

## Режим сверхбыстрого атомного транспорта и другие процессы в сплаве титана, модифицированного ионной и циклической термической обработкой

С.М. Дуванов<sup>1,\*</sup>, Д.В. Магилин<sup>1</sup>, А.Г. Balogh<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт прикладной физики, Национальная академия наук Украины, ул. Петропавловская, 58, 40030 Сумы, Украина*

<sup>2</sup> *Institute of Material Science, Darmstadt University for Technology, 23, Petersenstr., 64287 Darmstadt, Germany*

(Получено 24.03.2017; опубликовано online 27.07.2017)

В работе обнаружено образование протяженного оксидного слоя  $TiO_2$  на поверхности сплава  $Ti-6Al-4V$ , модифицированного ионно-термической обработкой (ИТО). Методом  $micro-RBS$  установлен стехиометрический состав оксидного слоя, близкий к  $TiO_2$ , его локальная глубина и анизотропия окисления. Обнаружено анизотропное окисление различных областей модифицированных образцов. Обсуждается возможный механизм формирования оксидного слоя и термической стабильности размеров сферических включений в связи со сверхбыстрой миграцией и полным растворением  $^{18}O$ -имплантата в модифицированных слоях. Предполагается, что сферические диэлектрические включения представляют собой агломераты частиц размером несколько десятков нанометров.

**Ключевые слова:** Сплав  $Ti-6Al-4V$ , Ионная имплантация, Термический отжиг, Окисление, Диффузия, Наночастица, Агломерация.

DOI: [10.21272/jnep.9\(4\).04026](https://doi.org/10.21272/jnep.9(4).04026)

PACS numbers: 68.55, 68.55. – a, 66.30.Pa

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Задача изучения радиационно-индуцированного и других механизмов окисления металлов (к примеру,  $Ti$ ,  $Zr$ ) и их сплавов представляет интерес как с научной, так и с прикладной точек зрения [1-7, и ссылки в них]. Помимо всего прочего остается неясной природа диффузии и формирования окисных слоев на поверхности  $Ti$ ,  $Zr$  и их сплавов, подвергнутых имплантации как ионами кислорода, так и другими типами ионов в различных режимах. К примеру, в работе [5] изучалось образование на поверхности чистого  $Ti$  тонких пленок рутила ( $TiO_2$ ) без кислородных вакансий. Пленки формировались после плазменной иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ или РИИ) при повышенных температурах. Был обнаружен длинный «хвост» в распределении имплантированного кислорода на глубину около 500 нм за время отжига в 1 час при 400 °C и выше. При этом глубина исходного интерфейсного слоя «пленка-подложка» составляла около 15-20 нм. В [6] образцы чистого  $Ti$  были имплантированы ионами  $^{16}O^+$  при высоких дозах и температурах в диапазоне от -70 до +600 °C. В случае имплантации (180 кэВ,  $1 \cdot 10^{18} \text{ }^{16}O^+/\text{cm}^2$ , 600 °C) исходный гауссоподобный профиль  $^{16}O$ -имплантата по глубине трансформировался в полностью однородное распределение на глубину около 500 нм. Возможные механизмы быстрой диффузии  $^{16}O$ -имплантата на значительные глубины в [5, 6] не обсуждались.

В нашей предыдущей работе [8] образцы сплава  $Ti-6Al-4V$  были имплантированы ионами изотопа кислорода-18 (30 кэВ,  $3 \cdot 10^{17} \text{ }^{18}O^+/\text{cm}^2$ , RT) и подвергнуты отжигу в условиях сверхвысокого вакуума при температуре в интервале 100-800 °C. Была обнаружена быстрая диффузия  $^{18}O$ -имплантата на значительные глубины и его полное растворение в протяженном композитном слое. Термическая диффу-

зия сопровождалась быстрым и сверхбыстрым (при 800 °C) режимами. Точный механизм режима сверхбыстрого атомного транспорта не был установлен.

Таким образом, представляется актуальным изучение механизма быстрой миграции и полного растворения имплантированных атомов кислорода в образцах чистого титана и его сплавов, образование композитных слоев с наноразмерными диэлектрическими включениями новой фазы и термической стабильностью их размеров.

В нашем случае выбор сплава  $Ti-6Al-4V$  как объекта исследования был обусловлен широким спектром его приложений в различных областях науки и техники. К примеру, этот сплав нашел применение в изготовлении биосовместимых имплантатов в медицине [5, 6, 9], как конструкционный материал в установках типа ТОКАМАК и ITER [7], в аэрокосмической индустрии, в производстве солнечных элементов и катализе [см., к примеру, работу 1 и ссылки в ней] и т.д.

Основной целью данной работы являлось уточнение линейных глубин и среды, в которых протекал сверхбыстрый режим диффузии  $^{18}O$ -имплантата в сплаве  $Ti-6Al-4V$  ( $Ti64$ ), обнаруженной нами ранее в [8].

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе использована серия образцов коммерческого сплава  $Ti-6Al-4V$  ( $Ti64$ ) в виде пластин размерами  $1.5 \times 3.5 \times 15$  мм. Поверхность образцов полировалась до зеркального блеска. Все образцы были имплантированы ионами изотопа  $^{18}O^+$  в одинаковых экспериментальных условиях. Имплантация выполнена при энергии в 30 кэВ и флюенсом около  $3 \cdot 10^{17} \text{ }^{18}O^+/\text{cm}^2$  при комнатной температуре (RT). После имплантации образцы подвергали циклическому термическому отжигу в сверхвысоком вакууме (СВВ)

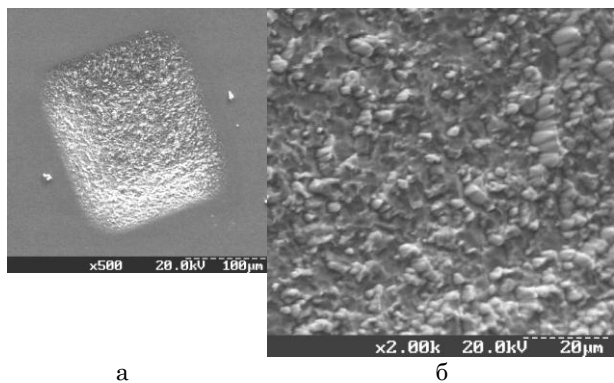
\* [smduvanov@ukr.net](mailto:smduvanov@ukr.net)

и выдержкой образцов в воздушной атмосфере. При каждом последующем цикле отжига температура повышалась на 100 °С в температурном интервале 100-800 °С. Время отжига составляло около 15-30 минут.

Профили распределения масс электроположительных изотопов O, C, Ti и Al, а также некоторых молекул из этих изотопов измерялись методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС или SIMS) с использованием спектрометра CAMECA IMS 5F. В качестве первичных ионов использовался Cs<sup>+</sup> с начальной энергией 12.4 кэВ. После ВИМС-анализа на поверхности образцов формировались кратеры в виде усеченных пирамидок с размерами в основании 150 × 150 микрон. Более детально методика анализа описана в [8].

Для элементного анализа областей поверхности вблизи ВИМС-кратеров и в самих кратерах была использована сканирующая ядерная микроскопия или протонная ядерная сканирующая микроскопия с микроанализом (1.5 МэВ <sup>1</sup>H<sup>+</sup> микро-POP или micro-RBS), реализованная на одном из каналов аналитического комплекса ИПФ НАН Украины. В качестве первичного зонда использовался микропучок протонов с начальной энергией 1.5 МэВ. Размер сфокусированного пучка на мишени составлял 3×4 мкм<sup>2</sup>. Ток пучка – 300 пА. При сканировании момент перехода от точки к точке определялся величиной накопленного заряда, заданного экспериментатором. Растр сканирования – 100 × 100 пикселей; шаг сканирования – 1 мкм. Время получения двумерных карт распределения в одной выбранной локальной области образца составляло около 1,5...2 часа. Обратное рассеянные от мишени протоны регистрировались под углом 170° по отношению к первичному пучку при помощи полупроводникового поверхностно-барьерного детектора и стандартной спектрометрической электроники. Калибровка шкалы «канал-энергия» была выполнена на стандартных образцах.

Морфология поверхности образцов, дна и стенок кратеров анализировалась с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ или SEM).



**Рис. 1** – Микрофотографии области поверхности, стенок и дна ВИМС-кратера на поверхности образца сплава Ti-6Al-4V, имплантированного ионами <sup>18</sup>O и отожженного при 800 °С (а). Дно кратера в более увеличенном масштабе (б)

На рис. 1 показаны микрофотографии области поверхности, стенок и дна кратера при разных увеличениях. На рисунке 1а на стенках кратеров четко

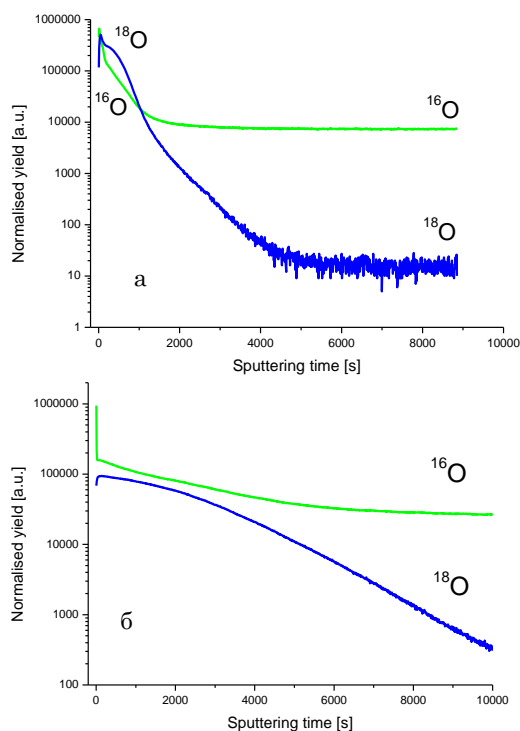
видны диэлектрические включения сферической формы со средним размером зерна около 2.4 мкм. На рисунке 1б приведено изображение дна кратера в более увеличенном масштабе. На нем видны стреловидные диэлектрические образования, представляющие собой распыленные после ВИМС-анализа столбчатые пластинчатые микрокристаллы, ориентированные преимущественно перпендикулярно к поверхности. Видна топографическая особенность между участком, который был распылен в большей степени, и областью из столбчатых текстурированных пластинчатых микрокристаллов. Их зарядка под пучками электронов и протонов, более низкий коэффициент распыления ионами цезия при ВИМС-анализе, повышенная эмиссионная способность указывают на их диэлектрическую природу. СЭМ-анализ других участков поверхности образца также выявил выход таких кристаллов на поверхность, видимо, по границам текстурированной кристаллической зоны.

Размер и морфология нано- [8] и микрокристаллов в случае данной работы, образующихся после имплантации сплава титана ионами кислорода во многом схожи с таковыми, обнаруженными в работе [9]. В нашем случае включения имеют столбчатую структуру и распространяются на значительную глубину (несколько микрон) перпендикулярно поверхности. Зарядка этих микрокристаллов (предположительно агломератов наночастиц) под аналитическим пучком электронов, а также их морфологическая особенность и размеры во многом схожи с оксидными призматическими и пластинчатыми нанокристаллами микронной длины, обнаруженными в чистом Ti (BT1-00, 99.58-99.9 %) и сформированными при индуктивном высокотемпературном оксидировании при 800 °С [9]. Такие нанокристаллы обнаруживают интенсивный рост зёрен из хаотично распределенных точечных оксидных структур размером в 30 нм, изначально образованных при окислении при 600 °С.

В противоположность результатам работы [9], в нашей предыдущей работе [8] наблюдалась температурная стабильность диэлектрических наночастиц со средним размером в 30 нм, распределенных вблизи приповерхностных слоев сплава титана. Расчеты распределения вакансий с использованием программы SRIM2008 [10] (ионы <sup>18</sup>O<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ при нормальном падении на мишень из чистого Ti) дают оценку средней глубины около 60 нм от поверхности. Полуширина на полувысоте распределения практически равна среднему размеру (30 нм) диэлектрических наночастиц (ДНЧ) и толщине заглубленной приповерхностной композитной оксидной пленки, образующейся при температурах около 400 °С [8]. Более того, ВИМС-данные указывают на обогащение этих слоев изотопом <sup>18</sup>O- импланта. На обогащение наночастиц изотопом указывает эффект изотопного обмена, обнаруженный также в нашей предыдущей работе [8]. Таким образом, можно прийти к выводу о радиационной природе ДНЧ-включений со средним размером 30 нм. Стабильность сферических микрочастиц в приповерхностной области сплава, отожженного при 800 °С в данном случае (рис. 1), может быть объяснена тем, что они представляют собой сферические агломераты наноча-

стиц. А обнаружение на дне кратера (рис. 3) в тонком приповерхностном слое микропримеси тяжелее Ti (как будет показано далее) указывает на возможное легирование этих наночастиц микропримесью металла. Последний результат, в свою очередь, может объяснить и температурную стабильность этих частиц по размерам в отличие от случая, описанного в [8]. Мы предполагаем, что сферические диэлектрические агломераты микронного размера состоят из микролегированных оксидных наночастиц.

На рис. 2 показан ВИС-профиль распределения масс  $^{18}\text{O}$ - импланта по глубине сплава Ti64 после имплантации и последующего циклического отжига до температур 700 и 800 °C в условиях сверхвысокого вакуума. По оси абсцисс отложено время распыления первичными ионами цезия вторичных ионов  $^{18}\text{O}$ - импланта и примеси  $^{16}\text{O}$  в секундах. Профиль  $^{16}\text{O}$  при 800 °C представляет собой практически изотропное распределение по глубине. Короткое время отжига в 15 минут и глубина распределения изотопа  $^{18}\text{O}$  около 4.7 мкм указывают на сверхбыструю и глубокую миграцию импланта. Напомним, что расчетный проективный пробег импланта в сплаве составляет всего около 52 нм.



**Рис. 2** – SIMS-профили распределения концентрации примеси  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ -импланта по глубине образцов сплава Ti64, циклически отожженного после имплантации при 700° (а) и 800 °C (б)

ВИМС-анализ показывает корреляцию профилей по глубине имплантированного изотопа кислорода-18 и -16 в тонком приповерхностном слое при отжиге при 700 °C. Источник диффузанта  $^{16}\text{O}$  – внешняя среда. Распределение по глубине изотопа  $^{18}\text{O}$  в образце, отожженном при 800 °C, совпадает с областями залегания сферических диэлектрических включений и более протяженных столбчатых микрокристаллов. Важно отметить также стабильность среднего размера (около 2.4 мкм) сферических микрокри-

сталлов по отношению к высокотемпературному циклированию в сверхвысоковакуумных условиях. Более того глубина слоев, обогащенных изотопами  $^{18}\text{O}$ - импланта и примесью  $^{16}\text{O}$  в приповерхностном слое (отжиг при 700 °C), сопоставима с пробегом ионов импланта и указывает на образование тонкой наноструктурированной композитной тонкой пленки. Масштаб глубин в единицах времени распыления в секундах (рис. 2) скорее всего не является линейным. На это указывают глубина кратера, выявленная методом SEM, и топографическая особенность в распылении переходной зоны между сгруппированными столбчатыми диэлектрическими микрокристаллами и матрицей сплава (рис. 16). Поскольку сферические диэлектрические микрочастицы (рис. 1а) распределены в заглубленном композитном слое сплава типа «оксид-металл» и могут представлять собой агломераты наночастиц, то скорость распыления такого приповерхностного композитного слоя должна быть существенно выше по сравнению с более заглубленными областями композита «столбчатые диэлектрические микрокристаллы-сплав титана».

Мы предполагаем, что сферические микрочастицы представляют собой агломераты наночастиц со средним размером около 30 нм, обнаруженных нами ранее в предыдущей работе [8]. На это указывает протекание сверхбыстрой диффузии импланта после отжига при 800 °C. На такой сценарий также указывают и процессы, протекающие при спекании нанокристаллических порошков металлов и сплавов, известные из литературных источников (как будет показано далее). Высокотемпературная стабильность размеров наночастиц и их агломерация имеют важное значение для объяснения механизма сверхбыстрой миграционной способности изотопов  $^{18}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}$  из поверхностных слоев вглубь образца при температуре 800 °C. Как нам представляется, основной причиной быстрой миграции  $^{18}\text{O}$ - импланта в нашем случае является агломерация наночастиц в приповерхностном металл-оксидном композите и образование быстрых путей диффузии по границам этих агломератов. Подобный сценарий во многом напоминает картину атомного транспорта Ti-импланта в поликристаллическом корунде, обнаруженной нами ранее в [11]. Диффузия также протекала в две стадии, медленной (радиационно-стимулированной) и быстрой (термически активируемой). Быстрый режим диффузии сопровождался агломерацией наночастиц на поверхности без изменения их размеров (около 13 нм) переходе от температуры имплантации от 730 к 830 °C. Практически совпадает и температурный режим начала сверхбыстрой диффузии. Более того, предположение о связи быстрой диффузии и агломерации наночастиц хорошо согласуется с выводами работы [12]. В ней рассмотрены закономерности миграции сильнолегирующей примеси в нанокристаллическом материале с иерархической структурой. Подобная структура характерна для материалов, изготовленных спеканием молотых порошков оксидов металлов. В такого рода материалах существует два типа разномасштабных внутренних поверхностей с различными диффузионными характеристиками: границы между нанозернами и их агломератами, являющиеся элементами иерархической

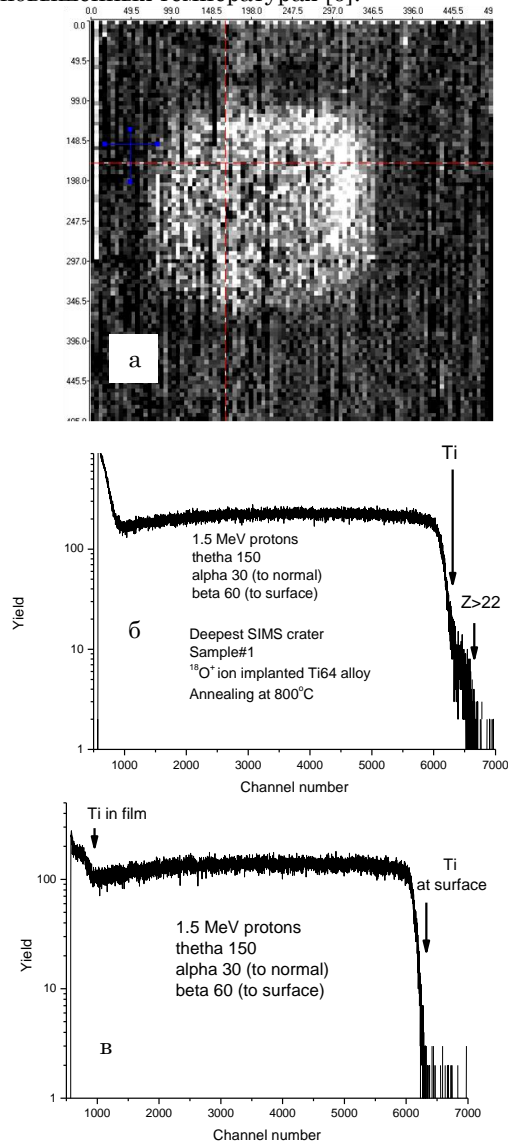
структуры материала. На примере результатов изучения сегрегационного поведения сильнолегирующей примеси в нанокристаллическом железо-никелевом сплаве показано следующее. Скорость диффузионного массопереноса вдоль нанокристаллических границ в материале, полученном в процессе спекания, практически подобна таковой в крупнозернистом поликристалле того же состава. Границы между агломератами являются неравновесными границами раздела, характеризующимися коэффициентами диффузии, на порядки величин превосходящими таковые для нанокристаллических границ [12].

На рис. 3а представлена двухмерная карта распределения интенсивности вторичных электронов, выбитых при сканировании 1.5 МэВ-ным микропучком протонов области образца с кратером от ВИМС-анализа. Ниже приведены два интегральных спектра обратного рассеяния протонов от микрообластей вне (рис. 3в) и внутри кратера (рис. 3б). Зона сканирования составляла  $100 \times 100$  мкм. В спектре на рисунке 3в видны две ступеньки: первая в области 6000 канала представляет собой выход протонов, обратно рассеянных от Ti на поверхности образца; вторая в районе 1000 канала – выход от масс Ti, распределенного в заглубленных слоях подложки сплава Ti64. Моделирование спектров было реализовано с использованием программ SIMNRA [13] и DVBS [14]. Двухступенчатый спектр хорошо описывается моделью с протяженным оксидным слоем, близким по стехиометрии к  $TiO_2$ . Его толщина найдена равной  $40450 \cdot 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup> (или ~12000 нм), что более чем в 230 раз превышает расчетный проективный пробег имплантированных ионов  $^{18}O^+$  в сплаве ( $R_p = 52 \pm 24$  нм). Расчет проективного пробега выполнен с использованием программы SRIM2008 [10]. На спектре, измеренном вне кратера (рис.3б), такая ступенька отсутствует. Это свидетельствует о том, что толщина оксидного слоя в области дна кратера больше, чем измеренная в области вне кратера. На это также указывают и ВИМС-данные, а также наличие на дне кратера стреловидных диэлектрических микрокристаллов (рис. 1). Различия в спектрах, измеренных в области кратера и вне его, можно объяснить анизотропией окисления кристаллитов сплава Ti64 с различной кристаллографической ориентацией относительно перпендикуляра к поверхности образца. На спектре, измеренном в области дна кратера, помимо сигнала от окисленной подложки, видна «ступенька» от примеси тяжелее Ti. Поскольку метод обратного рассеяния не позволяет кинематически разделить тяжелые элементы с близкими массами, то точную идентификацию этой микропримеси в данных измерениях произвести невозможно.

По этой же причине мы также не можем разделить сигналы от Ti и V, который тяжелее Ti и также входит в состав матрицы с существенно меньшей концентрацией. Более того из-за малой концентрации этого компонента сплава (около 4-х ат.%) и наложения сигнала от него на более мощный сигнал от основного элемента нельзя определить вид распределения ни V, ни Al по глубине в приповерхностных слоях. Между тем точная идентификация обнаруженной микропримеси и глубина её залегания может иметь важное значение для объяснения ме-

ханизма столь глубокого окисления сплава после имплантации и циклического отжига в условиях сверхвысокого вакуума.

Следует также отметить схожие черты и особенности наблюдаемого в данной работе режима быстрой миграции импланта кислорода-18 и диффузии примеси кислорода-16 в сплаве Ti-6Al-4V после циклического отжига в вакууме с подобными результатами, наблюдаемыми в чистом Ti после плазменно-иммерсионной [5] и ионной имплантации кислорода при повышенных температурах [6].



**Рис. 3** – Двухмерная карта распределения интенсивности вторичных электронов, обратно рассеянных от области в районе кратера (а) (того самого, что и представленного на микрофотографии на рис.1). Спектр протонов с начальной энергией 1.5 МэВ, обратно рассеянных от области внутри кратера при сканировании её первичным протонным микропучком (б). Аналогичный спектр, измеренный от области вне кратера (в)

Так в работе [5] образцы чистого Ti были имплантированы ионами кислорода с использованием метода плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ). Параметры имплантации были выбраны следующими: частота следования импульсов 1

кГц; напряжение разряда 30 кВ; дозы в диапазоне  $3\text{-}24 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ; температура имплантации в диапазоне 265-550 °С. Был сформирован слой рутила ( $\text{TiO}_2$ ) без кислородных вакансий. Выше 400 °С скорость миграции составляла 0.5 микрон за один час. Был обнаружен глубокий диффузионный «хвост» имплантата в образце при 550 °С. Энергия активации диффузии кислорода была найдена равной 0.85 эВ. Температура начала сверхбыстрой миграции кислорода (550 °С) в [5] на 250 °С ниже таковой, обнаруженной нами в случае имплантации ионов изотопа  $^{18}\text{O}$  в сплав Ti-6Al-4V (рис. 2).

В работе [6] изучалась диффузия кислорода-16 в Ti (99.99 %). Образцы Ti были имплантированы ионами  $\text{O}^+$  при энергиях в диапазоне 100-400 кэВ флюенсами  $1 \cdot 10^{17} \dots 2.2 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{см}^2$  при повышенных температурах. Гауссово распределение концентрации кислорода по глубине было обнаружено для флюенсов вплоть до  $4 \cdot 10^{17} \text{ O}^+/\text{см}^2$ . Наблюдалась интенсивная диффузия при имплантации при энергии 180 кэВ и флюенсе  $1 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{см}^2$  при температурах в диапазоне 400-600 °С. Кислород полностью растворяется в слоях глубиной до 700 нм при 600 °С. Начальная температура быстрой диффузии практически совпадает с такой в сплаве Ti64 [8]. Однако режим сверхбыстрой миграции имплантата и его растворение в объеме [6] на 200 °С выше в случае имплантации сплава титана [8].

Различие в температуре начала быстрой миграции имплантата в [5, 6] и в нашем случае может быть обусловлено образованием тонкой защитной заглавленной пленки сложного композитного состава в сплаве Ti-6Al-4V и её растворением при более высоких значениях температуры после имплантационного циклического отжига в вакууме. Большие глубины миграции имплантата в нашем случае могут быть обусловлены образованием особых путей диффузии, которые в свою очередь могут быть обязаны своим появлением микролегированным наночастицам оксида сложного состава и их последующей агломерацией при циклическом термическом отжиге (как это было описано выше).

Интересно также сравнить картину окисления атомно чистой поверхности поликристаллического титана (99,999 %) [15] и сплава в нашем случае. В [15] обнаружено три стадии окисления атомно чистой поверхности Ti: i) При температурах в диапазоне 150-650 K (-123...+377 °С) доминируют процессы диссоциации молекулярного кислорода на поверхности и его диффузии в объем; ii) Выше 650 K (377 °С) многослойная оксидная структура сложного состава на поверхности уменьшается по толщине и наблюдается диффузия кислорода из объема к поверхности и его десорбция с поверхности; iii) При 850 K (577 °С) и выше весь кислород десорбируется с поверхности Ti и восстанавливается исходная атомно чистая поверхность. Между тем в нашем случае при температуре выше 600 °С наоборот наблюдается интенсивная диффузия кислорода в объем образца, образование протяженного оксидного слоя и стабильность размеров сферических диэлектрических

микрочастиц новой фазы. Как раз стабильность размеров наночастиц новой фазы сложного состава и их возможная агломерация при температурах в диапазоне 600 °С и выше и может объяснить столь существенное различие в сценарии окисления титана при повышенных температурах, обнаруженного в работе [15], и сплава Ti-6Al-4V в нашем случае.

Одним из нетрадиционных способов улучшения высокотемпературной (выше 800 °С) антикоррозионной стойкости сплавов титана является ионная имплантация или допирование хлором [16]. Природа «эффекта хлора» пока не до конца ясна и для прояснения этого механизма было бы интересно реализовать эксперимент с двойной имплантацией ионов изотопа кислорода-18 и хлора в сплавы титана.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе обнаружено образование протяженного оксидного слоя в сплаве Ti-6Al-4V после ионно-термической модификации. Глубина окисления более чем на два порядка превышает расчетный проективный пробег имплантированных ионов  $^{18}\text{O}^+$  в матрице. Стехиометрия соединения найдена близкой к  $\text{TiO}_2$ . Выявлена неоднородность окисления сплава в микроскопическом масштабе. Циклический отжиг при 800 °С после имплантации приводит к сверхбыстрой миграции кислорода. Корреляция профилей имплантированного изотопа кислорода-18 и примеси кислорода-16 указывает на внешний источник поступления кислорода во время окисления. Стабильность размеров сферических диэлектрических микрочастиц при отжиге и сравнение режима миграции имплантата со случаем металлизации корунда дает основание предполагать, что движущей силой быстрого и глубокого окисления является возможная агломерация наночастиц и образование путей быстрой миграции атомов. Важным обстоятельством в последующих исследованиях будет являться выяснение элементного состава и структуры агломератов, идентификация обнаруженной примеси тяжелее Ti и выявление факта агломерации нанокластеров, а также поиск новых путей повышения высокотемпературной антикоррозионной стойкости титана и его сплавов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа частично выполнена в рамках двухстороннего международного кооперационного проекта UKR10/064, поддержанного Агентством инноваций Министерства просвещения и науки Украины и Международным Бюро Федерального министерства образования и науки Германии при Немецком аэрокосмическом агентстве (International Bureau of Federal Ministry of Education and Research of Germany at German Aerospace Centre – IB BMBF DLR).

Авторы хотели бы выразить свою благодарность доктору С. Флеге (Dr. S.Flege) из Технического университета г. Дармштадта (TU Darmstadt) за помощь в проведении SIMS-анализа.



## Regime of Superfast Atomic Transport and Related Processes in Titanium Alloy Modified by ion Implantation and Cyclic Thermal Treatment

S.M. Duvanov<sup>1</sup>, D.V. Magilin<sup>1</sup>, A.G. Balogh<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Applied Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 58, Petropavlovskaya Str., 40030 Sumy, Ukraine*

<sup>2</sup> *Institute of Material Science, Darmstadt University for Technology, Petersenstr. 23, 64287 Darmstadt, Germany*

In this work we study the formation of a relatively thick TiO<sub>2</sub> layer on the surface of Ti-6Al-4V alloy after ion-thermal treatment (IThT). A stoichiometric composition closed to the TiO<sub>2</sub> layer, its depth, and local oxidation anisotropy were detected by micro-RBS. Anisotropic oxidation observed at some local areas near the SIMS craters. In this work, a possible mechanism of the oxide layer formation and thermal stability of spherical inclusions size will be discussed in connection with the superfast <sup>18</sup>O implant migration and its dissolution at elevated temperatures. It is supposed that dielectric spherical inclusions compose from the particles of about few of tenth nanometers in grain size.

**Keywords:** Ti-6Al-4V alloy, Ion implantation, Thermal annealing, Oxidation, Diffusion, Nanoparticle, Agglomeration.

## Режим надшвидкого атомного транспорту та інші процеси у сплаві титану, модифікованого іонною та циклічною термічною обробкою

С.М. Дуванов<sup>1</sup>, Д.В. Магілін<sup>1</sup>, А.Г. Balogh<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Інститут прикладної фізики, Національна академія наук України, вул. Петропавлівська, 58, 40030 Суми, Україна*

<sup>2</sup> *Інститут матеріалознавства, Дармштадський технічний університет, вул. Петерзен, 23, 64287 Дармштадт, Німеччина*

У роботі виявлено утворення протяжного оксидного шару TiO<sub>2</sub> на поверхні сплаву Ti-6Al-4V, модифікованого іонно-термічною обробкою (ІТО). Методом мікро-RBS встановлено стехіометричний склад окисного шару, близький до TiO<sub>2</sub>, його локальна глибина та анізотропія окислення. Виявлено анізотропне окислення різних областей модифікованих зразків. Обговорюється можливий механізм формування окисного шару в зв'язку з надшвидкою міграцією та повним розчином у сплаві <sup>18</sup>O-імпланту, утворенням агломератів із діелектричних включень нової фази нанометрового розміру.

**Ключові слова:** Сплав Ti-6Al-4V, Іонна імплантація, Термічний відпал, Окислення, Дифузія, Наночастка, Агломерація.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. H.H. Wu, D.R. Trinkle, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 045504-2 (2011).
2. N. Bererd, N. Moncoffre, A. Chevarier, H. Jaffrezic, H. Faust, E. Balanzat, *Nucl. Instrum. Meth. B.* **B249**, 513 (2006).
3. D. Corse-Pomonti, N.-L. Do, N. Bererd, N. Moncoffre, G. Baldinozzi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1514** No 11 (2013).
4. T. Roller, W. Boise, *Phys. Rev. B* **75**, 054107 (2007).
5. G. Thorwarth, S. Mandl, B. Rauschenbach, *Surf. Coat. Tech.* **136**, 236 (2001).
6. C. Hammerl, Y. Bohne, W. Assmann, K. Helming, B. Rauschenbach, *Nucl. Instrum. Meth. B.* **206**, 1072 (2003).
7. J.W. Davis, M.A. Ulrickson, R.A. Causey, *J. Nucl. Mater.* **212**, 813 (1994).
8. S.M. Duvanov, A.G. Balogh, *J. Nano- Electron. Phys.* **7** No 2, 02028 (2015).
9. A.A. Fomin, A.B. Steihauer, I.V. Rodionov, M.A. Fomina, A.M. Zakharevich, *Tech. Phys. Lett+* **39** No 11, 969 (2013).
10. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler, <http://www.lulu.com/content/1524197>.
11. S.M. Duvanov, A.G. Balogh, *Nucl. Instrum. Meth. B.* **171**, 475 (2000).
12. С.В. Дивинский, С.М. Захаров, А.О. Шматко, *Успехи физ. мет.* **7**, 1 (2006) (S.V. Divinskiy, S.M. Zakharov, A.O. Shmatko, *Uspekhi fiz. met.* **7**, 1 (2006)).
13. SIMNRA Code, <http://www.home.mpcdf.mpg.de>
14. C. Bohac, D.M. Shirokov, *Nucl. Instrum. Meth. B.* **84**, 497 (1994).
15. G. Lu, S.L. Bernasek, J.Schwartz, *Surf. Sci.* **458**, 80 (2000).
16. M. Schuetze, M. Hald, *Mat. Sci. Eng. A – Struct. A.* **239-240**, 847 (1997).