22.4 нм при дозе имплантации  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Термический отжиг образцов ВТ-22 в течение двух часов при  $550^\circ\text{C}$  приводит к увеличению глубины проникновения ионов почти в 1.5 раза.

На рис. 2а, 2б представлен мессбауэровский спектр, измеренный на образце, имплантированном ионами W и Mo (исследовался порошок, полученный с поверхности образца). В сравнении с рассчитанными парциальными спектрами  $P(H_0)$ ,  $P(\delta)$  и  $P(\epsilon)$  видны небольшие отличия как в смещении значений эффективного поля, так и в парциальных спектрах. Они свидетельствуют о том, что в результате имплантации ионов W и Mo атомы Fe вошли в качестве примеси в уже существующие фазы (либо образовавшиеся в небольшом количестве), например  $\text{Al}_3\text{Fe}$ , в котором атомы железа находятся в парамагнитном состоянии или (из-за малых размеров  $<100 \text{ нм}$ ) – в супермагнитном состоянии. Это говорит о локальной неоднородности в ближайшем окружении атомов железа, соответствующей или аморфному состоянию, или наличию большого числа примесей.

На рис. 3 приведен рентгеновский спектр, полученный с имплантированной ионами W и Mo поверхности сплава ВТ-22. Как видно из рисунка, присутствуют элементы Al, Ti, Cr, Zr, Mo, однако W не обнаружен. Рентгеновский микроанализ образцов ВТ-22 проводился с площади  $80 \times 80 \text{ мкм}$  на глубину 2.4 мкм, поэтому, несмотря на высокую концентрацию Mo (данные РОР-анализа), мы не смогли обнаружить ионы W, а Mo обнаружен в незначительных

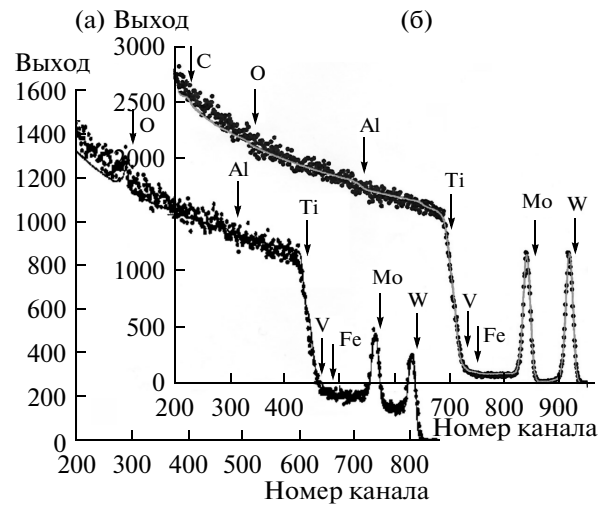
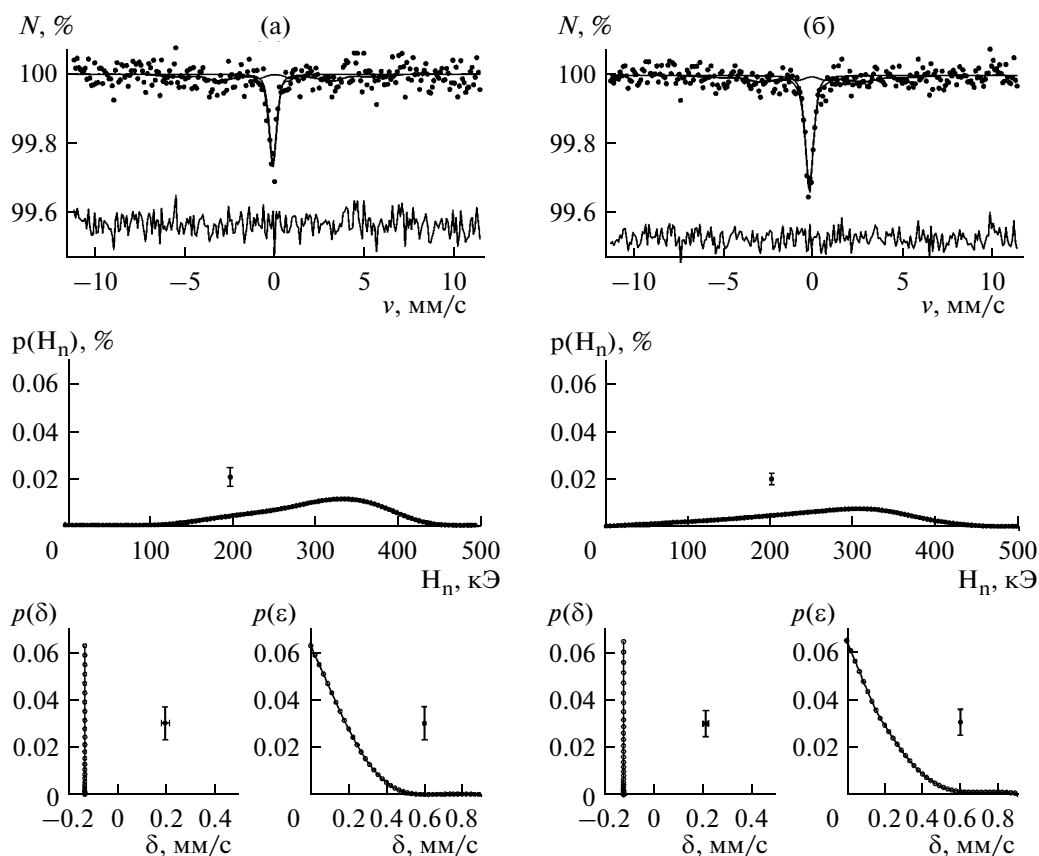


Рис. 1. Энергетический спектр резорфордского обратного рассеяния ионов  $\text{He}^{+4}$  с энергией  $E = 2.035 \text{ МэВ}$ , полученный с поверхностного слоя покрытия образцов ВТ-22 (стрелками указаны кинематические границы элементов) при дозе имплантации  $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (а) и  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (б).

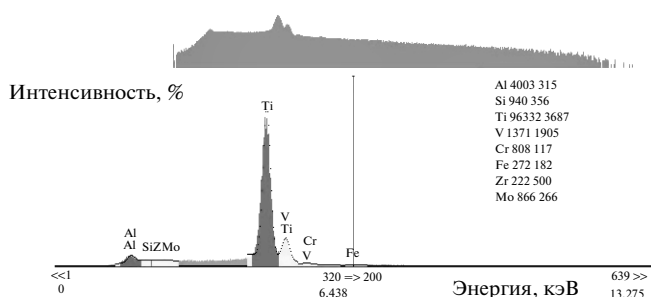
количествах. Повидимому это связано с малой глубиной проективного пробега этих ионов (не более 150 нм). С другой стороны, наличие Mo может быть связано с тем, что он входит в состав ВТ-22 в небольшом (около 1%) количестве, о чем также свидетельствуют профили элементов, полученные с помощью РОР-анализа. На поверхности сплава не обнаружено

Таблица 1. Концентрация элементов по глубине образца ВТ-22 после имплантации ионов Mo и W, в ат. %

Глубина, нм	доза $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$						
	W	Mo	Fe	V	Ti	Al	O
42.1	.00	.00	1.01	4.08	14.35	5.29	75.27
81.9	4.95	12.87	1.00	4.00	43.90	5.18	28.10
236.6	2.01	2.01	1.01	4.06	85.65	5.26	.00
391.3	2.01	2.01	1.01	4.06	85.65	5.26	.00
15861.1	2.01	2.01	1.01	4.06	85.65	5.26	.00
	доза $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$						
8.5	11.06	.00	0.95	3.54	36.02	6.96	0.00
22.4	7.80	38.44	0.95	3.62	42.67	7.24	0.00
36.5	0.80	12.10	1.03	3.98	59.59	8.67	13.83
74.0	0.21	1.28	1.01	4.08	76.11	8.92	8.39
148.4	0.10	1.05	1.00	4.03	79.90	8.88	5.04
15630.3	0.11	1.04	1.02	4.12	84.52	9.19	0.00



**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 образцах ВТ-22 после имплантации ионов W и Mo дозой  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

кратеров, как, например, при имплантации в TiNi ионов N с энергией от 60 до 90 кэВ и плотностью ионного тока до десятых долей миллиампера.

Результаты рентгено-фазового анализа образцов ВТ-22 до и после имплантации ионов W и Mo показали, что поверхностный слой сплава ВТ-22 состоит из  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti,  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , а также фаз  $\text{Al}_{0.6}\text{Cr}_{0.07}\text{Ti}$  и  $\text{Al}_3\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}$  (рис. 4а, 4б). При облучении ионами W и

Mo наблюдается перераспределение интенсивности дифракционных линий. Следует отметить, что основные изменения интенсивностей происходят в фазах  $\text{Al}_{0.67}\text{Cr}_{0.08}\text{Ti}$  и  $\text{Al}_3\text{Ti}$  (табл. 2). При переходе к съемке в скользящей геометрии (угол  $0.5^\circ$ ) в спектрах исходного и обработанного образцов (рис. 4б) можно выделить только линии, центры тяжести которых соответствуют отражениям 100 и 101  $\alpha$ -Ti.

Наблюдается уширение линии 101  $\alpha$ -Ti (табл. 2), что указывает на увеличение деформации кристаллической решетки  $\alpha$ -Ti, обусловленное имплантацией Mo и W (табл. 3, 4).

На рис. 5 представлены спектры PIXE, полученные для образцов ВТ-22 после имплантации ионов W, Mo и последующего отжига при 550°C в течение двух часов. Как видно из спектров и результатов расчета интенсивности пиков (табл. 3), присутствуют элементы Al, Zr, Ti, Cr, V, Mo (концентрация последнего по результатам анализа РОР вблизи поверхности достигает 38 ат. %). Однако W не выявляется на спектрах. Его отсутствие можно объяснить малой глубиной проникновения ионов W и относительно небольшой концентрацией около 11 ат. %. При интегральном анализе (его глубина составляет 2.2–2.6 мкм) концентрация W оказывается ниже предела обнаружения.

Твердость  $H$  и модуль упругости  $E$  определялись по методике Оливера и Фара [13]. Величина упругого восстановления  $W_e$  поверхностного слоя рассчитывалась по кривым “нагрузка–разгрузка” по формуле

$$W_e = \frac{h_{\max} - h_r}{h_{\max}}, \quad (1)$$

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

Диаграммы внедрения показаны на рис. 6а–6г. Особенностью данных диаграмм является довольно большое для металла упругое восстановление при разгрузке индентора. Это указывает на низкий модуль упругости  $E$  при относительно высокой твердости  $H$  (величина упругого восстановления определяется отношением  $E/H$ ). Нагрузка, необходимая для внедрения индентора на глубину 50 нм минимальна, для исходного образца ( $0.8 \pm 0.1$  мН), увеличивается до ( $0.9 \pm 0.1$  мН) для имплантированного образца и максимальна для имплантированного образца после отжига ( $1.2 \pm 0.1$  мН), рис. 6г. Это указывает на рост твердости поверхностного слоя после имплантации и отжига. Обращает на себя внимание следующее обстоятельство: после отжига упругое восстановление глубины отпечатка при разгрузке намного больше, чем для исходного образца. Это говорит о том, что рост твердости сопровождался более слабым увеличением модуля, т.е. твердость после имплантации и отжига увеличилась более существенно, чем модуль упругости. Результаты определения твердости и модуля упругости при глубинах отпечатков 50, 100 и 150 нм даны в табл. 5 и 6, а соответствующий график приведен на рис. 7.

Твердость исходного образца слабо уменьшается с ростом глубины отпечатка с 50 до 150 нм. Это обычный масштабный эффект (indentation size effect). Твердость имплантированного слоя несколько выше исходного, особенно на глубине 50 нм. Отжиг

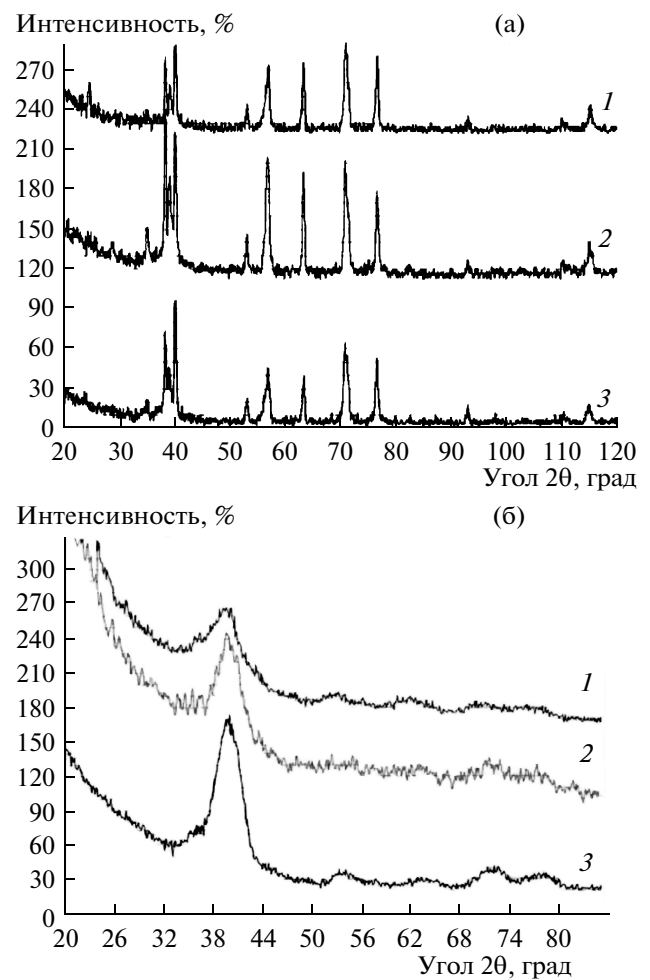


Рис. 4. Дифрактограммы, полученные на образцах ВТ-22 (а) и кривые рассеяния в скользящей геометрии (б): выделяются линии 100 и 101  $\alpha$ -Ti: 1 – исходное состояние; 2 – ВТ-22 после имплантации W и Mo; 3 – ВТ-22 после такой же имплантации с энергией 90 кэВ.

после имплантации привел к резкому росту твердости поверхностного слоя. Причем уменьшение твердости с глубиной происходило более интенсивно по сравнению с исходным образцом в результате влияния ниже лежащего неупрочненного материала.

Исследование сплава ВТ-22 после двойной имплантации W и Mo 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 в количестве 7–10 образцов на зависимость [15]. После имплантации ионов W и Mo образцы показали увеличение усталостной прочности на 25–30%, а после термического отжига в вакууме при  $T = 550^\circ\text{C}$  в течение двух часов наблюдалось ее увеличение до 60–70% от исходного значения. Фазовый состав имплантированного образца

**Таблица 2.** Концентрация элементов по глубине образцов ВТ-6 после имплантации ионов Мо и W, в ат. %

Глубина, нм	доза $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$						
	W	Mo	V	Ti	Al	O	
40.8	.00	.00	2.17	26.44	9.70	61.69	
95.8	4.44	11.11	2.19	43.53	9.57	29.16	
252.4	.00	.00	2.17	88.14	9.69	.00	
409.0	.00	.00	2.17	88.14	9.69	.00	
16065.9	.00	.00	2.17	88.14	9.69	.00	
Глубина, нм	доза $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$						
	8.5	W	Mo	3.54	36.02	6.96	0.00
	22.4	11.06	.00	3.62	42.67	7.24	0.00
	36.5	7.08	38.44	3.98	59.59	8.67	13.83
	74.0	0.80	12.10	4.08	76.11	8.92	8.39
	148.4	0.21	1.28	4.03	79.90	8.88	5.04
	15630.3	0.10	1.05	4.12	84.52	9.19	0.00

**Таблица 3.** Результаты PIXE-анализа, полученные на образце ВТ-6 после имплантации ионов W и Mo

№ п/п	Элемент, линия	Интенсивность пика, отн. ед. (исходный образец)	Интенсивность пика, отн. ед. (отожженный)
1	AlK <sub>α1,2</sub>	4111	3160
2	ZrL <sub>α1</sub>	3705	3227
3	SiK <sub>α1,2</sub>	2810	2073
4	TiK <sub>α1,2</sub>	139975	123588
5	VK <sub>α1,2</sub>	25178	20179
6	CrK <sub>α1,2</sub>	1282	1486
7	MoK <sub>α1,2</sub>	980	1208

ВТ-6 включает α-Ti, β-Ti, Al<sub>3</sub>Ti, Al<sub>2</sub>Ti (рис. 8а). После отжига имплантированных образцов основные изменения связаны с фазой Al<sub>3</sub>Ti. В частности, на дифрактограмме появляется обособленный пик 111 Al<sub>3</sub>Ti. Съемка в скользящей геометрии (угол 0.5°) показывает, что в области между отражениями 001 и 100 α-Ti наблюдается повышение интенсивности излучения, что обусловлено появлением дополнительной линии 111 Al<sub>3</sub>Ti (рис. 8б).

На рис. 9а, 9б приведены энергетические спектры РОР образцов ВТ-6 после двойной имплантации ионов Мо и W для двух разных доз [16]. В спектрах обнаружены элементы Al, Ti, V, O, C, а также имплантированные ионы Мо и W. В табл. 3 приведены результаты элементного анализа по глубине образца сплава ВТ-6, облученного дозой  $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , полученные по стандартной программе. Максимальная концентрация W составляет около 4.44 ат. % и отвечает глубине около 8.5 нм (для дозы  $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ).

**Таблица 4.** Экспериментальные результаты значений твердости (*H*) и модуля упругости (*E*) в сплаве ВТ-22

Образец	Глубина					
	50 нм		100 нм		150 нм	
	<i>H</i> , ГПа	<i>E</i> , ГПа	<i>H</i> , ГПа	<i>E</i> , ГПа	<i>H</i> , ГПа	<i>E</i> , ГПа
Исходный	5.8 ± 0.8	125 ± 12	5.8 ± 0.5	129 ± 16	5.7 ± 0.7	129 ± 16
После имплантации	10.0 ± 2.5	168 ± 32	8.3 ± 2.2	147 ± 26	7.5 ± 2.0	148 ± 34

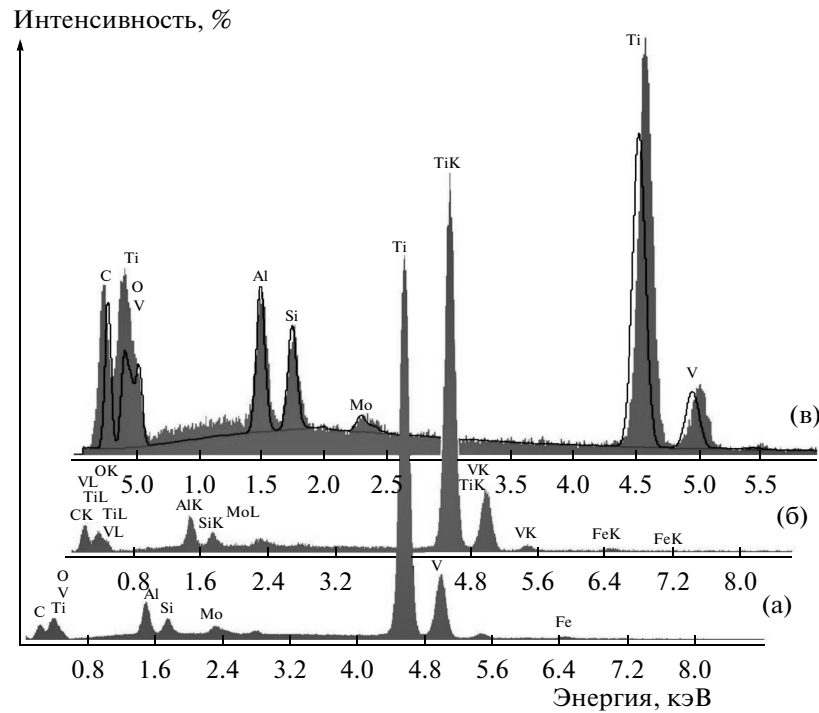


Рис. 5. Рентгеновские спектры, индуцированные пучками ионов гелия, полученные на образцах ВТ-22 после имплантации ионами W и Mo (1) и последующего отжига при 550°C (2).

Концентрация Mo составляет около 11.65 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. При увеличении дозы до  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  концентрация W в максимуме достигает 11 ат. %, а концентрация Mo увеличивается до 38 ат. % (табл. 4).

На рис. 10а, 10б приведены профили распределения по глубине ионов W и Mo, полученные из энергетических спектров РОР после имплантации дозой  $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и последующего термического отжига в вакууме при температуре 550°C в течение двух часов. Термический отжиг приводит к “размытию” профиля, уменьшению пиковой концентрации Mo и W. Согласно теории диффузии [16], профиль ионов на глубине описывается формулой Гаусса:

$$h = \frac{x - C}{\sigma}, \tag{2}$$

где  $x$  – глубина пика,  $C$  – центр пика.

Величина  $\sigma$  определялась из соотношения

$$\sigma = (2Dt)^{1/2}, \tag{3}$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $t$  – время имплантации. Расчет “эффективных” коэффициентов диф-

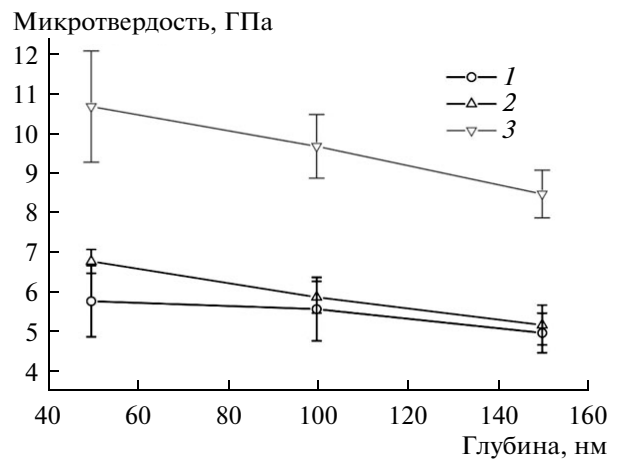


Рис. 6. Диаграмма внедрения индентора для исходного образца. (а), после имплантации (б), после отжига (в). Первый цикл нагружения до глубины 50 нм: 1 – исходный, 2 – имплантация, 3 – отжиг после имплантации (г).

фузии в образцах ВТ-22 на основе этих данных проводился по формуле

$$D_t = \frac{\sigma_i^2 - \sigma_t^2}{2t}, \tag{4}$$

где  $2\sigma_i$  – ширина пика концентрации W; Mo на половине высоты при комнатной температуре;  $2\sigma_t$  – ширина пика концентрации W; Mo на половине высоты

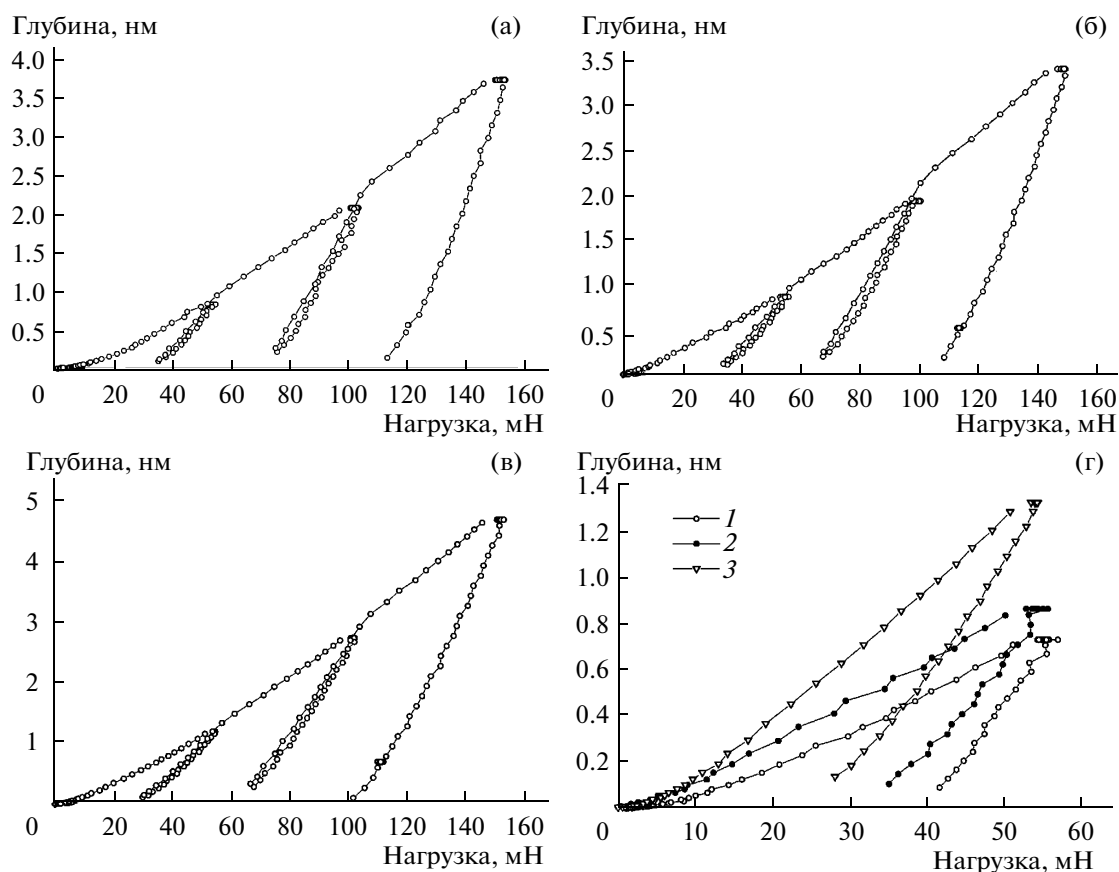
**Таблица 5.** Экспериментальные результаты значений твердости ( $H$ ) и модуля упругости ( $E$ ) в сплаве ВТ-6

Образец	Глубина					
	50 нм		100 нм		150 нм	
	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа
Исходный	$5.8 \pm 0.9$	$123 \pm 14$	$5.6 \pm 0.8$	$124 \pm 21$	$5.0 \pm 0.5$	$141 \pm 10$
После имплантации	$6.8 \pm 0.3$	$127 \pm 5$	$5.9 \pm 0.4$	$120 \pm 5$	$5.2 \pm 0.5$	$115 \pm 8$
После отжига	$10.7 \pm 1.4$	$164 \pm 25$	$9.7 \pm 0.8$	$145 \pm 9$	$8.5 \pm 0.6$	$140 \pm 7$

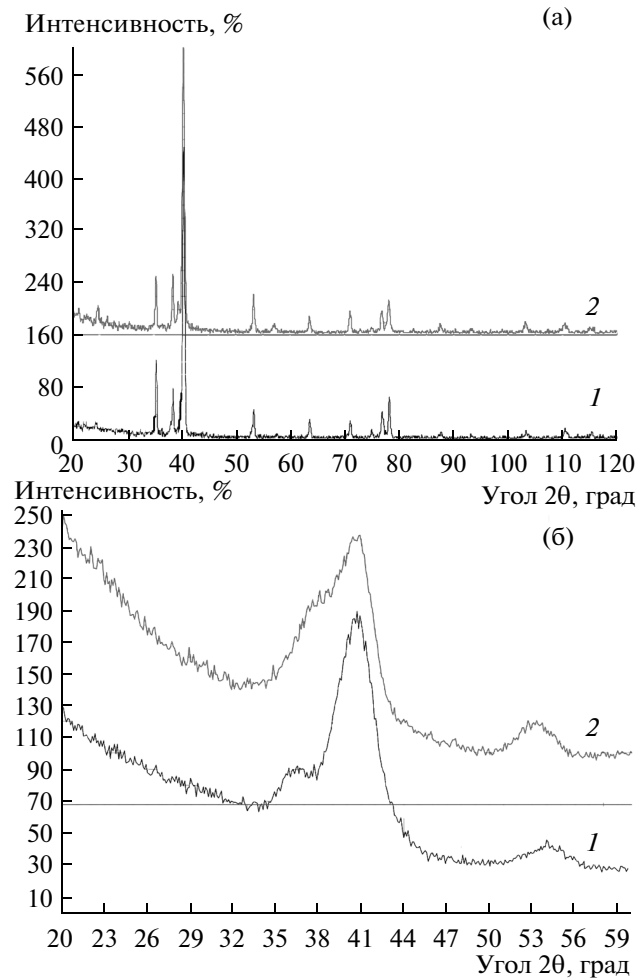
после отжига при  $550^\circ\text{C}$  (2 ч);  $t$  – время отжига. Оказалось, что  $D_{\text{Mo}} \sim 2.8 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ , а  $D_{\text{W}} \sim 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ . По-видимому, различие в значениях коэффициентов диффузии может быть связано с различием ионных радиусов имплантируемых ионов. Увеличение концентрации радиационных дефектов, а также внедрение ионов  $\text{W}^+$  и  $\text{Mo}^+$  приводит к увеличению твердости в приповерхностном слое почти в два раза. Образование в поверхностных слоях титановых сплавов оксикаридов также может влиять за счет уменьше-

ния коэффициента трения при имплантации ионов  $\text{W}^+$  и  $\text{Mo}^+$  в ВТ-22 дозой  $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  на изменение твердости и износ. Концентрация в максимуме пика W составляет 5 ат. %, а Mo – свыше 11 ат. %. При увеличении дозы имплантации до  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  концентрация ионов  $\text{W}^+$  в максимуме достигает 12–14 ат. %, а концентрация Mo при этом возрастает до 38 ат. %.

Из анализа, проведенного с помощью метода PIXE (табл. 6) для образцов ВТ-6 после имплантации ионов W, Mo дозой  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  с энергией

**Рис. 7.** Зависимость твердости от глубины: 1 – исходный образец; 2 – после имплантации; 3 – после отжига.

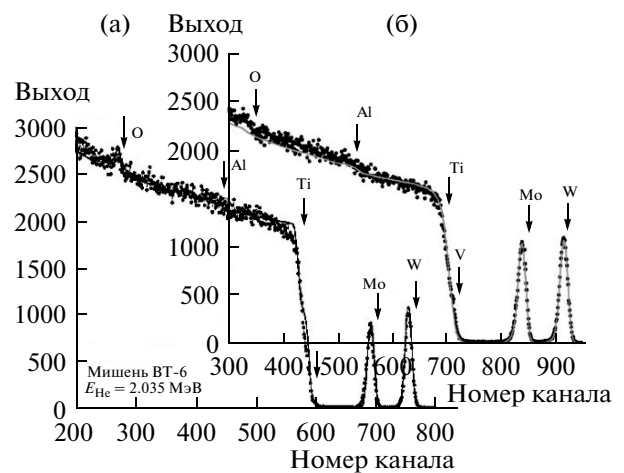




**Рис. 8.** Дифрактограммы, полученные на образцах ВТ-6 после имплантации ионов W и Mo дозой  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , 60 кэВ, после отжига при 550°C в течение 2 ч (а); съемка в скользящей геометрии в области отражений 100 и 101  $\alpha$ -Ti и дополнительные линии 111  $\text{Al}_2\text{Ti}$  (б).

60 кВ, с последующим отжигом в течение двух часов при 550°C, были обнаружены почти все элементы, входящие в состав ВТ-6. Как видно из приведенных данных, интенсивность пика Mo не очень высока. Следует отметить, что пределы обнаружения элементов методами EDS и PIXE различаются из-за различия глубин проникновения электронов и ионов гелия, чем объясняются некоторые отличия в результатах анализов. Более точная информация о содержании W и Mo была получена с помощью РОР-анализа и построения профилей распределения элементов.

Результаты обработки спектров РИХЕ для исходного (а) и имплантированного образцов ВТ-6 (последние соответствуют спектрам РОР, представленным на рис. 1а, 1б) приведены в табл. 3. Как видно из сравнения результатов, на спектрах присутствуют пики, полученные для образцов ВТ-6 после имплантации. Спектры РОР свидетельствуют о том, что им-



**Рис. 9.** Энергетические спектры РОР, полученные на образцах ВТ-6 после двойной имплантации ионов Mo и W (а) и последующего отжига при  $T = 550^\circ\text{C}$  (б).

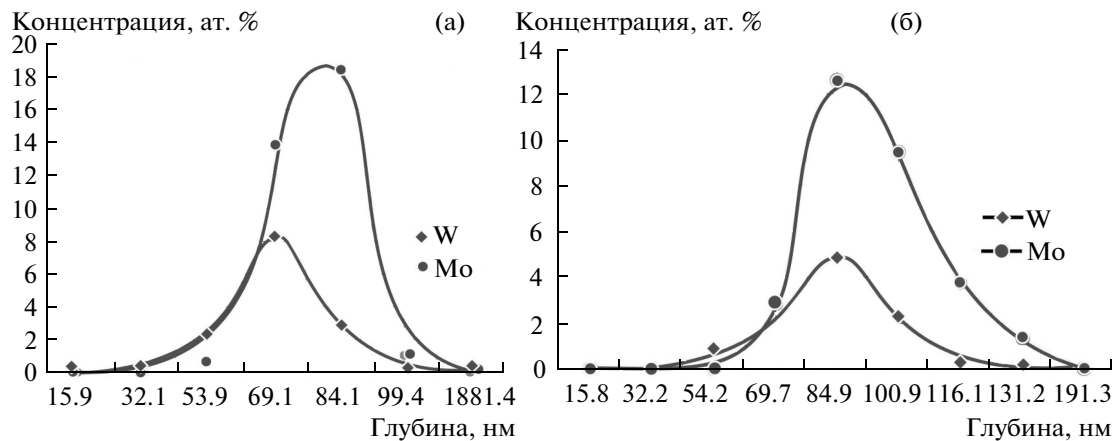


Рис. 10. Профили ионов W и Mo, полученные после имплантации дозой  $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (а) и последующего термического отжига в вакууме при  $T = 550^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (б).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что двойная имплантация ионов Mo и W в титановые сплавы BT-6 и BT-22 дозой до  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  приводит к образованию профилей концентрации элементов с высоким содержанием в максимуме. Например, доза  $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  приводит к формированию профиля Mo с максимальной концентрацией Mo около 14 ат. %, а W около 5 ат. %. В то же время в результате двойной имплантации ионов  $\text{Mo}^+$  и  $\text{W}^+$  дозой  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  максимум концентрации Mo возрастает до 38 ат. %, а W около 11 ат. %. Термический отжиг образцов BT-6 и BT-22 при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение двух часов приводит к уменьшению пиковой концентрации Mo и W и размытию профилей элементов.

Измерения показывают, что максимальное изменение нанотвердости наблюдается на глубине около 50 нм, а на глубине около 150 нм ее увеличение значительно меньше. После термического отжига упругое восстановление глубины отпечатка при разгрузке несколько больше, чем для исходного образца, что говорит о том, твердость растет более интенсивно, чем модуль упругости, в частности для образцов BT-6.

Термический отжиг после имплантации ионов  $\text{Mo}^+$  и  $\text{W}^+$  дозой  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  приводит к резкому увеличению твердости поверхностного слоя, в то время как на глубине твердость уменьшается более значительно по сравнению с исходными образцами. Это может быть объяснено влиянием расположенного ниже слоя неупрочненного материала.

Результаты фазового анализа, проведенного на образцах титановых сплавов до и после имплантации ионов Mo и W показали, что сплав BT-22 состоит из  $\alpha\text{-Ti}$ ,  $\beta\text{-Ti}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , а также фаз  $\text{Al}_{0.6}\text{Cr}_{0.07}$  и  $\text{Al}_3\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}$ . В результате имплантации происходит перераспределение интенсивностей дифракционных линий фаз  $\text{Al}_{0.67}\text{Cr}_{0.08}\text{Ti}$  и  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Фазовый состав BT-6 также пред-

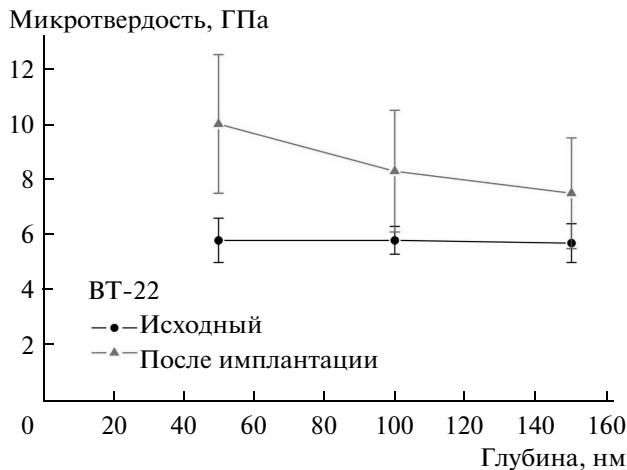


Рис. 11. Зависимость нанотвердости от глубины индентирования в образцах BT-22 до (●) и после (▲) имплантации ионов W и Mo дозой  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

плантация ионов Mo и W приводит к формированию отдельных пиков Mo и W. Изотермический отжиг сопровождается размытием пиков, что объясняется диффузией имплантируемых ионов  $\text{Mo}^+$  и  $\text{W}^+$ .

На рис. 11 и в табл. 4 приведены результаты измерения нанотвердости образцов BT-22 до и после имплантации ионов W и Mo дозой  $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , а в табл. 3, 5 для образцов BT-6. Видно, что имплантация ионов приводит к увеличению твердости почти на 100% (особенно на глубине 50 нм). Причем на глубине 150 нм такое увеличение составляет всего около 50%. Модуль упругости также возрастает на 45% при глубине индентирования 50 нм и постепенно уменьшается на глубинах 100 и 150 нм (табл. 5).

ставлен  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti, Al<sub>2</sub>Ti, Al<sub>3</sub>Ti. После отжига имплантированных двумя ионами образцов все основные изменения связаны с фазой Al<sub>3</sub>Ti (т.е. наблюдается полностью обособленный пик 111 Al<sub>3</sub>Ti). При этом в области пиков 001 и 100  $\alpha$ -Ti наблюдается повышение интенсивности дифракции, что также обусловлено появлением дополнительной линии 111 Al<sub>3</sub>Ti.

Имплантация ионов W<sup>+</sup> и Mo<sup>+</sup> дозой  $5 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> приводит к увеличению твердости почти на 100% на глубине 50 нм и уменьшению до 45% на глубине 150 нм. Модуль упругости образцов сплава ВТ-22 после имплантации также возрастает на малых глубинах (50 нм) до 50% и уменьшается с увеличением глубины индентирования.

Работа финансировалась в рамках проекта НАН Украины "Наноматериалы, нанопокрyтия и нанотехнологии". Авторы выражают признательность за помощь в измерении спектров РИХЕ Дуванову С.М. и Кобзеву А.П. (Дубна) за проведение РОР-анализа, термического отжига образцов в вакууме и измерение усталостной прочности – О.Р. Ивасишину (Институт металлофизики НАН Украины), а также О.П. Кульментьевой (СумГУ, Сумы) – за измерение стойкости образцов к износу.

#### 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. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1990. V. 52. P. 24.
4. Pogrebnjak A., Kobzev A., Gritsenko B.P. et al. // Appl. Phys. 2000. V. 87. № 5. P. 2142.
5. Pogrebnjak A.D., Bakharev O.G., Pogrebnjak N.A. et al. // Phys. Lett. A. 2000. V. 265. P. 225.
6. Pogrebnjak A.D., Bazyl E.A. // Vacuum. 2002. V. 64. P. 1.
7. Анищик В.М., Углов В.В. Ионная имплантация в инструментальные стали. Минск: БГУ, 2000. 182 с.
8. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. М.: МГУ, 2005. 640 с.
9. Гусева М.И. Ионная имплантация в металлы // Поверхность. 1982. № 4. С. 27.
10. Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И.В. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 184 с.
11. Погребняк А.Д., Братушка С.Н., Левинтант Н. // 5<sup>th</sup> Int. Conf. New Electrical and Electronic Technologies and Industrial Implementation (NEET-2007). Zacospane, Poland, 2007. P. 110.
12. Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 6. P. 1564.
13. Дуб С.Н., Новиков Н.В. // Сверхтвердые материалы. 2004. № 6. С. 16.
14. Погребняк А.Д., Базыль Е.А., Свириденко Н.В. // Успехи физики металлов. 2004. Т. 5. С. 342.
15. Duvanov S.M., Balog A.G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2000. V. 171. P. 475.

### **Influence of Double Ion Implantation on Physicochemical and Mechanical Properties of Surface Layers of Titanium Alloys**

**A. D. Pogrebnjak, S. N. Bratushka, L. V. Malikov, S. N. Dub, N. K. Erdybaeva, G. V. Kirik, B. P. Gritsenko, N. Levitant, V. S. Rusakov, V. V. Uglov**

New results of investigation of structure, physicochemical and mechanical properties of surface layers of titanium alloys due to implantation of W or Mo ions and followed heat annealing at 550°C during 2 h were presented.