

## ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ И ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

С.Н. Братушка, С.В. Соколов

*Сумский государственный университет*

*Украина*

Поступила в редакцию 19.04.2012

Представлен обзор результатов по исследованию наиболее перспективных методов упрочнения титановых сплавов и их влияния на свойства покрытий. Установлены общие закономерности влияния изменений морфологии поверхности, структуры, элементного и фазового состава, вызванных физическими процессами, происходящими в материале при плазменно-детонационной обработке металлов, на физико-механические характеристики соединений на основе титана. На примере сплавов VT6, VT22 исследовано влияние двойной имплантации ионов металлов на свойства покрытий.

**Ключевые слова:** титановые сплавы, модификация, плазменно-детонационная обработка, имплантация, фазовый состав, свойства покрытий

Подано огляд результатів по дослідженню найбільш перспективних методів зміцнення титанових сплавів та їх впливу на властивості покриттів. Визначені загальні закономірності впливу змін морфології поверхні, структури, елементного та фазового складу, що відбуваються в матеріалі при плазмово-детонаційній обробці металів, на фізико-механічні характеристики сполук на основі титану. На прикладі сплавів VT6, VT22 досліджено вплив подвійної імплантації іонів металів на властивості покриттів.

**Ключові слова:** титанові сплави, модифікація, плазмово-детонаційна обробка, імплантация, фазовий склад, властивості покриттів.

We review results on the most promising methods of hardening of titanium alloys and their influence on the properties of the coatings. The general regularities of the effect of changes of surface morphology, structure, elemental and phase composition caused by physical processes occurring in the material by plasma-detonation treatment of metals, on the physico-mechanical properties of compounds based on titanium. On the example of alloys VT6, VT22 studied the effect of dual implantation of metal ions on the properties of the coatings.

**Keywords:** titanium alloys, modification, plasma-detonation treatment, implantation, phase composition, properties of the coatings.

### ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы находят все большее применение в качестве конструкционных материалов во многих отраслях промышленности. Развитие промышленности и техники предъявляют все большие требования к конструкционным материалам, в частности к титановым сплавам. Одним из перспективных методов улучшения физико-механических характеристик титановых сплавов является обработка поверхности концентрированными потоками энергии, в частности, плазменно-детонационная обработка и ионная имплантация. Улучшение физико-механических свойств ионно-легированных материалов связано с формированием в поверхностных

слоях интерметаллидных соединений, наноразмерных фаз внедрения и т.п.

Анализ работ отечественных и зарубежных исследователей показывает, что ионная имплантация значительно повышает служебные характеристики титановых сплавов. Однако зачастую имплантация только одного вида ионов часто не приносит желаемого улучшения свойств изделий из титановых сплавов, работающих в тяжелых и агрессивных условиях.

Проблема повышения физико-механических свойств конструкционных материалов может быть решена путем двойной имплантации в комбинации “ион одного металла – ион другого металла”. Вследствие, этого явля-

ется актуальной разработка таких технологий модификации титановых сплавов, которые с одной стороны были бы контролируемы, а с другой – позволяла получать в приповерхностном слое состав и структуру, изменяемые в широком интервале.

Поэтому исследование структуры, элементного состава, фазовых и морфологических изменений, физико-механических свойств, происходящих в приповерхностных слоях титановых сплавов после ионной имплантации, является актуальной и важной задачей физики поверхности твердых тел.

Целью данного обзора является изучение закономерностей фазовых и структурных изменений в приповерхностных слоях, а также влияние этих изменений на физико-механические характеристики титановых сплавов после плазменно-детонационной обработки и двойной ионной имплантации металлов.

## **1. МЕТОДЫ ПЛАЗМЕННОГО УПРОЧНЕНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ**

Использование концентрированных потоков энергии (КПЭ) для получения покрытий с особыми свойствами (повышенной микротвердостью, высокой коррозионной стойкостью и др.) является одним из наиболее важных направлений современной металлофизики. Высокая плотность потоков энергии позволяет за малый промежуток времени (в несколько миллисекунд) достичь на поверхности тел высоких температур, превышающих точку плавления материала. Обработка металлов и сплавов КПЭ приводит к формированию в поверхностном слое принципиально новых структурных состояний, придающих материалам такие свойства, которые невозможно получить другими методами [1].

Улучшение эксплуатационных свойств изделий возможно как за счет интенсификации диффузионных процессов, позволяющей сократить длительность и снизить температуру обработки, так и за счет термоупрочнения [2].

Одним из перспективных направлений интенсификации диффузионных процессов является поверхностное упрочнение изделий ударными волнами. Использование детонационной обработки значительно повышает диффузионную подвижность реагентов при

поверхностном легировании титановых сплавов атомами замещения. Насыщение титана азотом и углеродом положительно сказывается на повышении износостойкости и стойкости к эрозии [2]. Детонационная обработка материала с использованием концентрированных сжатых газовых смесей вызывает изменение микроструктуры и фазового состава материала на глубину до 1 мм и многократное увеличение твердости поверхностного слоя [3, 4].

С другой стороны, термоупрочнение поверхности металлических изделий также позволяет улучшить физико-механические свойства приповерхностного слоя и, соответственно, эксплуатационные характеристики всего изделия [5].

Традиционные методы химико-термической обработки (ХТО) титана, направленные на увеличение износостойкости его поверхностных слоев в результате длительного воздействия при высоких температурах, способствуют росту зерен материала. Очень перспективным направлением в развитии новых технологических процессов термоупрочнения титановых сплавов является использование гипервысоких скоростей нагревания, которые достигаются, в частности, во время плазменной и лазерно-плазменной обработки. При этом упрочнение материала происходит в результате перехода между двумя полиморфными модификациями титана – низкотемпературной (температура < 882 К)  $\alpha$ -фазой и высокотемпературной (температура > 882 К)  $\beta$ -фазой [6].

Характерной особенностью ПДО является комплексное влияние на поверхность материала потоком плазмы, давлением ударной волны, электромагнитным полем, которое стимулирует активное термодиффузионное насыщение поверхности твердых тел элементами плазмы и приводит к их перераспределению [7]. Плазменные потоки разрушают материал и переносят как отдельные атомы (часть их становится ионизированными), так и целые капли расплавленного материала расходуемого электрода. Это дает возможность создавать дополнительные сплавы. Роль электромагнитной энергии в газодетонационных системах заключается в

возможности сжимать детонационную волну и получать однородный импульсный поток плазмы с удельной мощностью до  $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> [7, 8].

К преимуществам обработки импульсной плазмой можно отнести и большую эффективность и экономичность метода. Метод плазменной обработки позволяет модифицировать поверхностные слои металла без предварительного нанесения легирующего вещества на поверхность. К преимуществам плазменно-детонационной обработки материалов относится и ее высокая эффективность [3].

### 1.1. ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ПЛАЗМЕННО-ДЕТОНАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ МАТЕРИАЛА

При плазменно-детонационной обработке (ПДО) материала плазма формируется в электрическом разряде [9], который вызывается продуктами детонационного горения горячей газовой смеси [10]. При этом плазма выполняет две функции. Первая функция состоит в формировании параметров эффективного теплового источника, действие которого на поверхность приводит к нагреванию, плавлению и частичному испарению металла [11]. Механизм термического влияния на металлические материалы можно описать так: за счет бомбардировки катода происходит передача кинетической энергии от заряженных частиц плазмы к поверхностным слоям материала. Это вызывает их высокоскоростное нагревание до температуры плавления и испарения. После прекращения влияния плазмы происходит охлаждение материала за счет теплопередачи во внутренние слои металла (на которых не распространяется влияние) и окружающую среду, в результате чего в приповерхностном слое происходят полиморфные превращения, которые обеспечивают его закаливанию. При охлаждении материала в начальный момент скорость охлаждения составляет около  $\sim 5 \cdot 10^9$  К/с [12], что приводит к фиксации состояний, достигнутых при действии плазмы. При этом возникают значительные градиенты температур, напряжений и деформаций, что обеспечивает существование (в определенные моменты) твердых и жидких фаз, а также различных фаз в твер-

дом состоянии. Эти факторы приводят к заметному перераспределению элементов, присутствующих в обрабатываемом материале.

Вторая функция плазмы заключается в том, что она является источником ионов и атомов легирующих элементов [11]. В результате термохимического воздействия плазмы, которая образуется из химически активных азото- и углеродсодержащих газов, на поверхности металлов можно синтезировать нитридные, карбидные, карбонитридные и другие покрытия в зависимости от режимов обработки и используемого газа [13].

Вероятным механизмом образования соединений титана с кислородом и азотом можно назвать последовательность нескольких процессов, происходящих в титановых сплавах после воздействия плазмы: образование жидкой фазы приповерхностного слоя и его интенсивное насыщение элементами плазмы; кристаллизация расплава с высокой ( $\approx 10^6$  К/с) [14] скоростью охлаждения и формирования неравновесных растворов; последующий распад растворов в твердом состоянии с выделением окислов, нитридов и оксинитридов титана. Выделение отмеченных соединений из  $\beta$ -твердых растворов титана стимулируется высокой концентрацией неравновесных вакансий, которые образуются при сверхбыстром охлаждении расплавов и способствуют росту диффузионной подвижности примесных атомов замещения. При этом нельзя исключить и возможности образования вторичных фаз “кристаллизационным” механизмом – непосредственно в процессе затвердения жидкой фазы [15].

Важен еще один возможный механизм, который отвечает за образование окислов и нитридов в области воздействия. При нестационарном тепловом воздействии на одну из плоскостей образца в нем (при условии  $R \gg d_0$ , где  $R$  – радиус плазменного пучка,  $d_0$  – толщина расплава) возникают значительные перепады температуры и термических напряжений между облученной (“горячей”) и необлученной (“холодной”) плоскостями. Неравномерные поля температур и напряжений приводят к образованию потоков неравновесных вакансий и связанных с ними потоков атомов замещения и проникновения.

Авторы работы [16] выделили такие механизмы формирования карбидных фаз: множественное образование зародышей твердой фазы при охлаждении активированной импульсной плазмой реакционной системы и последующее химическое взаимодействие углерода и титана с образованием карбидов титана.

## 1.2. ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ, ПЛАЗМЕННОЙ И ДЕТОНАЦИОННОЙ ОБРАБОТКАХ

Упрочнение титановых сплавов при лазерно-плазменной обработке возможно как за счет формирования метастабильных фаз в процессе закаливания, так и за счет легирования [17].

Образование метастабильных фаз при лазерно-плазменной обработке титановых сплавов зафиксировано во многих работах [4, 6, 17, 18]. Так, лазерное легирование Cr и Mn (а в [18] еще и Ni) титана BT1-0, приводит к образованию метастабильных мартенситных  $\alpha''$ - и  $\alpha'$ -фаз титана.

При лазерном азотировании титановых сплавов BT6 и BT23 [17] обнаружено ( $\alpha + \beta$ )  $\rightarrow$   $\beta$ -преобразование. В  $\beta$ -преобразованной зоне присутствуют  $\alpha'$ -,  $\alpha''$ - и  $\beta$ -фазы титана, причем на поверхности обнаруживается  $\alpha'$ -мартенсит. В соответствии с [19], за счет получения метастабильных  $\alpha''$ - и  $\alpha'$ -фаз в некоторых случаях можно повысить прочностные характеристики титановых сплавов на (40–50)%. Например, увеличение количества  $\alpha'$ -фазы в сплаве BT23 приводит к увеличению  $\sigma_B$  в 1,2 раза.

Более существенно на микротвердость титановых сплавов при плазменной обработке влияет выделение вторичной фазы в виде нитрида и карбида титана. Более того, карбиды и нитриды переходных металлов способны противостоять трению и изнашиванию в условиях значительных колебаний температур и нагрузок в процессе резания, имеют высокую износостойкость, химическую стойкость в агрессивных средах, большую огнеупорность и другие свойства, важные для практического применения. Такие соединения твердые и имеют высокие температуры плавления.

Твердость титановых сплавов в значительной мере зависит от параметров лазерно-плазменной обработки, строения и фазового состава поверхностного слоя. Поскольку большинство структурно-фазовых изменений, происходящих в титановых сплавах в результате плазменной и лазерной обработки, идентичны, в этой части будут рассмотрены результаты работ относительно модификации титана лазерными и плазменными методами за счет образования нитридов и карбидов.

Образование нитрида титана нестехиометрического состава в зоне обработки при поверхностном укреплении титана в струе азота, который подается соосно с лучом лазера, обнаружено в работе [20]. А при лазерно-плазменном синтезе пластин титана в атмосфере азота при давлениях  $P \approx 4 \cdot 10^6$  Па и выше [13] наблюдалась обратная ситуация: образование нитридов титана TiN и Ti<sub>2</sub>N стехиометрического состава.

Нитрид титана обнаруживается при формировании покрытий, полученных при конденсации плазменных потоков, которые генерируются вакуумной дугой; при плазменном осаждении покрытий нитрида титана; при легировании титана BT1-0 хромом, марганцем, железом и никелем непрерывным лазерным излучением; при лазерном легировании поверхностных слоев титана элементами Ni, Cr, Mn и их композициями (Ni + Mn) (Ni + Cr) (Cr + Cu) (Cu + Ni) (Mn + Cu) [18]. Рентгеновские исследования показали наличие тонкой пленки нитрида титана и после взрывной обработки титанового сплава BT9 в среде азота [21].

Структурные исследования азотированной зоны [20] по глубине показали, что она состоит из трех слоев, существенно отличающихся один от другого. Верхний слой содержит столбчатые кристаллы, вытянутые вдоль направления максимального теплоотвода, и представляет собой литой нитрид титана, в [13] он имеет столбчато-дендритную структуру. Толщина слоя нитрида титана небольшая. Далее расположена узкая полоса фазы  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N [20] или смеси фаз ( $\alpha$ -Ti +  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N) и ( $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N +  $\delta$ -TiN), суммарная толщина которых изменяется в пределах (1–5) мкм [13]. Далее располагается более мягкий слой твердого

раствора азота в  $\alpha$ -титане, за которым в [13] находится переходный слой, а в [20] – основной металл.

При лазерно-плазменном синтезе нитридов тугоплавких металлов [13] было обнаружено, что при изменении структуры по глубине меняется и микротвердость слоев, причем наиболее резкое изменение обнаружено при переходе от нитридного слоя к слою твердого раствора, а от него – к основному металлу. Характерные значения твердости в [13] составляют: для нитридного слоя  $\sim (10 - 20)$  ГПа, для слоя твердого раствора  $(3 - 9)$  ГПа, для переходной зоны  $2$  ГПа. В пределах же каждого слоя микротвердость зависит от параметров обработки.

Следует отметить, что покрытия, сформированные под действием детонационной обработки одним импульсом [3], имеют пористую структуру. Уплотнение покрытий происходит в результате их деформирования при последующих импульсах. После азотирования одного участка двумя последовательными импульсами лазерного облучения (ЛО) [20] происходит увеличение глубины азотированной зоны и ее микротвердости, существенно снижается пористость зоны обработки и улучшается качество поверхности. Авторы [11] обнаружили, что последовательное влияние нескольких импульсов увеличивает относительное содержание карбидов в зоне обработки, что приводит к улучшению механических свойств покрытий.

Образование карбидов титана зафиксировано в работах [22] при легировании образцов титана, железа, никеля и меди (имеющих разную химическую активность относительно углерода) импульсными гетерогенными плазменными пучками (ГПП), сформированными при торцевом коаксиальном электрическом взрыве; и при воздействии импульсного лазерного излучения в вакууме на сплавы ванадий-титан [22].

В результате лазерно-плазменной обработки титана в атмосфере углекислого газа и метана обнаруживаются [11] не только карбиды, но и оксикарбиды титана, содержащие, в зависимости от условий синтеза, различное количество кислорода. В зоне обработки присутствуют окислы металла, а также твердый раствор углерода и кислорода в металле.

При исследовании образцов промышленных сплавов ВТЗ-1 и ВТ-5Л, не упрочненных предыдущей термообработкой, после взрыва в кислородно-водородной смеси под давлением  $(2 - 3)$  МПа (температура продуктов детонации достигала  $4400$  К, длительность действия  $0,1$  с) [4] с помощью травления также обнаружено в поверхностном слое оплавленных образцов титановых сплавов несколько характерных зон. Внешняя зона (1) затвердевшего расплава, содержащего включение и поры, имеет при толщине более  $100$  мкм дендритное строение, а при меньшей толщине – структуру равновесных зерен  $\alpha$ -фазы с перемежевывающимися темными областями  $\beta$ -фазы. В этой зоне наблюдаются игольчатые выделения мартенситной  $\alpha'$ -фазы титана – фазы закалывания. Микротвердость зоны (1)  $H_{\mu} = (15 - 25)$  ГПа, местами до  $36$  ГПа. Бесструктурная зона (2) толщиной  $\sim 20$  мкм, которая травится сильнее, содержит очень мелкие округлые включения. Микротвердость зоны (2)  $H_{\mu} = (21 - 25)$  ГПа. Переходная зона (3) толщиной  $\sim 20$  мкм состоит из полиэдрических кристаллов  $\alpha$ -фазы и имеет микротвердость  $H_{\mu} = (8 - 14)$  ГПа. Зона (4) толщиной  $\sim 100$  мкм имеет более грубую по сравнению с исходной структуру и повышенную микротвердость  $H_{\mu} = (6 - 8)$  ГПа.

Поверхностный слой йодидного титана имеет иное строение и пониженную микротвердость зон. Внешняя зона (1) отвердевшего расплава, которая содержит включение и поры, имеет дендритное строение и микротвердость  $H_{\mu} \sim 12$  ГПа. Она сменяется зоной (2) равновесных кристаллов с микротвердостью  $H_{\mu} = (9 - 12)$  ГПа. Зона (3) закалывания из твердого состояния с огрубленной структурой имеет микротвердость  $H_{\mu} = (6 - 8)$  ГПа, которая плавно снижается к микротвердости основы  $H = (1 - 1,5)$  ГПа.

Из результатов [63] следует, что в зависимости от структуры и строения поверхностного слоя микротвердость карбидной фазы может достигать  $30$  ГПа.

При лазерной химико-термической обработке (ЛХО) [18] основными причинами повышения твердости титана являются обогащение поверхности азотом и образование сложнолегированного твердого раствора, ук-

репленного интерметаллическими включениями. При действии импульсной плазмы [3] укрепление достигается за счет измельчения структуры модифицированных слоев в результате быстрого закаливания из жидкого состояния, образования твердых растворов и карбидных фаз.

Кроме повышения твердости и прочности, образование нитридов и карбидов приводит к улучшению других свойств, таких как износостойкость и коррозионная стойкость. Так, в работе [8] отмечено, что образование азотированного слоя приводит к повышению твердости, износостойкости и сопротивления коррозии. Испытания на абразивный износ показывают, что образцы после карбидизации в результате трения о шлифовальную бумагу изнашивались почти в 10 раз меньше, чем исходные титановые образцы. Отметим, что образование диффузионной зоны также способствует повышению износостойкости титановых сплавов в (2 – 3) раза [23].

Азотирование и карбидизация влияют не только на твердость титановых сплавов, но и на износостойкость, адгезию, коррозионную стойкость и пр., иногда даже ухудшая эти свойства. Необходимо учесть, что прочность титана повышается при увеличении содержания в нем углерода до 0,32%; последующее увеличение концентрации углерода до 1,46% приводит к снижению прочности, пластичности и повышению хрупкости. Так, в работе [24] обнаружено, что с увеличением содержания азота в покрытии титана адгезия ухудшается.

На стойкость ионно-плазменных покрытий, их жаростойкость, электрохимическое и коррозионное поведение системы “покрытия-подложка” существенно влияет состав и толщина полученного покрытия. С увеличением толщины покрытия TiN их стойкость растет [25].

Таким образом, в результате лазерной, плазменной и детонационной обработки титановых сплавов происходит изменение структуры поверхностных слоев, перераспределение элементов, образования метастабильных фаз и фаз проникновения, что позволяет значительно улучшить механические свойства металлов и сплавов, в частности, твердость, прочность, износостойкость.

## 2. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПДО

Сплав ВТ6 (Ti-6%Al-4%V) является одним из наиболее удачных титановых сплавов. Он имеет свойства как  $\alpha$ -Ti (хорошая технологичность, свариваемость, пластичность и др.), так и  $\beta$ -титановых сплавов (высокая прочность, твердость и др.). Поэтому в этом разделе основное внимание уделено исследованию структурно фазовых изменений, которые происходят в титановом сплаве ВТ6 в результате ПДО, а структурно фазовые изменения в сплавах ВТ22, ВТ23 и титане ВТ1-0 описываются сравнительно со сплавом ВТ6.

### 2.1. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВА ВТ6 ПОСЛЕ ПДО В РЕЖИМЕ БЕЗ ОПЛАВЛЕНИЯ

В табл. 1 приведены результаты расшифровки дифрактограмм образцов из сплава ВТ6 в исходном состоянии и после плазменно-детонационной обработки в режиме без оплавления. На дифрактограмме образца из сплава ВТ6 в исходном состоянии присутствуют преимущественно только интерференционные пики  $\alpha$ -Ti. Исключением является пик средней интенсивности на угле  $2\theta = 39,6^\circ$  (медное  $K_\alpha$ -излучение), который соответствует  $\beta$ -фазе с индексами (110) (содержание  $\beta$ -фазы в исходном необработанном сплаве ВТ6 в соответствии с [3, 9] составляет ~10%) и несколько пиков оксида титана TiO<sub>2</sub> (рутил), TiO<sub>2</sub> (анатаз).  $\alpha$ -Ti имеет ГПУ-решетку с параметрами  $a = (0,29510,0010) \pm$  нм,  $c = (0,47100,0014) \pm$  нм,  $\beta$ -Ti – ОЦК-решетку с параметром  $a = 0,3219$  нм.

При сравнении дифрактограмм образцов после ПДО без оплавления и необработанных образцов можно заметить незначительные изменения в интенсивности максимумов интерференционных линий  $\alpha$ -Ti; интенсивность максимума интерференционной линии  $\beta$ -фазы титана также не испытала существенных изменений.

Однако появились пики, которые отвечают карбиду титана TiC (111) и TiC (200), с ОЦК-решеткой с параметрами  $a = (0,43320,0001) \pm$  нм, нитридам титана:  $\delta$ -TiN (111), (200) с ОЦК-решеткой

Таблица 1

## Результаты рентгеноструктурного анализа сплава ВТ-6

В исходном состоянии								
№ пика	$2\theta, ^\circ$	$I, \text{отн. ед.}$	$d_{hkl}, \text{нм}$	$hkl$	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$c/a$	Состав
1	24,6	0,04	0,3619	101	–	–	–	TiO <sub>2</sub> (анатаз)
2	29,1	0,08	0,3069	110	0,4340	0,3024	0,697	TiO <sub>2</sub> (рутил)
3	35,0	0,11	0,2564	100	0,2961	0,4724	1,595	$\alpha$ -Ti
4	36,2	0,02	0,2481	101	0,4340	0,3024	0,697	TiO <sub>2</sub> (рутил)
5	38,1	1,00	0,2364	002	0,2961	0,4724	1,595	$\alpha$ -Ti
6	39,6	0,10	0,2276	110	0,3219	–	–	$\beta$ -Ti
7	40,1	0,67	0,2249	101	0,2955	0,4713	1,595	$\alpha$ -Ti
8	52,9	0,14	0,1731	102	0,2951	0,4706	1,595	$\alpha$ -Ti
9	62,9	0,02	0,1478	110	0,2956	0,4715	1,595	$\alpha$ -Ti
10	70,6	0,13	0,1334	103	0,2944	0,4696	1,595	$\alpha$ -Ti
11	76,2	0,05	0,1249	112	0,2948	0,4703	1,595	$\alpha$ -Ti
12	77,4	0,02	0,1231	201	0,2946	0,4699	1,595	$\alpha$ -Ti
13	82,1	0,03	0,1174	004	0,2941	0,4696	1,595	$\alpha$ -Ti
После ПДО в режиме без оплавления								
1	24,3	0,17	0,3663	101	0,3948	0,9819	2,490	TiO <sub>2</sub> (анатаз)
2	28,8	0,18	0,3100	110	0,4384	0,3094	0,706	TiO <sub>2</sub> (рутил)
3	35,0	0,25	0,2564	100	0,2961	0,4712	1,591	$\alpha$ -Ti
4	35,9	0,03	0,2502	111	0,4333	–	–	TiC
5	36,7	0,07	0,2449	111	0,4241	–	–	$\delta$ -TiN
6	36,9	0,07	0,2436	112	0,5299	0,8760	1,653	$\epsilon_1$ -Ti <sub>2</sub> N
7	37,2	0,02	0,2417	111	0,4186	–	–	Mo <sub>2</sub> N
8	37,5	0,03	0,2398	004	0,3852	0,9592	2,490	TiO <sub>2</sub> (анатаз)
9	38,2	0,27	0,2356	002	0,2964	0,4712	1,591	$\alpha$ -Ti
10	39,5	0,23	0,2281	110	0,3226	–	–	$\beta$ -Ti
11	40,1	1,00	0,2249	101	0,2957	0,4705	1,591	$\alpha$ -Ti
12	40,6	0,03	0,2220	110	0,3134	–	–	Mo
13	41,9	0,03	0,2190	004 111	0,5299 0,4384	0,8760 0,3094	1,653 0,706	$\epsilon_1$ -Ti <sub>2</sub> N TiO <sub>2</sub> (рутил)
14	41,7	0,03	0,2166	200	0,4332	–	–	TiC
15	42,7	0,05	0,2118	200	0,4236	–	–	$\delta$ -TiN
16	43,0	0,02	0,2103	200	0,4206	–	–	Mo <sub>2</sub> N
17	47,1	0,02	0,1929	200	0,3858	0,9616	2,490	TiO <sub>2</sub> (анатаз)
18	52,9	0,06	0,1731	112	0,2963	0,5038	0,471	$\alpha''$ -Ti
19	53,1	0,06	0,1725	102	0,2944	0,4685	1,591	$\alpha$ -Ti
20	62,3	0,03	0,1490	200	0,2980	0,5038	0,471	$\alpha''$ -Ti
21	62,9	0,04	0,1478	110 220 204	0,2956 0,4180 0,3791	0,4703 – 0,9441	1,591 – 2,490	$\alpha$ -Ti Mo <sub>2</sub> N TiO <sub>2</sub> (анатаз)
22	63,6	0,04	0,1463	130	0,2980	0,5038	0,471	$\alpha''$ -Ti
23	70,7	0,07	0,1332	023	0,2980	0,4703	0,471	$\alpha''$ -Ti
24	71,4	0,01	0,1321	103	0,2921	0,4647	1,591	$\alpha$ -Ti
25	75,9	0,02	0,1254	311	0,4159	–	–	Mo <sub>2</sub> N
26	76,7	0,05	0,1242	112	0,2934	0,4668	1,591	$\alpha$ -Ti

( $a = 0,42380,0003 \pm \text{нм}$ ) и  $\epsilon_{1-\text{Ti}_2\text{N}}$  (112) с тетрагональной решеткой (138 – 141), причем интенсивность максимумов их интерферен-

ционных линий незначительная. По диаграмме фазового равновесия системы Ti-N [26] видно, что образование нитрида титана

$\delta$ -TiN происходит только в том случае, когда концентрация азота в титане достигнет 30 ат.% и более, фазы  $\epsilon_{1-Ti2N}$  – в случае, если концентрация азота в титане находится в пределах от 25 до 30 ат.%. Наличие такой достаточно высокой концентрации азота (> 30 ат.%) в нитридных фазах титана связано с насыщением материала матрицы элементами воздушной плазмы, которая преимущественно состоит из азота (~78 об.%). Причем ввиду того, что чувствительность дифрактометра составляет около 5 %, можно говорить о том, что концентрация нитрида титана  $\delta$ -TiN и  $\epsilon_{1-Ti2N}$  превышает 5 ат.%. Такой же вывод можно сделать и по результатам, полученным в [27].

Небольшие пики Mo и Mo<sub>2</sub>N (2 – 3% от интенсивности пика  $\alpha$ -Ti (101)) свидетельствуют, в результате разрушения электрода в процессе ПДО молибден из материала электрода проникает в титановый сплав, как в чистом виде, так и в виде нитрида молибдена, который образовался благодаря взаимодействию Mo с азотом плазмы.

Кроме того, на дифрактограмме сплава ВТ6 после ПДО достаточно хорошо заметно раздвоение интерференционных линий в области  $\alpha$ -Ti (110), что в соответствии с [26] является характерным признаком возникновения метастабильной мартенситной  $\alpha''$ -фазы (130), с орторомбическую решетку с параметрами:  $a = 0,3022$  нм,  $b = 0,4964$  нм,  $c = 0,4665$  нм [4, 6, 18, 26]. Степень расщепления зависит от содержания легирующих элементов в сплаве, а следовательно, и от степени распада  $\beta$ -фазы. Решетка  $\alpha''$ -фазы аналогична ГПУ-решетке  $\alpha$ -титана, то есть ее можно рассматривать как ромбическое искривление ГПУ-решетки, которая является следствием высокой концентрации в ней легирующих элементов и повышенной плотности дислокаций.  $\alpha''$ -мартенсит является химически неоднородным. Крупнопластинчатое строение поверхностного слоя также подтверждает наличие  $\alpha''$ -фазы. Согласно [19], концентрационная неоднородность, которая возникает в титановых сплавах при ПДО в результате насыщения элементами плазмы, приводит к образованию нескольких метастабильных фаз.

Об образовании метастабильной мартенситной  $\alpha'$ -фазы титана, которая имеет такую же ГЦУ-решетку, как и исходная  $\alpha$ -фаза титана ( $a = 0,297$  нм;  $c = 0,481$  нм) и на дифрактограмме совпадает из  $\alpha$ -фазой, можно судить по размытию линий  $\alpha$ -фазы и распаду  $\beta$ -фазы титана на метастабильные фазы. Игольчатая структура с повышенной плотностью дислокаций в поверхностном слое ВТ6 также является характерным признаком  $\alpha'$ -фазы. Зафиксировать пики, которые отвечают  $\omega$ -фазе титана, не удалось.

Образование метастабильных фаз происходит по такому механизму: из-за высоких скоростей нагревания превращение  $\alpha \rightarrow \beta$  ( $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ ), начавшееся по диффузионному механизму, не успевает произойти, и тем самым создаются условия для его завершения по бездиффузионному механизму, то есть, нелIMITированными процессами перераспределения легирующих элементов. Зарождение мартенситных метастабильных фаз, которое происходит по механизму сдвига, означает, что важную роль при этом должны играть внутренние напряжения. Сложнонапряженное состояние, которое формируется в  $\beta$ -фазе титана на ранних стадиях распада в результате концентрационных изменений, и вызывает  $\beta \rightarrow \alpha''$ -превращение по механизму сдвига.

Таким образом, быстрое охлаждение пленки расплава (скорость охлаждения  $\sim 10^9$  К/с [12]) на холодной сердцевине и насыщение его элементами плазмы (N, C и O) приводит к образованию целого набора фаз:  $\alpha'$ -Ti,  $\alpha''$ -Ti, TiC,  $\delta$ -TiN и  $\epsilon_{1-Ti2N}$ .

## 2.2. СТРУКТУРНО ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВА ВТ6 ПОСЛЕ ПДО В РЕЖИМЕ ОПЛАВЛЕНИЯ

Результаты расшифровки дифрактограмм образцов из сплава ВТ6 после ПДО в режиме оплавления приведены в табл. 2.

Анализ фазовых изменений образца ВТ6 после ПДО шестью импульсами в режиме оплавления показал ряд особенностей. Во-первых, наблюдается уменьшение интенсивности и значительная размывка максимумов интерференционных линий  $\alpha$ -Ti, что может быть объяснено наклепом, образованием метастабильной мартенситной  $\alpha'$ -фазы [26] или поверхностным газонасыщением  $\alpha$ -фазы титана.



Таблица 2

## Результаты рентгеноструктурного анализа сплава ВТ6 после ПДО

№ пика	$2\theta, ^\circ$	$I, \text{отн. ед.}$	$d_{hkl}, \text{нм}$	$hkl$	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$c/a$	Состав
1	24,5	0,14	0,3633	101	0,3903	0,9944	2,548	TiO <sub>2</sub> (анатаз)
2	29,0	0,12	0,3079	110	0,4354	0,3055	0,702	TiO <sub>2</sub> (рутил)
3	35,1	0,12	0,2557	100	0,2953	0,4712	1,595	$\alpha$ -Ti
4	35,9	0,04	0,2501	111	0,4332	–	–	TiC
				101	0,4354	0,3055	0,702	TiO <sub>2</sub> (рутил)
5	36,6	0,08	0,2455	111	0,4252	–	–	$\delta$ -TiN
6	36,7	0,08	0,2449	112	–	–	–	$\epsilon_1$ -Ti <sub>2</sub> N
7	37,3	0,02	0,2411	111	0,4276	–	–	Mo <sub>2</sub> N
8	38,2	0,35	0,2356	002	0,2953	0,4712	1,595	$\alpha$ -Ti
9	40,1	1,00	0,2249	101	0,2955	0,4715	1,595	$\alpha$ -Ti
10	40,8	0,03	0,2212	110	0,3128	–	–	Mo
11	41,5	0,02	0,2176	111	0,4368	0,3066	0,702	TiO <sub>2</sub> (рутил)
12	41,9	0,13	0,2156	200	0,4312	–	–	TiC
13	42,9	0,45	0,2108	200	0,4216	–	–	$\delta$ -TiN
14	43,7	0,02	0,2071	200	0,4142	–	–	Mo <sub>2</sub> N
15	48,7	0,02	0,1870	200	0,3740	0,9530	2,548	TiO <sub>2</sub> (анатаз)
16	53,0	0,08	0,1729	102	0,2947	0,4702	1,595	$\alpha$ -Ti
				110	0,2942	0,4694	1,595	$\alpha$ -Ti
				220	0,4161	–	–	Mo <sub>2</sub> N
17	63,2	0,05	0,1471	204	0,3740	0,9530	2,548	TiO <sub>2</sub> (анатаз)
				103	0,2939	0,4689	1,595	$\alpha$ -Ti
18	70,7	0,05	0,1332	103	0,2939	0,4689	1,595	$\alpha$ -Ti
19	74,1	0,01	0,1280	211	0,3135	–	–	Mo
20	76,6	0,06	0,1244	112	0,2936	0,4685	1,595	$\alpha$ -Ti
				311	0,2936	0,4685	1,595	Mo <sub>2</sub> N
21	78,3	0,06	0,1221	201	0,2922	0,4662	1,595	$\alpha$ -Ti
				222	0,2922	0,4662	1,595	Mo <sub>2</sub> N
22	82,4	0,02	0,1170	004	0,2933	0,4680	1,595	$\alpha$ -Ti
23	87,1	0,02	0,1119	202	0,2940	0,4692	1,595	$\alpha$ -Ti

Во-вторых, исчез пик, который соответствует  $\beta$ -фазе титана. Исчезновение пика свидетельствует о насыщении материала матрицы  $\alpha$ -стабилизирующими элементами (N, C и O), входящими в состав плазмы. Следует отметить, что проникновение Mo из эродирующего электрода в матрицу  $\alpha$ -Ti, должно было бы увеличить интенсивность пиков  $\beta$ -фазы титана на дифрактограммах, однако исчезновение пика  $\beta$ -фазы титана и наличие пиков Mo можно объяснить тем, что молибден не растворился в титане, а остается в виде отдельных включений.

В отличие от исходно образца из сплава ВТ6, после обработки плазмой в режиме оплавления обнаружить четких пиков  $\alpha''$ -фазы титана на дифрактограмме не удалось. Это может быть связано с проникновением  $\alpha$ -стабилизирующих примесей (N, C, O) в резуль-

тате плавления и термодиффузии на значительные (несколько десятков микрометров) глубины, превышающие толщину слоя, исследуемого с помощью рентгеновского дифрактометра.

В-третьих, максимумы интерференционных линий  $\delta$ -TiN значительно больше по сравнению с образцом ВТ6 после ПДО шестью импульсами в режиме без оплавления, а пик  $\epsilon_{1-Ti_2N}$  практически не изменился, что свидетельствует, согласно [27], об увеличении содержания азота в поверхностном слое образца и, соответственно, количества  $\delta$ -TiN. В процессе ПДО в воздушной плазме, которая на ~78 об.% состоит из азота, концентрация азота в  $\alpha$ -фазе титана растет до тех пор, пока не достигнет предела его растворимости в этой фазе при данной температуре. Это вызывает образование на поверхности нитридного

слоя с высоким содержанием азота. Повышение температуры на поверхности при ПДО приводит к увеличению концентрации связанного в нитриды азота и его доли относительно общего содержания азота. В свою очередь, это может способствовать повышению уровня дисперсионного упрочнения за счет образования большого количества нитридной фазы.

Учитывая размытку интерференционных линий и наличие значительного количества  $\delta$ -TiN, можно предположить, что в матрице  $\alpha$ -Ti образовался твердый раствор азота Ti(N).

Послойный рентгеноструктурный анализ показал, что после удаления с поверхности металла слоя толщиной несколько микрометров интерференционные линии  $\delta$ -TiN полностью исчезают. Это свидетельствует о том, что толщина слоя со структурой фазы  $\delta$ -TiN не превышает несколько микрометров.

После удаления из поверхности металла слоя толщиной до  $\sim 10$  мкм фаза  $\epsilon_{1-Ti2N}$  на дифрактограмме не фиксируется. Таким образом, в процессе ПДО сплава ВТ6 в воздушной плазме при температурах как ниже, так и выше температуры плавления, на его поверхности формируется тонкий слой моонитрида  $\delta$ -TiN и фазы  $\epsilon_{1-Ti2N}$ .

Под тонким внешним нитридным слоем формируется светлая зона, которая плохо травится и отвечает твердому раствору азота в титане (газонасыщенная зона). На снимке микроструктуры поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 (рис. 1) также можно заметить значительную светлую зону твердого раствора азота в титане Ti(N). Растворимость

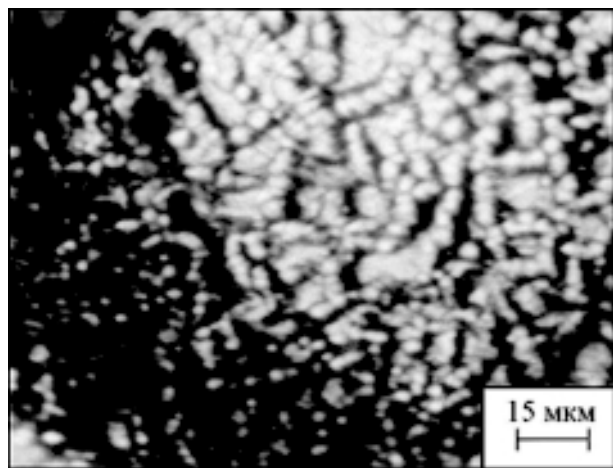


Рис. 1. Микроснимок зоны твердого раствора азота в титане.

азота в  $\alpha$ -Ti может достигать, исходя из диаграммы состояния Ti-N [26], до 20 ат.%. Толщина этой зоны увеличивается с повышением температуры и ростом длительности обработки, причем в зависимости от выдержки (длительности импульса) – по параболическому закону, а в зависимости от температуры (мощности импульса) – по экспоненциальному.

Четвертая особенность заключается в том, то интенсивность пиков, соответствующих карбиду титану TiC (111) и TiC (200) после обработки в режиме оплавления больше по сравнению с ПДО сплава ВТ6 без оплавления. Если учесть, что углерод лучше растворяется в  $\alpha$ -фазе титана (0,5 – 2)% и плохо растворяется в  $\beta$ -титане (0,14 – 0,55)% [26], можно предположить, что матрица  $\alpha$ -Ti помимо атомов азота также насыщена атомами углерода. Об этом свидетельствуют пики, соответствующие  $C^+$  и  $TiC^+$  на масс-спектрах ВИМС. Нерастворившийся в матрице углерод образует карбид титана TiC.

Отметим, что во всех случаях обработки на поверхности титановых сплавов присутствует тонкая (3 – 5) нм пленка окисла, которая служит барьером для последующей диффузии кислорода внутрь покрытия. При помощи рентгеноструктурного анализа удалось обнаружить присутствие окисла титана в двух его модификациях: естественного окисла  $TiO_2$  (рутил) и  $TiO_2$  (анатаз).  $TiO_2$  (рутил) и  $TiO_2$  (анатаз) имеют тетрагональную решетку. Методом ВИМС также четко фиксируются пики  $TiO^+$  и  $Ti_2O^+$ . И если в исходном состоянии интенсивность пиков рутила была примерно в 2 раза больше, чем интенсивность пиков анатаза, то плазменная обработка приводит к значительному (в 2 раза) увеличению интенсивности пиков  $TiO_2$  (анатаза) по сравнению с интенсивностями пиков  $TiO_2$  (рутила). Таким образом, в результате ПДО титановых сплавов обнаружено увеличение содержания окисла титана в приповерхностных слоях. Цвет частиц на поверхности покрытия и высокая микротвердость этих частиц свидетельствуют об образовании более сложных высших окислов титана в приповерхностном слое.

В соответствии с [28], образование высших окислов титана наиболее вероятно происходит в такой последовательности:  $TiO_2 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO$ .

Послойное исследование титановых сплавов после ПДО с помощью растрового электронного микроскопа при увеличении  $\sim 1000\times$  свидетельствует о наличии нескольких зон в сплавах ВТ1-0, ВТ6, ВТ22 и ВТ23 ( $(\alpha + \beta)$ -сплав) (рис. 2).

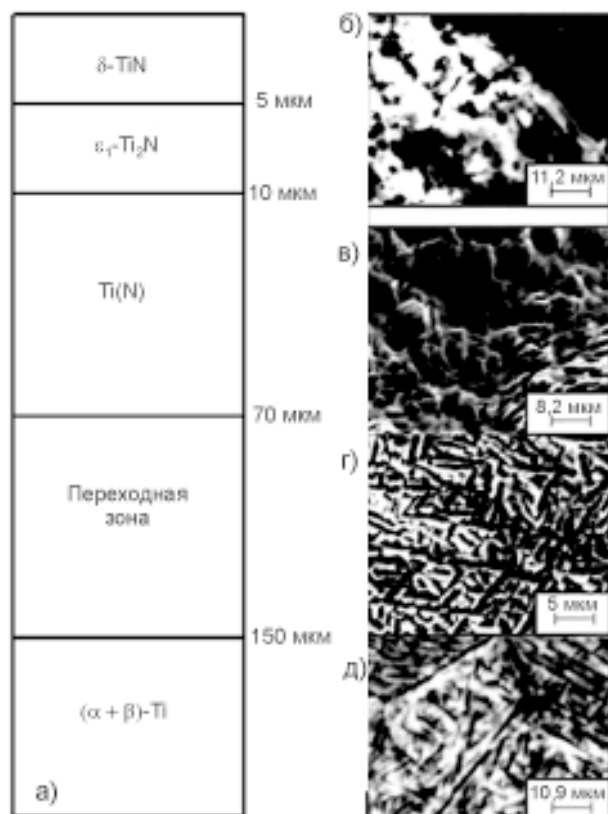


Рис. 2. Структура поверхностного азотированного слоя сплава ВТ6: а) – общая структура азотированного слоя; б) – РЭМ-изображение нитридной зоны; в) – РЭМ-изображение зоны твердого раствора азота в титане; г) – переходная зона титана; д) – зерна матрицы титана.

Поверхностный нитридный слой имеет неоднородное столбчато-дендритную структуру. Размер зерен этого слоя колеблется от 35 до 48 нм. Под нитридным слоем располагается газонасыщенная зона твердого раствора азота в титане. Эта зона содержит овальные зерна размером (2 – 8) мкм как для чистого  $\alpha$ -Ti (ВТ1-0), так и для  $(\alpha + \beta)$ -Ti (сплавы ВТ6, ВТ23, ВТ22) (рис. 2в).

Из рис. 2б видно, что в результате плазменной обработки мелкие частицы нитридной зоны не только сфероризируются, но и увеличиваются за счет коалесценции или коагуляции.

Частицы основного размера расплавились полностью или частично. Частицы большего размера лишь оплавляются, что приводит к уменьшению их размера в результате исчезновения выступов и сглаживания поверхности. Для ВТ6 под зоной твердого раствора азота заметна переходная зона (рис. 2г), имеющая пластинчатое строение. При повышении температуры и увеличении времени ПДО происходит укрупнение элементов зон обработанного слоя (зерен газонасыщенной зоны, пластин переходной зоны, зерен матрицы).

Образование слоистой структуры в титане можно объяснить таким образом: в процессе ПДО в той части образца, где температура ниже температуры полиморфного превращения, концентрация азота в  $\alpha$ -фазе титана растет до тех пор, пока не достигнет предела его растворимости в этой фазе при данной температуре. При последующем насыщении  $\alpha$ -фазы титана азотом на поверхности образуется нитридный слой с высоким содержанием азота.

В той части образца, где температура выше температуры полиморфного превращения, образуется  $\beta$ -фаза титана, которая также насыщается азотом к пределу растворимости в этой фазе. При последующем насыщении азотом формируется внешний нитридный слой. При охлаждении насыщенная азотом  $\beta$ -фаза титана превращается в азотистую  $\alpha$ -фазу.

Структура диффузионной зоны, расположенной под нитридным слоем, формируется не только при температуре диффузионного насыщения, но и в процессе последующего охлаждения.

Таким образом, поверхностный слой титанового сплава после ПДО состоит для  $\alpha$ -сплавов из нитридной и газонасыщенной зоны, а поверхностный слой  $(\alpha + \beta)$ -титановых сплавов содержит дополнительную переходную зону. Размер и строение переходной зоны зависят от фазового состава сплава в исходном состоянии и режима обработки. Интенсификация процессов образования диффузионных слоев на титановых сплавах в этих случаях связана с сильным искривлением решетки титана, ростом количества химических соединений, которые значительно расширяют диффузию.

## Результаты рентгеноструктурного анализа сплава ВТ22

Исходное состояние								
№ пика	$2\theta, ^\circ$	$I, \text{отн. ед.}$	$d_{hkl}, \text{нм}$	$hkl$	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$c/a$	Состав
1	35,1	0,09	0,2557	100	0,2952	0,4712	1,96	$\alpha$ -Ti
2	36,0	0,06	0,295	101	–	–	–	TiO <sub>2</sub> (рутил)
3	37,7	0,08	0,2386	004	–	–	–	TiO <sub>2</sub> (анатаз)
4	38,2	0,69	0,2356	002	0,2952	0,4712	1,596	$\alpha$ -Ti
5	39,3	1,00	0,2292	110	0,3241	–	–	$\beta$ -Ti
6	40,1	0,99	0,2249	101	0,2955	0,4716	1,596	$\alpha$ -Ti
7	53,1	0,06	0,1725	102	0,2939	0,4691	1,596	$\alpha$ -Ti
8	70,7	0,08	0,1332	211	0,3263	–	–	$\beta$ -Ti
9	71,4	0,07	0,1321	103	0,2914	0,4651	1,596	$\alpha$ -Ti
10	76,5	0,06	0,1245	112	0,2938	0,4690	1,596	$\alpha$ -Ti
11	77,8	0,06	0,1228	201	0,2938	0,4690	1,596	$\alpha$ -Ti
12	82,2	0,05	0,1173	004	0,2940	0,4692	1,596	$\alpha$ -Ti
13	85,0	0,04	0,1141	220	0,3227	–	–	$\beta$ -Ti
14	97,7	0,04	0,1024	310	0,3238	–	–	$\beta$ -Ti
После ПДО								
1	35,2	0,02	0,2550	100	0,2944	0,4715	1,602	$\alpha$ -Ti
2	35,9	0,03	0,2502	111	0,4333	–	–	TiC
3	36,7	0,07	0,2449	111	0,4242	–	–	$\delta$ -TiN
4	36,8	0,06	0,2442	112	0,5309	0,8812	1,660	$\epsilon_1$ -Ti <sub>2</sub> N
5	37,5	0,05	0,2398	004	–	–	–	TiO <sub>2</sub> (анатаз)
6	38,0	0,04	0,2368	002	0,2956	0,4736	1,602	$\alpha$ -Ti
7	39,2	1,00	0,2298	110	0,3250	–	–	$\beta$ -Ti
8	40,2	0,07	0,2243	101	0,2944	0,4715	1,602	$\alpha$ -Ti
9	40,6	0,03	0,2222	110	0,3142	–	–	Mo
10	40,9	0,02	0,2206	004	0,5309	0,8812	1,660	$\epsilon_1$ -Ti <sub>2</sub> N
11	41,3	0,04	0,2186	111	–	–	–	TiO <sub>2</sub> (рутил)
12	41,7	0,05	0,2166	200	0,4332	–	–	TiC
13	43,0	0,11	0,2103	200	0,4198	–	–	$\delta$ -TiN
14	57,9	0,06	0,1593	200	0,3186	–	–	$\beta$ -Ti
15	58,7	0,03	0,1573	200	0,3146	–	–	Mo
16	71,5	0,07	0,1320	103 211	0,2895 0,3233	0,4638 –	1,602 –	$\alpha$ -Ti $\beta$ -Ti
17	84,6	0,02	0,1145	220	0,3239	–	–	$\beta$ -Ti

### 2.3. СТРУКТУРНО - ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ ВТ22 ДО И ПОСЛЕ ПДО

В табл. 3 приведены результаты расшифровки дифрактограмм образцов из сплава ВТ22 до и после ПДО. Дифрактограмма для необработанного образца титанового сплава ВТ22 (содержание  $\beta$ -фазы 27% [19]) значительно отличается от дифрактограммы необработанного образца ВТ6 (содержание  $\beta$ -фазы 10% [19]), и хотя на ней также присутствуют пики только  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз титана, однако количество и интенсивность максимумов интерферен-

ционных линий  $\beta$ -фазы намного больше, чем для образца из сплава ВТ6.

После ПДО сплава ВТ22 одним импульсом на дифрактограмме почти полностью исчезли пики  $\alpha$ -Ti (исключения составляют очень слабые пики  $\alpha$ -Ti (100), (002), (101)). При этом, как и на дифрактограмме сплава ВТ6 после ПДО, обнаруживаются новые пики  $\delta$ -TiN (200) и  $\epsilon_1$ -Ti<sub>2</sub>N (112) средней интенсивности. Если учесть, что количество  $\beta$ -фазы в сплаве ВТ22 составляет 27 ат.%, а оставшиеся 73 ат.% относятся к  $\alpha$ -фазе титана, то можно сделать

вывод о том, что ПДО в режиме оплавления приводит к образованию почти 100%  $\beta$ -фазы (если не учитывать фазу проникновения). Такое увеличение количества  $\beta$ -фазы титана является причиной быстрого нагревания поверхности титанового сплава во время действия плазмы и остывания при высокой скорости ( $\sim 10^9$  К/с [12]), что приводит к закаливанию сплава VT22.

При этом пики  $\beta$ -фазы становятся более размытыми. Это свидетельствует о насыщении сплава VT22 элементами плазмы и образовании твердого раствора азота в  $\beta$ -титане.

Из дифрактограммы по очень слабым интерференционным пикам TiC (111) и (200) зафиксировано образование карбида титана. Незначительное количество TiC в VT22 можно объяснить как режимом обработки (один импульс), так и особенностями самого сплава VT22, который имеет намного большее количество  $\beta$ -фазы, по сравнению со сплавом VT6.

Углерод, как и азот, преимущественно растворяется в  $\alpha$ -фазе титана [26] (2%) и плохо растворяется в  $\beta$ -фазе титана (0,55 %), а при оплавлении поверхностного слоя в результате ПДО углерод из более насыщенной  $\alpha$ -фазы титана переходит в связанное состояние в виде TiC (как в сплаве VT6). В  $\beta$ -фазе его количество значительно меньше по сравнению с  $\alpha$ -фазой (растворимость углерода в  $\alpha$ -Ti примерно в 4 раза больше, чем в  $\beta$ -Ti), поэтому количество TiC у  $\beta$ -фазе титана намного меньше, чем в  $\alpha$ -фазе. Таким образом, на количество фаз проникновения влияет разная способность  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз титана к насыщению элементами C и N. Отметим, что в сплаве VT22, дополнительно легированном углеродом (0,3%), при закаливании [29] интенсивность максимумов интерференционных линий карбида титана очень мала. В отличие от сплава VT6, обработанного плазмой в режиме без плавления, метастабильные фазы обнаружить не удалось. Не удалось обнаружить в сплаве VT22 и пиков, которые соответствуют  $\text{Mo}_2\text{N}$ , что, скорее всего, связано с малым количеством ( $\leq 5\%$ ) нитрида молибдена, который проникает в этот сплав за один импульс.

Аналогичные результаты расшифровки дифрактограмм получено и для сплава VT23

до и после плазменной обработки. Однако при этом наблюдаются некоторые особенности. Это, во-первых, то, что интенсивности пиков  $\beta$ -фазы титана в VT23 в исходном состоянии более малы, а пиков  $\alpha$ -фазы – больше, чем в VT22. Во-вторых, образцы из сплава VT23 в исходном состоянии были сильнее окислены, чем VT22. В-третьих, ПДО сплава VT23, так же, как и VT22, приводит к уменьшению интенсивности интерференционных линий  $\alpha$ -Ti, однако в случае VT23 они имеют намного большую интенсивность, чем в VT22.

### **3. СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ МОДИФИКАЦИИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ**

#### **3.1. МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ТВЕРДОСТЬ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ПДО**

После ПДО сплава титановых сплавов несколькими импульсами на поверхности формируется рельеф, который имеет характерную морфологию в виде упорядоченных впадин и валов, ориентированных преимущественно поперек движения плазмы, растекающейся вдоль поверхности (рис. 3а)

Исследование морфологии поверхности титановых сплавов VT6, VT23, VT22 и титана VT1-0 после ПДО разным количеством импульсов показали, что микрогеометрия рельефа определяется как условиями эксперимента, так и типом обрабатываемого сплава. Например, если поверхность сплава VT23 после ПДО двумя импульсами имеет волновой характер с незначительным количеством газовых пузырьков, то поверхность титана VT1-0, после обработки двумя импульсами пористая, с большим количеством газовых пузырьков (рис. 3б). В то же время ПДО сплава VT22 не приводит к значительной переплавке поверхности и образованию волнового рельефа (рис. 3в). В этом случае происходит разбрызгивание материала по поверхности. Однако при обработке VT22 шестью импульсами поверхность имеет волновой характер и напоминает поверхность титана VT1-0 после обработки двумя импульсами.

Таким образом, рельеф поверхности титановых сплавов в результате ПДО может из-



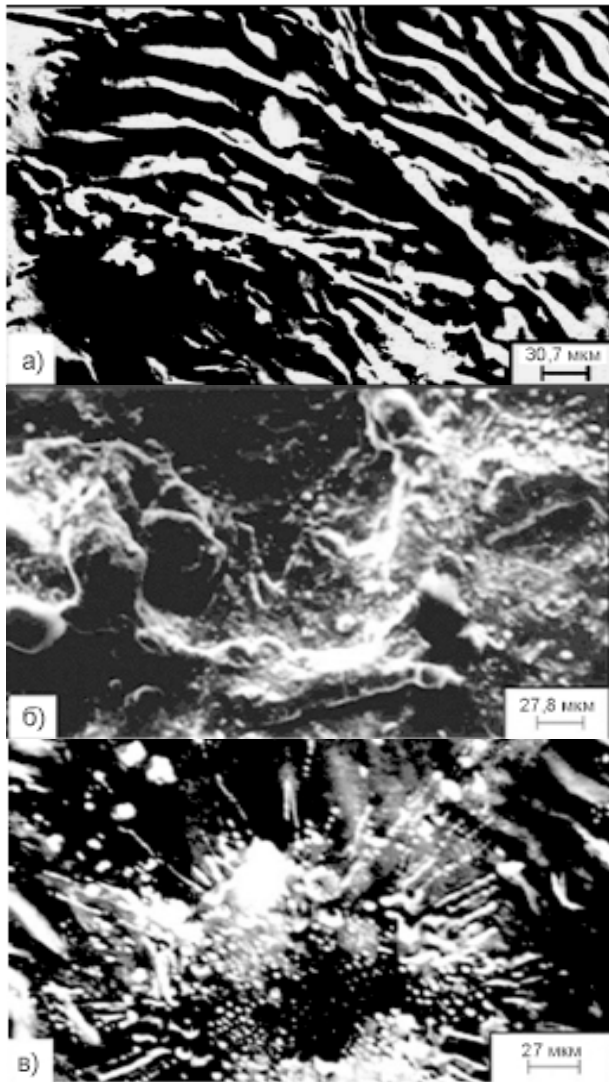


Рис. 3. Морфология поверхности титановых сплавов после ПДО: титану VT23 после ПДО двумя импульсами (а), сплава VT1-0 двумя (б) и сплава VT22 одним импульсом (в).

меняться от волнового к пористому и даже иметь вид разбрызганной капли в зависимости от фазового состава титанового сплава, количества и интенсивности импульсов. Формирование волнового рельефа вызывает значительные напряжения, что может привести к образованию трещин.

Для определения направления модификации свойств титановых сплавов нужно проанализировать влияние изменений, которые происходят в титане при плазменной обработке, на увеличение микротвердости. Микротвердость образцов в соответствии с [50] зависит от размера зерна, его структуры (зернистая или пластинчатая), фазового состава, поверхностных напряжений, плотности дислокаций и выделений вторичных фаз.

После плазменной обработки сплава VT6 наблюдается увеличение размера зерна, образование и укрупнение пластинчатой структуры. Причем при увеличении количества импульсов обработки или их энергии наблюдается рост зерен и пластин, а также образование мелких (толщиной от десятых частиц микрометра до нескольких микрометров) пластин новой фазы. Для иллюстрации влияния размера зерна на механические свойства сплава VT6, в том числе и на твердость (прочность) можно привести результаты работы [9, 29].

Переход от зернистой к пластинчатой структуре приводит к повышению твердости (прочности) [29]. Однако рассматривать влияние размера зерна на твердость необходимо в соединении с его структурой. В соответствии с [50], максимальное изменение границы прочности при изменении размера и формы зерна не превышает 14%.

Изменение размеров зерна или его формы может привести к незначительному изменению прочности (твердости) на  $< (10 - 15)\%$ . Поэтому для выяснения причин, которые могут внести наиболее весомый вклад в увеличение микротвердости, укреплением титановых сплавов за счет изменения размера и формы зерна матрицы (не учитывая образования аморфных фаз) можно пренебречь.

Повышение плотности дефектов кристаллического строения и прежде всего дислокаций является одним из путей увеличения прочности металлов. Однако прочность металлов не является линейной функцией плотности дислокаций (рис. 4). Она определяется некоторой критической плотностью дислокаций  $a$ , которая соответствует отожженным металлам.

Повышение прочности достигается созданием металлов и сплавов с бездефектной структурой или повышением плотности дефектов, которые осложняют движение дислокаций. Если плотность дислокаций меньше размеру  $a$ , сопротивление деформации резко увеличивается, и прочность приближается к теоретической. При росте количества дефектов сверх  $a$  происходит укрепление металла в результате взаимодействия дислокаций и торможения их движения, которое наблюдается при

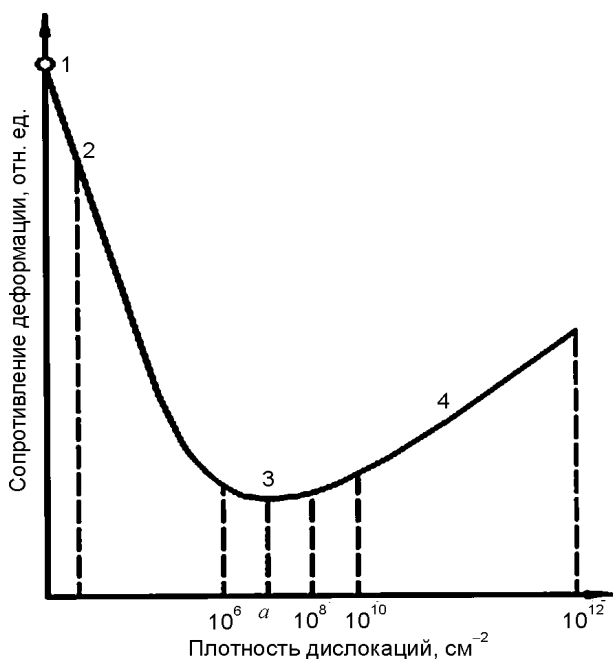


Рис. 4. Зависимость сопротивления деформациям от плотности дислокаций и дефектов кристаллической решетки металлов [17]: 1 – теоретическая прочность; 2 – 4 – техническая прочность (2 – усы; 3 – чистые неупрочненные металлы ( $10^6 - 10^8 \text{ см}^{-2}$ ); 4 – сплавы, упрочненные легированием, наклепом, термической или термо-механической обработкой ( $10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ )).

плазменной обработке титановых сплавов за счет, например, действия ударной волны на сплав, высоких скоростей нагревания и охлаждения, большой концентрации примесей.

Результаты измерения микротвердости сплавов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Микротвердость титановых сплавов

Сплав	Количество импульсов	Исходная микротвердость, ГПа	Микротвердость после ПДО, ГПа	Увеличение микротвердости, раз
BT1-0	2	2,576	6,649	2,581
	6	–	9,103	3,534
	6 (без оплав.)	–	4,084	1,105
	1	–	5,031	1,361
BT6	5	3,696	6,288	1,584
	6	–	7,688	2,080
	(5+5)	–	7,353	1,853
	(5+5+5)	–	8,199	2,218
BT23	6	3,425	6,835	1,996
	1	–	4,972	1,195
BT22	3	4,161	5,031	1,209
	6	–	5,106	1,227

Как видно из табл. 4, максимальная микротвердость в исходном состоянии у образцов из сплава BT22, минимальная – образцов из технически чистого титана BT1-0. После ПДО

наблюдается обратная картина: максимальную микротвердость имеют образцы технически чистого титана BT1-0, обработанного шестью импульсами в режиме оплавления, минимальную микротвердость – образцы сплава BT22. Из табл. 3 и табл. 4 видно, что с увеличением содержания  $\beta$ -фазы титана в исходном состоянии образцов эффект увеличения микротвердости оказывается меньше. Можно предположить, что эффективность укрепления титановых сплавов уменьшается с увеличением содержания  $\beta$ -стабилизирующего элемента.

Структурные исследования сплава BT6 после ПДО показали, что микроструктура приповерхностной зоны имеет дендритное строение (рис. 5), а дисперсные карбиды выделяются как на пределах дендритных ячеек, которые имеют наиболее дефектное с точки зрения кристаллографии строение, так и на границах зерен. Выделение карбидов укрепляет границы дендритных ячеек и тормозит движение дислокаций. При повышении концентрации углерода размер дендритной ячейки уменьшается, а количество дендритных зерен в теле частицы увеличивается.

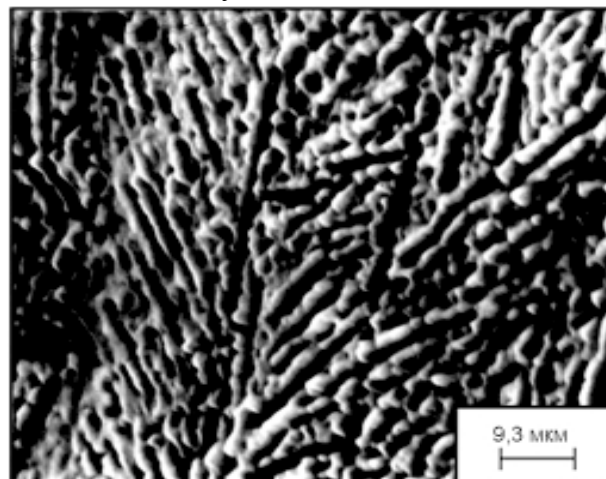


Рис. 5. Микроструктура приповерхностной зоны сплава BT6.

Таким образом, в результате ПДО титановых сплавов происходит их укрепление за счет увеличения количества дефектов и дислокаций, а также за счет факторов, влияющих на движение дислокаций (границы зерен и субзерен, увеличение количества проникающих примесей, межфазные границы, слоистая структура, внутренние напряжения и др.).

После ПДО наблюдается распад  $\beta$ -фазы титана. Измерение микротвердости после плазменной обработки сплава ВТ22 показало существенную разницу ее значений вблизи границ и в центральных областях зерен. Это можно объяснить разной степенью распада  $\beta$ -фазы титана, обусловленной обогащением приграничных зон атомами легирующих элементов в результате ПДО, которые стабилизируют  $\alpha$ -фазу (N, C, O). Иными словами, дисперсность выделений  $\alpha$ -фазы в центральных зонах зерен значительно более высокая, чем в приграничных.

Распад  $\beta$ -фазы при закаливании может привести и к образованию метастабильных  $\alpha''$ -,  $\alpha'$ -,  $\omega$ -фаз, причем минимальную твердость из метастабильных фаз имеет  $\alpha''$ -фаза (сплав ВТ6 после ПДО без плавления).  $\omega$ -фаза имеет наибольшую твердость, потому ее выделение приводит к наибольшему упрочнению, однако при этом повышается хрупкость покрытия. Образование  $\omega$ -фазы при ПДО титановых сплавов не обнаруживается. Образование  $\alpha'$ -фазы, которое сопровождается повышением плотности дислокаций при ПДО сплава ВТ6, также приводит к укреплению сплава.

Повышение микротвердости сплава ВТ22 в результате ПДО можно объяснить образованием нитридов титана, однако микротвердость сплава, который обработан плазмой, не намного выше твердости исходного сплава. Плазменная обработка приводит к увеличению микротвердости всего в (1,195 – 1,227) раза. Значительное увеличение твердости сплава ВТ6 (в 1,1 – 2,2 раза) и технически чистого титана ВТ1-0 (в 2,6 – 3,5 раза) вызвано тремя основными причинами. Во-первых, образованием метастабильной более твердой  $\alpha'$ -фазы с повышенной плотностью дислокаций. Во-вторых, образованием слоистой азотированной и нитридной зон. Следует отметить, что глубина оплавления и толщина модифицированного слоя в этом случае намного больше, чем для сплава ВТ22. В-третьих, образованием большего количества крепкого карбида титана. Карбидный слой придает поверхности титана твердость, износостойкость, хрупкость. Однако основное изменение свойств титановых изделий после их взаимодействия с углеродом (азотом) определяет не

карбидный (нитридный) слой, а образование твердого раствора углерода (азота) в титане, поскольку скорость насыщения титана углеродом (азотом) во много раз выше скорости роста карбидного (нитридного) слоя. Кроме того, при измерении микротвердости с нагрузкой 200 грамм тонкий карбидный и нитридный слои продавливаются и преимущественно измеряется микротвердость газонасыщенной, переходной зон и матрицы, хотя и карбидный (нитридный) слой также вносит свой вклад в интегральную величину микротвердости. При измерении микротвердости титановых сплавов после ПДО с нагрузкой 50 грамм и меньше отпечаток от пирамидки на поверхности почти не видно, что указывает на высокую микротвердость тонкого приповерхностного слоя.

Для образцов из ВТ6, обработанных плазмой без оплавления повышение микротвердости связано с образованием карбида и нитрида титана, концентрации которых значительно меньше, чем при обработке с оплавлением. Кроме того, толщина модифицированного слоя оказывается в десятки раз меньше, чем при обработке в режиме оплавления. Невысокая насыщенность сплава элементами проникновения и небольшая глубина их проникновения играют намного меньшую роль в увеличении микротвердости, чем при обработке с оплавлением. Именно сочетание этих причин и ведет к увеличению микротвердости в 1,1 раза.

Таким образом, повышение микротвердости титановых сплавов в результате ПДО вызвано пятью основными причинами: возникновением метастабильных мартенситных фаз, образованием нитридов и карбида титана, увеличением плотности дефектов и толщины модифицированного слоя.

### **3.2. ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ МЕТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ**

Применение интенсивной и высокодозной имплантации ионов приводит к увеличению глубины проникновения ионов, значительному усилению процесса распыления поверхностного слоя, смещению максимума и изменению формы профиля концентрации, многим другим процессам, которые не столь за-



метны и выражены при низкоинтенсивной ионной имплантации и малых дозах внедрения (единицы атомных процентов) имплантируемых ионов [30]. С другой стороны, сплавы на основе TiNi относятся к группе материалов, в которых высокотемпературная фаза с  $B_2$ -структурой испытывает структурно-фазовое превращение сдвигового или мартенситного типа при изменении температуры или воздействии внешнего напряжения [30].

Наряду с эффектами мартенситной неупругости в процессе атомно-кристаллической перестройки в сплавах на основе TiNi изменяется состояние их поверхности, обусловленное сложным строением мартенситной фазы [30, 31], следствием которого является развитый мартенситный рельеф со значительным количеством границ раздела различного типа, что должно отражаться не только на электрохимических, коррозионных свойствах, но и на свойствах пластичности и прочности этих материалов [31]. Метод ионной имплантации поверхности, как способ поверхностного легирования может эффективно повлиять на структурные параметры и стабильность  $B_2$ -фазы в приповерхностных слоях и, следовательно, на целый комплекс ее свойств и характеристик – на температуру мартенситного перехода и параметры мартенситной неупругости (т.н. эффект памяти формы или сверхпластичности), обеспечивая иной характер изменения деформационного рельефа, условий трещинообразования, электрохимических и коррозионных свойств [14, 29].

В работах [32, 33] 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 [34, 35], в которых при имплантации ионов Hf в титановые сплавы было обнаружено увеличение почти на 80% усталостной прочности 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,

за счет торможения движения дислокаций и уменьшения роста трещин).

Известно также, что W, Mo, Zr используют в качестве легирующих элементов для повышения прочности и улучшения эксплуатационных характеристик конструкционных материалов. [28 – 31, 35]

Поэтому представляло несомненный интерес исследование влияния высокодозной и интенсивной имплантации ионов (ВИИИ) W-Mo; W-Zr; N-Ni; N-W на изменение физико-химических свойств и эксплуатационные характеристики титановых сплавов.

На рис. 6а, б представлены энергетические спектры РОР ионов гелия с энергией 2,035 МэВ, полученные на образцах VT22 после имплантации ионов Mo и W дозой  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (рис. 6а) и  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (рис. 6б). Как видно из спектров, после имплантации в образце обнаружен широкий набор элементов: C, O, Al, Ti, V, Fe, Mo, W. Обработка спектров позволила получить распределение концентрации элементов по глубине приповерхностного слоя образцов.

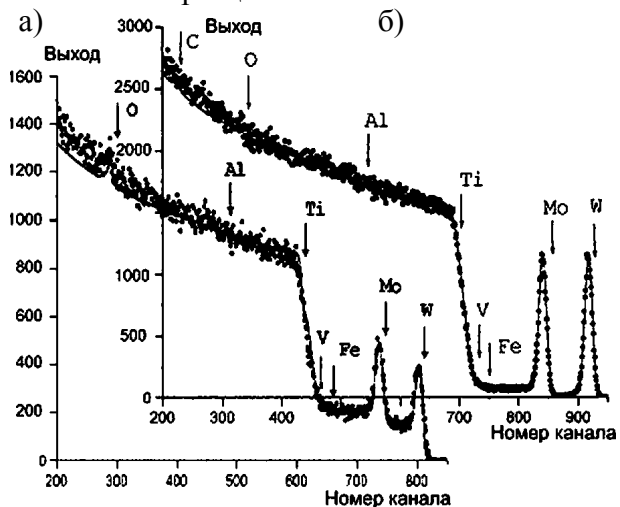


Рис. 6. Энергетический спектр Резерфордского обратного рассеяния ионов  $^4\text{He}^+$  с энергией  $E = 2,035 \text{ МэВ}$ , полученный с поверхностного слоя покрытия образцов VT22 (стрелками указаны кинематические границы элементов) при дозе имплантации  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (а) и  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (б).

Оказалось, что 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  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Термический отжиг образцов VT22 в течение двух часов

при 550 °С приводит к увеличению глубины проникновения ионов почти в 1,5 раза.

Обработка рентгеновских спектров, полученных с имплантированной ионами вольфрама и молибдена поверхности сплава ВТ22, показала присутствие Al, Ti, Cr, Zr, Mo, однако W при этом не обнаружен. Исследования образцов ВТ22 проводились с площади 80×80 мкм на глубину 2,4 мкм, поэтому, несмотря на высокую концентрацию молибдена (данные РОР-анализа), обнаружить ионы W не удалось, а Mo обнаружен в незначительных количествах. По-видимому 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 ВТ22 в небольшом количестве (около 1%), о чем также свидетельствуют профили элементов, полученные с помощью РОР-анализа.

Результаты рентгено-фазового анализа образцов ВТ22 до и после имплантации ионов W и Mo показали, что поверхностный слой сплава ВТ22 состоит из  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti, Al<sub>3</sub>Ti, а также фаз Al<sub>0,6</sub>Cr<sub>0,07</sub>Ti и Al<sub>3</sub>Ti<sub>0,8</sub>V<sub>0,2</sub>. При облучении ионами W и Mo наблюдается перераспределение интенсивности дифракционных линий. Следует отметить, что основные изменения интенсивностей происходят в фазах Al<sub>0,67</sub>Cr<sub>0,08</sub>Ti и Al<sub>3</sub>Ti. При переходе к съемке в скользящей геометрии (угол 0,5°) в спектрах исходного и обработанного образцов можно выделить только линии, центры тяжести которых соответствуют отражениям 100 и 101  $\alpha$ -Ti. При этом наблюдается уширение линии 101  $\alpha$ -Ti, что указывает на увеличение деформации кристаллической решетки  $\alpha$ -Ti, обусловленное имплантацией Mo и W.

На рис. 7а, б приведены энергетические спектры РОР образцов ВТ6 после двойной имплантации ионов Mo и W [31]. В спектрах обнаружены элементы Al, Ti, V, O, C, а также имплантированные ионы Mo и W. В табл. 5 приведены результаты элементного анализа по глубине образца сплава ВТ6, облученного дозой 5·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. Максимальная концентрация W составляет около 11,06 ат.% и соответствует глубине около 8,5 нм. Концентрация Mo имеет с максимум на глубине 15,5 нм.

Дополнительно были обнаружены V (~3,91 ат.%), Ti (37 – 87,57 ат.%), Al (7,15 –

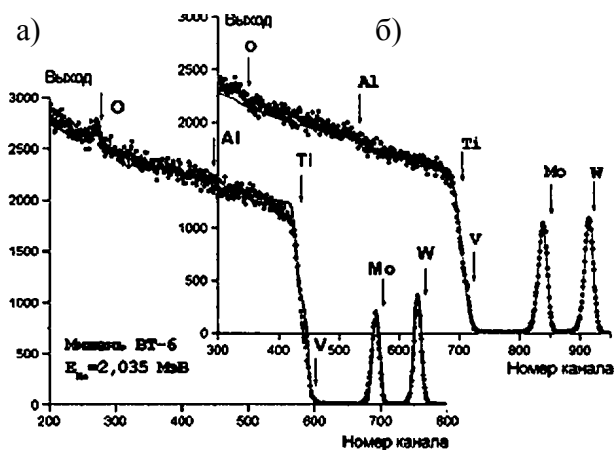


Рис. 7. Энергетические спектры РОР, полученные на образцах ВТ6 после двойной имплантации ионов Mo и W (а) и последующего отжига при 550 °С (б).

9,52 ат.%). Пик кислорода (16 ат.%) находится на глубине около 23,5 нм, а углерода (42,53 ат.%) на глубине 7 нм. При уменьшении дозы до 2·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> концентрация W в максимуме достигает 4,44 ат.%, а концентрация Mo падает до 11,65 ат.%.

Таблица 5

Концентрация элементов по глубине образцов ВТ6 при двойной имплантации имплантации дозой 5·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>

Глубина, нм	Концентрация элементов							
	W	Mo	Fe	V	Ti	Al	O	C
8,5	11,06	0,00	0,95	3,54	36,02	6,96	0,00	41,47
22,4	7,08	38,44	0,95	3,62	42,67	7,24	0,00	0,00
36,5	0,80	12,10	1,03	3,98	59,59	8,67	13,83	0,00
74,0	0,21	1,28	1,01	4,08	76,11	8,92	8,39	0,00
148,4	0,10	1,05	1,00	4,03	79,90	8,88	5,04	0,00
15630,3	0,11	1,04	1,02	4,12	84,52	9,19	0,00	0,00

Фазовый состав имплантированного образца ВТ6 включает  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti, Al<sub>3</sub>Ti, Al<sub>2</sub>Ti. 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  $\alpha$ -Ti наблюдается повышение интенсивности излучения, что обусловлено появлением дополнительной линии 111 Al<sub>3</sub>Ti. В табл. 6 представлены результаты обработки спектров РСА и анализа фаз для образцов ВТ6.

Как видно из приведенных данных, интенсивность пика Mo не очень высока. Следует отметить, что пределы обнаружения элементов методами EDS и PIXE различаются

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

Элемент. линия	Интенсивность пика, отн. ед. (исходный образец)	Интенсивность пика, отн. ед. (отожженный)
Al <sub>Kα1,2</sub>	4111	3160
Zr <sub>Lα1</sub>	3705	3227
Cl <sub>Kα1,2</sub>	2810	2073
Ti <sub>Kα1,2</sub>	139975	123588
V <sub>Kα1,2</sub>	25178	20179
Cr <sub>Kα1,2</sub>	1282	1486
Mo <sub>Kα1,2</sub>	980	1208

из-за различия глубин проникновения электронов и ионов гелия, чем и 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.

Спектры РОР свидетельствуют о том, что имплантация ионов Mo и W в титановые сплавы приводит к формированию отдельных пиков Mo и W. Изотермический отжиг сопровождается размытием пиков, что объясняется диффузией имплантируемых ионов Mo<sup>+</sup> и W<sup>+</sup>.

Твердость  $H$  и модуль упругости  $E$  имплантированных образцов определялись по методике Оливера и Фара [36]. Особенностью полученных диаграмм внедрения 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). 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 сопро-

вождался 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 для сплава ВТ6 приведены в табл. 7, а соответствующий график приведен на рис. 8а.

Таблица 7  
Экспериментальные результаты значений твердости ( $H$ ) и модуля упругости ( $E$ ) сплава ВТ-6, ГПа

Образец	Глубина					
	50 нм		100 нм		150 нм	
	$H$	$E$	$H$	$E$	$H$	$E$
Исходный	$5,8 \pm 0,9$	$123 \pm 14$	$5,6 \pm 0,8$	$124 \pm 21$	$124 \pm 0,9$	$141 \pm 10$
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	$10,7 \pm 1,4$	$164 \pm 25$	$9,7 \pm 0,8$	$145 \pm 9$	$8,5 \pm 0,6$	$140 \pm 7$

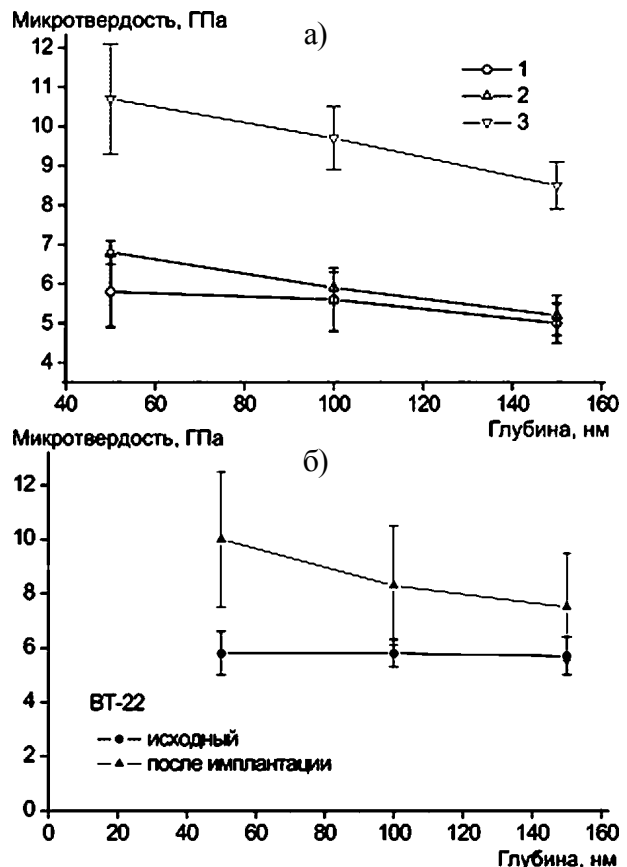


Рис. 8. Зависимость микротвердости титановых сплавов от глубины при двойной имплантации W и Mo: а) – ВТ6 (1 – исходный образец; 2 – после имплантации; 3 – после отжига) и б) – ВТ22.

Отметим, что твердость исходных образца слабо уменьшается с ростом глубины отпечатка с 50 до 150 нм. Это обычный масштаб-

ный эффект (indentation size effect). Твердость имплантированного слоя несколько выше исходного, особенно на глубине 50 нм. Отжиг после имплантации приводит к существенному росту твердости поверхностного слоя, причем в результате влияния нижележащего неупрочненного материала уменьшение твердости с глубиной происходит более интенсивно по сравнению с исходным образцом.

Исследование сплава BT22 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. После имплантации ионов W и Mo образцы показали увеличение усталостной прочности на 25 – 30%, а после термического отжига в вакууме при 550 °C в течение двух часов наблюдалось ее увеличение до 60 – 70% от исходного значения.

Увеличение концентрации радиационных дефектов, а также внедрение ионов W<sup>+</sup> и Mo<sup>+</sup> приводит к увеличению твердости в приповерхностном слое почти в два раза. Образование при имплантации ионов W<sup>+</sup> и Mo<sup>+</sup> в поверхностных слоях титановых сплавов оксикаридов также может влиять на уменьшения коэффициента трения при испытаниях на твердость и износ.

Таким образом, двойная имплантация ионов Mo и W в титановые сплавы приводит к образованию профилей концентрации элементов с высоким содержанием в максимуме. Так, доза  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  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 Mo<sup>+</sup> и W<sup>+</sup> дозой  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  максимум концентрации Mo возрастает до 38 ат.%, а W около 11 ат.%. Термический отжиг образцов после имплантации 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 восста-

новление глубины отпечатка при разгрузке несколько больше, чем для исходного образца, что говорит о том, твердость (в частности, образцов BT6) растет более интенсивно, чем модуль упругости.

Термический отжиг после имплантации ионов Mo<sup>+</sup> и W<sup>+</sup> дозой  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  приводит к резкому увеличению твердости поверхностного слоя, в то время как на глубине твердость уменьшается более значительно по сравнению с исходными образцами.

Результаты фазового анализа, проведенного на образцах титановых сплавов до и после имплантации ионов Mo и W показывают, что сплав BT22 состоит из  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti, Al<sub>3</sub>Ti, а также фаз Al<sub>0,6</sub>Cr<sub>0,07</sub> и Al<sub>3</sub>Ti<sub>0,8</sub>V<sub>0,2</sub>. В результате имплантации происходит перераспределение интенсивностей дифракционных линий фаз Al<sub>0,67</sub>Cr<sub>0,08</sub>Ti и Al<sub>3</sub>Ti. Состав BT6 также предоставлен фазами  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti, Al<sub>2</sub>Ti, Al<sub>3</sub>Ti. После отжига имплантированных двумя ионами титановых сплавов все основные изменения связаны с фазой Al<sub>3</sub>Ti. При этом в области пиков 001 и 100  $\alpha$ -Ti наблюдается повышение интенсивности дифракции.

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено одно из направлений в технологии использования термической плазмы для получения новых материалов, а также модификации поверхности материалов на основе титановых сплавов с помощью воздействия импульсной плазменной струи. Использование импульсных высокоскоростных струй на сегодняшний день является одним из перспективных способов получения новых композиционных, высоколегированных материалов на поверхности изделий из конструкционных материалов.

Приведены результаты исследования структуры, фазового состава, морфологии поверхности и микротвердости сплавов BT6, BT22,

титана VT1-0 в исходном состоянии и после плазменно-детонационной обработки (ПДО); проанализированы физические процессы, вызвавшие структурно-фазовые изменения, и влияние этих изменений на микротвердость и прочность.

Рентгенофазовый анализ показал, что в исходном состоянии сплавы VT6, VT23 и VT22 состоят из  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, а титан VT1-0 – только из  $\alpha$ -фазы титана. На поверхности присутствует тонкая пленка  $TiO_2$ , которая защищает титан от дальнейшего окисления. Нагревание, плавление при ПДО и быстрое охлаждение приповерхностного слоя сплавов VT23 и VT22 вызывает  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение. В сплаве VT6 доминирующим оказалось насыщение  $\alpha$ -стабилизирующими элементами (C, N, O), что привело к исчезновению  $\beta$ -фазы в модифицированном слое.

Внедрение элементов плазмы не только за счёт термодиффузии и плазменного удара, но и вследствие диффузии в жидком состоянии материала при оплавлении поверхности приводит к образованию слоистой структуры модифицированного слоя толщиной до 150 мкм: на поверхности расположен  $\delta$ -TiN толщиной до нескольких микрометров, имеющий мелкозернистое дендритное строение (размер зёрен от 35 до 48 нм). Под слоем  $\delta$ -TiN находится узкая прослойка фазы  $\epsilon_1$ -Ti<sub>2</sub>N, глубже которой – зона твёрдого раствора азота в титане с зёрнами овальной формы размером (2 – 8) мкм.

В отличие от  $\alpha$ -титана (VT1-0) в ( $\alpha + \beta$ )-сплавах (VT6, VT22, VT23) между газонасыщенным слоем и основным металлом образуется переходная зона в виде зёрен с пластинчатой морфологией. Формирование такой слоистой структуры, нитридов и карбида титана, газонасыщенной зоны привело к увеличению микротвердости от 2,08 (для сплава VT6) до 3,53 (сплав VT1-0) раза.

В обзоре проанализировано влияние имплантации ионов металлов  $Mo^+$  и  $W^+$  в титановые сплавы на фазовый состав и диффузионную подвижность атомов в приповерхностных слоях. Обнаружена корреляция между элементным составом, микроструктурой и механическими свойствами приповерхностного слоя сплавов VT6 и VT22, имплантированного ионами  $Mo^+ + W^+$ .

Показано, что двойная имплантация  $Mo^+$  и  $W^+$  в титановые сплавы VT6 и VT22 вызывает структурные изменения, которые приводят к значительному повышению твердости приповерхностных слоев. Твердость сплава VT22 после двойной имплантации ионами  $Mo^+$  и  $W^+$  дозой  $5 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$  увеличивается от 5,8 до 10 ГПа, а для сплава VT6 после двойной имплантации ионами  $Mo^+$  и  $W^+$  дозой  $2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$  увеличивается от 5,8 до 6,8 ГПа.

Таким образом, структурно-фазовые превращения, обуславливающие изменения свойств титана и его сплавов, определяются видом и параметрами интенсивных пучков частиц, а также исходными характеристиками материала. Определенным их сочетанием можно добиться желаемого изменения свойств.

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

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую признательность проф. А.Д. Погребняку (Сумский государственный университет) за полезное обсуждение отдельных разделов обзора.

## ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вершина А.К., Изотова С.Д., Плещачевский И.Ю., Фигурин Б.Л. Структура и защитные свойства титановых покрытий, полученных из сепарированных потоков низкотемпературной плазмы//ФХОМ. – 1994. – № 2. – С. 53-58.
2. Бекренев А.Н., Кириленко Ю.Н. Азотирование титанового сплава VT9 после обработки ударными волнами//ФХОМ. – 1984. – № 1. – С. 43-46.

3. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация структуры и свойств материалов с помощью плазменных струй//УФН. – 2005. – Т. 175, Вып. 5. – С. 515-544.
4. Попов Е.Г., Куцова В.З., Попова Н.В., Криммель А.Г., Сироштан В.В. Упрочнение сплавов титана взрывом//ФХОМ. – 1990. – № 3. – С. 43-48.
5. Погребняк А.Д., Кислицин С.Б., Комаров Ф.Ф. и др. Структурно-фазовые и физико-химические изменения в поверхностном слое железа, оплавленном плазменной струей//Поверхность. – 2009. – № 1. – С. 96-104
6. Любченко А.П., Сатановский Е.А., Пустовойт В.Н., Бровер Г.И., Варавка В.Н., Кацнельсон Е.А. Некоторые особенности импульсного лазерного упрочнения титановых сплавов//ФХОМ. – 1991. – № 6. – С. 130-134.
7. Tyurin Yu.N., Pogrebnyak A.D. Advances in the development of detonation technologies and equipment for coating deposition//Surf. and Coat. Technol. – 1999. – Vol. 111. – P. 269-275.
8. Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. Модификация структуры и свойств материалов с помощью импульсных потоков заряженных частиц//УФН. – 1999. – Т. 169, Вып. 11. – С. 1243-1271.
9. Тюрин Ю.Н., Жадкевич М.Л. Плазменные упрочняющие технологии. – К.: Наукова думка, 2008.
10. Беликова А.Ф., Булаев А.М., Буравова С.Н., и др. Динамика формирования детонационных покрытий//ФХОМ. – 1989. – № 4. – С. 100-106.
11. Углов А.А., Горбач А.Ф., Смуров И.Ю. и др. Лазерно-плазменный синтез карбидных соединений тугоплавких металлов в углеродосодержащих средах//ФХОМ. – 1986. – № 2. – С. 3-8.
12. Pogrebnyak A.D., Proskurovskii D.I. Modification of metal surface layer properties using pulsed electron beams//Phys. Stat. Sol. A. – 1994. – Vol. 145, No. 9. – P. 9-49.
13. Рыкалин Н.Н., Углов А.А. Процессы лазерно-плазменного синтеза соединения и восстановления тугоплавких металлов//ФХОМ. – 1985. – № 4. – С. 3-9.
14. Pogrebnyak A.D. and Tolopa A.M. A Review of High-Dose Implantation and Production of Ion Mixed Structures//Nucl. Instrum. and Meth. – 1990. – Vol. B52. – P. 25-43.
15. Масляев С.А., Неверов В.И., Пименов В.Н. и др. Воздействие импульсного лазерного излучения на сплавы ванадий-титан//ФХОМ. – 1992. – № 5. – С. 38-45.
16. Блинков И.В., Иванов А.В., Орехов И.Е. Синтез ультрадисперсных порошков карбидов в импульсной плазме//ФХОМ. – 1992. – № 2. – С. 73-76.
17. Гордиенко А.И., Ивашко В.В., Бушик С.В. Лазерное упрочнение титановых сплавов ВТ6 и ВТ23//ФХОМ. – 1989. – № 3. – С. 31-35.
18. Бекренев А.Н., Филина Е.А. Влияние лазерного легирования на изменение физико-механических свойств поверхностных слоёв титана//ФХОМ. – 1991. – № 4. – С. 116-121.
19. Гордиенко А.И. Упрочняющая термическая обработка титановых сплавов с применением скоростного нагрева//МиТОМ. – 1987. – № 3. – С. 28-31.
20. Углов А.А., Гребенников В.А., Панаев В.Г. и др. Особенности лазерного упрочнения металлов в струе азота//ФХОМ. – 1984. – № 2. – С. 3-6.
21. Гурьев В.А., Тескер Е.И. Применение лазерной обработки для формирования поверхностного слоя нормализованной стали с высокими триботехническими и вязкими свойствами//ФХОМ. – 1996. – № 1. – С. 14-19.
22. Будовских Е.А., Сарычѳв В.Д., Симаков В.П., Носарѳв П.С. О конвективном механизме жидкофазного легирования поверхности металлов при импульсном плазменном воздействии//ФХОМ. – 1993. – № 1. – С. 59-66.
23. Шипко А.А. Перспективные способы поверхностного упрочнения титановых сплавов и сталей при скоростном нагреве//МиТОМ. – 1987. – № 10. – С.45-48.
24. Масляев С.А., Неверов В.И., Пименов В.Н., Платов Ю.М., Бецофен С.Я., Сасиновская И.П. Особенности повреждаемости сплавов ванадий-титан при воздействии импульсного лазерного излучения в вакууме//ФХОМ. – 1993. – № 2. – С. 42-48.
25. Моисеев В.Ф., Фукс-Рабинович Г.С., Досбаева Г.К. и др. Влияние азота на структуру и свойства упрочняющих поверхностных покрытий на основе титана//ФХОМ. – 1991. – № 2. – С. 118-121.
26. Бедункевич В.В., Гордон М.Б., Миркин Л.И. Структура и толщина ионно-плазменных покрытий нитрида титана на быстрорежущей стали//ФХОМ. – 1986. – № 3. – С. 57-61.
27. Борисова Е.А., Бовчар Г.А., Брун М.Я. и др. Металлография титановых сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.
28. Vredenberg A.M., Saris F.W., Pers N.M. et. al. Residual stress and microstructure of Fe and Ti surface layers after 1 MeV N<sup>+</sup> implantation of high dose//MRS. – 1990. – Vol. 157. – P. 853-858.

29. Погребняк А.Д., Ердыбаева Н.К., Братушка С.Н. и др. Влияние высокодозной имплантации ионов металлов и газов на физико-механические свойства титановых сплавов//Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 1. – С. 81-92.
30. Кадыржанов К.К., Погребняк А.Д. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. – М.: МГУ, 2005 – 640 с.
31. Pogrebnyak 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.
32. Погребняк А.Д., Маликов Л.В., Братушка С.Н. и др. Влияние высоких доз ионов  $N^+$ ,  $N^+Ni^+$ ,  $Mo^{+}$   $W^+$  на физико-механические свойства  $TiNi$ //ЖТФ. – 2009. – Т. 7, Вып. 5. – С. 65-72.
33. Pogrebnyak A.D., Kobzev A.P., Gritsenko B.P. et. al. Effect of Fe and Zr ion implantation and high-current electron irradiation treatment of chemical and mechanical properties of Ti-V-Al alloy//J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87, №. 5. – P. 2142-21481.
34. Pogrebnyak A.D., Bakharev O.G., Pogrebnyak 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.
35. Анищик В.М., Углов В.В. Ионная имплантация в инструментальные стали. – Минск: БГУ. – 2000. – 182 с.
36. Погребняк А.Д., Братушка С., Левинтант Н. //5<sup>th</sup> Int. Conf. New Electrical and Electronic Technologies and Industrial Implementation (NEET-2007), Zaczopane, Poland. – 2007. – P. 110.
37. 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.
4. Popov E.G., Kucova V.Z., Popova N.V., Krimmel A.G., Siroshtan V.V. Uprochnenie splavov titana vzryvom//FHOM.–1990.–№ 3.– S. 43-48.
5. Pogrebnyak A.D., Kislicin S.B., Komarov F.F. i dr. Strukturno-fazovye i fiziko-himicheskie izmeneniya v poverhnostnom sloe zheleza, oplavlennom plazmennoj struej//Poverhnost. – 2009. – № 1. – S. 96-104
6. Lyubchenko A.P., Satanovskij E.A., Pustovojt V.N., Brover G.I., Varavka V.N., Kacnelson E.A. Nekotorye osobennosti impulsnogo lazernogo uprochneniya titanovyh splavov// FHOM. – 1991. – № 6. – S. 130-134.
7. Tyurin Yu.N., Pogrebnyak A.D. Advances in the development of detonation technologies and equipment for coating deposition//Surf. and Coat. Technol. – 1999. – Vol. 111. – P. 269-275.
8. Bojko V.I., Valyaev A.N., Pogrebnyak A.D. Modifikaciya struktury i svojstv materialov s pomoschyu impul'snyh potokov zaryazhennyh chastic//UFN. – 1999. – T. 169, Vyp. 11. – S. 1243-1271.
9. Tyurin Yu.N., Zhadkevich M.L. Plazmennye uprochnyayuschie tehnologii. – K.: Naukova dumka, 2008.
10. Belikova A.F., Bulaev A.M., Buravova S.N., i dr. Dinamika formirovaniya detonacionnyh pokrytij//FHOM. – 1989. – № 4. – S. 100-106.
11. Uglov A.A., Gorbach A.F., Smurov I.Yu. i dr. Lazerno-plazmennyy sintez karbidnyh soedinenij tugoplavkih metallov v uglerodosoderzhaschih sredah//FHOM. – 1986. – № 2. – S. 3-8.
12. Pogrebnyak A.D., Proskurovskii D.I. Modification of metal surface layer properties using pulsed electron beams//Phys. Stat. Sol. A. – 1994. – Vol. 145, No. 9. – P. 9-49.
13. Rykalin N.N., Uglov A.A. Processy lazerno-plazmennogo sinteza soedineniya i vosstanovleniya tugoplavkih metallov//FHOM. – 1985. – № 4. – S. 3-9.
14. Pogrebnyak A.D. and Tolopa A.M. A Review of High-Dose Implantation and Production of Ion Mixed Structures//Nucl. Instrum. and Meth. – 1990. – Vol. B52. – P. 25-43.
15. Maslyaev S.A., Neverov V.I., Pimenov V.N. i dr. Vozdejstvie impul'snogo lazernogo izlucheniya na splavy vanadij-titan//FHOM. – 1992. – №5. – S. 38-45.
16. Blinkov I.V., Ivanov A.V., Orehov I.E. Sintez ultradispersnyh poroshkov karbidov v impul'snoj plazme//FHOM. – 1992. – № 2. – S. 73-76.
17. Gordienko A.I., Ivashko V.V., Bushik S.V. Lazernoe uprochnenie titanovyh splavov VT6 i VT23 //FHOM. – 1989. – № 3. – S. 31-35.

## LITERATURE

1. Vershina A.K., Izotova S.D., Pleskachevskij I.Yu., Figurin B.L. Struktura i zaschitnye svojstva titanovyh pokrytij, poluchennyh iz separirovannyh potokov nizektemperaturnoj plazmy//FHOM. – 1994. – № 2. – S. 53-58.
2. Bekrenev A.N., Kirilenko Yu.N. Azotirovanie titanovogo splava VT9 posle obrabotki udarnymi volnami//FHOM. – 1984. – № 1. – S. 43-46.
3. Pogrebnyak A.D., Tyurin Yu.N. Modifikaciya struktury i svojstv materialov s pomoschyu plazmennyyh struj//UFN. – 2005. – T. 175, Vyp. 5. – S. 515-544.

18. Bekrenev A.N., Filina E.A. Vliyanie lazernogo legirovaniya na izmenenie fiziko-mehani­cheskih svojstv poverhnostnyh sloev titana//FHOM. – 1991. – № 4. – S. 116-121.
19. Gordienko A.I. Uprochnyayuschaya termicheskaya obrabotka titanovyh splavov s primeneniem skorostnogo nagreva//MiTOM.– 1987. – № 3. – S. 28-31.
20. Uglov A.A., Grebennikov V.A., Panaetov V.G. i dr. Osobennosti lazernogo uprochneniya metallov v strue azota//FHOM. – 1984. – № 2. – S. 3-6.
21. Gurev V.A., Tesker E.I. Primenenie lazernoj obrabotki dlya formirovaniya poverhnostnogo sloya normalizovanoj stali s vysokimi tribotekhnicheskimi i vyazkimi svojstvami//FHOM. – 1996. – № 1. – S. 14-19.
22. Budovskih E.A., Sarychev V.D., Simakov V.P., Nosarev P.S. O konvektivnom mehanizme zhidkofaznogo legirovaniya poverhnosti metallov pri impulsnom plazmennom vozdejstvii//FHOM. – 1993. – № 1. – S. 59-66.
23. Shipko A.A. Perspektivnye sposoby poverhnostnogo uprochneniya titanovyh splavov i stalej pri skorostnom nagreve//MiTOM. – 1987. – № 10. – S.45-48.
24. Maslyaev S.A., Neverov V.I., Pimenov V.N., Platov Yu.M., Becofen S.Ya., Sasinovskaya I.P. Osobennosti povrezhdaemosti splavov vanadij-titan pri vozdejstvii impulsnogo lazernogo izlucheniya v vakuume//FHOM. – 1993. – № 2. – S. 42-48.
25. Moiseev V.F., Fuks-Rabinovich G.S., Dosbaeva G.K. i dr. Vliyanie azota na strukturu i svojstva uprochnyayuschih poverhnostnyh pokrytij na osnove titana//FHOM.–1991.–№2. – S. 118-121.
26. Bedunkevich V.V., Gordon M.B., Mirkin L.I. Struktura i tolschina ionno-plazmennyyh pokrytij nitrida titana na bystrorezhuschej stali//FHOM. – 1986. – № 3. – S. 57-61.
27. Borisova E.A., Bovchar G.A., Brun M.Ya. i dr. Metallografiya titanovyh splavov. – M.: Metal­lurgiya, 1980. – 464 s.
28. Vredenberg A.M., Saris F.W., Pers N.M. et. al. Residual stress and microstructure of Fe and Ti surface layers after 1 MeV N<sup>+</sup> implantation of high dose//MRS.–1990.–Vol. 157. – P. 853-858.
29. Pogrebnyak A.D., Erdybaeva N.K., Bratushka S.N. i dr. Vliyanie vysokodoznoj implantacii ionov metallov i gazov na fiziko-mehani­cheskie svojstva titanovyh splavov//Voprosy atomnoj nauki i tehniki. – 2008. – № 1. – S. 81-92.
30. Kadyrzhanov K.K., Pogrebnyak A.D. i dr. Ionno-luchevaya i ionno-plazmennaya modifikaciya materialov. – M.: MGU, 2005. – 640 s.
31. Pogrebnyak 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.
32. Pogrebnyak A.D., Malikov L.V., Bratushka S.N. i dr. Vliyanie vysokih doz ionov N<sup>+</sup>, N<sup>++</sup>, Ni<sup>+</sup>, Mo<sup>+</sup>+ W<sup>+</sup> na fiziko-mehani­cheskie svojstva TiNi //ZhTF. – 2009. – T. 7, Byp. 5. – S. 65- 72.
33. Pogrebnyak A.D., Kobzev A.P., Gritsenko B.P. et. al. Effect of Fe and Zr ion implantation and high-current electron irradiation treatment of chemical and mechanical properties of Ti-V-Al alloy//J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87, №. 5. – P. 2142-21481.
34. Pogrebnyak A.D., Bakharev O.G., Pogrebnyak 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.
35. Anischik V.M., Uglov V.V. Ionnyaya implantaciya v instrumental'nye stali. – Minsk: BGU. – 2000. – 182 s.
36. Pogrebnyak A.D., Bratushka S.N., Levintant N. //5<sup>th</sup> Int. Conf. New Electrical and Electronic Technol. and Industrial Implementatiom (NEET-2007), Zacobane, Poland.– 2007.– P. 110.
37. 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.