

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

На правах рукописи



Никоненко Алиса Владимировна

**ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ
ГРАДИЕНТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВА ВТ1-0 В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ
СОСТОЯНИЯХ**

1.3.5 – Физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, доцент
Курзина Ирина Александровна

Томск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ И ИССЛЕДОВАНИЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ ТИТАНА МЕТОДАМИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ.....	15
1.1 Титан и его сплавы	15
1.2 Методы измельчения зеренной структуры металлов и сплавов при интенсивной пластической деформации.....	17
1.3 Поверхностное упрочнение.....	22
1.5 Формирование градиентной структуры при имплантации ионов алюминия в титан VT1-0	26
1.6 Диаграмма состояния и физико-химические свойства системы титан-алюминий (Ti-Al).....	27
1.7 Постановка цели и задач диссертационной работы.....	30
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	33
2.1 Химический состав и способ для получения необходимого размера зерна сплава VT1-0	33
2.2 Метод ионной имплантации.....	35
2.3 Методы структурных исследований.....	37
2.4 Приготовление образцов для различных методов исследования.....	39
2.4.1 Методика приготовления образцов VT1-0 для ионной имплантации	39
2.4.2 Методика приготовления имплантированных образцов для исследования	40
2.5 Методика количественной обработки результатов исследования, полученных методом электронной микроскопии	40
2.5.1 Определение размера зерен α -титана, обладающих анизотропной формой.....	41
2.5.2 Определение размера зерен α -Ti, обладающих изотропной формой	41
2.5.3 Определение объемной доли зерен α -Ti, содержащих фазу Ti_3Al	43
2.5.4 Определение объемной доли частиц фаз алюминия (Al_2O_3) и титана	

(TiO, TiO ₂) и алюминидов (Ti ₃ Al и TiAl ₃)	44
2.5.5 Определение скалярной плотности дислокаций	45
2.5.6 Определение избыточной плотности дислокаций и амплитуды кривизны- кручения кристаллической решетки	46
2.5.7 Определение внутренних напряжений	47
2.5.8 Определение параметра кристаллической решетки	48
2.6 Методология исследования	48
3 СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА ДО ИМПЛАНТАЦИИ	50
3.1 Влияние температуры отжига на размер зерна	50
3.1.1 Зеренная структура сплава VT1-0 после авс-прессования и прокатки.....	50
3.1.2 Зеренная структура сплава VT1-0 после отжига при разных температурах.....	51
3.2 Структурно-фазовое состояние различных структурных состояний сплава VT1-0.....	60
3.2.1 Структурно-фазовое состояние сплава VT1-0 после авс-прессования и прокатки	60
3.2.2 Структурно-фазовое состояние сплава VT1-0 в СМК-состоянии	61
3.2.3 Структурно-фазовое состояние сплава VT1-0 в УМЗ-состоянии.....	63
3.2.4 Структурно-фазовое состояние сплава VT1-0 в МЗ-состоянии	65
3.3 Заключение по главе 3	65
4 ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ VT1-0 В УМЗ- И СМК-СОСТОЯНИЯХ.....	67
4.1 Влияние имплантации на образование градиентной структуры в СМК-сплаве VT1-0.....	67
4.1.1 Влияние имплантации на фазовый состав сплава	67
4.1.2 Влияние имплантации на элементный состав сплава	68
4.1.3 Влияние имплантации на размер зерна	71
4.1.4 Градиентная структура и размеры слоев	74
4.1.5 Фазовое состояние слоев градиентной структуры	75

4.1.6 Дефектная структура градиентных слоев и внутренние напряжения	86
4.2 Влияние имплантации на образование градиентной структуры в УМЗ-сплаве	
VT1-0.....	91
4.2.1 Влияние размера зерна на фазовый и элементный состав имплантированного сплава VT1-0	92
4.2.2 Влияние имплантации на размер зерна	95
4.2.3 Градиентная структура и размеры слоев	97
4.2.4 Фазовое состояние слоев градиентной структуры	98
4.2.5 Дефектная структура градиентных слоев и внутренние напряжения	104
4.3 Влияние дозы имплантации на образование градиентной структуры в сплаве	
VT1-0 в СМК- и УМЗ-состояниях	108
4.3.1 Влияние имплантации на фазовый и элементный состав имплантированного сплава VT1-0	108
4.3.2 Влияние дозы имплантации на количественные параметры градиентной структуры	113
4.3.3 Влияние дозы имплантации на размер зерна	114
4.3.4 Влияние дозы имплантации на фазовое состояние градиентной структуры...	116
4.3.5 Дефектная структура градиентных слоев и внутренние напряжения	127
4.4 Заключение по главе 4	130
5 ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ	
В СПЛАВЕ VT1-0 в МЗ-СОСТОЯНИИ	134
5.1 Влияние дозы имплантации на фазовый и элементный состав имплантированного сплава VT1-0	135
5.2. Градиентная структура и влияние дозы имплантации	137
5.2. Дефектная структура градиентных слоев и внутренние напряжения.....	151
5.3 Заключение к главе 5.....	155
6 МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ СПЛАВА VT1-0 ДО И ПОСЛЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ	158

6.1 Влияние дозы имплантации на предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации сплава ВТ1-0 в СМК-состоянии ..	163
6.2. Влияние дозы имплантации на предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии...	167
6.3. Влияние дозы имплантации на предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии.....	171
6.4 Заключение по главе 6	175
ВЫВОДЫ.....	177
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	179
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	181
ПРИЛОЖЕНИЕ А (ОБЯЗАТЕЛЬНОЕ) АКТ ВНЕДРЕНИЯ	196

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Растущие требования к высокотехнологичным материалам со специфическими эксплуатационными характеристиками в различных типах сред диктуют необходимость того, чтобы эти материалы обладали приповерхностными свойствами, отличными от свойств основного материала. Имеется ряд методов (легирование, термическая обработка, ионное облучение и др.), позволяющих улучшить поверхностные свойства, основанные на изменении элементного состава.

Для работы в условиях высоких и низких температур создаются новые материалы, поверхностные слои которых обладают необходимым комплексом функциональных свойств. Хорошо известно, что при одностороннем воздействии на материал, каким является модификация поверхности потоками ионов, возникают градиентные структуры.

В случае поверхностных градиентных слоев по мере удаления от поверхности изменяются плотность дефектов, размеры фрагментов, зерен и субзерен и их организация. Одновременно также изменяются концентрации элементов и примесей. Вследствие этого в градиентных структурах по мере удаления от поверхности изменяются эксплуатационные характеристики, такие как: прочность, пластичность, твердость, внутренние напряжения и пр.

Градиентные структуры известны давно, однако их изучение затруднено. Первая основная трудность исследования этих структур заключается в строгой необходимости выполнения полных измерений, так как без цифр описать градиентную структуру невозможно. Вторая трудность заключается в необходимости проводить измерения тонких параметров внутренней дефектной структуры на небольших расстояниях. Это требует прецизионных методов исследования и тщательной отработки методики. Третья трудность заключается в том, что основным методом является применение метода дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах, причем при разных, кардинально различных, увеличениях, что также требует тщательной отработки методики. И, наконец, особое значение приобретает исследование градиентной структуры на поперечном сечении обработанного образца.

Степень разработанности темы исследования

Применение титана, как конструкционного материала, обусловлено благоприятным сочетанием его высокой механической прочности, коррозионной стойкости, жаропрочности и малой плотности. Активное развитие науки и техники отметилось повышением требований к служебным характеристикам титановых сплавов, что, в свою очередь, стимулировало интенсивные исследования, направленные на поиск способов улучшения свойств и создания новых технологических схем упрочнения поверхностных слоев титана и сплавов на его основе [А. М. Glezer E. V. Kozlov N. A. Koneva N. A. Popova I. A. Kurzina Plastic deformation of nanostructured materials / by CISP CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business, 2017]. К существенному повышению предела текучести и прочности в титановых сплавах приводит измельчение зерна [L.G. Sun, Materials Today, 2020; Шаркеев Ю.П., Деформация и разрушение материалов. 2011; Курзина И.А., Известия Вузов. Физика, 2011] и образование интерметаллидных фаз как в объеме матричных зерен, так и по их границам [Семенова, И.П., Российские Нанотехнологии, 2014]. Последние исследования [L.G. Sun, Materials Today, 2020] показали, что выделение наночастиц могут являться устойчивым источником дислокации при достаточно высоком напряжении. Ионная имплантация на сегодня является наиболее перспективным методом модификации структуры и элементного состава поверхностных слоев металлов, за счет возможности формирования градиентных по составу слоев, синтезу новых фаз и структур [D.F. DOWNEY, Ion Implantation Technology North Holland, 1993]. На данный момент большинство экспериментов по ионной имплантации и изучение процессов фазообразования выполнено на крупнокристаллических металлах [V.A. Moskalenko, Materials science & engineering A, 2017]. Однако, уменьшение размеров зерен и, соответственно, увеличение плотности межзеренных границ и тройных стыков может приводить к резкому ускорению диффузионных процессов, легирования и протеканию процессов отличных от поликристаллических материалов [Смыслов А.М., Плазменные технологии в исследовании и получении новых материалов, 2017]. Показано, что имплантация ионами алюминия в титан приводит к существенному изменению структурно-фазового состояния и получению суперпрочных поверхностных слоев [Курзина И.А., Материаловедение, 2010]. К настоящему времени установлено, что прочность титана будет определяться многими факторами, основными из которых

являются: 1) наличие границ зерен и других структурных образований; 2) высокая плотность дислокаций, образующихся при любом воздействии на материал; 3) наличие в материале карбидных, оксидных частиц и других вторичных фаз и др. Роль каждого из этих факторов для титана с различным размером зерна и в каждом конкретном случае ионного облучения будет различной, и доля вклада отдельных механизмов в общее упрочнение материала также неодинакова.

Имеются работы по имплантации ионами алюминия титана, выполненные на различных структурных состояниях и параметрах облучения. В статье [A.I. Ryabchikov, *Surface & Coatings Technology*, 2020] показано, что поликристаллический титан, имплантированный ионами алюминия при дозах $1,1 \times 10^{18}$ ион/см² и $1,6 \times 10^{21}$ ион/см², были обнаружены TiAl и Ti₃Al фазы и твердые растворы алюминия. Глубина имплантированного слоя составила 2,6 мкм. Установлены области локализации фаз и выявлены количественные закономерности. В работах [Курзина И.А., *Фундаментальные проблемы современного материала*, 2013; Шаркеев Ю.П., *Деформация и разрушение материалов*. 2011; Курзина И.А., *Известия Вузов. Физика*, 2011; Kurzina I.A., *Solid state phenomena*, 2020] показано, что уменьшение размера зерна титана и введение легирующих элементов методом ионной имплантации приводят к существенному изменению структурно-фазового состояния материалов. Выявлены количественные закономерности формирования интерметаллидных фаз (Ti₃Al, TiAl, TiAl₃) в зависимости от размера зерна титановой мишени и дозы облучения ионами алюминия. Установлено, что в условиях ионного облучения помимо интерметаллидных соединений возможно формирование оксидных фаз в объеме матричных зерен. Выявлены количественные зависимости размеров и объемных долей, сформированных в условиях имплантации алюминидных и оксидных фаз от зеренного состояния титановых мишеней (средний размер зерна 0,3; 1,5 и 17 мкм). Установлено, что выделение Ti₃Al-фазы наблюдается в виде частиц пластинчатой формы по границам и в объеме матричных зерен альфа-титана и равноосной формы – в их тройных стыках. С увеличением размера зерна мишени наблюдается рост толщины и длины пластинчатых выделений прослоек Ti₃Al-фазы (до 1600 нм) и ее объемной доли (2,5 – 5 об. %). В мелкозернистых материалах установлено формирование наноразмерных частиц (40 – 100 нм) упорядоченной фазы TiAl₃ (до 1,5 об. %) по границам зерен альфа-Ti, что связано с высокой концентрацией примесей на границах зерен. Для построения общей картины процессов

фазообразования в титановых мишенях при имплантации ионами алюминия при вариации размера зерна необходимы детальные исследования модифицированных поверхностных слоев титана в субмикроструктурном, ультрамелкозернистом и мелкозернистом состояниях в условиях имплантации ионами алюминия. Фундаментальные исследования особенностей структурно-фазового состояния титана в УМЗ состоянии после имплантации является актуальной задачей.

Цели и задачи диссертационной работы:

Цель работы - выявление закономерностей формирования упрочненных градиентных слоев титанового сплава ВТ1-0 в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях с модифицированным структурно-фазовым состоянием, полученных в условиях имплантации ионами алюминия (1×10^{17} ион/см² – 10×10^{17} ион/см²) на источнике MEVVA-V.RU.

Для достижения цели работы были решены следующие задачи:

1. Получить и детально исследовать микроструктуру, элементный и фазовый состав титанового сплава ВТ1-0 в различных структурных состояниях, полученных путем последовательных отжигов нанокристаллического титана ($d = 100$ нм) в интервале температур $573 - 823$ К, и выбрать три типа мишеней в структурных состояниях: субмикроструктурном (СМК) ($d = 0,08$ мкм, $L = 0,53$ мкм), ультрамелкозернистом (УМЗ) ($d = 0,15$ мкм, $L = 0,45$ мкм) и мелкозернистом состояниях (МЗ) ($d = 1,7$ мкм) для проведения имплантации ионами алюминия.

2. Провести имплантацию ионами алюминия образцов сплава ВТ1-0 в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях на источнике MEVVA-V.RU со следующими параметрами: ток разряда импульсный; форма импульса квазипрямоугольная с амплитудой 126 А; $\tau_{\text{имп}} - 275$ мкс; $\omega - 5$ с⁻¹; $U_{\text{уск}} - 30$ кВ; $J - 6,45 \cdot 10^{-3}$ А/см²; дозы имплантации ионов алюминия – 1×10^{17} ион/см², 5×10^{17} ион/см² и 10×10^{17} ион/см².

3. Исследовать микроструктуру, элементный и фазовый состав градиентных слоев сплава ВТ1-0 в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях, модифицированных в условиях имплантации ионами алюминия по мере удаления от облученной поверхности.

4. Выявить факторы, влияющие на упрочнение сплава, в условиях ионной имплантации алюминия для каждого градиентного слоя сплава Ti-СМК, Ti-УМЗ и Ti-МЗ.

Научная новизна исследования. В работе впервые:

1. Впервые получены и подробно исследованы особенности структурно-фазового состояния градиентных слоев сплава ВТ1-0 в СМЗ, УМЗ, МЗ состояниях, модифицированных в условиях имплантации ионами алюминия на источнике MEVVA-V.RU.

2. Установлено, что в СМК-, УМЗ- и МЗ-состояниях ВТ1-0 сплава после ионной имплантации алюминием, по мере удаления от поверхности образуется градиентная структура, представляющая собой 5 различных по фазовому составу и зеренной структуре слоев: 1 – оксидный слой (фазовый состав: Al_2O_3 , TiO_2 , Ti_3Al , TiAl_3 , толщина слоя в Ti-СМК $100 \div 230$ нм, в Ti-УМЗ $200 \div 280$ нм, в Ti-МЗ – $230 \div 280$ нм); 2 – ионно-легированный слой с максимальной концентрацией алюминия (фазовый состав: α -Ti, Ti_3Al , TiAl_3 , Al_2O_3 , TiO_2 ; толщина слоя Ti-СМК 200 нм, в Ti-УМЗ 350 нм, Ti-МЗ 800 нм); 3 – слой с измельченной зеренной структурой (фазовый состав: α -Ti, Ti_3Al , TiAl_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , толщина слоя в Ti-СМК $1,1 \div 0,4$ мкм, в Ti-УМЗ $0,77 \div 0,7$ мкм, Ti-МЗ $1,8 \div 2$ мкм); 4 – слой остаточного влияния имплантации (фазовый состав: α -Ti, Ti_3Al , TiAl_3 , TiO_2 , толщина слоя в Ti-СМК и Ti-УМЗ ~ 500 мкм, Ti-МЗ $9,8 \div 10,4$ мкм); 5 – слой с исходной зеренной структурой (фазовый состав: α -Ti, TiO_2 , толщина слоя в Ti-СМК и Ti-УМЗ ~ 1500 мкм, Ti-МЗ 1987 мкм).

3. Впервые установлена локализация алюминий-содержащих фаз по глубине градиентных слоев модифицированного титана. Установлено, что в ионно-легированном слое весь Al находится в твердом пересыщенном растворе; во второй половине слоя 2 формируются интерметаллидные фазы Ti_3Al и TiAl_3 ; в слоях 3, 4 весь Al находится в интерметаллидных фазах с максимальной объемной долей по мере роста дозы облучения; в слое 5 алюминий отсутствует.

4. Установлены структурные вклады в упрочнение титанового сплава. В Ti-СМК и Ti-УМЗ сплавах основной вклад в упрочнение вносит зернограницные, твердорастворные и моментные напряжения; в МЗ-состоянии твердорастворные и моментные напряжения.

Научная и практическая значимость работы состоит в углублении знаний о физических процессах формирования структуры, фазового состава, дислокационной субструктуры в сплаве ВТ1-0, имплантированного ионами алюминия. Разработана методика ПЭМ- исследований градиентных структур по слоям, которая может быть

применена для изучения широкого спектра сплавов. Выявлен градиентный характер изменения структуры, фазового состава, дислокационной субструктуры сплава ВТ1-0 после имплантации ионами алюминия, что позволило количественно оценить механизмы упрочнения на разных расстояниях от поверхности имплантированного материала. Результаты диссертации могут быть использованы для сравнительного анализа исследования градиентных структур при имплантации широкого спектра наноструктурных и мелкозернистых сплавов.

Внедрение результатов работы:

Материалы научно –исследовательской работы внедрены в учебный процесс на кафедре физики ТУСУР (г. Томск) в виде курса лекций и практических занятий для подготовки аспирантов по направлению 11.06.01 Электроника, радиотехника и системы связи по специализации «Вакуумная и плазменная электроника». Основные результаты диссертационной работы внедрены в виде курса лекций, практических и лабораторных занятий по дисциплинам образовательного модуля по договору № 15.СИН.21.0001/СИ-5 от 29 ноября 2021 г. на разработку и реализацию программы дополнительного профессионального образования и профессиональной переподготовки рамках совместной реализации исследовательской программы (проекта) по теме: «In situ методы синхротронных исследований многослойных функциональных структур с уникальными параметрами и свойствами, созданных пучково-плазменной инженерией поверхности».

Методология и методы диссертационного исследования. В диссертационной работе использованы следующие методы исследования: Рентгенофазовый анализ, электронная ОЖЕ-спектроскопии, просвечивающая электронная дифракционная микроскопия с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

Положения, выносимые на защиту

1. Выявлены закономерности в формировании градиентных слоев титана в условиях ионной имплантации. По мере удаления от облученной поверхности установлено формирование 5 слоев: 1 – оксидный слой (фазовый состав: Al_2O_3 , TiO_2 , Ti_3Al , TiAl_3 , толщина слоя 100 – 200 нм); 2 – ионно-легированный слой (фазовый состав: $\alpha\text{-Ti}$, Ti_3Al , TiAl_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , толщина слоя от 200 нм до 800 нм); 3 – слой с измельченной зеренной структурой (фазовый состав: $\alpha\text{-Ti}$, Ti_3Al , TiAl_3 , Al_2O_3 , TiO_2 ,

толщина слоя от 0,4 мкм до 2 мкм); 4 – слой остаточного влияния имплантации (фазовый состав: α -Ti, Ti₃Al, TiAl₃, TiO₂, толщина слоя от 9,8 мкм до 500 мкм); 5 – слой с исходной зеренной структурой (фазовый состав: α -Ti, TiO₂, толщина слоя в от 1500 мкм до 1987 мкм). Толщина слоев определяется структурным состоянием титановой мишени и дозой имплантации ионами алюминия.

2. В сплаве ВТ1-0 после ионной имплантации вследствие градиента концентраций алюминия по глубине наблюдается формирование различных алюминий-содержащих фаз: в 1м слое алюминий содержится в оксидной фазе, в ионно-легированном слое весь Al находится в пересыщенном твердом растворе и интерметаллидных фазах Ti₃Al и TiAl₃; в слоях 3, 4 формируются только интерметаллидные фазы с максимальной объемной долей по мере роста дозы облучения; в слое 5 алюминий отсутствует.

3. Основное упрочнение сплава ВТ1-0 происходит за счет модификации структуры в ионно-легированном слое и слое с измельченной зеренной структурой. В СМК- и УМЗ-состоянии титана основной вклад в упрочнение сплава вносит зернограничные, твердорастворные и моментные напряжения; в МЗ-состоянии твердорастворные и моментные напряжения.

Степень достоверности исследования. Достоверность исследования обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач с использованием современных методик на сертифицированном структурно-аналитическом оборудовании; согласованием результатов, полученных различными методами; сопоставимостью их с данными других авторов.

Апробация результатов работы. По результатам диссертационных исследований были сделаны доклады на 21 следующих всероссийских и международных конференциях: IX, X, XI, XII, XIII, XVI, XVII, XIII Международные конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2012-2016 гг., 2019-2021 гг.); Международная конференция «Иерархически организованные системы живой и неживой природы» (Томск, 2013 г.); Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» (Ростов-на-Дону, 2014 г., 2019 г.); International seminar «Effect of external influences on the strength and plasticity of metals and alloys» (Барнаул, 2015 г.); 21st international conference on surface modification of materials by ion beams, (Томск, 2019 г.); 4-й научно-практической конференции с международным участием, посвященной 70-летию юбилею кафедры

«Материаловедение, технология термической и лазерной обработки металлов» (Пермь, 2019 г.); Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и VIII всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 50-летию основания института химии нефти «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2019 г.); II Международной научно-практической конференции, посвященной 20-летию ООО «Кузбасский центр сварки и контроля». (Кемерово, 2019 г.); XVII Российской научной студенческой конференции «Физика твердого тела (Томск, 2020 г.); XVI Международной школы-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, 2020 г.); Международной конференции посвященной 90-летию со дня рождения основателя и первого директора ИФПМ СО РАН Виктора Евгеньевича Панина в рамках международного междисциплинарного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, 2020 г.); Международной конференции «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (Томск, 2021г.); 5-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (Пермь, 2021 г.)

Связь работы с научными программами и темами. Результаты получены в том числе, при выполнении следующих научных проектов:

- РФФИ № 19-08-01041 «Физические основы упрочнения ультрамелкозернистого титана в условиях облучения ионами алюминия и никеля» (2019-2021 гг., руководитель – Курзина И.А., в числе исполнителей – Никоненко А.В.);
- РФФИ № 20-38-90066 «Механизмы формирования высокопрочных градиентных поверхностных слоев титана в ультрамелкозернистом состоянии в условиях имплантации ионами алюминия» (2020-2022 гг., руководитель – Окс Е.М., в числе исполнителей – Никоненко А.В.);
- Проект Минобрнауки РФ № FEWM-2020-0038 «Физические аспекты исследований в актуальных направлениях развития плазменной эмиссионной электроники, фотоники, оптического и космического материаловедения» (2020-2022 гг., руководитель – Окс Е.М., в числе исполнителей – Никоненко А.В.);

Личный вклад автора. Соискателем совместно с научным руководителем определены объект, предмет, цель и задачи исследования. Личный вклад автора диссертационной работы состоит в проведении и участии в экспериментах, обработке и анализе полученных результатов, сопоставлении их с литературными данными, самостоятельном формулировании выводов и научных положений. Автором лично проведена пробоподготовка материалов для структурных исследований, изучена структура, фазовый и элементный составы сплава ВТ1-0 до и после имплантации ионами алюминия. Осуществлен сравнительный анализ данных, полученных методами рентгенофазового анализа, ПЭМ и ОЖЕ-спектроскопией. Обработаны и интерпретированы полученные результаты, оформлены тексты статей, тезисов конференций по теме диссертации.

В постановке отдельных задач исследований принимала участие к.т.н. Попова Н.А. Соавторы, принимавшие участие в отдельных исследованиях, указаны в списке основных публикаций по теме диссертации.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 46 работ, из них 7 статей в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, 11 статей в журналах, включенных в библиографические базы данных цитирования Web of Science и Scopus, 2 коллективные монографии, 26 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийской с международным участием научных и научно-практической конференций.

Благодарность. Автор выражает благодарность Поповой Н.А. за помощь в работе с просвечивающей электронной микроскопией, обсуждении результатов экспериментов и написании данной работы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести разделов, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, приложения. Работа изложена на 196 страницах, в том числе содержит 113 рисунков, 22 таблиц и списка литературы из 159 источников.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ И ИССЛЕДОВАНИЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ ТИТАНА МЕТОДАМИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

1.1 Титан и его сплавы

Высокая прочность, низкий вес и исключительная коррозионная стойкость, присущие титану и его сплавам, привели к широкому спектру успешного применения, требующего высокого уровня надежности в хирургии и медицине, а также в аэрокосмической, автомобильной, химической и других крупных отраслях промышленности [1]. Во многих инженерных приложениях титан заменяет более тяжелые, менее пригодные для эксплуатации или менее экономичные материалы [2 – 7]. Конструкции, созданные с использованием свойств, обеспечиваемых титаном, часто создают надежные, экономичные и более долговечные системы и компоненты. Такие титановые компоненты часто значительно превосходят ожидания по производительности и сроку службы при меньшей общей стоимости. Титан может быть получен нескольких различных сортов. Но механические свойства чистого титана имеют значения ниже, чем свойства различных титановых сплавов. Титановые сплавы являются одними из наиболее широко используемых сплавов. Они обладают хорошей обрабатываемостью и отличными механическими свойствами. Титан с плотностью $4,51 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$ является самым тяжелым из легких металлов (рисунок 1.1) [8], поэтому для снижения веса оборудования в аэрокосмической, автомобильной и морской промышленности, применяют титановые сплавы. Такие сплавы также известны своими различными применениями в медицине.

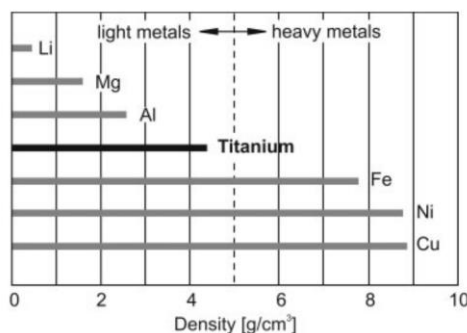


Рисунок 1.1 – Плотность выбранных металлов

Только при температурах ниже 573 К удельная прочность пластмасс, армированных углеродными волокнами, выше, чем у титановых сплавов (рисунок 1.2) [8]. Уделяется большое внимание удельной прочности титановых сплавов при более высоких температурах. Однако максимальная температура применения ограничена их окислительным поведением. Поскольку алюминиды титана частично преодолевают этот недостаток, они стали предметом интенсивных усилий по разработке сплавов. В то время как обычные титановые сплавы для повышенных температур используются только до температур немного выше 773 К, сплавы на основе Ti-Al напрямую конкурируют с хорошо зарекомендовавшими себя высокотемпературными сталями и суперсплавами на основе никеля (рисунок 1.2)

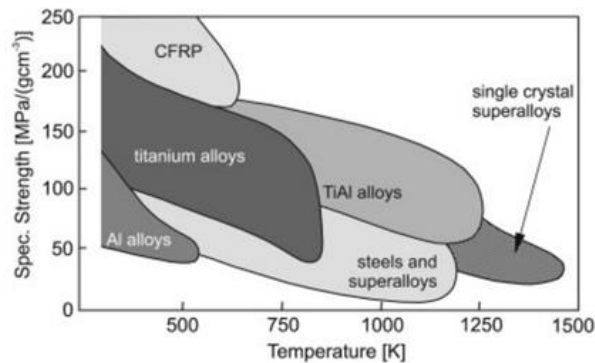


Рисунок 1.2 – Зависимость удельной прочности от температуры для конструкционных материалов

Чистый титан и большинство титановых сплавов кристаллизуются при низких температурах в идеально модифицированную гексагональную плотноупакованную структуру (ГПУ), называемую α -титаном. При повышенных температурах титан трансформируется в β -фазу, и структура становится кубической (ОЦК). Температура полиморфного превращения составляет 1155,5 К [3, 4]. Атомные ячейки гексагонального плотноупакованного (ГПУ) α -титана и объемноцентрированного кубического (ОЦК) β -титана схематически показаны на рисунке 1.3, где выделены их наиболее плотно упакованные плоскости и направления. Обе кристаллические структуры, которые отличаются друг от друга, и при соответствующей температуре аллотропных превращений, являются жизненно важными, поскольку они составляют основу для многочисленных свойств, достигаемых титановыми сплавами.

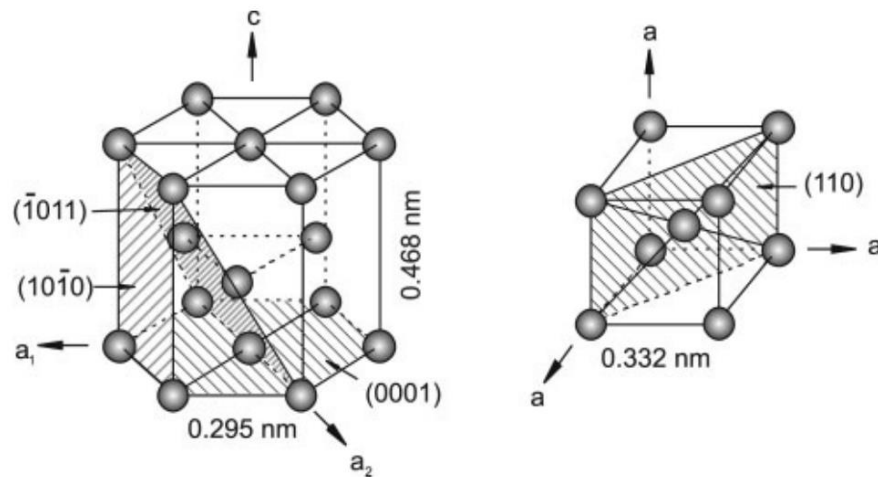


Рисунок 1.3 – Кристаллическая решетка ГПУ и ОЦК

Пластическая деформация и скорость диффузии очень сильно связаны с соответствующей кристаллической структурой. Более того, гексагональная кристаллическая решетка вызывает характерную анизотропию механического поведения α -титана [8].

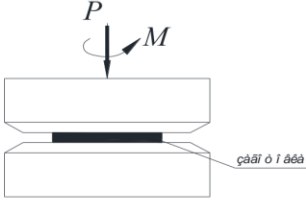
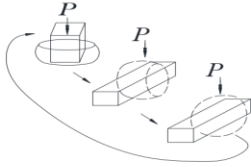
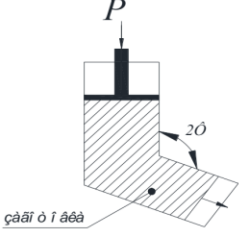
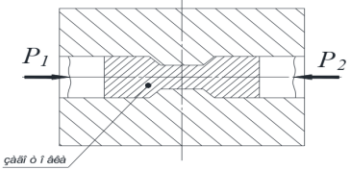
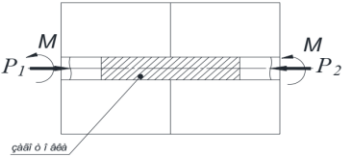
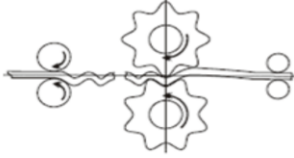
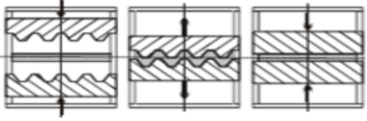
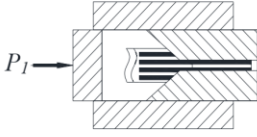
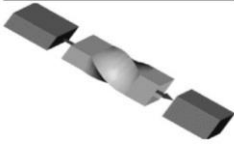

1.2 Методы измельчения зеренной структуры металлов и сплавов при интенсивной пластической деформации

В конце последнего столетия и по настоящее время получило развитие использование мелкозернистых материалов в качестве функциональных и конструкционных материалов с уникальными механическими свойствами в металлических материалах. Такие материалы сочетают высокую прочность и пластичность. Такие свойства можно достигнуть в металлах и сплавах с субмикроструктурной и нанокристаллической структурой. Для измельчения микроструктуры металлических материалов применяются процессы больших пластических деформаций. Пластическая деформация является одним из основных процессов, используемых для измельчения зерен. Такие процессы называют общим термином – интенсивная пластическая деформация (ИПД).

ИПД при обжатии, сопровождаемая большими степенями деформации и высокими приложенными давлениями при температурах ниже температуры рекристаллизации, является одним из основных методов [9, 10]. Я.Е. Бейгельзимер вводит определение [11] процессов накопления деформации (ПНД), применяемых для

осуществления ИПД. Их основной целью является накопление деформации в заготовках, а не изменение формы. Процессы накопления деформации, которые используются для измельчения структуры и получения ультрамелкозернистых и нанокристаллических материалов, представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Методы накопления деформации [11]

	
Кручение под высоким давлением	Всесторонняя ковка
	
Равноканальное угловое (РКУ) прессование	Песочные часы
	
Кручение в составном контейнере под давлением	Знакопеременный изгиб
	
Повторяющееся рифление-выпрямление	Пакетная гидроэкструзия
	
Винтовая экструзия	Многослойная прокатка

Метод ИПД – кручение под высоким давлением, в основе которого лежит принцип наковальни Бриджмена, и равноканальное угловое прессование (РКУП)

является основным. Недостатком метода кручения под высоким давлением является получение неодинаковой структуры по общему объему металла из-за того, что степени деформации на различном удалении от центра различны. Это приводит к необходимости предварительно выбирать нужную область у образца для исследования его свойств, так как эти свойства будут существенно отличаться в центре образца и на периферии. Наибольшим недостатком метода является слишком уменьшенный размер получаемых заготовок [12].

Метод РКУП был предложен В.М. Сегалом в 1972 г. и развит Р.З. Валиевым [10]. Вместе с измельчением зёрновой структуры и уменьшением размеров зерна в металлических материалах происходит увеличение объемной доли их границ. Эти структурные изменения при уменьшении размера зерен до 100 нм ведут к существенному улучшению таких механических свойств, как предел текучести, временное сопротивление, твердость.

Рассмотренные процессы можно классифицировать также по степени непрерывности. К процессам, позволяющим получать длинномерные изделия, относятся продольная прокатка, поперечно-винтовая прокатка, волочение, прессование, знакопеременный изгиб.

Методы прокатки, как наиболее производительные методы обработки давлением, являются наиболее подходящими для производства крупногабаритных субмикро- и наноструктурированных заготовок. Как отмечается в [13], современный металлургический агрегат (прокатный стан, термическая печь и др.) позволяет получить продукт, который можно отнести к наноматериалам. Возможность производства большеразмерных заготовок с ультрамелкозернистой и наноразмерной структурой на стандартном оборудовании в промышленных объемах является ключевым преимуществом метода прокатки перед остальными методами обработки давлением, используемыми для создания наноструктурированных материалов.

Большие по размерам образцы можно получить при всесторонней ковке (абс-прессовании) [14]. Температура, при которой используется такой метод, варьируется от $0,3T_{пл}$ до $0,6 T_{пл}$. Начало процесса абс-прессования проходит при более высокой температуре. Метод абс-прессования состоит в повторяющихся операциях свободнойковки: осадка-протяжка со сменой оси прилагаемой деформации (рисунок 1.4).

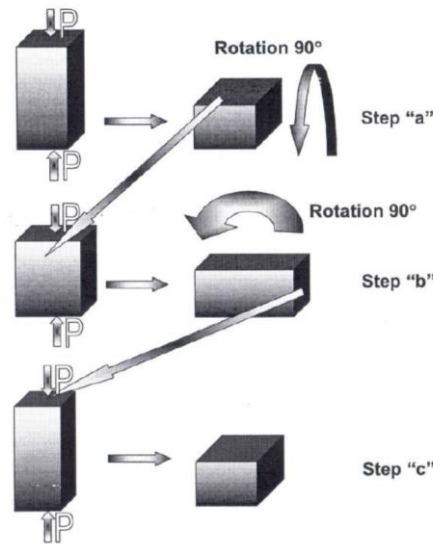


Рисунок 1.4 – Метод abc-прессования [14]

Число циклов при abc-прессовании определяется формированием однородной СМК-структурой при заданной температуре. Этот метод позволяет получить СМК-структуру даже в хрупких материалах, так как проходит при высоких температурах.

С уменьшением размера структурных элементов (зерен, субзерен) для металлических материалов характерно увеличение прочностных характеристик как при статических нагрузениях, так и при циклических испытаниях – на усталость [15]. Для циклического нагружения зависимость предела ограниченной выносливости σ^{-1} от размера зерна d выражается известной формулой, аналогичной соотношению Холла-Петча и соответствующей зависимости [16]:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}, \quad (1.1)$$

где σ_0 – предел текучести монокристалла; k – постоянная Холла – Петча; d – средний размер зерна.

Однако эта зависимость оказывается не всегда выполняющейся для материалов с УМЗ и СМК – структурой [13], так как наблюдается изменение коэффициента Холла-Петча, что связано со сменой механизма деформационного упрочнения в материалах [17, 18].

Три схемы отжига были рассмотрены в [17, 19, 20]. Они позволили изучить термо-

стабильность титана. Обобщая полученные данные авторы [17, 20] получили зависимость среднего размера зерна исходного титана VT1-0 от температуры отжига (рисунок 1.5). Из представленного рисунка видно, что с ростом температуры отжига увеличивается размер зерна. В [20] вдоль кривой (см. рисунок 1.5) был изучен широкий диапазон размеров зерен: от нано- и СМК состояния до поликристаллического.

Практически все модели и механизмы ионной имплантации осуществляются на поликристаллах, т.е. на мишенях с большим размером зерна (от 10 до 100 мкм) [21].

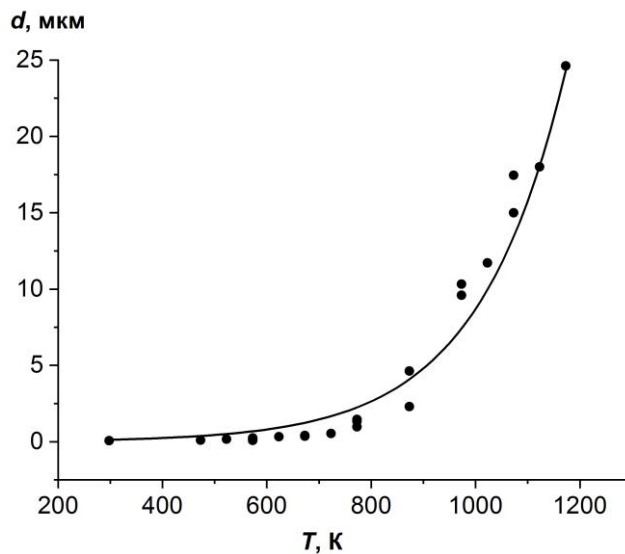


Рисунок 1.5 – Зависимость среднего поперечного размера зерна образцов титана от температуры отжига

Поэтому в настоящее время нет единой точки зрения на характер изменения физико-механических свойств титановых материалов при формировании в них субмикроструктурной и нанокристаллической структур. Также важным вопросом является стабильность структуры полученных наноструктурных материалов в широком интервале температур, так как прочностные и пластические характеристики титановых материалов могут заметно изменяться даже при наличии относительно небольших неоднородностей (по размеру) элементов зеренно-субзеренной структуры. Следовательно, актуальными являются исследования по изучению структуры и свойств наноструктурных титановых материалов, зависимость их структурных параметров от температуры, анализ зависимости механических свойств от структурных характеристик с учетом уравнения Холла-Петча.

1.3 Поверхностное упрочнение

В большинстве случаев эксплуатационные характеристики металлических изделий зависят от поверхности материала. Для таких изделий для нужд машиностроения необходимо получить определенные прочностные и эксплуатационные характеристики, которым соответствует высокая прочность. Одним из основных направлений исследований в машиностроении является создание поверхностных слоев, обладающих требуемыми эксплуатационными показателями при сохранении полезных свойств основного материала. В этом направлении в последние годы ведутся интенсивные исследования, включающие методы и тенденции развития в области формирования поверхностного слоя: воздействие лазерным лучом, облучение сильноточными электронными пучками, обработка мощными импульсными ионными пучками и модификация поверхности изделий с помощью высокоэнергетических плазменных струй, что позволило управлять некоторыми свойствами твердых тел [22]. При обработке высокоэнергетическими методами были обнаружены эффекты поверхностного и глубинного упрочнения металлов. Например, термическое упрочнение воздействием лазерной плазмы (лазерная обработка) [23 – 25]; хрупкое разрушение всех классов твердых тел под воздействием сильноточных электронных пучков (СЭП); поверхностное и глубинное упрочнение металлов, облученных СЭП и мощными импульсными пучками ионов (МИП) [27]; нанесение наномикроструктурированных пленок и покрытий; получение нано-дисперсных порошков и многое другое.

Одним из важнейших стратегических направлений по улучшению физико-химических и эксплуатационных свойств титана и его сплавов, а также устранения указанных недостатков, является применение методов поверхностного упрочнения [22, 27, 28]. Наука и техника располагает значительным числом методов поверхностного упрочнения и легирования, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки.

В последние годы значительное число исследований привлечено к проблеме ионной имплантации поверхностных свойств конструкционных материалов. Ионная имплантация позволяет изменять структурно-фазовое состояние поверхностного слоя обрабатываемого изделия путем «бомбардировки» поверхности ионами металла высокой энергии – свыше 15 – 20 кэВ. При этом имеет место внедрения

имплантируемых ионов в поверхность на глубину до 1 мкм в зависимости от их энергии, что и является причиной изменения структурно-фазового состояния поверхностного слоя обрабатываемого материала. При имплантации формируется и твердый раствор внедрения, меняется параметр кристаллической решетки и формируются новые фазы на основе материала мишени [29, 30]. В основе обработки ионными пучками лежат два процесса, которые дополняют друг друга и определяют всю гамму свойств, получаемых поверхностью в процессе ее обработки. Это 1) легирование поверхностного слоя материала и 2) изменение структурно-фазового состояния (образование выделений и метастабильных фаз, аморфизация и появление радиационных дефектов) [30]. При высокодозной ионной имплантации (ВИИ) в поверхностном слое формируется мощная дислокационная структура, возникает большое количество дислокационных петель [31]. Интерес обусловлен тем, что метод ионной имплантации позволяет существенно повысить такие характеристики металлических материалов, как прочность, износостойкость, коррозионная стойкость, микротвердость и др.

В последнее время для практического применения ионной имплантации получают в поверхностном слое мишени концентрацию внедряемого элемента не менее 10 % [32]. При ионной имплантации ускоренные атомы внедряются в поверхностный слой мишени. Толщина такого слоя, в котором происходит торможение ионов, зависит от энергии ускоренных ионов. Таким образом, в поверхностном слое происходит легирование и изменение структурно-фазового состояния.

Весь диапазон энергий ускоренных ионов можно разделить на три интервала: 1) низкоэнергетическая ионная имплантация, 2) имплантация ионов средних энергий, 3) высокоинтенсивная ионная имплантация. Для существенного модифицирования необходимо увеличить концентрацию легирующего элемента, то есть глубину проникновения этого элемента в поверхность мишени, а для этого доза имплантации должна быть увеличена и превышать 1×10^{17} ион/см². Высокие дозы можно получить при использовании источников на основе вакуумной дуги, которые позволят реализовать метод ионной имплантации в интервале энергии для высокоинтенсивной ионной имплантации, что приведет к увеличению концентрации и глубины проникновения легирующего элемента в поверхность мишени. Такими источниками являются: «Титан» [20, 26, 32, 33], «Диана-2» [26, 20], «Радуга» [26, 34], MEVVA [20, 26,

32, 33]. Метод облучения ионным пучком с помощью ионного источника MEVVA имеет определенные преимущества. Одним из них является высокая скорость образования дефектов. Кроме того, облученные образцы могут быть изучены традиционными методами исследования, поскольку образцы не имеют наведенной радиоактивности [35].

1.4 Процессы фазообразования при ионной имплантации ионов алюминия в титан VT1-0

Методы обработки материалов пучками металлических ионов в настоящее время составляют одно из наиболее интенсивно развивающихся направлений синтеза новых материалов [36 – 41]. На сегодняшний день все, экспериментально обоснованные, разработанные модели фазообразования при ионной имплантации выполнены на крупнокристаллических металлах [36 – 50]. Однако, уменьшение размеров зерен и, соответственно, увеличение плотности межзеренных границ и тройных стыков может приводить к резкому ускорению диффузионных процессов, легирования, перемешивания, образования вторичных фаз и дефектов, а также появлению новых, в том числе недиаграммных, фаз. Большой интерес представляет ионный синтез различных фаз, формирующихся в поверхностных слоях материалов на основе Ti и Al. Это обусловлено тем, что интерметаллидные фазы системы Ti-Al имеют высокую механическую прочность, твердость, износостойкость и коррозионную устойчивость, и они, как правило, являются тугоплавкими. Формирование наночастиц интерметаллидных фаз в структуре сплава на основе титана в условиях ионной имплантации должно привести к значительному упрочнению этого материала, которое будет обусловлено как дисперсным упрочнением, так и возникновением внутренних полей напряжений [51]. Это позволит использовать данные материалы в качестве альтернативы крупнокристаллических титановых сплавов медицинского [52,53] и технического назначения, применяемых в настоящее время. Тем не менее, ионная имплантация алюминия в титан для улучшения его поверхностных свойств изучена мало. Так, в работе [38] рассмотрено формирование поверхностного слоя титана, содержащего интерметаллиды (в частности, Ti_3Al) в результате высокодозовой ионной имплантации ионов алюминия. Работы [40, 41] также частично посвящены этой проблеме. Однако анализ опубликованных экспериментальных данных по ионной

имплантации в системе Ti-Al показывает, что в основном рассматривается имплантация ионов титана в алюминий. Имплантация ионов алюминия в титановую матрицу изучена мало. Кроме того, в предыдущих работах практически не обсуждаются такие вопросы, как изменение микроструктуры и фазового состава по глубине ионно-имплантированного слоя мишени.

Особый интерес, с точки зрения процессов фазообразования в условиях ионной имплантации, представляют металлические поликристаллы, имеющие матричные зерна в широком интервале размеров от 100 нм до 10 – 20 мкм. Это связано с тем, что с изменением размера зерна изменяются дефектная структура зерна и приграничной зоны, структура границ зерен, внутренние напряжения, механизмы деформации и источники дислокаций [40, 41]. Основываясь на физических механизмах пластической деформации, поликристаллические агрегаты по размерам зерен можно разделить на две группы: 1) мезоуровень и 2) микроуровень. Мезоуровень включает поликристаллы с размером зерна 1 мкм – 10 мкм и характеризуется обычным поведением по Холлу-Петчу. Переход к микроуровню (размер зерна 0,1 – 1 мкм) сначала приводит к высокому упрочнению поликристаллических агрегатов, а дальнейшее измельчение зерен влечет за собой, наряду с упрочнением в соответствии с уравнением Холла-Петча, зависимость параметра k от размера зерна и уменьшение зернограничного упрочнения. Протекание многих физических процессов на мезо- и микроуровнях различно. Например, наблюдается принципиальная разница в закономерностях накопления дислокаций на мезо- и микроуровнях размеров зерен: с ростом размера зерна на мезоуровне плотность дислокаций убывает, а на микроуровне – возрастает. В ультрамелкозернистых поликристаллах высока роль дислокаций и наблюдается увеличение в таких материалах роли границ зерен, тройных и четверных стыков. На микроуровне размеров зерен большую роль начинает играть вклад в напряжение течения торможение по границам зерен.

Поэтому изучение процессов фазообразования, которые протекают при имплантации ионами алюминия титановых материалов, находящихся в различных структурных состояниях (на мезо- и микроуровнях), является актуальной задачей.

1.5 Формирование градиентной структуры при имплантации ионов алюминия в титан VT1-0

Высокое соотношение прочности титана и его сплавов к его весу дает большие преимущества в их промышленном и медицинском применении. Однако низкая устойчивость титановых сплавов к процессу изнашивания не позволяет применять эти сплавы в узлах трения. Один из методов повышения прочности материалов состоит в уменьшении размеров кристаллитов: от микронных до наноразмеров. Полученные таким образом материалы могут стать тверже высокопрочной стали, но эти материалы будут очень хрупкими и разрушаться при растяжении, очевидно, вследствие локализации деформации. Одним из приемов, позволяющих повысить эксплуатационные характеристики изделий, является использование металлических материалов с градиентной структурой [54]. Как было установлено, градиентные микроструктуры, в которых размер зерна возрастает от наноразмеров на поверхности до крупнозернистого состояния в центре, являются эффективным подходом к повышению пластичности изделия в целом. В последние годы исследование градиентных структурных состояний в металлических материалах сформировалось в новое научное направление [55 – 56]. В этих рамках представляет интерес исследование формирования градиентных структур в металлических изделиях.

Хорошо известно, что при одностороннем воздействии на материал, каким является модификация поверхности потоками ионов, возникают градиентные структуры [20, 57]. В этих структурах по мере удаления от поверхности изменяются такие характеристики, как размеры зерен и субзерен, плотность дефектов и их организация (субструктура) [20, 58]. Одновременно в этом же направлении изменяется концентрация легирующих элементов и примесей, а также температурно-скоростные условия фазовых превращений и степень их завершенности [39, 59]. Изменение химического состава сплава может повлечь за собой соседство принципиально разных структур. В таких структурах может сильно меняться список присутствующих фаз и их морфология [58, 59 – 61]. Поскольку параметры структуры, концентрация дефектов и фазовый состав в градиентных структурах по мере удаления от поверхности изменяются, должны меняться эксплуатационные и технологические характеристики, такие как твердость и прочность, пластичность и коррозионная стойкость, внутренние напряжения и пр. [29,

51, 62, 63]. Градиентные структуры известны давно, однако их изучение затруднено. Первая основная трудность исследования этих структур заключается в строгой необходимости выполнения полных измерений, так как без цифр описать градиентную структуру невозможно. Вторая трудность заключается в необходимости проводить измерения тонких параметров внутренней дефектной структуры на небольших расстояниях. Это требует прецизионных методов исследования и тщательной отработки методики. Третья трудность заключается в том, что основным методом является применение дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах, причем при разных, кардинально различных, увеличениях, что также требует тщательной отработки методики. И наконец, особое значение приобретает исследование градиентной структуры на поперечном сечении обработанного образца.

1.6 Диаграмма состояния и физико-химические свойства системы титан-алюминий (Ti-Al)

Фазовая диаграмма бинарной системы Ti-Al является важной для конструирования и прогнозирования фазового состава модифицированной поверхности титана при имплантировании его ионами алюминия. Она приведена в справочниках [64 – 66]. Алюминий по своим металлохимическим свойствам (атомному радиусу, значению электроотрицательности и ионному потенциалу) близок ко многим переходным металлам, в том числе к титану. Химические свойства алюминия (амфотерность) позволяют ему вступать в разнообразные химические реакции с другими элементами. Со многими переходными металлами, в том числе и с титаном, алюминий образует широкие области твердых растворов и ряд соединений. Нет ни одного другого элемента (от Ib до VIВ группы), который проявлял бы такую удивительную склонность к образованию широких областей твердых растворов и соединений с переходными металлами IVA, VA, VIA, VIIA и VIIIA групп. Алюминий образует твердые растворы и соединений с Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и другими металлами этих групп. Поэтому неслучайно, что для многих металлов переходных групп алюминий служит одним из важных легирующих элементов, позволяющих повысить их прочность, жаропрочность, жаростойкость и другие свойства. Известны жаростойкие железохромалюминиевые сплавы (с 5 – 10 вес. % Al), жаропрочные

никелевые сплавы, содержащие титан и алюминий. Во всех этих композициях сплавов проявляется двойственная роль алюминия в растворном и дисперсионном упрочнении сплавов вследствие образования ограниченных твердых растворов и соединений, влияющих на упрочнение при их выделении в дисперсном состоянии из пересыщенных твердых растворов.

Сплавы титана с алюминием претерпевают сложные фазовые превращения, в результате которых титан и сплавы на его основе упрочняются. Алюминий, как углерод в железе и сталях, является важнейшим легирующим элементом в титановых сплавах. Поэтому можно считать, что система Ti-Al является базисной при создании многих титановых сплавов промышленного значения [66].

Один из последних вариантов диаграммы состояния системы титан-алюминий приведен на рисунке 1.5 [66]. Диаграмма состояния системы титан-алюминий относится к типу диаграмм с перитектическими и перитектоидными превращениями. Алюминий – один из немногих элементов, которые превращают температуру аллотропического превращения титана. Так, при добавке алюминия к титану температура превращения $\alpha \leftrightarrow \beta$ титана повышается от 1155 К для чистого титана до 1776 К для сплава, содержащего 32 вес. % алюминия. Как следует из приведенной диаграммы состояния, в системе существуют α -Ti, β -Ti, α_2 -Ti₃Al и γ -TiAl – фазы и химические соединения TiAl₂, Ti₂Al₅ и TiAl₃.

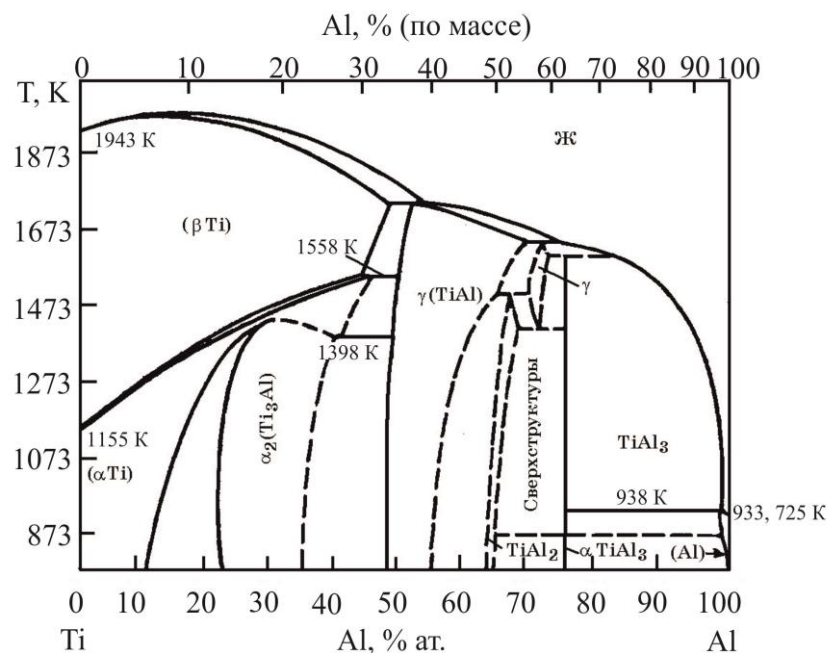


Рисунок 1.6 – Диаграмма состояния системы Ti-Al [7]

Неупорядоченная α -фаза (твёрдый раствор на основе α -Ti) образуется в системе в результате перитектической реакции между β -фазой и расплавом при 1776 К: β (32 вес. % Al) + L (36 вес. % Al) \rightarrow α (\sim 34 вес. % Al). Растворяясь в α -титане алюминий вызывает уменьшение параметров его кристаллической решетки. Так, период кристаллической решетки «а» уменьшается почти линейно при увеличении содержания алюминия. Кривая параметра кристаллической решетки «с» имеет небольшую выпуклость при малом содержании алюминия [65].

В системе существует широкая область ограниченного неупорядоченного твёрдого β -раствора на основе кубической объёмно-центрированной кристаллической решетки титана. β -твёрдый раствор в сплавах титана с алюминием не может быть зафиксирован закалкой при комнатной температуре ни при каких концентрациях алюминия. Максимальная растворимость алюминия в β -титане равна 32 вес. % Al при 1776 К. Двухфазная область (α + β) оказывается очень узкой.

При содержании алюминия от 14 до 22 вес. % Al существует α_2 -фаза на основе соединения Ti_3Al . α_2 -фаза имеет упорядоченную гексагональную кристаллическую решетку с параметрами: $a = 0,5782$ нм, $c = 0,4629$ нм, $c/a = 1,25$ [8]. Эта фаза является сверхструктурой типа Mg_3Cd [65, 66]. Соединение Ti_3Al образуется из α -раствора при 1453 К. Фаза α_2 в широком интервале температур (вплоть до линии перехода $\alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + \alpha$) и концентрации существует с фазами α и γ в двухфазных областях $\alpha + \alpha_2$ и $\alpha_2 + \gamma$. Двухфазная область ($\alpha + \alpha_2$) распространяется при 1373 К от 14 до 17 вес. % Al и при 773 К от 6 до 13 вес. % Al. Двухфазная область ($\alpha_2 + \gamma$) существует в области сплавов 26 – 35 вес. % Al при высоких температурах и в области 22 – 37 вес. % Al при температурах ниже 1173 К. Соединение Ti_3Al образуется с α -титаном и с моноалюминидом титана простые двойные системы, которые относятся к перитектоидному типу систем с ограниченной растворимостью.

При 1717 К между α -твёрдым раствором с концентрацией 37 вес. % Al и жидкостью, содержащей 43 вес. % Al, протекает перитектическая реакция с образованием γ -фазы, кристаллическая структура которой базируется на основе химического соединения $TiAl$. Она имеет упорядоченную тетрагональную гранецентрированную кристаллическую решетку типа $CuAu$ с параметрами: $a = 0,4005$ нм, $c = 0,4070$ нм [65, 66]. Периоды ее линейно изменяются, что свидетельствует об увеличении тетрагональности при повышении содержания алюминия [65, 66]. Область

гомогенности γ -фазы при высоких температурах лежит между 34 и 47 вес. % Al, а при температурах 773 К и ниже – между 37 и 44 вес. % Al.

При содержании алюминия выше 54 вес. % Al в системе появляется химическое соединение $TiAl_3$, образующееся в результате перитектической реакции между интерметаллидом Ti_2Al_5 и богатой алюминием жидкостью. Температуру перитектической реакции образования $TiAl_3$ определили лежащей при 1628 К. Образующийся алюминид $TiAl_3$ имеет тетрагональную объемно-центрированную кристаллическую решетку типа $D0_{22}$ с параметрами: $a = 0,5436$ нм, $c = 0,8596$ нм, $c/a = 1,581$ [65]. В одной из последних зарубежных работ был представлен иной вариант диаграммы состояния системы Ti-Al (рисунок 1.6).

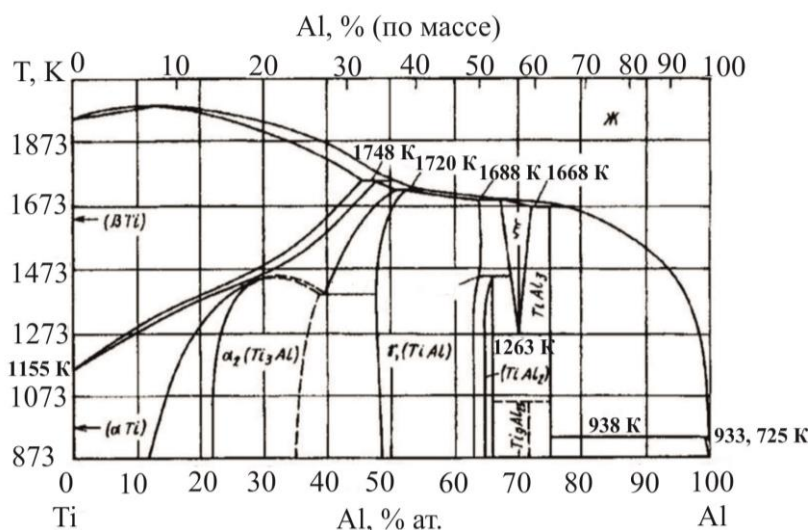


Рисунок 1.7 – Диаграмма состояния системы Ti-Al [65]

1.7 Постановка цели и задач диссертационной работы

Анализ современной литературы показал, что экспериментально обоснованные, разработанные модели фазообразования при ионной имплантации алюминия выполнены на крупнокристаллических титановых сплавах. Однако особый интерес представляют титановые сплавы в наноструктурном, субмикроструктурном и мелкозернистом состояниях, в связи с повышенными физико-механическими свойствами сплавов. Дополнительное модифицирование элементного состава и структуры сплава методом ионной имплантации позволит получить прочный и практически важный материал. Детальные исследования особенностей формирования структуры и состава градиентных

слоев титана по глубине от облученной поверхности, модифицированных в условиях ионной имплантации и высокоэнергетического воздействия на металлическую мишень, не проводились. Также важным фундаментальным вопросом является выявление структурных факторов, влияющих на упрочнение титанового сплава. В связи с этим исследование физико-химических процессов модифицирования титановых сплавов в СМК, УМЗ МЗ состояниях при энергетических воздействиях имплантации ионами алюминия является актуальной задачей. В представленных в литературе работах ПЭМ исследования проводились на фольгах, вырезанных параллельно обработанной поверхности. Фольги вырезались на электроискровом станке толщиной $\sim 0,25 - 0,30$ мм, затем утонялись методом электрополировки в электролите. При таком приготовлении фольги, рассчитать расстояние до поверхности образца с точностью даже 100 нм, во-первых, затруднительно и такой метод не позволяет провести исследование на расстояниях, не ближе 1 – 2 мкм от поверхности образца. Для того, чтобы изучить подробно градиентную структуру в каждом слое необходимо детально провести исследования по всей толщине имплантированного образца от самой поверхности и соответственно необходима специальная подготовка исследуемого образца. Подробное исследование структуры и элементного состава градиентных слоев в условиях ионной имплантации является актуальной задачей современного материаловедения. Актуальным является выявление структурно-фазового состояния по каждому слою и детальная оценка структурных вкладов в упрочнение сплава.

Поэтому **целью** диссертационной работы являлось выявление закономерностей формирования упрочненных градиентных слоев титанового сплава ВТ1-0 в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях с модифицированным структурно-фазовым состоянием, полученных в условиях имплантации ионами алюминия (1×10^{17} ион/см² – 10×10^{17} ион/см²) на источнике MEVVA-V.RU.

Для достижения этой цели поставлены следующие **задачи**:

1. Получить и детально исследовать микроструктуру, элементный и фазовый состав титанового сплава ВТ1-0 в различных структурных состояниях, полученных путем последовательных отжигов нанокристаллического титана ($d = 100$ нм) в интервале температур 573 – 823 К, и выбрать три типа мишеней в структурных состояниях: субмикроструктурном (СМК) ($d = 0,08$ мкм, $L = 0,53$ мкм),

ультрамелкозернистом (УМЗ) ($d = 0,15$ мкм, $L = 0,45$ мкм) и мелкозернистом состояниях (МЗ) ($d = 1,7$ мкм) для проведения имплантации ионами алюминия.

2. Провести имплантацию ионами алюминия образцов сплава ВТ1-0 в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях на источнике MEVVA-V.RU со следующими параметрами: ток разряда импульсный; форма импульса квазипрямоугольная с амплитудой 126 А; $\tau_{\text{имп}} - 275$ мкс; $\omega - 5 \text{ с}^{-1}$; $U_{\text{уск}} - 30$ кВ; $J - 6,45 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$; дозы имплантации ионов алюминия - 1×10^{17} ион/см², 5×10^{17} ион/см² и 10×10^{17} ион/см².

3. Исследовать микроструктуру, элементный и фазовый состав градиентных слоев сплава ВТ1-0 в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях, модифицированных в условиях имплантации ионами алюминия по мере удаления от облученной поверхности.

4. Выявить факторы, влияющие на упрочнение сплава, в условиях ионной имплантации алюминия для каждого градиентного слоя сплава Ti-СМК, Ti-УМЗ и Ti-МЗ.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Химический состав и способ для получения необходимого размера зерна сплава ВТ1-0

В качестве мишени для имплантации ионами алюминия были выбраны образцы технически чистого титана марки ВТ1-0, находящиеся в трех состояниях: 1) субмикроструктурном (СМК), 2) ультрамелкозернистом (УМЗ) и 3) мелкозернистом (МЗ). Состав технически чистого титана приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав технически чистого титана (сплав ВТ1-0)

Элементы		Ti	Fe	O	Si	C	N	H
Сплав ВТ1-0	масс. %	99,48	0,18	0,12	0,10	0,07	0,04	0,01
	ат. %	98,4	0,2	0,4	0,2	0,3	0,1	0,5

Для формирования УМЗ состояния к заготовкам технически чистого титана применяли комбинированный метод многократного одноосного прессования (абс-прессование) в сочетании с прокаткой [67], усовершенствованный в ИФПМ СО РАН и представленный в работах д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеевым с сотрудниками [17, 20].

Количество прессований составляло девять. Температура прессования при каждом цикле оставалась постоянной, но при переходе от предыдущего цикла к следующему уменьшалась ступенчато в интервале (500 ÷ 400) К. Скорость деформации при прессовании составляла $(10^{-2} \div 10^{-1}) \text{ с}^{-1}$. Величина деформации при однократном прессовании составляла (40 ÷ 50) %. При каждом последующем прессовании образец поворачивали на 90°. В результате величина накопленной логарифмической деформации составляла $\epsilon = \ln(1 + \epsilon) = 6,12$ [68].

После этапа прессования заготовки титана деформировали многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре. Величина накопленной деформации при прокатке составляла $\epsilon = 0,56$.

После прокатки образцы титана имели форму прутков квадратного сечения 6 × 6 мм и длиной 500 мм. Зеренная структура после такой обработки представляла собой вытянутые элементы (зерна), обладающие поперечным ($d = 0,14$ мкм) и продольным ($L = 0,80$ мкм) размерами с хорошо выраженной текстурой.

Так как основное внимание в работе было уделено среднему поперечному размеру зерна d , то можно утверждать, что указанные условия обработки позволили получить образцы технически чистого титана (сплав ВТ1-0) в УМЗ-состоянии [17, 41, 58, 69 – 73].

Для получения разного размера зерна образцы отжигались в атмосфере аргона при температурах 573; 673; 723; 743; 773; 823 К в течение 1 часа. Затем для исследования влияния имплантации на структурно-фазовое состояние сплава ВТ1-0 были выбраны образцы, находящиеся в СМК, УМЗ и МЗ состояниях. Согласно [17, 41, 58, 69 – 73] зависимости среднего поперечного размера зерна образцов сплава от температуры отжига (см. гл.1), на кривой зависимости «размер зерна d – температура отжига T К» (рисунок 1.5, гл.1) можно выделить 5 линейных участков: 1) в интервале размера зерна (0,005 ÷ 0,01) мкм – нанокристаллическое (НК) состояние; 2) (0,01 ÷ 0,1) мкм – субмикроструктурное (СМК); 3) (0,1 ÷ 1) мкм – ультрамелкозернистое (УМЗ); 4) (1 ÷ 10) мкм – мелкозернистое (МЗ) и 5) (10 ÷ 100) мкм – (мезо)поликристаллическое (МПК) (1.5, гл.1). На основании этой кривой в работе для исследования были выбраны следующие образцы: на рисунке 2.1 точка 1 соответствует СМК-состоянию, точка 2 – УМЗ-состоянию и точка 3 – МЗ-состоянию. Для получения таких образцов после абс-прессования и последующей прокатки они были подвергнуты отжигу при температурах, соответственно, 573; 673; 773 К. Продолжительность каждого отжига составляла 1 час. Средние размеры зерен образцов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Размеры зерна в исходном состоянии (перед имплантацией)

№	Температура отжига, К	Продольный размер зерна, мкм	Поперечный размер зерна, мкм	Коэффициент анизотропии, $k=L/d$	Масштабная классификация (состояние)[69]
1	573	0,4	0,08	5	УМЗ
2	673	0,45	0,15	3	СМК
3	773	2,27	1,34	1,7	МЗ

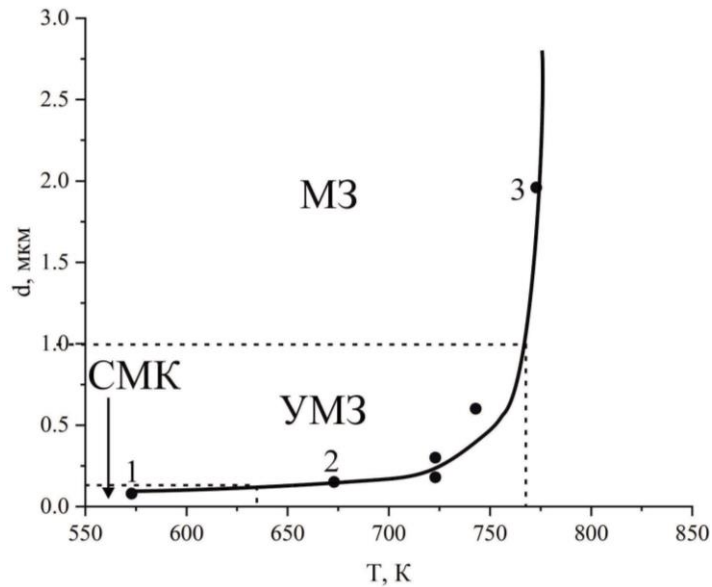


Рисунок 2.1 – Зависимость среднего поперечного размера зерна образцов сплава ВТ1-0 от температуры отжига. Красными значками и цифрами 1, 2 и 3 отмечены температуры отжига образцов, исследованных в настоящей работе

2.2 Метод ионной имплантации

Для имплантации ионами алюминия образцов ВТ1-0 использована усовершенствованная версия ионного источника Mevva-5.RU [74, 75], которая характеризуется снижением загрязнения ионного пучка продуктами эрозии катододержателя и электродов системы извлечения [75].

Ионная имплантация проводилась на образцах таким образом, что поток ионов алюминия относительно зерен титана направлен перпендикулярно продольному размеру зерна (см. рисунок 2.2).

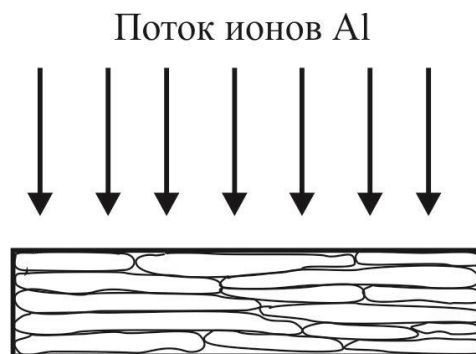


Рисунок 2.2 – Схема ионной имплантации относительно анизотропии зерна α -Ti

Имплантация на ионном источнике MEVVA-V.RU проводилась в атмосфере аргона при температуре 623 К, ускоряющем напряжении 50 кВ, плотности тока ионного пучка $6,5 \text{ мА/см}^2$, расстоянии 60 см от ионно-оптической системы с экспозиционными дозами 1×10^{17} , 5×10^{17} и 10×10^{17} ион/см². Согласно плотности ионного тока и средней зарядности ионов алюминия, скорость набора дозы составляла $3,36 \cdot 10^{13} (\text{см}^2 \times \text{с})^{-1}$. Таким образом, времена экспозиции составили: для дозы 10×10^{17} ион/см² – 8 часов 20 минут; для 5×10^{17} ион/см² – 4 часа 10 минут; для 1×10^{17} ион/см² – 50 минут. Однако, с учетом снижения ионного тока в процессе имплантации, обусловленного эрозией алюминиевого катода вакуумной дуги, времена экспозиции корректировались в сторону увеличения. В таблице 2.3 представлены условия ионной имплантации для исследуемых образцов.

Таблица 2.3 – Условия ионной имплантации

№	Обозначение образцов	Характеристика титановых образцов	Режим обработки методом ионной имплантации алюминием
1	Ti _{0,08} ← Al 1×10^{17} ион/см ²	Ti _{исх} , отожженный при 573 К 1 час, <d> = 0,08 мкм; <L> = 0,4 мкм	1×10^{17} ион/см ² t = 1 ч. I = 126 А $\tau_{\text{имп}} = 275$ мкм $\omega = 5 \text{ с}^{-1}$ U _{уск} = 30 кВ
2	Ti _{0,08} ← Al 5×10^{17} ион/см ²	Ti _{исх} , отожженный при 573 К 1 час, <d> = 0,08 мкм; <L> = 0,4 мкм	5×10^{17} ион/см ² t = 5 ч. 20 мин. I = 126 А $\tau_{\text{имп}} = 275$ мкм $\omega = 5 \text{ с}^{-1}$ U _{уск} = 30 кВ
3	Ti _{0,08} ← Al 10×10^{17} ион/см ²	Ti _{исх} , отожженный при 573 К 1 час, <d> = 0,08 мкм; <L> = 0,4 мкм	10×10^{17} ион/см ² t = 10 ч. I = 126 А $\tau_{\text{имп}} = 275$ мкм $\omega = 5 \text{ с}^{-1}$ U _{уск} = 30 кВ
4	Ti _{0,15} ← Al 1×10^{17} ион/см ²	Ti _{исх} , отожженный при 673 К 1 час, <d> = 0,15 мкм; <L> = 0,45 мкм	1×10^{17} ион/см ² t = 1 ч. I = 126 А $\tau_{\text{имп}} = 275$ мкм $\omega = 5 \text{ с}^{-1}$ U _{уск} = 30 кВ

Продолжение таблицы 2.3

5	$Ti_{0,15} \leftarrow Al$ 5×10^{17} ион/см ²	$Ti_{исх}$, отожженный при 673 К 1 час, $\langle d \rangle = 0,15$ мкм; $\langle L \rangle = 0,45$ мкм	5×10^{17} ион/см ² $t = 5$ ч. 20 мин. $I = 126$ А $\tau_{имп} = 275$ мкм $\omega = 5$ с ⁻¹ $U_{уск} = 30$ кВ
6	$Ti_{0,15} \leftarrow Al$ 10×10^{17} ион/см ²	$Ti_{исх}$, отожженный при 673 К 1 час, $\langle d \rangle = 0,15$ мкм; $\langle L \rangle = 0,45$ мкм	10×10^{17} ион/см ² $t = 10$ ч. $I = 126$ А $\tau_{имп} = 275$ мкм $\omega = 5$ с ⁻¹ $U_{уск} = 30$ кВ
7	$Ti_{1,7} \leftarrow Al$ 1×10^{17} ион/см ²	$Ti_{исх}$, отожженный при 773 К 1 час, $\langle d \rangle = 1,7$ мкм	1×10^{17} ион/см ² $t = 1$ ч. $I = 126$ А $\tau_{имп} = 275$ мкм $\omega = 5$ с ⁻¹ $U_{уск} = 30$ кВ
8	$Ti_{1,7} \leftarrow Al$ 5×10^{17} ион/см ²	$Ti_{исх}$, отожженный при 773 К 1 час, $\langle d \rangle = 1,7$ мкм	5×10^{17} ион/см ² $t = 5$ ч. 20 мин. $I = 126$ А $\tau_{имп} = 275$ мкм $\omega = 5$ с ⁻¹ $U_{уск} = 30$ кВ
9	$Ti_{1,7} \leftarrow Al$ 10×10^{17} ион/см ²	$Ti_{исх}$, отожженный при 773 К 1 час, $\langle d \rangle = 1,7$ мкм	10×10^{17} ион/см ² $t = 10$ ч. $I = 126$ А $\tau_{имп} = 275$ мкм $\omega = 5$ с ⁻¹ $U_{уск} = 30$ кВ

2.3 Методы структурных исследований

Структурные исследования проводились с использованием следующих методов: 1) электронной ОЖЕ-спектроскопии; 2) просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (ПЭМ) с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС); 4) рентгенофазового (РФА) анализа.

Для проведения исследования элементного состава поверхностно модифицированных в условиях ионной имплантации образцов сплава ВТ1-0, находящихся в СМК, УМЗ и МЗ состояниях (то есть с разным исходным размером зерна) и для анализа химического состава имплантированных материалов использован

ОЖЕ-электронный спектрометр 09ИОС-10-005, где в сверхвысоковакуумной прогреваемой камере размещен оже-анализатор (типа “цилиндрическое зеркало”) с разрешением по энергии 0,1 %. В анализатор коаксиально встроен источник электронов, формирующий зондирующий пучок диаметром 1 мкм. Энергия электронов 3 кэВ. Для распыления поверхности исследуемого образца используется пучок ионов аргона, диаметр которого можно изменять от 0,5 до 2 мм, и ось которого наклонена на 70° относительно нормали к поверхности исследуемого образца. Этот метод имеет преимущество перед другими методами, так как исследуется очень малая глубина, что необходимо для анализа поверхности, подвергнутой ионной имплантации.

Методом ПЭМ были идентифицированы следующие параметры структуры сплава ВТ1-0: форма и размеры зерен α -Ti и вторичных фаз, их взаимное расположение и объемные доли. Изображения тонкой структуры материала, полученные при просмотре в электронном микроскопе, были использованы, во-первых, для классификации структуры; во-вторых, для идентификации фаз, определения размеров, объемной доли матричной фазы и выделений вторых фаз, а также мест их локализации и, в-третьих, для определения параметров тонкой структуры материала (скалярной ρ и избыточной ρ_{\pm} плотности дислокаций, амплитуды кривизны-кручения кристаллической решетки χ и внутренних напряжений). Для этого метода использовался электронный микроскоп JEM-2100 (Jeol, Япония) (исследования проведены в НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» НИ ТПУ), при ускоряющем напряжении 200кВ и рабочем увеличении в колонне микроскопа 50000 – 250000 крат.

Элементный состав имплантированного сплава выполнен методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на электронном микроскопе JEM-2100.

При использовании метода ПЭМ на каждое состояние сплава было выполнено не менее 50 снимков изображений микроструктуры, их микродифракционных картин и темнопольных изображений. Идентификация фаз проводилась по светлопольным изображениям, с обязательным использованием соответствующих дифракционных картин и темнопольных изображений, полученных в рефлексах вторых фаз. При этом применялись предварительно построенные теоретические электронограммы [76, 77], рассчитанные по табличным значениям параметров кристаллических решеток [78, 79].

Результаты фазового анализа, полученные методом ПЭМ, сопоставлялись с результатами рентгенофазового анализа (РФА).

Рентгенофазовый анализ (РФА) - один из дифракционных методов исследования структуры вещества [80]. В связи с тем, что после имплантации создается модифицированный поверхностный слой небольшой толщины (не более 500 нм), для изучения фазового состава в таком узком слое необходимо проведение РФА в режиме скользящего пучка [78]. Исследования выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в фильтрованном $\text{Co-K}\alpha$ -излучении методом скользящего пучка (под углом скольжения 3° в диапазоне $2\theta = 30 - 160^\circ$ с шагом сканирования $0,1^\circ$ и временем экспозиции 10 с) На полученных рентгенограммах индицировались рефлексы с целью определения основных фазовых составляющих. Для установления природы фаз, присутствующих в материале, из общего ряда полученных значений межплоскостных расстояний (d_{hkl}) выделяли ряды значений d_{hkl} , свойственные каждой из фаз в отдельности. Затем сопоставляли их с табличными значениями для каждой из фаз и, проиндицировав соответствующие интерференционные максимумы, рассчитывали значения периодов кристаллических решеток полученных фаз.

2.4 Приготовление образцов для различных методов исследования

2.4.1 Методика приготовления образцов ВТ1-0 для ионной имплантации

Сначала все образцы, подлежащие исследованию, разрезались на электроискровом станке на ряд параллельных пластинок толщиной 0,25 – 0,30 мм. Образцы вырезались вдоль направления пучка ионов Al при модификации титановых образцов (рисунок 2.2). При этом резка образцов проводилась в мягком режиме, который не вносил в материал искажений и дополнительных дефектов [81]. Резка производится латунной проволокой (HQ EDM Wire твердая) диаметром 0,2 мм. При резке образец помещается в ванну с керосином (ГОСТ 18499-73). Толщина вырезанной пластинки для исследований методом ПЭМ – 4 мм (измерения проводятся микрометром с точностью $\pm 0,01$ мкм). Режим электроискровой резки подбирается таким, чтобы не вносил дополнительных искажений в структуру материала.

Приготовление титановых образцов для проведения экспериментов по ионной имплантации включало три основные операции: 1) механическое шлифование, 2) механическое полирование, 3) электролитическое полирование.

Хорошо подготовленный образец для механического шлифования и механической полировки должен удовлетворять следующим условиям:

- иметь минимальный деформированный слой, образующийся в процессе изготовления;
- поверхность шлифа должна быть достаточно плоской, и образец должен иметь почти параллельные стороны
- образец должен быть свободен от рисок, царапин и загрязнений.

Дальнейшая подготовка поверхности образцов до зеркальной предполагает электролитическую полировку. Электролитическая полировка образцов проводилась в электролите: $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 3 : 6$ при напряжении – $10 \div 15$ В.

2.4.2 Методика приготовления имплантированных образцов для исследования

Процесс приготовления образцов включал два этапа: резка на электроискровом станке и утонение образца для исследования в электронном микроскопе. Утонение образцов осуществлялось с помощью установки JEOL IonSlicer EM 09100IS. Для этого два образца склеивались между собой, имплантированными сторонами друг к другу, при помощи эпоксидной смолы. Затем держатель с образцом помещают в установку ионного утонения с режимом работы: $U = 7$ кВ, $\alpha = 2$ градуса, $t = 8$ ч.

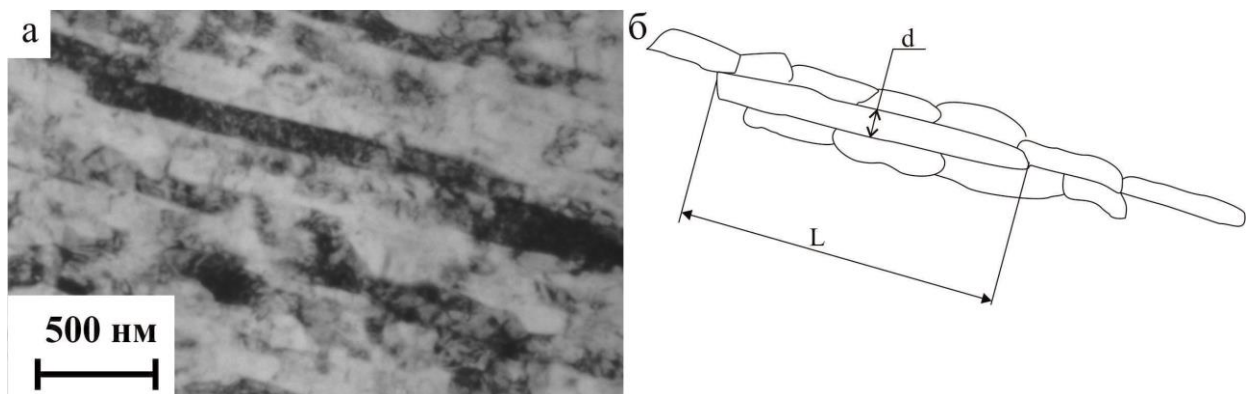
2.5 Методика количественной обработки результатов исследования, полученных методом электронной микроскопии

В данном разделе рассматривается методика количественного определения основных параметров структуры: определение средних размеров зерен α -титана; определение объемной доли и среднего размера частиц оксидов алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO , TiO_2) и алюминидов (Ti_3Al и TiAl_3); скалярной и избыточной плотности

дислокаций в зернах α -титана; амплитуды кривизны-кручения кристаллической решетки и внутренних напряжений. Все эти вопросы последовательно изложены ниже.

2.5.1 Определение размера зерен α -титана, обладающих анизотропной формой

В исследуемом сплаве матрица во всех состояниях представляет собой зерна α -титана, обладающие ГПУ-кристаллической решеткой. Матричные зерна были как изотропной, так и анизотропной формы. Для определения размера зерен α -титана, обладающих анизотропной формой, определяли методом секущих по микрофотографиям, полученными с использованием электронной микроскопии [82]. Измерялась длина и ширина зерна. Для этого секущие накладывались в двух взаимно перпендикулярных направлениях [82]: одно направление совпадало с поперечным размером зерна α -титана (d), другое (перпендикулярное) соответствовало продольному размеру (L) зерна. Пример измерения зерен приведен на рисунке 2.3.



а – ПЭМ-изображение; б – его схематическое представление

Рисунок 2.3 – К определению размеров зерен α -титана, обладающих анизотропной формой (d – поперечный; L – продольный размер зерна)

2.5.2 Определение размера зерен α -Ti, обладающих изотропной формой

Определение средних размеров зерен α -титана изотропной формы проводилось также методом случайных секущих по микрофотографиям [82]. Средний размер зерен (d) в объеме материала каждого сечения образца определяли исходя из средних размеров зерен, измеренных по отдельным изображениям микрошлифа [82]:

$$D = 0,5\pi(\bar{d}^{-1})^{-1}, \quad (2.1)$$

где \bar{d} – средний размер зерна, определенный по отдельному изображению участка микрошлифа:

$$\bar{d}^{-1} = N^{-1} \sum_{i=1}^N d_i^{-1}, \quad (2.2)$$

где N – число измерений, d_i – текущий размер зерна на изображении микрофотографии.

Пример измерения \bar{d} на отдельном изображении приведен на рисунке 2.4.

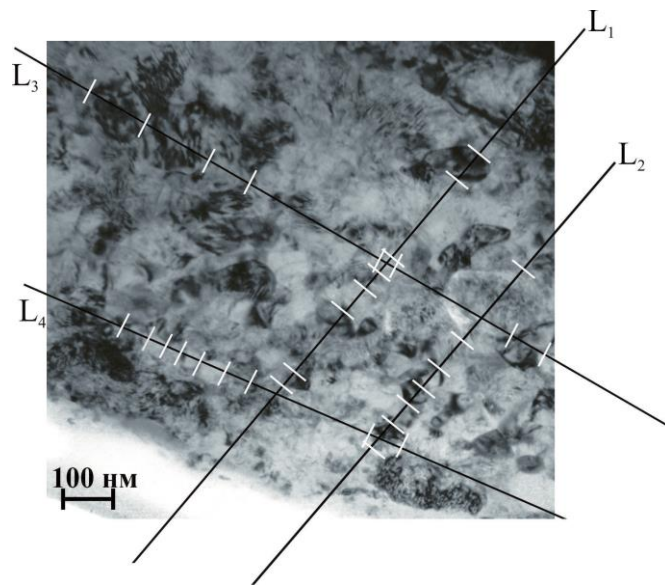


Рисунок 2.4 – Определение среднего размера зерна методом случайных секущих L_1, L_2, L_3, L_4 по изображению, полученному методом ПЭМ

На микрофотографию, полученную в электронном микроскопе, произвольным образом наносились прямолинейные секущие (например, L_1, L_2, L_3). Отмечались места пересечения этих секущих с границами зерен (на рисунке 2.4 – это белые линии). Расстояния между пересечениями (с учетом увеличения микрофотографии) соответствует d_i , т.е.:

$$d_i = \frac{R_i}{M}, \quad (2.3)$$

где R_i – расстояние между пересечением секущей L и границей зерна на микрофотографии и M – её увеличение. Для каждого сечения в работе было выполнено ~ 150 измерений.

Среднеквадратичное отклонение (σ_D) определялось по следующей формуле:

$$\sigma_D = \sqrt{4/\pi(\bar{d} \cdot D) - (D)^2}. \quad (2.4)$$

2.5.3 Определение объемной доли зерен α -Ti, содержащих фазу Ti₃Al

В работе было установлено, что в поверхностных слоях имплантированных образцов присутствуют зерна α -Ti двух типов: 1) внутри зерен α -Ti присутствуют частицы фазы Ti₃Al и 2) зерна α -Ti, не содержащие интерметаллидные фазы. Поэтому в работе также было проведено определение объемной доли зерен α -Ti первого типа. Для определения объемных долей фаз зерен α -титана, содержащих частицы фазы Ti₃Al на изображениях структуры, был использован планиметрический метод [82], который сводится к измерению суммарной площади сечений данной структурной составляющей на определенной площади фольги.

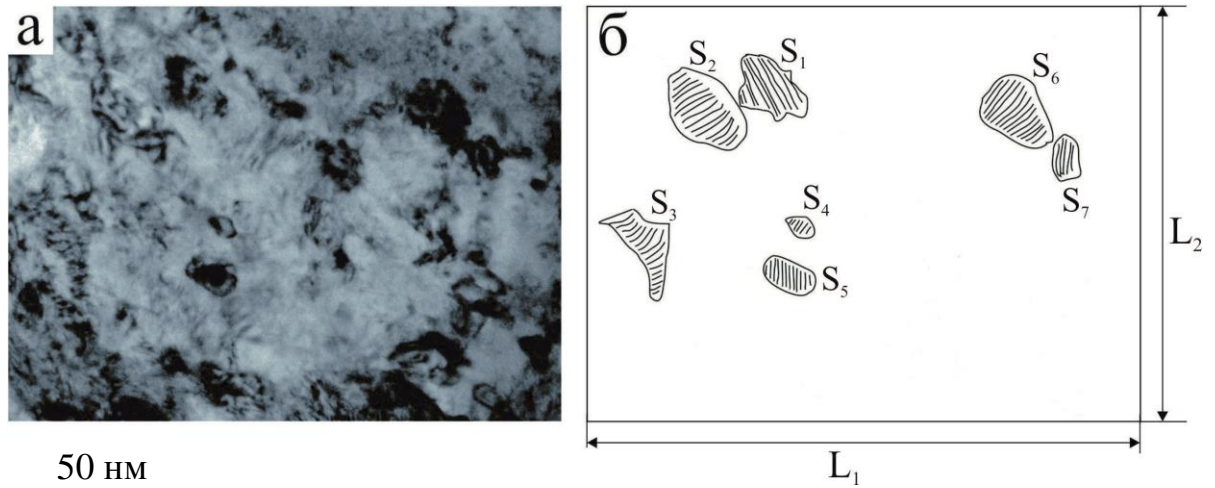
Вывод рабочей формулы этого метода основан на принципе Кавальери – Акера – Глаголева [83]. Он постулирует связь между долями площади (P_S) и объема (P_V):

$$P_V = P_S. \quad (2.5)$$

Это одно из фундаментальных соотношений стереологии, предложенное С.А. Салтыковым [14]. Рабочая формула планиметрического метода имеет следующий вид:

$$P_S = \frac{S}{L^2} = \frac{V}{L^3} = P_V, \quad (2.5)$$

где S и V – площадь и объем, занятые соответствующей структурной составляющей в элементе образца, представляющем куб с ребром L . Пример измерения площади, занимаемой зернами α -Ti, содержащими частицами фазы Ti₃Al, приведен на рисунке 2.5. Определение объемных долей зерен α -Ti, содержащих частицы фазы Ti₃Al, проводится следующим образом: 1) на микрофотографии (рисунок 2.5 а) очерчиваются контуры, занимаемые зернами α -Ti, содержащими частицами фазы Ti₃Al (рисунок 2.5, б), и определяются их площади; общая площадь зерен: $S_{\text{ч}} = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5$; 2) измеряется площадь фотографии $S_{\text{ф}} = L_1 \times L_2$; 3) вычисляется объемная доля структурной составляющей: $P_V = S_{\text{ч}} / S_{\text{ф}}$.



а – ПЭМ-изображение, б – схематическое изображение участка (а)
 Рисунок 2.5 – Определение объемной доли зерен α -Ti, содержащие фазу Ti_3Al в сплаве VT1-0 (S_1, S_2, S_3, S_4 и S_5 – площади зерен α -Ti, содержащие фазу Ti_3Al ; L_1 и L_2 – размеры микрофотографии)

Среднее квадратичное отклонение объемной доли определялось по формуле:

$$\sigma_{P_V} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (P_{V_i} - P_V)^2 \cdot \frac{1}{N-1}}, \quad (2.7)$$

где N – объем выборки, P_V – среднее и P_{V_i} – случайное значение объемной доли зерен α -Ti, содержащих фазу Ti_3Al .

2.5.4 Определение объемной доли частиц фаз алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO , TiO_2) и алюминидов (Ti_3Al и $TiAl_3$)

В исследуемых сплавах присутствуют частицы вторых фаз, имеющие различную форму и резко различающиеся размеры. Поэтому измерение расстояний между частицами, их размеров и определение объемных долей проводилось по-разному.

У частиц, имеющих правильную форму, таких как $TiAl_3$, TiO , TiO_2 , Al_2O_3 и Al_2TiO_5 , измерялся диаметр d . У вытянутых в одном направлении (частицы Ti_3Al , расположенные по границам зерен α -Ti) или частиц игольчатой формы (частицы фазы Ti_3Al , расположенные внутри зерен α -Ti) – длина частиц l и их диаметр d . Размеры частиц определяли по микрофотографиям, полученным методом ПЭМ, путем их непосредственного замера [82, 84]:

$$\bar{d} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^n N_i d_i; \quad \bar{l} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^n N_i l_i, \quad (2.8)$$

где N_i – число частиц в данном размерном интервале (внутри отдельного зерна α -Ti), d_i и l_i – средний размер частиц в этом интервале, n – число интервалов (число зерен α -Ti), N – полное число измерений.

Среднее расстояние между частицами фаз определяли методом случайно брошенной секущей по микрофотографиям. При этом выбор методики измерения зависел от формы частиц. Для частиц, имеющих вытянутую или игольчатую форму (частицы фазы Ti_3Al), секущие проводились в направлении, перпендикулярном длине иглы. Для частиц правильной или округлой формы ($TiAl_3$ и оксиды) выбор направлений секущих был произвольным. Необходимо подчеркнуть, что всегда (независимо от формы выделений) измерения расстояний проводится между центрами частиц.

Методика определения объемной доли частиц зависела как от формы частиц, так и от их размера. Для частиц фазы Ti_3Al (частицы Ti_3Al , расположенные по границам зерен α -Ti) объемную долю определяли по формуле [82]:

$$\delta = V_k / tr^2, \quad (2.9)$$

где V_k – средний объем частицы, t – толщина фольги, r – расстояние между частицами. Для частиц округлой формы ($TiAl_3$ и оксидов):

$$V_{k_1} = \frac{1}{6} \pi \bar{d}^3, \quad (2.10)$$

для частиц стержневидной формы (частицы фазы Ti_3Al , расположенные внутри зерен α -Ti):

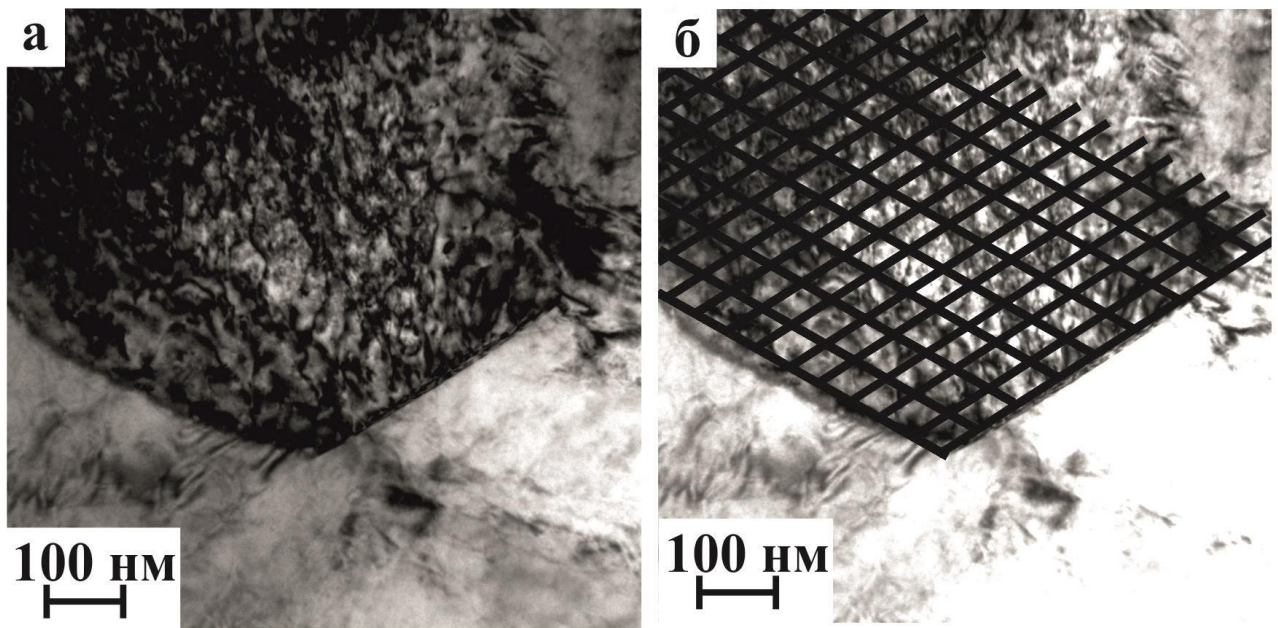
$$V_{k_2} = \frac{\pi \bar{d}^2}{4} l. \quad (2.11)$$

2.5.5 Определение скалярной плотности дислокаций

Скалярная плотность дислокаций измерялась методом секущих с поправкой на невидимость дислокаций [85]. Для её измерения в качестве испытательной линии использовалась прямоугольная сетка. Тогда скалярную плотность дислокаций на микрофотографиях, полученных при электронно-микроскопическом исследовании, можно определить по формуле:

$$\rho = \frac{M}{t} \left(\frac{n_1}{l_1} + \frac{n_2}{l_2} \right), \quad (2.12)$$

где M – увеличение микрофотографии, n_1 и n_2 – число пересечений дислокациями горизонтальных l_1 и вертикальных l_2 линий, соответственно (l_1 и l_2 – суммарная длина горизонтальных и вертикальных линий), t – толщина фольги. Измерение величины ρ в зернах α -Ti проводилось в пределах отдельного конкретного зерна α -Ti. Пример измерения ρ приведен на рисунке 2.6, на котором представлен микроснимок дислокационной структуры с нанесенной сеткой.



а – ПЭМ-изображение зерна α -Ti; б – зерно α -Ti с измерительной сеткой
Рисунок 2.6 – Измерение величины скалярной плотности дислокаций в зернах α -Ti

2.5.6 Определение избыточной плотности дислокаций и амплитуды кривизны-кручения кристаллической решетки

Избыточная плотность дислокаций $\rho_{\pm} = \rho_+ - \rho_-$ (ρ_+ и ρ_- – плотность соответственно положительно и отрицательно заряженных дислокаций) измерялась локально по градиенту разориентировки [86 – 88]:

$$\rho_{\pm} = \frac{1}{b} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \ell}, \quad (2.13)$$

где \mathbf{b} – вектор Бюргерса дислокаций, $\frac{\partial\varphi}{\partial\ell} = \chi$ – градиент кривизны-кручения или кривизна-кручение кристаллической решетки χ . Величина $\chi = \frac{\partial\varphi}{\partial\ell}$ определялась путем смещения экстинкционного контура ($\Delta\ell$) при контролируемом угле наклона фольги ($\Delta\varphi$) в колонне микроскопа с помощью гониометра. При этом желательно, чтобы вектор действующего отражения \vec{g} был перпендикулярен оси наклона гониометра (ОНГ). В противном случае требуется пересчет, т.к. плоскость действующего отражения уже не будет содержать ось наклона гониометра. Необходимо отметить, что участок фольги, на котором проводится измерение, не должен содержать на пути перемещения контура границ раздела или дискретной разориентировки, т.е. изгиб фольги должен быть непрерывным. Специальными опытами установлено, что ширина контура в величинах разориентировок для ГЦК сплавов на основе никеля, меди и железа составляет $\sim 1^\circ$ [89]. Это означает, что при повороте гониометра на величину $\Delta\varphi \approx 1^\circ$ изгибный экстинкционный контур смещается на расстояние, равное своей ширине, т.е. $\Delta\ell \approx \ell$ (при этом должно выполняться условие $\vec{g} \perp$ ОНГ). Эта величина ($\Delta\varphi \approx 1^\circ$) в сочетании с шириной контура ℓ позволяет определить градиент разориентировки $\frac{\partial\varphi}{\partial\ell}$ [рад/см].

2.5.7 Определение внутренних напряжений

При определении внутренних напряжений было определено два вида напряжений [90]: 1) напряжение сдвига (или «леса» дислокаций) – поля напряжений, создаваемые дислокационной структурой, которое определяется по формуле:

$$\sigma = \alpha G b \sqrt{\rho}, \quad (2.14)$$

где α – меняется в пределах 0,05 – 1,0 в зависимости от типа дислокационного ансамбля [91]; G – модуль сдвига, \mathbf{b} – вектор Бюргерса; ρ – скалярная плотность дислокаций и 2) дальнедействующие напряжения – это моментные (или локальные) напряжения, возникающие в тех местах материала, в которых присутствует избыточная плотность дислокаций (ρ_{\pm}), т.е. когда $\rho_{\pm} = \rho_+ - \rho_- \neq 0$ (ρ_+ и ρ_- – плотность, соответственно, положительно и отрицательно заряженных дислокаций). В этом случае:

$$\sigma = \alpha_c G b \sqrt{\rho_{\pm}} = G \sqrt{b\chi}, \quad (2.15)$$

где $\alpha_c = 1$ – коэффициент Струнина [92], χ – среднее значение амплитуды кривизны-кручения кристаллической решетки α -Ti (см. выше). Избыточная плотность дислокаций ρ_{\pm} определяется экспериментально из соотношения [86 – 88] согласно:

$$\rho_{\pm} = \frac{1}{b} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \ell} = \frac{\chi}{b}. \quad (2.16)$$

Отметим, что моментные напряжения идентифицируются по наличию в материале изгибных экстинкционных контуров [90].

2.5.8 Определение параметра кристаллической решетки

Рентгенофазовое определение параметра кристаллической решетки основано на точной регистрации положений дифракционных максимумов, которые связаны с размером элементарной ячейки. Для кристаллов кубической сингонии эта связь определяется квадратичной формой 2.17 [93]:

$$\sin^2 Q_{hkl} = \lambda^2/4a^2 (h^2 + k^2 + l^2), \quad (2.17)$$

где: Q_{hkl} – угол дифракции, λ – длина волны излучения, a – параметры кристаллической решетки, (hkl) – индексы отражения.

Для количественного фазового анализа пользовались значениями интегральной интенсивности дифракционных линий. Интегральная интенсивность пропорциональна площади, заключенной между линией фона, проведенной по касательной к «хвостам» максимума, и профилем дифракционной линии. Для кристаллов других сингоний, в частности, гексагональной эта связь определяется формулами, представленными в [94].

2.6 Методология исследования

Основная задача диссертационной работы заключалась в исследовании структурно-фазового состояния градиентных модифицированных слоев сплава ВТ1-0 в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях. Для получения сплава в различных структурных состояниях проводился отжиг наноструктурного сплава ВТ1-0 в интервале температур 573 – 823 К, 1 час. Для аттестации структуры отожжённых сплавов и измерения среднего как продольного, так и поперечного размера зерна применялся классический

метод случайных секущих по данным просвечивающей электронной микроскопии. Проведение имплантации ионами алюминия при различных дозах было выбрано проводить на установке MEVVA-V.RU. Данная установка позволяет получать необходимые дозы имплантации, проводить эксперименты с контролируемой температурой в средах с минимальным содержанием остаточных газов. В условиях имплантации формируются градиентные слои, отличающиеся как элементным составом, так и структурой. Исследование градиентных слоев представляет собой сложную экспериментальную задачу. Для полного исследования градиентных слоев необходимо провести исследования элементного состава по глубине, используя энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДС), подтвержденную данными ОЖЕ-спектроскопии. Для детального исследования фазового анализа на глубине ~ 1 мкм, необходимо применять метод рентгенофазового анализа методом скользящего пучка, с углом скольжения 3° . Для более детального структурно-фазового анализа следует подготовить фольги в поперечном разрезе относительно облученной поверхности. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии такой фольги позволит получить детальную информацию о микроструктуре, элементном и фазовом составех и локализации основных фаз и особенностей микроструктуры в модифицированных градиентных слоях по глубине от облученной поверхности.

3 СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА ДО ИМПЛАНТАЦИИ

В настоящем разделе рассматривается сплав ВТ1-0 до имплантации. Вначале рассмотрена зеренная структура, полученная комбинированным методом abc-прессования и прокатки, затем влияние температуры отжига на вид зеренной структуры и ее размеры и, наконец, структурно-фазовое состояние сплава ВТ1-0, находящегося в СМК-, УМЗ- и МЗ-состояниях, рассмотренных в настоящей работе (см. гл.2) и называемых в дальнейшем «исходным состоянием». Исследования выполнены методом ПЭМ на продольных заготовках сплава [95, 96].

3.1 Влияние температуры отжига на размер зерна

3.1.1 Зеренная структура сплава ВТ1-0 после abc-прессования и прокатки

В продольном сечении заготовки наблюдаются сильно вытянутые элементы (зерна) с хорошо выраженной текстурой (Рисунок 3.1). На рисунке 3.2 представлены распределения размеров зерен, как продольного, так и поперечного. Средний поперечный размер зерна составил $(0,14 \pm 0,02)$ мкм, где $\sigma_d = 0,04$ мкм – среднее квадратичное отклонение. Распределение поперечных размеров зерен является одномодальным, основная доля представлена зернами, поперечные размеры которых лежат в интервале $(0,1 - 0,15)$ мкм.

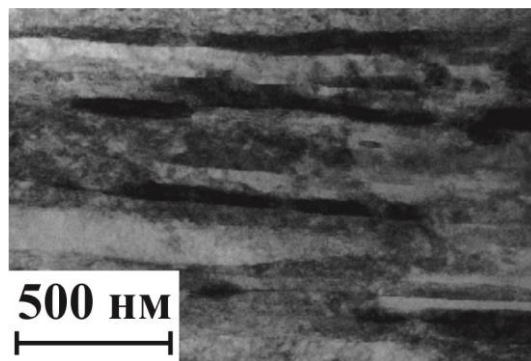
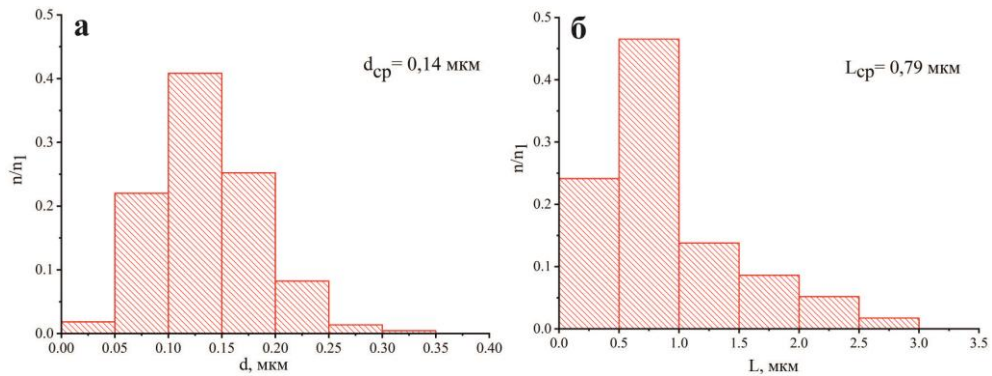


Рисунок 3.1 – ПЭМ-изображение микроструктуры сплава ВТ1-0 после abc-прессования и прокатки

Средний продольный размер зерна составил $(0,79 \pm 0,3)$ мкм, где $\sigma_L = 0,6$ мкм – среднее квадратичное отклонение. На гистограмме наибольший пик соответствует диапазону размеров менее 1 мкм. Основную долю (70 %) имеют элементы (зерна) с размерами менее 1 мкм. Однако в микроструктуре наблюдаются в незначительном количестве (около 10 % объема) элементы с размерами около (2,5 – 3) мкм. Коэффициент анизотропии (L/d) равен $\sim 5,6$.



а – распределение поперечных размеров зерен (d); б – распределение продольных размеров зерен (L)

Рисунок 3.2 – Зеренная структура сплава ВТ1-0 после абс-прессования и прокатки (продольное сечение образца)

3.1.2 Зеренная структура сплава ВТ1-0 после отжига при разных температурах

Чтобы получить различный размер зерна, сплав ВТ1-0 был подвержен отжигу в пределах 573 К – 823 К в течении одного часа и 723 К в течение 1 и 2 часов.

3.1.2.1 Зеренная структура после отжига при температуре 573 К, 1 час

После отжига при температуре 573 К 1 час наблюдаются признаки процесса рекристаллизации и происходит уменьшение, как продольного, так и поперечного размера зерна, при этом вытянутая зеренная структура сохраняется (Рисунок 3.3). Средний продольный размер зерна уменьшился до $(0,53 \pm 0,1)$ мкм, а поперечный размер зерна – до $(0,08 \pm 0,02)$ мкм (Рисунок 3.4). Поэтому, согласно масштабной классификации [97], данное структурное состояние соответствует

субмикроструктурному (СМК) состоянию. Как видно из рисунка 3.3, зерна являются анизотропными, коэффициент анизотропии составляет ~ 5 . Распределения зерен являются одномодальными. Основная доля представлена зернами, поперечные размеры которых лежат в интервале $(0,075 \div 0,1)$ мкм, а продольные размеры – в интервале $(0,3 \div 0,4)$ мкм. При этом значительную часть (около 50 % объема зерен) составляют анизотропные зерна, продольные размеры которых находятся в интервале от 0,4 мкм до 0,6 мкм, также присутствует 20 % зерен размером до 0,2 мкм.

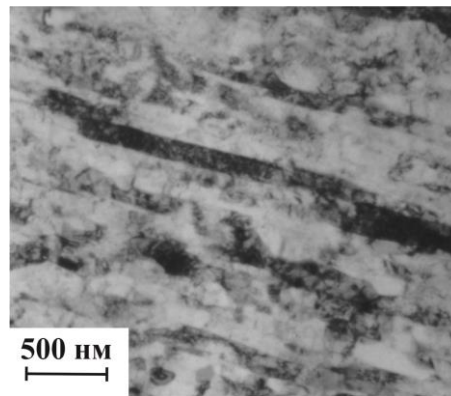
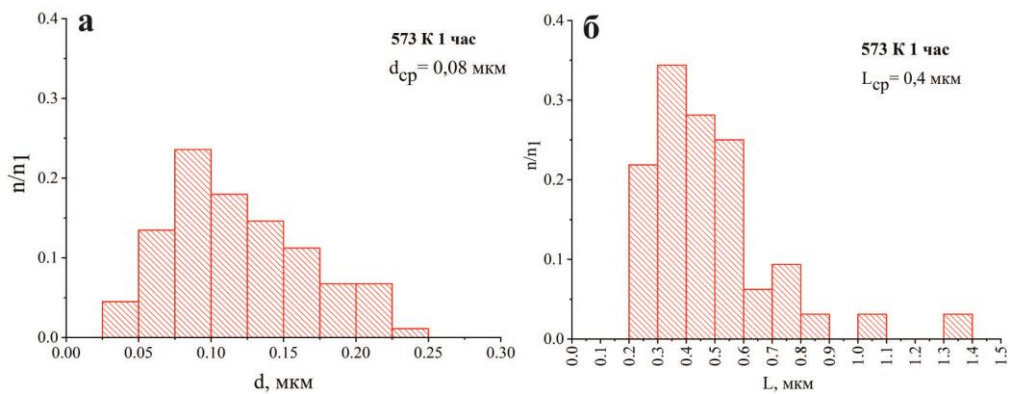


Рисунок 3.3 – Изображение микроструктуры сплава ВТ1-0 после отжига 573 К



а – распределение поперечных размеров зерен (d); б – распределение продольных размеров зерен (L)

Рисунок 3.4 – Микроструктура сплава ВТ1-0 после отжига 573 К 1 час (продольное сечение образца)

3.1.2.2 Зеренная структура после отжига при температуре 673 К, 1 час

После увеличении температуры отжига до 673 К 1 час (Рисунок 3.5) происходит увеличение размера зерна, как продольного, так и поперечного. Границы зерен становятся

более четкими, увеличивается поперечный размер экстинкционных контуров, что говорит о снижении уровня внутренних напряжений.

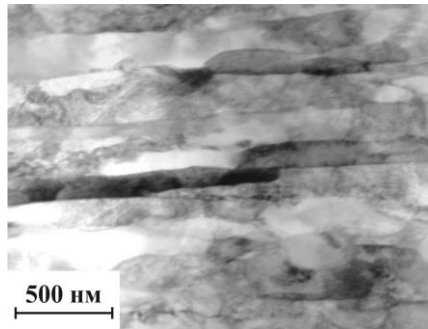
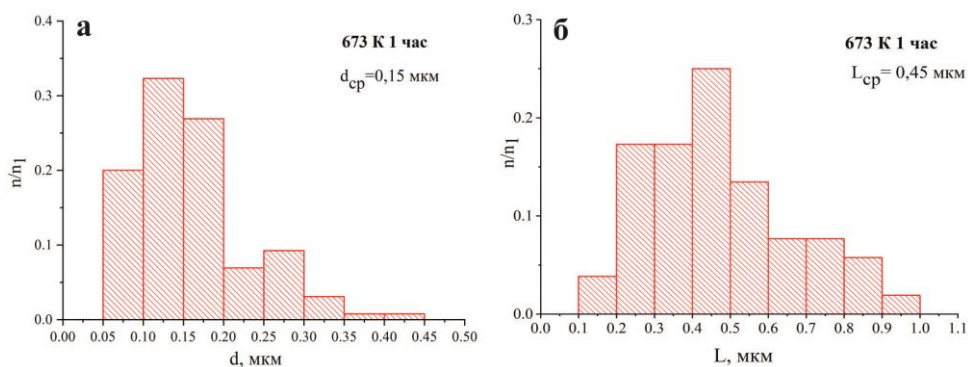


Рисунок 3.5 – ПЭМ-изображение микроструктуры сплава ВТ1-0 после отжига 673 К 1 час

Появляются более мелкие зерна. Поперечный размер зерна увеличился до $(0,15 \pm 0,035)$ мкм, по масштабной классификации данное структурное состояние соответствует ультрамелкозернистому (УМЗ) состоянию. Основную долю составляют зерна в пределах $(0,1 - 0,2)$ мкм, но также около 5 % наблюдаются зерна с поперечным размером зерна $(0,35 \div 0,45)$ мкм (Рисунок 3.6 а). Продольный размер зерна практически не увеличивается (до $0,45$ мкм $\pm 0,1$ мкм). Структура становится менее однородной, основная доля зерен теперь имеет поперечный размер в интервале $(0,3 \div 0,6)$ мкм. Количество мелких зерен сохраняется, но появляются зерна до $0,1$ мкм (Рисунок 3.6 б). Коэффициент анизотропии уменьшается до 3.



а – распределение поперечных размеров зерен (d); б – распределение продольных размеров зерен (L)

Рисунок 3.6 – Микроструктура сплава ВТ1-0 после отжига 673 К, 1 час (продольное сечение образца)

3.1.2.3 Зеренная структура после отжига при температуре 723 К, 1 час

После отжига 723 К в течение 1 часа (Рисунок 3.7) в зеренной структуре появляется разнотернистость. Среди мелких зерен появляются более крупные, как группами, так и отдельно расположенные в хаотичном порядке. Коэффициент анизотропии уменьшается до 2.

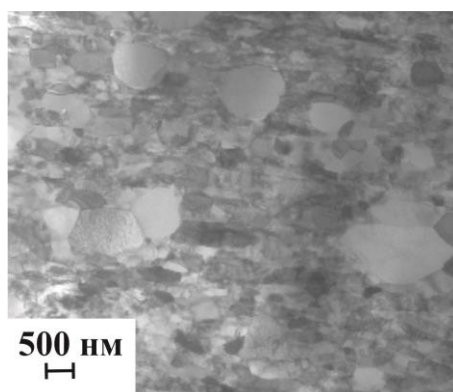
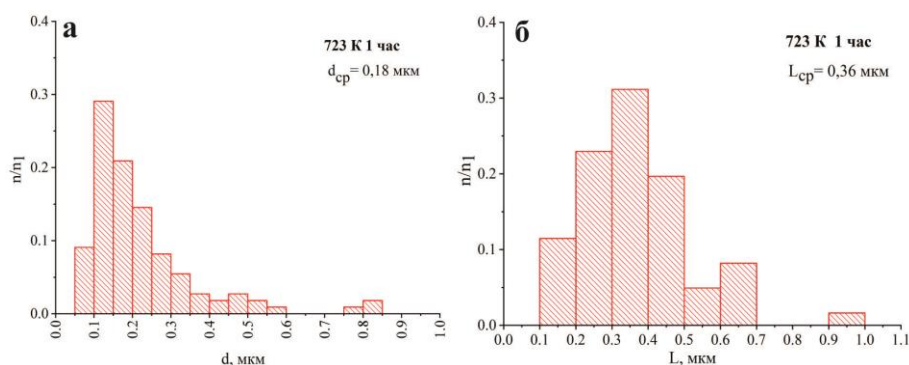


Рисунок 3.7 – Изображение микроструктуры сплава ВТ1-0 после отжига 723 К 1 час

Происходит увеличение среднего поперечного размера зерна до $(0,175 \pm 0,07)$ мкм. Распределения зерен остаются одномодальными, основное значение поперечного размера зерна находится в пределах $(0,1 \div 0,3)$ мкм, что составляет около 65 %, также появляются более крупные зерна с поперечным размером зерна $(0,75 - 0,85)$ мкм (Рисунок 3.8 а). Средний продольный размер зерна уменьшается до 0,36 мкм, что свидетельствует о том, что с ростом температуры отжига зерна становятся более изотропными (Рисунок 3.8 б). Также, как и при температуре 623 К наблюдается зерна с продольным размером до 1 мкм.



а – распределение поперечных размеров зерен (d); б – распределение продольных размеров зерен (L)

Рисунок 3.8 – Микроструктура сплава ВТ1-0 после отжига 723 К, 1 час (продольное сечение образца)

3.1.2.4 Зеренная структура после отжига при температуре 723 К, 2 часа

После отжига при 723 К в течение 2 часов (Рисунок 3.9) количество крупных зерен возрастает. Зеренная структура становится более изотропной. Коэффициент анизотропии уменьшается до $\sim 1,2$.

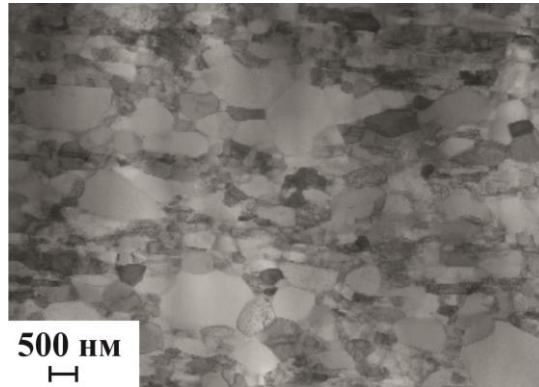
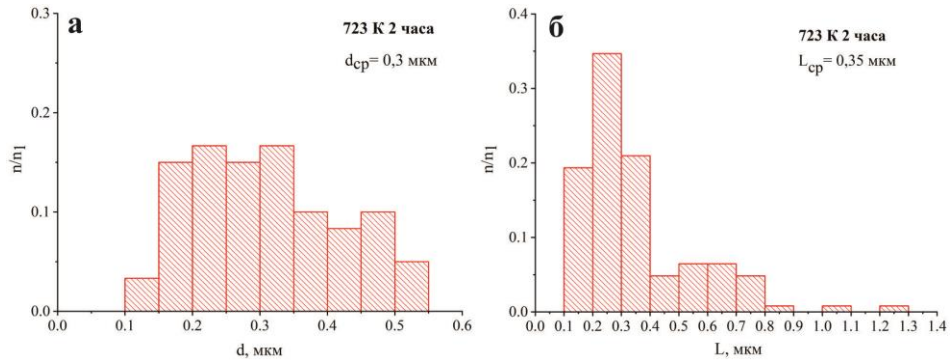


Рисунок 3.9 – Изображение микроструктуры сплава VT1-0 после отжига 723 К 2 часа

Поперечный размер зерна увеличивается до 0,3 мкм, что позволяет нам относить данный размер зерна к УМЗ-состоянию. Распределение зерен по размеру становится двумодальным. Это объясняется наличием большого количества как крупных, так и более мелких зерен. Основная доля поперечного размера зерна находится в пределах (0,15 ÷ 0,35) мкм (Рисунок 3.10 а).

Средний продольный размер зерна остается неизменным и равняется 0,35 мкм. Но распределение зерен изменяется по сравнению с отжигом в 1 час – возрастает количество мелких зерен размером около (0,1 ÷ 0,2) мкм (до 20 %). Появляются более крупные зерна в пределах (1 ÷ 1,3) мкм (Рисунок 3.10 б).



а – распределение поперечных размеров зерен (d); б – распределение продольных размеров зерен (L)

Рисунок 3.10 – Микроструктура сплава ВТ1-0 после отжига 723 К, 2 час (продольное сечение образца)

3.1.2.5 Зеренная структура после отжига при температуре 743 К, 1 час

После отжига при 743 К в течение 1 часа (Рисунок 3.11) наблюдается существенное увеличение размера зерна. Распределение поперечного размера зерна (Рисунок 3.12 а) вновь становится одномодальным, средний размер увеличивается до 0,6 мкм. Но также появляются мелкие зерна, размер которых доходит до 0,25 мкм, что не встречалось в предыдущих отжигах. Крупные зерна имеют поперечный размер от (2 до 2,5) мкм.

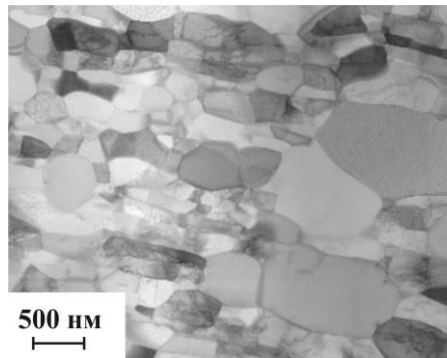
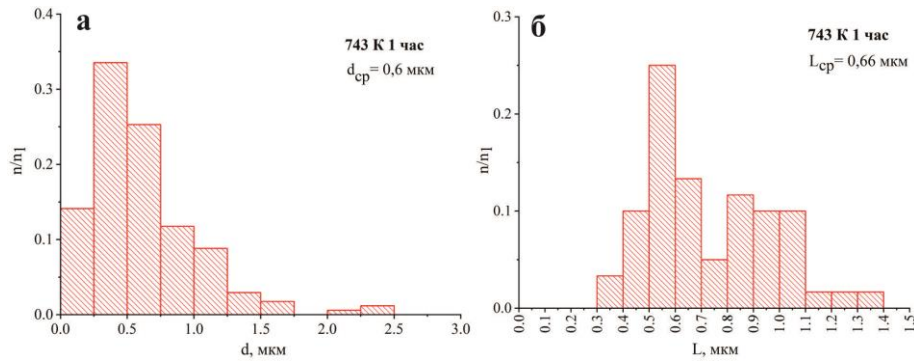


Рисунок 3.11 – Изображение микроструктуры сплава ВТ1-0 после отжига 743 К 1 час

Распределение продольного размера зерна (Рисунок 3.12 б) так же, как и для поперечного размера зерна, остается одномодальным. Средний продольный размер зерна составляет 0,66 мкм. Однако также ~ 40 % составляют зерна, продольный размер которых находится в пределах от 0,6 мкм до 1,1 мкм. И около 5 % объема составляют зерна, продольный размер которых равен ~ от 1,1 мкм до 1,4 мкм. Коэффициент анизотропии почти не изменяется (~ 1,1).



а – распределение поперечных размеров зерен (d); б – распределение продольных размеров зерен (L)

Рисунок 3.12 – Микроструктура сплава ВТ1-0 после отжига 743 К, 1 час (продольное сечение образца)

3.1.2.6 Зеренная структура после отжига при температуре 773 К, 1 час

После отжига при температуре 773 К в течение 1 часа (Рисунок 3.13) процессы рекристаллизации протекают более активно. Зерна являются изотропными. Большинство зерен освобождается от дислокаций. Становится больше крупных зерен, а мелкие зерна располагаются в их стыках.

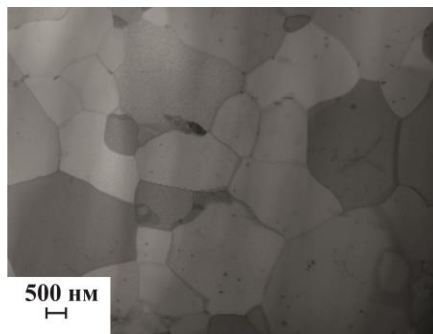
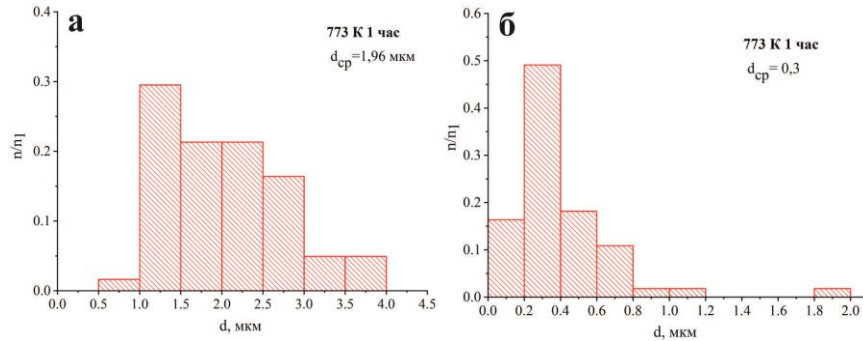


Рисунок 3.13 – Изображение микроструктуры сплава ВТ1-0 после отжига 773 К 1 час

Было построено два распределения зерен по размеру для мелких и крупных зерен. Распределение крупных зерен является одномодальным, средний размер крупных зерен составляет 1,96 мкм, основную долю, около 85 % составляют зерна от (1 до 3) мкм (Рисунок 3.14 а). Данный размер зерна позволяет нам отнести по масштабной классификации данную структуру к мелкозернистому состоянию (МЗ). Распределение для мелкого размера зерна является также одномодальным и средний размер мелких

зерен составляет 0,3 мкм. Основную долю (около 50 %) составляют зерна с размером (0,2 ÷ 0,4) мкм. Суммарный средний размер зерна для сплава ВТ1-0 после отжига 773 К составляет 1,7 мкм.



а – крупные зерна; б – мелкие зерна

Рисунок 3.14 – Распределение поперечных размеров зерен (d) сплава ВТ1-0 после отжига 773 К, 1 час (продольное сечение образца)

3.1.2.7 Зеренная структура после отжига при температуре 823 К, 1 час

При отжиге 823 К 1 час зерна значительно увеличиваются, что можно увидеть на ПЭМ-изображении (Рисунок 3.15). В сплаве ВТ1-0 присутствуют как крупные зерна, так и скопление мелких зерен с размером $\sim 1,15$ мкм, в стыках мелких зерен встречаются зерна еще меньше по размеру (около 0,2 мкм) (Рисунок 3.15). Как видно из рисунка 3.16 средний размер зерна равен 2.4 мкм. Распределение является одномодальным, присутствуют как мелкие зерна (до 1 мкм), так и крупные (до 6 мкм).

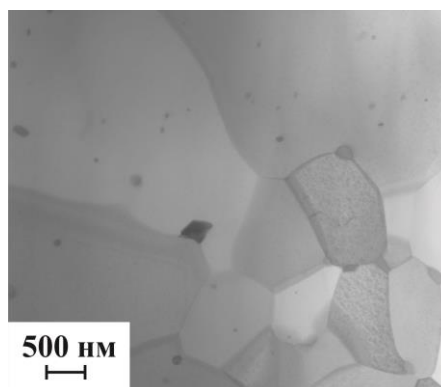


Рисунок 3.15 – Изображение микроструктуры сплава ВТ1-0 после отжига 823 К 1 час

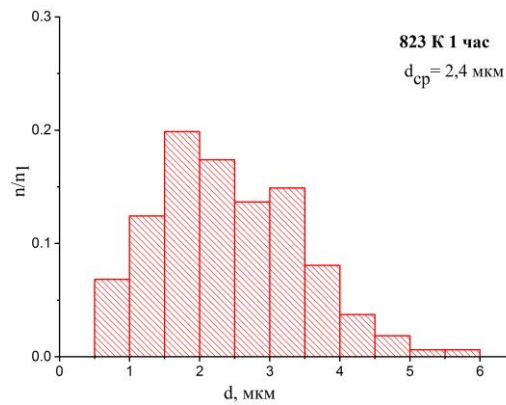


Рисунок 3.16 – Распределения размеров зерен α -титана сплава ВТ1-0 после отжига 823 К, 1 час (продольное сечение образца)

Выше было подробно описано, как изменяются зерна от температуры отжига. Как видно из рисунка 3.17 (зависимость коэффициента анизотропии от температуры отжига), что при увеличении температуры коэффициент анизотропии уменьшается. Таким образом, можно говорить о том, что при увеличении температуры отжига зерна принимают изотропную форму.

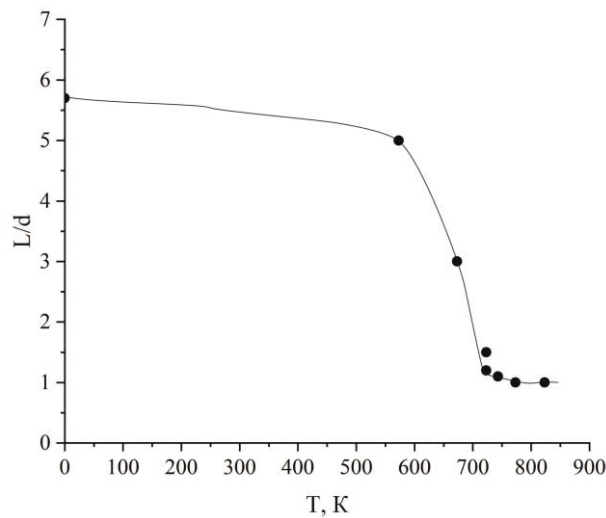


Рисунок 3.17 – зависимость коэффициента анизотропии от температуры отжига

Для дальнейшего исследования были выбраны три точки (температуры отжига) : 573 К, 673 К и 773 К. На рисунке 1.5 (см. Гл. 1) была приведена зависимость среднего поперечного размера зерна от температуры отжига, также приведена масштабная классификация, все это наглядно показывает, что три выбранные точки соответствуют

различному структурному состоянию таким как: СМК (573 К), УМЗ (673 К) и МЗ (773 К).

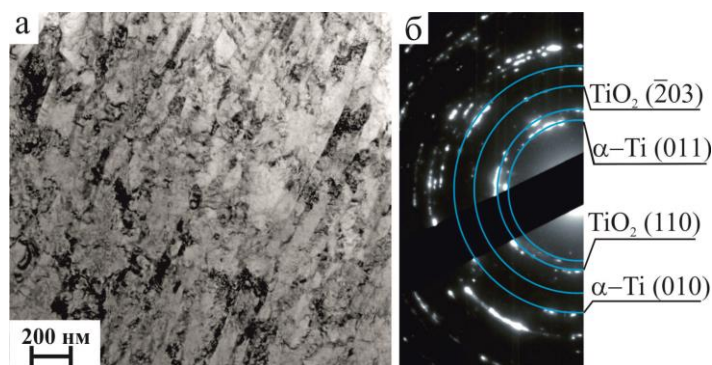
3.2 Структурно-фазовое состояние различных структурных состояний сплава ВТ1-0

Были проведены исследования для сплава ВТ1-0, находящегося в различных структурных состояниях, методами РФА и ПЭМ.

3.2.1 Структурно-фазовое состояние сплава ВТ1-0 после абс-прессования и прокатки

Как было показано выше, после абс-прессования сплав ВТ1-0 обладает анизотропной зеренной структурой. Неоднородный дифракционный контраст внутри, субзерен зерен и часто наблюдаемая на ПЭМ-изображениях размытость границ свидетельствуют о высоких внутренних напряжениях.

При индицировании микродифракционной картины (Рисунок 3.18) установлено, что сплав ВТ1-0 после абс-прессования и прокатки состоит из α -Ti (гексагональная кристаллическая решетка и пространственная группа $P6_3/mmc$) и TiO_2 (тетрагональная кристаллическая решетка и пространственная группа $I4_1/amd$). Данные, полученные методом рентгенофазового анализа (Рисунок 3.19), подтверждают данные, полученные методом ПЭМ.



а – светлопольное изображение; б – индицированная микродифракционная картина

Рисунок 3.18 – Изображение сплава ВТ1-0 после абс-прессования и прокатки, полученное методом ПЭМ

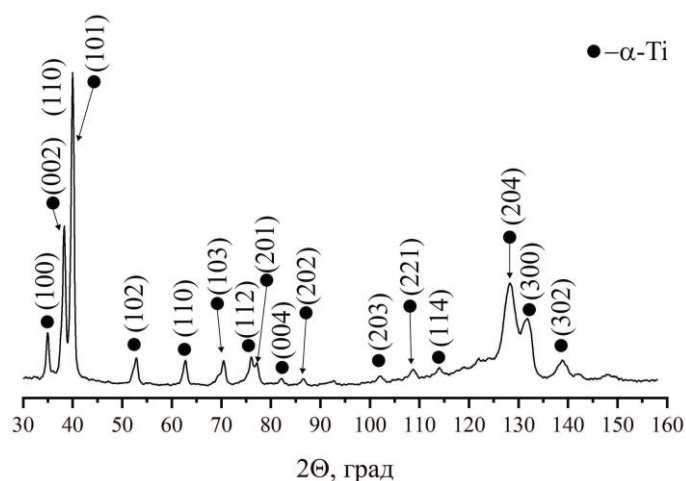


Рисунок 3.19 – Рентгенограмма сплава ВТ1-0 в после ас-прессования и прокатки

3.2.2 Структурно-фазовое состояние сплава ВТ1-0 в СМК-состоянии

Фазовый анализ был выполнен методом РФА – методом скользящего пучка. Было установлено, что в сплаве ВТ1-0 в СМК-состоянии индицируется только α -Ti (гексагональная кристаллическая решетка, пространственная группа $P63/mmc$, $a = 0,2951$ нм, $c = 0,4683$ нм) (Рисунок 3.20). Следует отметить преимущественную кристаллографическую ориентацию в направлении $[001]$, которая, вероятно, является следствием предварительной подготовки материала подложки (ас-прессования и прокатки).

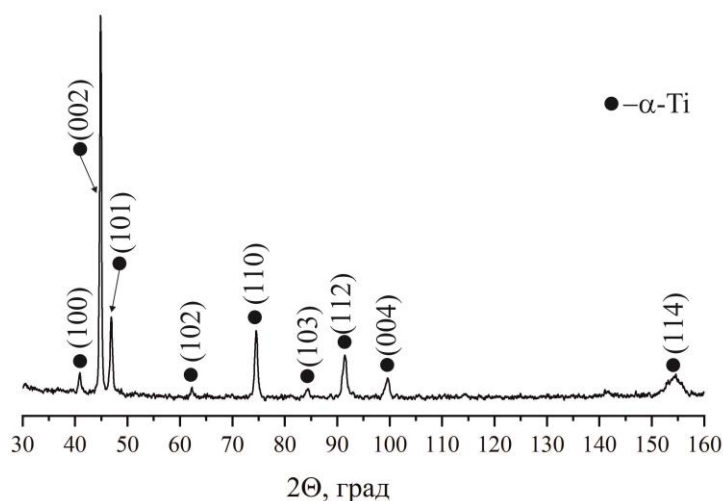


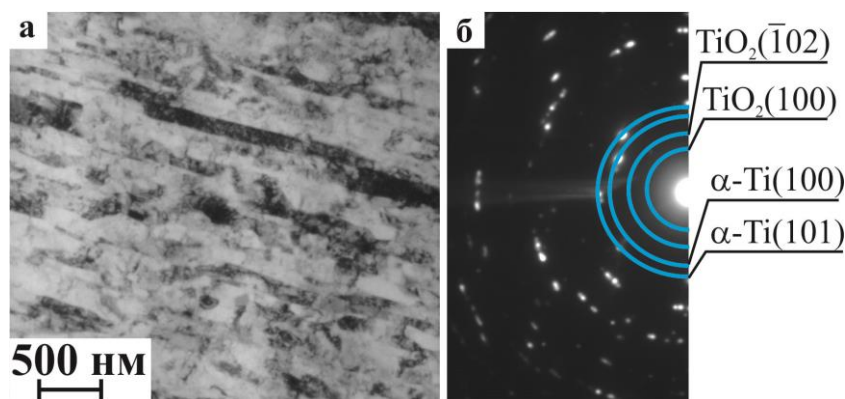
Рисунок 3.20 – Рентгенограмма сплава ВТ1-0 после отжига 573 К, 1 час

Как видно из таблицы 3.1 после отжига 573 К, параметры кристаллической решетки изменились, а именно отжиг привел к уменьшению параметра «с». Это означает, что отжиг приводит к частичному уходу кислорода в твердый раствор с образованием раствора Ti-O [98], такие же результаты были получены в [73].

Таблица 3.1 – Результаты расчета структурных параметров

Состояние подложки	материала	Фазовый состав	Объемная доля фазы, об. %	Параметры решетки, нм
abc-прессование и прокатка		α -Ti	100	$a = 0,2955 \pm 0,0003$ $c = 0,4623 \pm 0,008$
Отжиг 573 °С 1 час		α -Ti	100	$a = 0,2955 \pm 0,0001$ $c = 0,4692 \pm 0,001$

Также были проведены исследования фазового состава методом ПЭМ. Как видно из рисунка 3.21, сплав VT1-0 в СМК-состоянии состоит из фаз: α -Ti и оксид титана (TiO_2), как и после abc-прессования и прокатки. Наличие оксидов объясняется методом приготовления заготовок в СМК-состоянии.



а – светлопольное изображение; б – индцированная микродифракционная картина
Рисунок 3.21 – Изображение сплава VT1-0 после abc-прессования, полученное методом ПЭМ

Частицы оксида титана имеют округлую форму размером до 20 нм и объемной долей $\delta \sim 0,6 \%$, среднее расстояние между частицами составляет 60 нм.

В СМК-состоянии сплава в зернах α -Ti была рассчитана величина скалярной плотности дислокаций (ρ). Она оказалась равной $4,8 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Проведенные исследования показали, что дислокационная структура уже в исходном (не имплантированном) состоянии поляризована, о чем свидетельствует наличие в зернах α -

Ті изгибных экстинкционных контуров. Поляризация дислокационной структуры привела к формированию избыточной плотности дислокаций ρ_{\pm} .

Известно, что скалярная плотность дислокаций создает в материале внутренние напряжения – напряжения сдвига (скалывающие напряжения, или напряжения «леса» дислокаций) $\sigma_{л}$. Величина этих внутренних напряжений, рассчитанная по формуле, представленной в гл.2, в сплаве, находящемся в СМК-состоянии сплава перед имплантацией составляет 310 МПа.

Избыточная плотность дислокаций также создает в материале внутренние напряжения – дальнедействующие (моментные, или локальные) напряжения σ_{∂} [88, 99, 100]. Величина этих напряжений определяется методом электронной микроскопии по изгибным экстинкционным контурам, наблюдаемым в структуре материала [88, 99, 100], толщина которых обратно пропорциональна амплитуде изгиба-кручения кристаллической решетки χ . Известно также, что изгиб-кручение кристаллической решетки может быть пластическим, упругим, либо упруго-пластическим. В случае пластического изгиба он обусловлен дислокационными зарядами, т.е. избыточной плотностью дислокаций ρ_{\pm} (когда $\rho_{\pm} \neq 0$ и $\rho_{\pm} \leq \rho$), локализованной в некотором объеме материала. В этом случае амплитуда изгиба-кручения кристаллической решетки χ прямо пропорциональна величине избыточной плотности дислокаций ρ_{\pm} , величина которой составила $2,02 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Величина моментных напряжений при пластическом изгибе σ_{∂} , рассчитанная по формуле, представленной в гл.2, составляет 200 МПа. Это означает, что в СМК-состоянии сплава $\sigma_{л} > \sigma_{\partial}$, а изгиб-кручение носит исключительно пластический характер.

3.2.3 Структурно-фазовое состояние сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии

Также были проведены исследования фазового состава методами РФА и ПЭМ для сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии. Как видно из рисунка 3.22 преимущественная кристаллографическая ориентация в направлении [001] сохраняется. В зависимости от температуры отжига, на дифрактограммах наблюдаются небольшие перераспределения интенсивностей линий. Также, при увеличении температуры отжига параметр

кристаллической решетки «а» практически не изменяется, в то время как параметр «с» уменьшается до $0,4637 \pm 0,007$. Результаты, полученные методом ПЭМ для УМЗ-состояния, остаются неизменными по сравнению с СМК-состоянием.

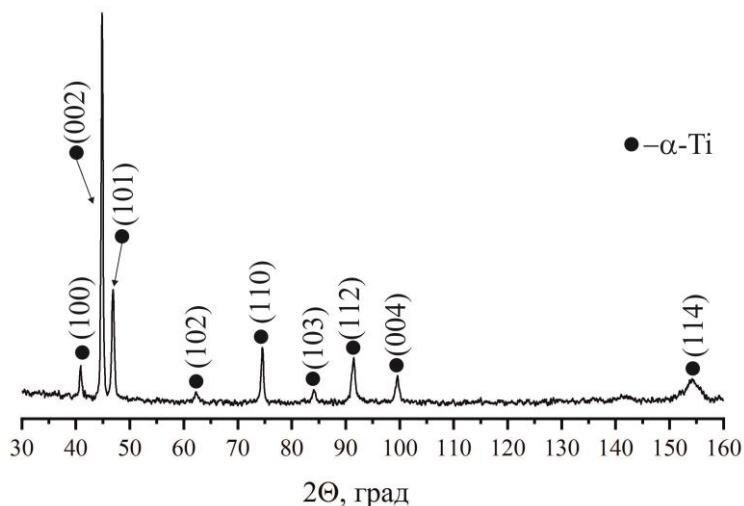


Рисунок 3.22 – Рентгенограмма сплава VT1-0 после отжига 673 К, 1 час

Таблица 3.2 – результаты расчета структурных параметров сплава VT1-0 после отжига 673 К, 1 час

Состояние подложки	материала	Фазовый состав	Объемная доля фазы, об. %	Параметры решетки, нм
Отжиг 673 К 1 час		α -Ti	100	$a = 0,29560 \pm 0,0003$ $c = 0,4637 \pm 0,007$

В не имплантированном сплаве VT1-0, находящемся в УМЗ-состоянии, скалярная плотность дислокаций по сравнению с СМК-состоянием увеличилась с $4,8 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ до $7,5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Избыточная плотность дислокаций практически не изменилась. Величина моментных напряжений σ_d , также увеличилась незначительно (до 210 МПа). При этом напряжения сдвига σ_l увеличились до 390 МПа. Как и в СМК-состоянии сплава выполняется условие $\sigma_l > \sigma_d$, а это означает, что изгиб-кручение в не имплантированном сплаве VT1-0, находящемся в УМЗ-состоянии, также носит исключительно пластический характер.

3.2.4 Структурно-фазовое состояние сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии

Проведенные методом ПЭМ исследования показали, что в исходном состоянии сплав ВТ1-0 представляет собой зерна фазы α -Ti, обладающей ГПУ кристаллической решеткой (пространственная группа $R6_3/mmc$). Дефектная структура представлена хаотически расположенными дислокациями и дислокационными скоплениями сплетениями. Средняя величина скалярной плотности дислокаций ρ составляет $1,5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. При этом средняя величина скалярной плотности дислокаций в крупных зернах составляет $1,4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, в мелких зернах величина ρ выше – $2,0 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Такая дислокационная структура сформировала внутренние напряжения – напряжения сдвига (или скальвающие напряжения) $\sigma_{\text{л}}$, средняя величина которых равна 175 МПа.

Дислокационная структура уже в исходном (не имплантированном) состоянии поляризована, о чем свидетельствует наличие в зернах α -Ti изгибных экстинкционных контуров. Поляризация дислокационной структуры привела к формированию избыточной плотности дислокаций ρ_{\pm} , средняя величина которой составила $1,01 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Избыточная плотность дислокаций также создала в материале внутренние напряжения – дальнедействующие (моментные, или локальные) напряжения $\sigma_{\text{д}}$. Величина этих напряжений составила 140 МПа.

Таким образом, в исходном (не имплантированном) состоянии выполняются условия: $\rho > \rho_{\pm}$ и $\sigma_{\text{л}} > \sigma_{\text{д}}$. Это означает, что в исходном состоянии сплав ВТ1-0 в МЗ-состоянии изгиб-кручение носит исключительно пластический характер.

3.3 Заключение по главе 3

1. Получены и детально исследованы элементный и фазовый состав, структурное состояние сплава ВТ1-0 с различным размером зерна, отожжённого в интервале температур $573 \div 823 \text{ К}$. Осуществлен выбор трех типов мишеней титанового сплава в СМК ($d = 0,08 \text{ мкм}$, $L = 0,53 \text{ мкм}$), УМЗ ($d = 0,15 \text{ мкм}$, $L = 0,45 \text{ мкм}$) и МЗ-состояниях ($d = 1,7 \text{ мкм}$) для ионной имплантации.
2. Установлено, что после асв-прессования и прокатки сплав ВТ1-0 обладает зернами анизотропной (вытянутой) формы. Увеличение температуры отжига в интервале $573 \div$

823 К приводит к разнотерности, увеличению размера матричного зерна, изменению его формы и приближению коэффициента анизотропии размера зерен к единице.

3. Установлено, что увеличение температуры отжига также приводит к уменьшению скалярной плотности дислокаций. Установлено, что в не имплантированном сплаве ВТ1-0, находящемся в СМК-состоянии, скалярная плотность дислокаций составляет $4,8 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, в УМЗ-состоянии – $7,5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, в МЗ-состоянии $1,5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, причем в крупных зернах составляет $1,4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а мелких зернах – $2,0 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Величина внутренних напряжений, созданных дислокационной структурой в сплаве, находящемся в СМК и УМЗ-состояниях, практически одинакова ($\sim 300 - 350 \text{ МПа}$), в МЗ-состоянии меньше в 2 раза.

4. Установлено, что избыточная плотность дислокаций ρ_{\pm} в СМК и УМЗ-состояниях составляет $\sim 2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, в МЗ-состоянии величина ρ_{\pm} уменьшилась в 2 раза. Величина моментных напряжений при пластическом изгибе σ_{∂} , составляет 200 МПа, в УМЗ-состоянии увеличивается до 210 МПа, в МЗ-состоянии уменьшается до 140 МПа. Показано, что во всех структурных состояниях сплава ВТ1-0 $\sigma_{\text{л}} > \sigma_{\partial}$, а изгиб-кручение носит исключительно пластический характер.

5. Для исследований влияния имплантации алюминия выбрано 3 типа образцов сплава ВТ1-0 в различных структурных состояниях: 1) Ti-СМК ($0,08 \times 0,53 \text{ мкм}$), 2) Ti-УМЗ ($0,15 \times 0,45 \text{ мкм}$) и 3) Ti-МЗ ($1,7 \text{ мкм}$). Фазовый состав сплава ВТ1-0 перед ионной имплантацией во всех структурных состояниях (СМК, УМЗ и МЗ) состоит из α -Ti (гексагональная кристаллическая решетка и пространственная группа $P6_3/mmc$) и TiO_2 (тетрагональная кристаллическая решетка и пространственная группа $I4_1/amd$).

4 ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ ВТ1-0 В УМЗ- И СМК-СОСТОЯНИЯХ

Как следует из гл.2 (таблица 2.2), образцы сплава ВТ1-0, обладающие средним исходным размером зерна $0,08 \times 0,40$ мкм и коэффициентом анизотропии $L/d = 5,0$, относятся к сплаву, находящемуся в СМК-состоянии. Образцы, обладающие средним исходным размером зерна $0,15 \times 0,45$ мкм и коэффициентом анизотропии $L/d = 3,0$, относятся к сплаву, находящемуся в УМЗ-состоянии.

Вначале подробно рассмотрим влияние ионной имплантации Al с дозой 1×10^{17} ион/см² на СМК-сплав ВТ1-0 (средний размер зерна $0,08 \times 0,40$ мкм), полученном при отжиге 573 К в течение 1 часа.

4.1 Влияние имплантации на образование градиентной структуры в СМК-сплаве ВТ1-0

4.1.1 Влияние имплантации на фазовый состав сплава

Фазовый анализ имплантированного СМК-сплава был выполнен методом РФА – методом скользящего пучка. Как показали проведенные расчет [78, 101], данный метод позволил идентифицировать фазовый состав на глубине ~ 1 мкм от поверхности образца. В качестве примера на рисунке 4.1 приведен рентгеновский профиль фазового состава. На этом же рисунке представлена идентификация фазового состава. Согласно данным, полученным из рентгенофазового анализа (рисунок 4.1), присутствуют линии α -титана и дополнительные линии, характерные для интерметаллидной фазы Ti_3Al , а также присутствуют линии оксида титана. Отметим, что наличие кислорода в поверхностных слоях сплава связано, во-первых, с деформационными процессами во время получения субмикроструктурного состояния в сплаве ВТ1-0 при абс-прессовании, последующей прокатки и дальнейшего отжига [20, 57] и, во-вторых, с ионно-лучевым воздействием в атмосфере аргона, содержащей кислород [20, 57]. А наличие кислорода, как было показано ранее, и способствует формированию оксидных фаз в поверхностных слоях сплава [102].

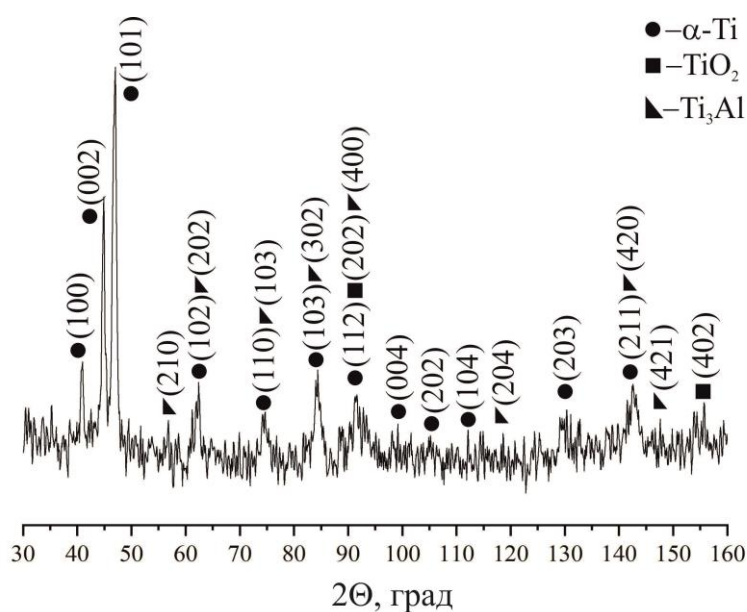


Рисунок 4.1 – Рентгенограмма образца СМК-сплава ВТ1-0, имплантированного ионами Al

4.1.2 Влияние имплантации на элементный состав сплава

Для исследования элементного состава сплава после имплантации ионами алюминия, а также для большей детализации фазового состава было использовано два метода: метод электронной ОЖЕ-спектроскопии и метод ПЭМ с использованием ЭДС.

4.1.2.1 Влияние имплантации на элементный состав сплава методом электронной ОЖЕ-спектроскопии

Прежде всего, необходимо отметить, что данные ОЖЕ-спектроскопии имеют интегральный (суммарный) характер по всему имплантированному слою. На рисунке 4.2 представлены концентрационные ОЖЕ-профили химических элементов в образцах сплава ВТ1-0 после имплантации.

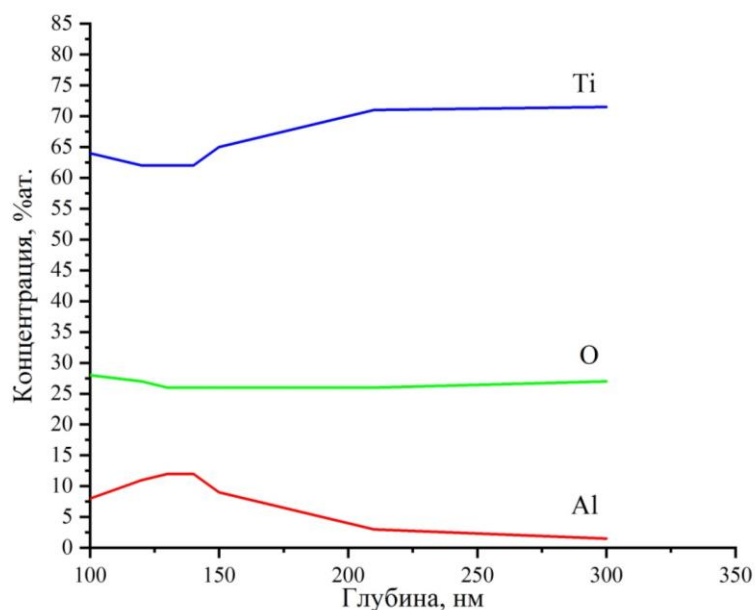


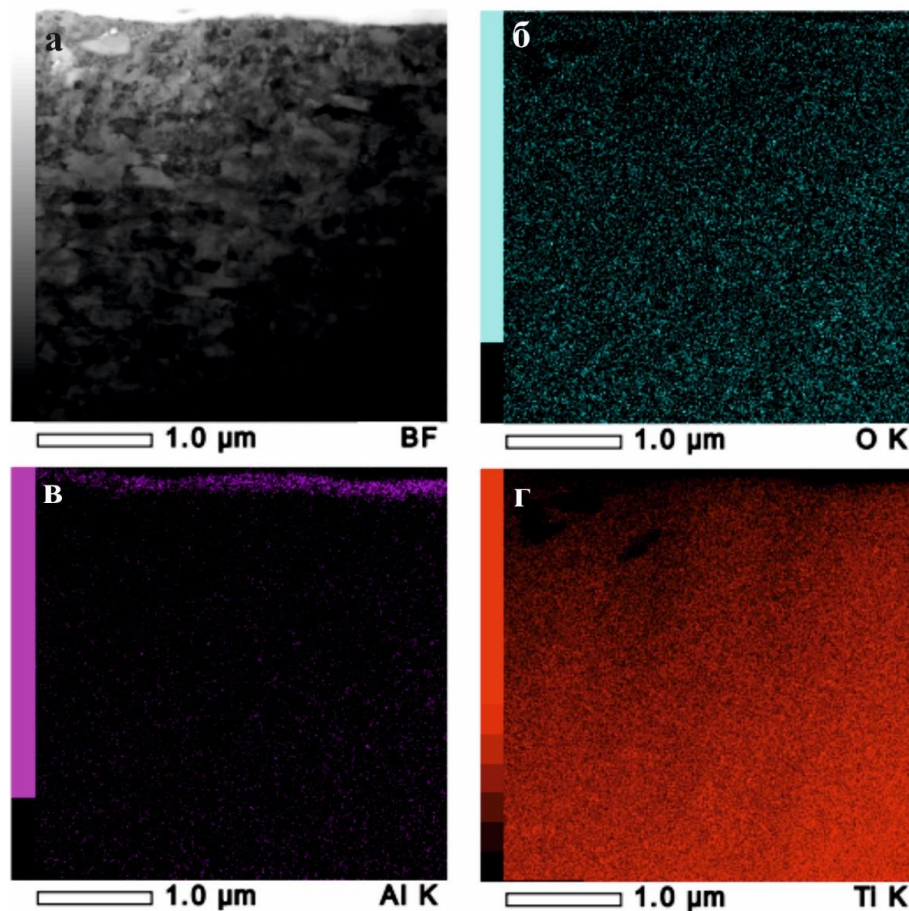
Рисунок 4.2 – ОЖЕ-профили распределения химических элементов по глубине поверхностных слоев имплантированного сплава ВТ1-0, находящегося в СМК-состоянии

Из рисунка 4.2 следует, что толщина имплантированного слоя оказалась равной ~ 200 нм, и максимум концентрации Al (12 ат. %) приходится на глубину 135 нм. Из рисунка 4.2 также видно, что концентрационный профиль алюминия по глубине имеет один максимум. Концентрация кислорода оказывается существенно выше концентрации алюминия. Это объясняется тем, что ионная имплантация выполняется в вакуумной камере, в которой присутствует остаточная атмосфера, что и приводит к увеличению концентрации кислорода по сравнению с состоянием сплава перед имплантацией (исходное состояние). Поэтому можно утверждать, что в поверхностном слое, наряду с интерметаллидными фазами, будут образовываться также оксидные фазы (оксиды титана и алюминия), что не противоречит литературным данным [102].

Принято [57], что граница ионно-легированного слоя находится в области, где концентрация внедренных ионов алюминия в условиях имплантации не менее 1 – 2 ат. %. Однако, из данных ОЖЕ-спектроскопии следует, что даже на глубине 1 – 2 мкм концентрация алюминия может составлять суммарно до 2,5 ат. %. Поэтому можно заключить, что проявляется эффект «дальнодействия» [57, 103], связанный с присутствием внедренной примеси на большую глубину вследствие радиационно-стимулированной диффузии.

4.1.2.2 Влияние имплантации на элементный состав сплава методом ПЭМ с использованием ЭДС

Проведенные методом ЭДС исследование элементного состава показали, что, во-первых, в СМК-состоянии, атомы Ti и O равномерно распределяются по всему объему поверхностного слоя имплантированного образца, а атомы Al в основном сосредоточены вблизи поверхности. Это хорошо видно на рисунке 4.3.



а – ПЭМ-изображение; б – распределение атомов O; в – Al; г – Ti

Рисунок 4.3 – ПЭМ-изображение поперечного сечения имплантированного сплава BT1-0 в СМК-состоянии и распределение химических элементов по объему поверхностных слоев имплантированного образца

Подтверждением также является и рисунок 4.4, на котором представлены количественные распределения элементов Ti, O и Al по мере удаления от поверхности образца.

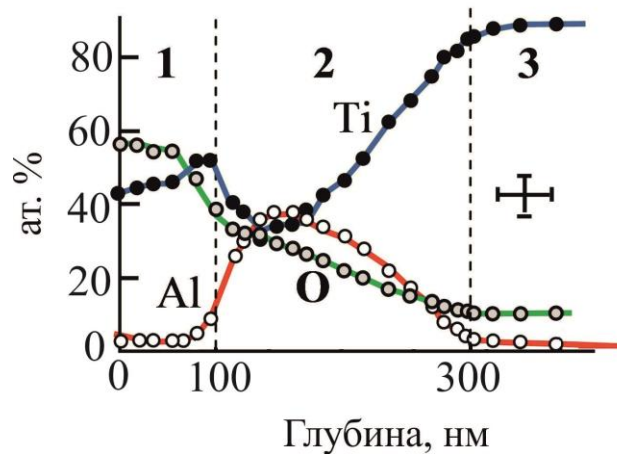


Рисунок 4.4 – Распределения элементов по мере удаления от поверхности образца, полученные методом ПЭМ с использованием ЭДС после имплантации СМК-сплава ВТ1-0 (1 – 3 – номера слоев градиентной структуры)

Из рисунка 4.4 видно, что максимум концентрации Al (~ 40 ат. %) вблизи поверхности имплантированного слоя. Следует отметить, что на представленном рисунке 4.4 значения концентраций химических элементов (Al, Ti и O) являются относительными величинами, так как здесь учитывались лишь основные элементы, а именно, Al, Ti и O.

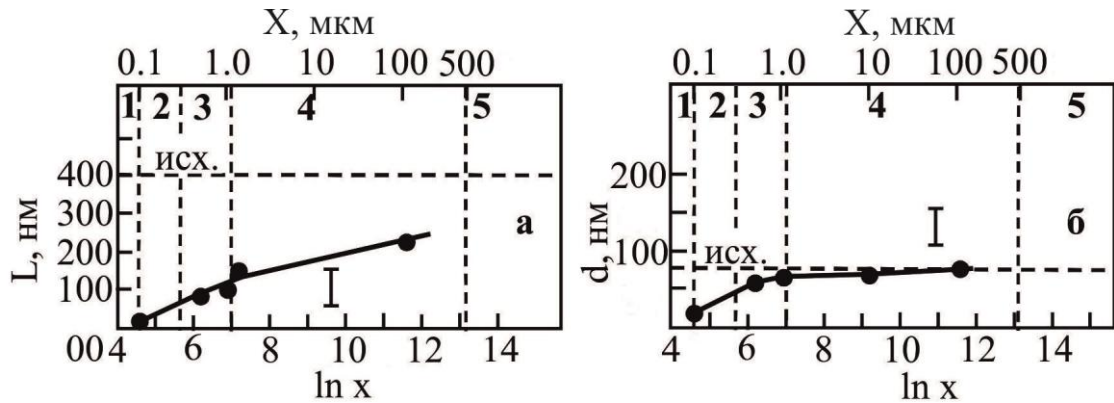
Как показали проведенные исследования, даже на глубине от 1 мкм до 3 мкм концентрация алюминия составляет до 2 ат. %, что превышает проективный пробег алюминия в титане. Полученные данные подтверждают данные ОЖЕ-спектроскопии, а именно, проявление эффекта «дальнодействия», связанного с присутствием внедренной примеси (алюминия) на большую глубину вследствие радиационно-стимулированной диффузии [57, 103].

Кроме того, представленные на рисунках 4.3 и 4.4 результаты являются доказательством того, что в сплаве ВТ1-0, находящемся в СМК-состоянии, имплантация приводит к созданию градиентной структуры.

4.1.3 Влияние имплантации на размер зерна

На рисунке 4.5 представлена зависимость среднего размера зерна по мере удаления от поверхности имплантированного образца в исследуемом СМК-материале. Горизонтальной пунктирной линией на рисунке 4.5 отмечено значение среднего размера

зерна сплава ВТ1-0 в исходном состоянии. Видно, что ионная имплантация приводит к уменьшению как продольного, так и поперечного размеров зерен. Средний поперечный размер зерна относительно исходного значения уменьшился почти в 3 раза, а продольный размер – практически в 20 раз (рисунок 4.5). Отметим, что измельчение зеренной структуры под действием ионной имплантации было установлено ранее на крупнокристаллических поликристаллах [57, 58, 60, 73].



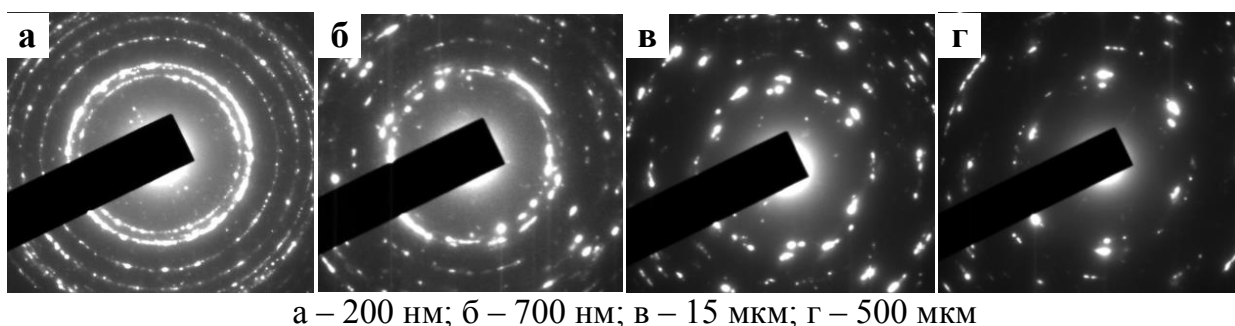
а – продольный (L); б – поперечный (d) размер зерна

Рисунок 4.5 – Влияние имплантации на изменение среднего размера зерна СМК-сплава ВТ1-0 по мере удаления от поверхности в глубь материала (X) (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

Как следует из рисунка 4.5, ионная имплантация сплава оказывает влияние на измельчение зерна на глубину, гораздо превышающую толщину имплантированного слоя (рисунки 4.2, 4.4). Можно заключить, что и здесь также проявляется эффект «дальнодействия» [103], связанный с присутствием внедренной примеси на большую глубину вследствие радиационно-стимулированной диффузии.

Кроме того, на основании рисунка 4.5 можно также утверждать, что действие ионной имплантации подобно воздействию термической обработки или пластической деформации в ОЦК-сталях с анизотропной структурой (мартенситной, перлитной, феррито-перлитной). Так в работах [104, 105] показано, что увеличение параметров термической обработки (температура, продолжительность) или степени пластической деформации приводит к появлению дислокационных субграниц, расположенных поперек направления анизотропных кристаллов (зерен). Эти появившиеся границы разбивают зерна на отдельные части. Одновременно происходит образование границ, расположенных вдоль анизотропных кристаллов, параллельных первичным. Происходит поглощение

дислокаций бывшими границами, переползание этих границ и их последующее искривление. При температурном и высокоэнергетическом воздействии наблюдается интенсивная миграция границ, приводящая к образованию мелкозеренной структуры. Дислокации из тела зерен интенсивно вытесняются на их границы, и происходит образование мелких бездислокационных зерен [58, 105]. Первичные границы зерен больше не идентифицируются. Подобные процессы, связанные с появлением субграниц, расположенных поперек и вдоль направления анизотропных кристаллов (зерен) наблюдаются при имплантации ионами алюминия в титан. Поэтому можно утверждать, что при имплантации этот процесс связан с сильным энергетическим воздействием, которое способствует формированию и закреплению новых поперечных границ и, тем самым, образованию мелкозеренной структуры. Измельчение зеренной структуры подтверждают и микродифракционные картины с ПЭМ-изображений, полученных на различных расстояниях от обработанной поверхности (рисунок 4.6).



а – 200 нм; б – 700 нм; в – 15 мкм; г – 500 мкм

Рисунок 4.6 – Микродифракционные картины, полученные с участков структуры одинаковой площадью на различных расстояниях от поверхности имплантированного образца

Хорошо известно [95, 106, 107], что по мере измельчения зерен увеличивается число зерен в единице площади ПЭМ-объекта, вследствие чего, так как каждое зерно дает свои отражения, дифракционная картина усложняется. Если зерна приближаются по своим свойствам к микрочернам, микродифракционная картина приближается к кольцевой. Также было установлено, что между средним размером зерен, формирующих микродифракционную картину, и числом точечных рефлексов на кольце существует линейная связь. Поэтому по числу точечных рефлексов на кольце микродифракционной картины можно определить средний размер зерен в конкретном локальном объеме материала [97, 107]. Как видно из рисунка 4.6 а, микродифракционная картина,

полученная на расстоянии 200 нм от обработанной поверхности образца – кольцевая. Отметим, что первое кольцо (кольцо наименьшего диаметра) соответствует положению рефлексов типа $\{100\}$ фазы α -Ti, второе – $\{101\}$. По мере удаления от поверхности обработанного образца число рефлексов на кольцах, соответствующих $\{100\}$ и $\{101\}$, уменьшается и на расстоянии 500 мкм (рисунок 4.6 г) вид микродифракционной картины приближается к точечной.

Из вида микродифракционных картин, представленных на рисунке 4.6, хорошо видно, что ионная имплантация оказывает влияние на усложнение микродифракционных картин на глубине, гораздо превышающей толщину имплантированного слоя (см. рисунки 4.2 и 4.4). Это означает, что и изменение вида микродифракционных картин под действием ионной имплантации также свидетельствует о наличии эффекта «дальнодействия».

Таким образом, на основании данных, представленных в разделах 4.1.1 – 4.1.3, можно утверждать, что имплантация приводит к образованию градиентной структуры, которая более детально была выявлена и подробно исследована методом ПЭМ на фольгах, вырезанных перпендикулярно обработанной поверхности образца.

4.1.4 Градиентная структура и размеры слоев

Проведенные исследования показали, что в СМК-состоянии сплава по мере удаления от поверхности обработанного образца вглубь материала формируется градиентная структура, состоящая из 5 различных слоев (рисунок 4.7): 1 – оксидный слой; 2 – ионно-легированный слой; 3 – слой с измельченной зеренной структурой; 4 – слой остаточного влияния имплантации; 5 – слой с исходной зеренной структурой. Толщина всех слоев градиентной структуры сплава ВТ1-0 после имплантации представлена в таблице 4.1. Из таблицы видно, что все слои градиентной структуры различаются протяженностью: чем дальше удален слой от поверхности облученного образца (чем больше номер слоя), тем больше толщина слоя.

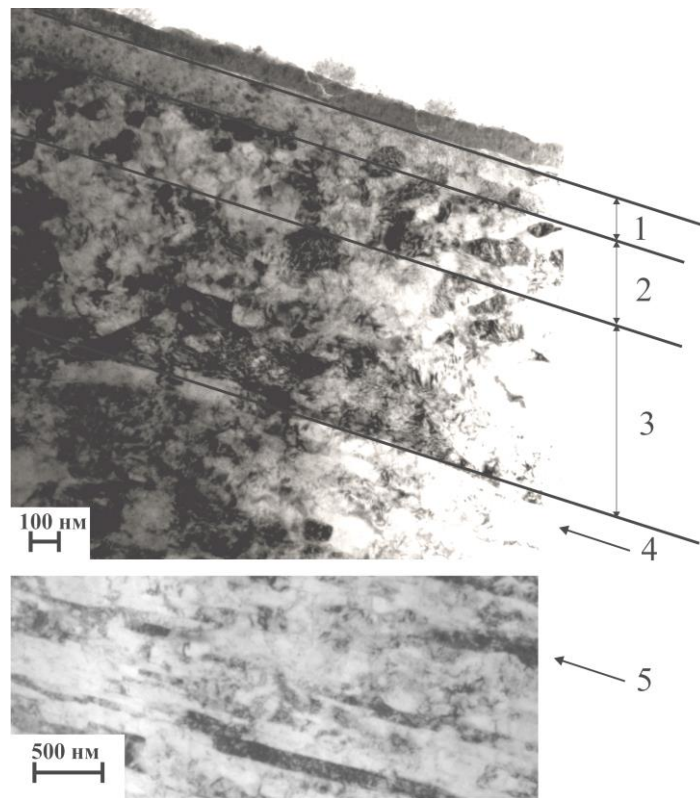


Рисунок 4.7 – Поперечное сечение образца BT1-0 в СМК-состоянии после имплантации ионами алюминия (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

Таблица 4.1 – Классификация и толщина слоев градиентной структуры сплава BT1-0 в СМК-состоянии после имплантации ионами алюминия

№ слоя	Классификация слоев после имплантации	Толщина слоя, мкм
1	Оксидная пленка	0,10
2	Ионно-легированный слой	0,20
3	Слой с измельченной зеренной структурой	1,10
4	Слой остаточного влияния имплантации	~ 500
5	Слой с исходной зеренной структурой	~ 1500

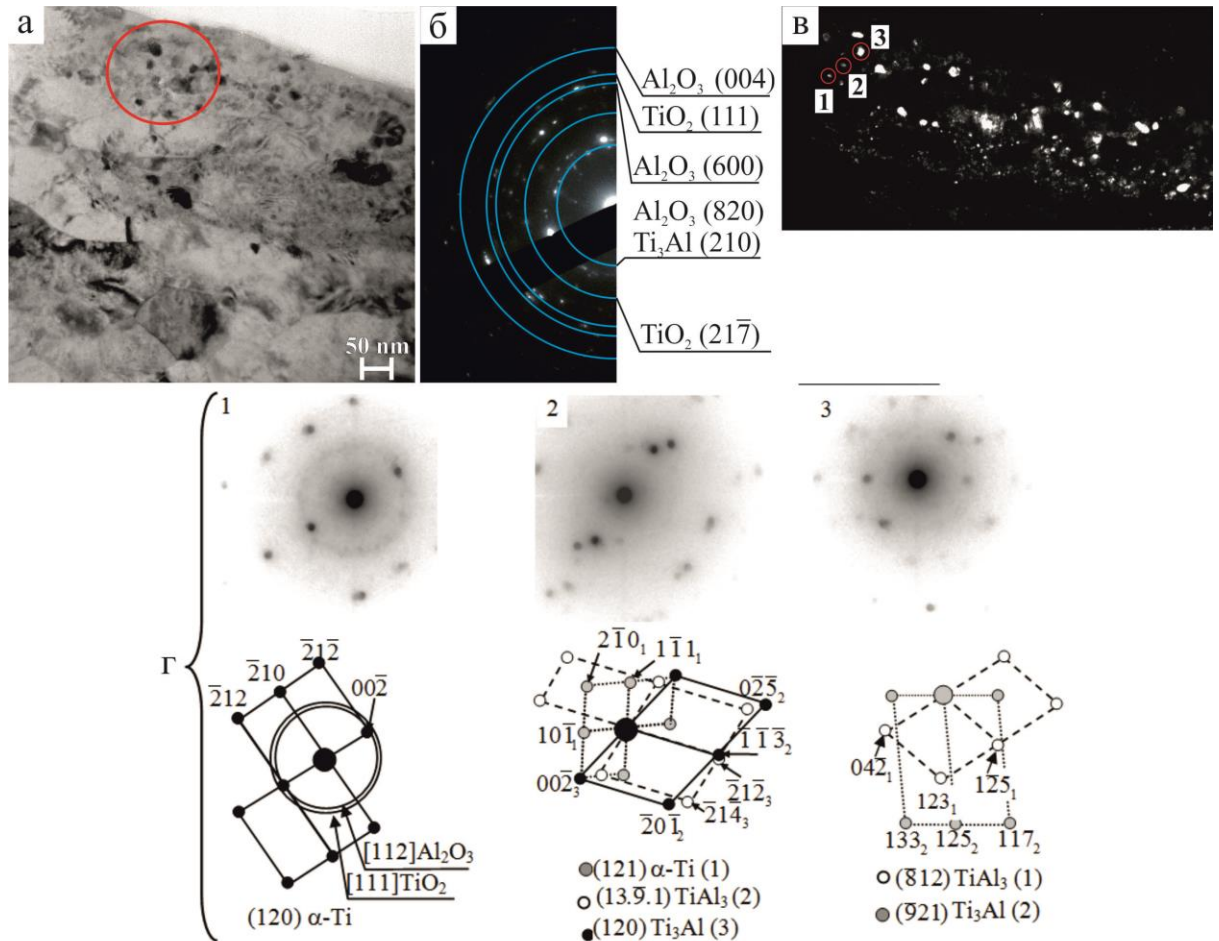
4.1.5 Фазовое состояние слоев градиентной структуры

Проведем описание фазового состава каждого слоя.

4.1.5.1 Слой 1 – оксидная пленка

Оксидная пленка – это слой, образовавшийся в результате подготовки образцов (abc-прессования и последующего отжига при 573 К, 1 час) и ионной имплантации с дозой 1×10^{17} ион/см². Толщина слоя 1 составляет величину ~ 100 нм.

Наличие такой пленки при имплантации поликристаллического титана алюминием описывалось ранее в [20, 57, 102]. Было установлено, что этот слой представляет собой пленку, содержащую преимущественно кислород, адсорбированный из остаточной атмосферы вакуумной системы и перемешанный ионным пучком с поверхностным слоем облучаемого образца. Проведенные методом ПЭМ исследования показали, что в пленке присутствуют отдельные частицы, размер которых не превышает 20 нм. Это хорошо видно на ПЭМ-изображении, представленном на рисунке 4.8 а. Индицированная микродифракционная картина, полученная с участка оксидной пленки (слой 1), отмеченного на рисунке 4.8 а окружностью, приведена на рисунке 4.8 б. Анализ этой микродифракционной картины, близкой к кольцевой, показал наличие целого ряда фаз, а именно, α -Ti, оксидов алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO_2) и алюминидов (Ti_3Al), основные характеристики которых приведены в таблице 4.2. Для уточнения фазового анализа был применен метод нанодифракции, позволяющий получить дифракционные картины с отдельных наночастиц, отмеченных на темнопольном изображении (рисунок 4.8 в) цифрами 1 – 3. Полученные нанодифракционные картины и их индицированные схемы приведены на рисунке 4.8 г (1 – 3). Анализ этих нанодифракционных картин, также показал наличие целого ряда фаз, а именно, α -Ti, оксидов алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO, TiO_2) и алюминидов (Ti_3Al и $TiAl_3$). Основные характеристики сформированных фаз приведены в таблице 4.2. Было установлено, что фазы $TiAl_3$, Ti_3Al и α -Ti имеют вид отдельно расположенных частиц (нанозерен), а оксиды Al и Ti представляют собой основу пленки. ПЭМ-изображение и его схема приведены на рисунке 4.9.

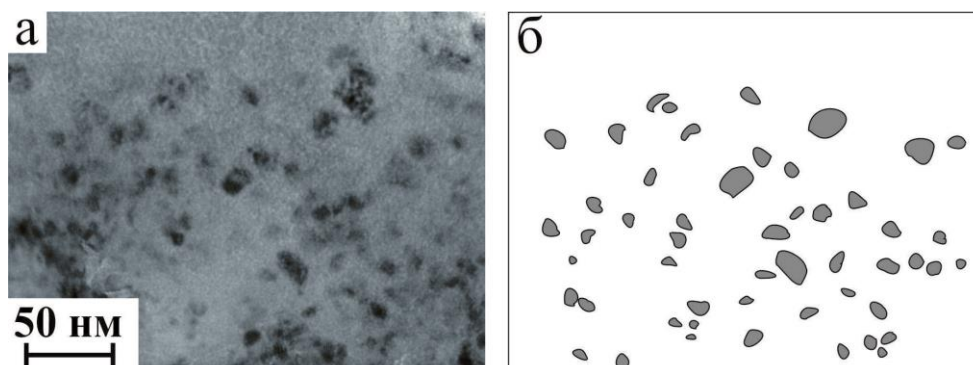


а – светлопольное изображение поперечного сечения образца; б – индцированная микродифракционная картина, полученная с оксидной пленки (слой 1), отмеченного на (а) окружностью; в – темнопольное изображение слоя 1; г – нанодифракционные картины и их индцированные схемы, полученные с частиц, отмеченных на (в) цифрами 1 – 3

Рисунок 4.8 – ПЭМ-изображение имплантированного СМК-образца

Таблица 4.2 – Основные характеристики фазового состава СМК-сплава ВТ1-0 после ионной имплантации

Фаза	Тип кристаллической решетки	Пространственная группа	Параметры кристаллической решетки, нм
α -Ti	Гексогональная	$P6_3/mmc$	$a = 0,295, c = 0,467$
Ti_3Al	Гексогональная	$P6_3/mmc$	$a = 0,577, c = 0,462$
$TiAl_3$	Тетрагональная	$I4/mmm$	$a = 0,384, c = 0,86$
TiO_2	Тетрагональная	$I4_1/amd$	$a = 0,373, c = 0,937$
Al_2O_3	Ромбическая	$R-3c$	$a = 0,475, c = 1,297$
Ti_2O_3	Ромбическая	$R-3c$	$a = 0,5133, c = 1,361$



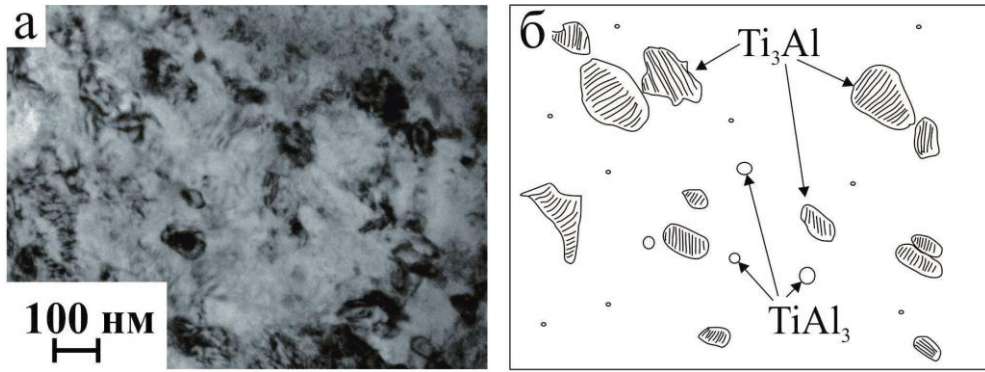
а – светлопольное изображение; б – его схема

Рисунок 4.9 – Электронно-микроскопическое и схематическое изображения тонкой структуры слоя

Таким образом, проведенный анализ показал, что в оксидной пленке (слой 1) кроме кислорода присутствуют алюминий и титан. Наличие этих химических элементов в слое 1 доказывают также проведенные исследования методами РФА и ОЖЕ-спектроскопии (рисунки 4.1 – 4.2).

4.1.5.2 Слой 2 – ионно-легированный слой

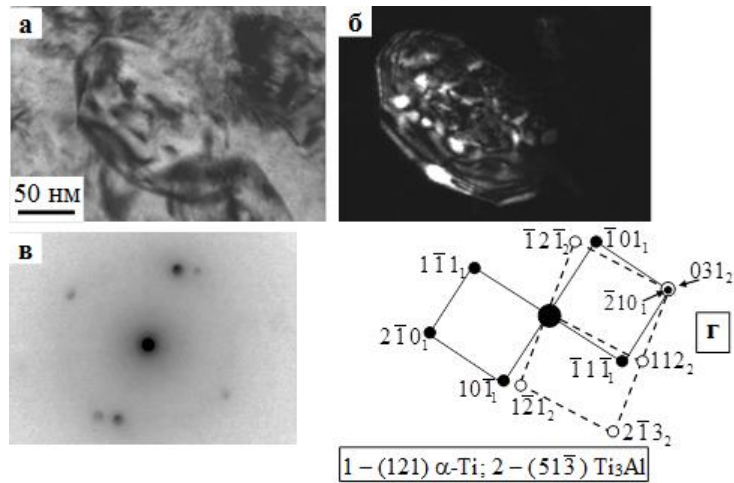
Проведенные исследования показали, что, во-первых, толщина ионно-легированного слоя (слоя 2) в среднем составляет величину, равную 200 нм, (таблица 4.1). Во-вторых, имплантация приводит к измельчению зеренной структуры по всей толщине этого слоя, что хорошо видно из рисунка 4.5. И это же подтверждает вид микродифракционной картины, полученной со слоя 2 (см. рисунок 4.6 а). Из рисунка 4.6 а хорошо видно, что микродифракционная картина – кольцевая. При этом число рефлексов на кольце соответствует нанокристаллическому состоянию зеренной структуры. Однако, как видно из рисунка 4.10 а, в этом слое трудно выделить границы отдельных зерен α -Ti, являющейся матрицей слоя.



а – светлопольное изображение; б – его схема

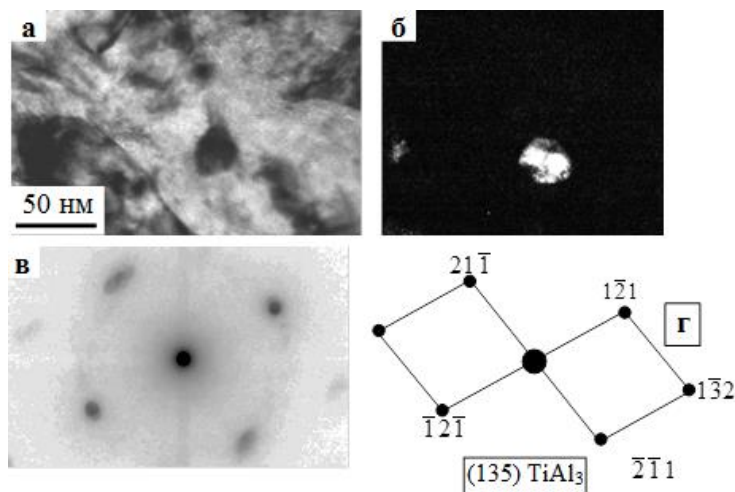
Рисунок 4.10 – Электронно-микроскопическое и схематическое изображения тонкой структуры слоя 2 (на схеме отмечены только зерна α -Ti, содержащие частицы фазы Ti_3Al , и частицы фазы $TiAl_3$)

В-третьих, из рисунка 4.10 а также видно, что в слое 2 присутствуют зерна двух типов. Первый тип – это зерна, практически свободные от дислокаций. Дифракционный анализ (рисунок 4.6 а) показал, что это зерна α -Ti. Второй тип – зерна, внутри которых присутствуют частицы пластинчатой формы. Это хорошо демонстрирует схематическое изображение, представленное на рисунке 4.10 б. Соответствующий пример второго типа зерен α -Ti приведен на рисунке 4.11. Согласно дифракционного анализа (рисунок 4.11 в – г) – это двухфазные зерна (α -Ti + Ti_3Al). Темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[\bar{1}2\bar{1}]$ фазы Ti_3Al (рисунок 4.11 б), подтверждает, что частицы пластинчатой формы являются частицами интерметаллидной фазы Ti_3Al (упорядоченная фаза со сверхструктурой $D0_{19}$, обладающая ГПУ-кристаллической решеткой с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$).

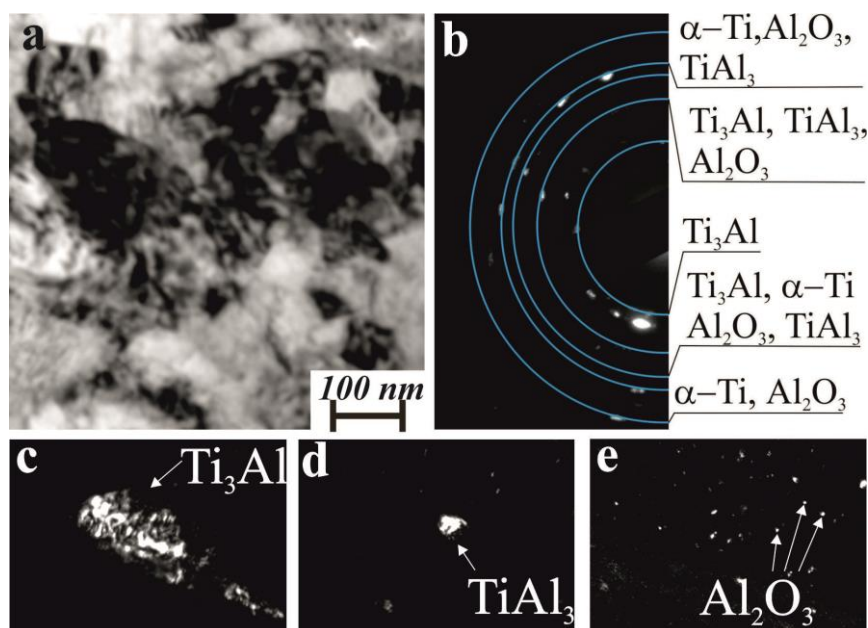


а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[\bar{1}2\bar{1}]$ фазы Ti_3Al ; в – микродифракционная картина; г – её индцированная схема
Рисунок 4.11 – Зерно $\alpha-Ti$, содержащее частицы фазы Ti_3Al . ПЭМ-изображение

Методом ПЭМ было установлено, что кроме частиц интерметаллида Ti_3Al , находящихся внутри зерен $\alpha-Ti$, в слое 2 присутствуют частицы еще одного интерметаллида – $TiAl_3$. Это упорядоченная фаза со сверхструктурой $D0_{22}$, обладающая ОЦТ-кристаллической решеткой (пространственная группа $I4/mmm$). Частицы фазы $TiAl_3$ в этом слое имеют форму, близкую к округлой, и располагаются случайным образом (рисунок 4.12). Кроме интерметаллидных фаз в структуре слоя 2 присутствуют оксиды. Пример ПЭМ-изображения структуры слоя 2, микродифракционная картина и подтверждающие темнопольные изображения, представлены на рисунке 4.13.



а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[\bar{1}2\bar{1}]$ фазы $TiAl_3$; в – микродифракционная картина; г – её индцированная схема
Рисунок 4.12 – Выделение частицы фазы $TiAl_3$ в слое 2



а – светлопольное изображение; б – индцированная микродифракционная картина и темнопольные изображения: в – интерметаллида Ti_3Al ; г – интерметаллида $TiAl_3$; д – оксида алюминия Al_2O_3

Рисунок 4.13 – ПЭМ изображение ионно-легированного слоя (слой 2) в СМК-сплаве ВТ1-0, его индцированная микродифракционная картина и темнопольные изображения интерметаллидов Ti_3Al и $TiAl_3$ и оксида алюминия Al_2O_3

Таким образом, установлено, что фазовый состав слоя 2 представляет собой фазу $\alpha-Ti$, являющуюся матрицей слоя, а также интерметаллидные фазы Ti_3Al и $TiAl_3$ и оксиды титана и алюминия. Однако, как показали количественные оценки, в слое 2 частицы Ti_3Al имеют средний размер 5×20 нм. Размер зерен $\alpha-Ti$ (зерен второго типа), внутри которых находятся частицы этой фазы, составляет величину $\sim (50 \times 90)$ нм, а их объемная доля в слое равна 10 %. Объемная доля фазы Ti_3Al в слое 2 составляет величину, равную 0,2 об. %. Частицы фазы $TiAl_3$ имеют средний размер ~ 15 нм. Их объемная доля практически такая же, как и у фазы Ti_3Al (0,25 об. %). По мере удаления от поверхности образца в слое 2 объемные доли интерметаллидных фаз постепенно увеличиваются (рисунок 4.14).

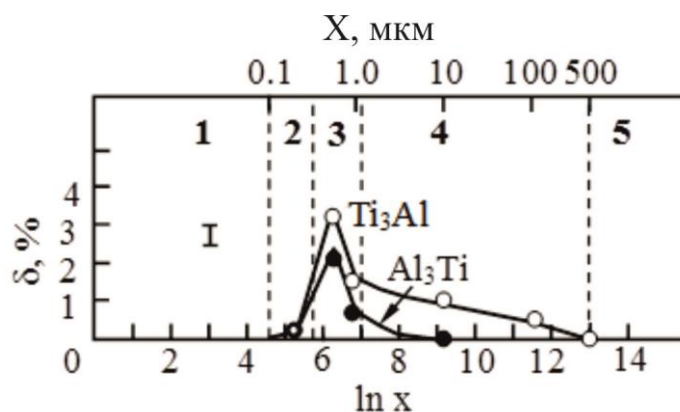
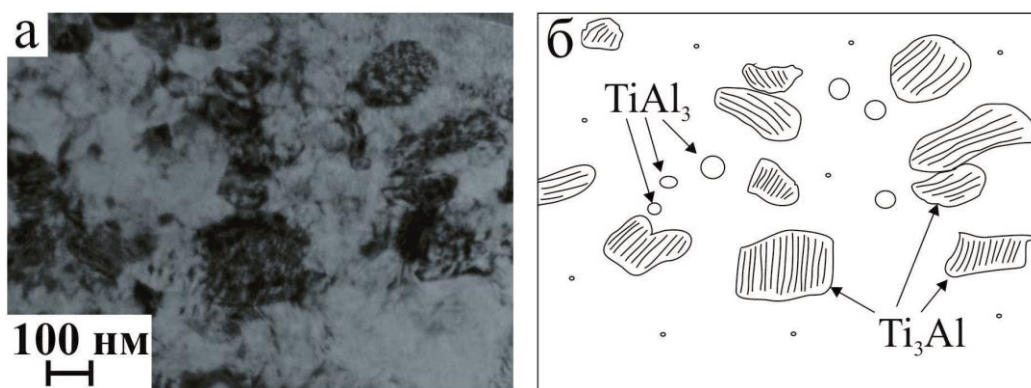


Рисунок 4.14 – Изменение объемных долей интерметаллидных фаз по мере удаления от имплантированной поверхности СМК-образца (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

Проведенные оценки оксидных фаз показали, что средний размер частиц TiO_2 , обладающих округлой формой, составляет ~ 8 нм, а их объемная доля 0,7 об. %. Частицы Al_2O_3 также обладают округлой формой, их средний размер ~ 5 нм, а объемная доля 0,15 об. %.

4.1.5.3 Слой 3 – слой с измельченной зеренной структурой

ПЭМ-изображение этого слоя и его схема приведены на рисунке 4.15. Глубина слоя 3 в имплантированном образце составляет 1100 нм, т.е. в 5,5 раз больше по сравнению со слоем 2 (таблица 4.1).



а – светлопольное изображение; б – его схема

Рисунок 4.15 – Электронно-микроскопическое и схематическое изображения тонкой структуры слоя 3 (на схеме отмечены только зерна α -Ti, содержащие частицы фазы Ti_3Al , а также частицы фазы TiAl_3)

Морфологически этот слой подобен слою 2. А именно, во-первых, установлено, что ионная имплантация приводит к измельчению зеренной структуры, однако в этом слое средний размер зерна выше, чем в слое 2 (рисунок 4.5). Это же подтверждает вид микродифракционной картины, полученной со структуры в слое 3 (рисунок 4.6 б) – число рефлексов на кольцах, соответствующих $\{100\}$ и $\{101\}$ фазы α -Ti, заметно меньше. Во-вторых, фазовый состав в слое 3 такой же, как и в слое 2, то есть матрицей является фаза α -Ti, также присутствуют интерметаллиды TiAl₃ и Ti₃Al и оксиды TiO₂ и Al₂O₃. При этом форма частиц и их расположение в слое 3 также совпадают (рисунок 4.15).

Как и в слое 2, в слое 3 присутствуют зерна α -Ti двух типов: зерна, практически свободные от дислокаций, и зерна, внутри которых присутствуют частицы Ti₃Al пластинчатой формы. Проведенные оценки показали, что размер частиц интерметаллидных фаз и их объемная доля в слое 3 по мере удаления от поверхности образца изменяются. Так, в первой половине слоя 3 частицы Ti₃Al имеют средний размер 5×40 нм. Размер зерен α -Ti (зерен второго типа), внутри которых находятся частицы этой фазы, составляет величину $\sim 80 \times 125$ нм, а их объемная доля увеличилась до 50 %. Объемная доля фазы Ti₃Al в первой половине слоя 3 составляет величину, равную 3,1 об. % (рисунок 4.14). Частицы фазы TiAl₃ также увеличились до размера ~ 50 нм, а их объемная доля составила 2,1 об. % (рисунок 4.14).

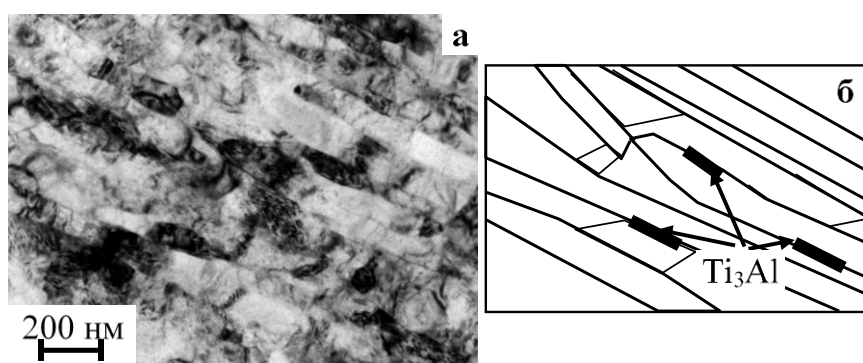
Во второй половине слоя 3 средний размер частиц Ti₃Al сохранился (5×40 нм), а размер зерен α -Ti (зерен второго типа), внутри которых находятся частицы этой фазы, несколько уменьшился до величины $\sim 60 \times 100$ нм, уменьшилась и их объемная доля (30 %). Это привело к уменьшению объемной доли фазы Ti₃Al во второй половине слоя 3 до величины, равной 1,5 об. % (рисунок 4.14). Средний размер частиц фазы TiAl₃ и их объемная доля также уменьшились. Теперь размер частиц в среднем составляет величину, равную 35 нм, а их объемная доля – 0,7 об. % (рисунок 4.14).

Произошли изменения, хотя и несущественные, размеров и объемных долей частиц оксидных фаз. А именно, в первой половине слоя 3 частицы TiO₂ сохраняют свой размер (~ 8 нм), а их объемная доля составила 0,6 об. %, во второй половине слоя средний размер частиц незначительно увеличился (до 10 нм), а их объемная доля уменьшилась до 0,4 об. %. Средний размер частиц Al₂O₃ в пределах всего слоя 3 составляет 4 нм, а объемная доля в первой половине слоя – 0,10 об. %, во второй –

0,07 об. %. Это указывает на то, что в пределах слоя 3 частицы оксидных фаз титана и алюминия обладают практически одинаковым размером и равномерно располагаются в слое.

4.1.5.4 Слой 4 – слой остаточного влияния имплантации

Согласно таблице 4.1 слой 4 простирается от 1,4 мкм до ~ 500 мкм. Было установлено, что в этом слое зерна α -Ti начинают приобретать четкие границы. Зерна α -Ti становятся анизотропными (рисунок 4.16). Изменение среднего поперечного размера зерна по мере удаления от поверхности образца изменяется в пределах от 0,07 мкм до 0,075 мкм, а среднего продольного размера зерна от 0,13 мкм до 0,23 мкм (рисунок 4.5). Увеличение размера зерна в слое 4 подтверждает вид микродифракционной картины (рисунок 4.6 в) – число рефлексов на кольцах, соответствующих $\{100\}$ и $\{101\}$ фазы α -Ti, существенно меньше, чем в слое 3.



а – светлопольное изображение; б – его схема

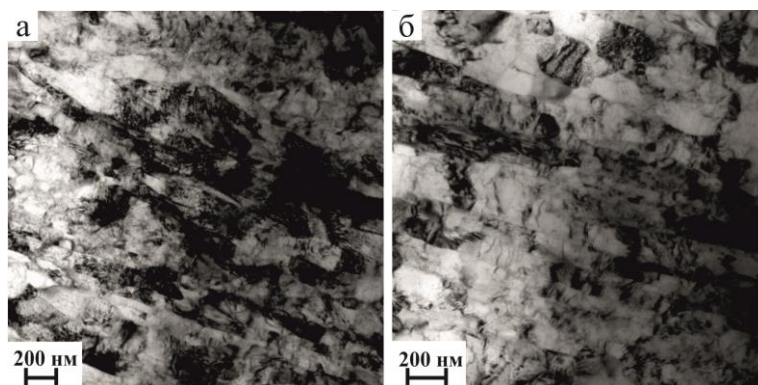
Рисунок 4.16 – Электронно-микроскопическое и схематическое изображения тонкой структуры первой слоя 4

Фазовый состав по всей глубине слоя содержит оксидные фазы титана и интерметаллидные фазы $TiAl_3$ и Ti_3Al . Однако, расположение частиц фазы Ti_3Al изменяется: теперь в этом слое частицы располагаются только по границам зерен α -Ti, а частицы фазы $TiAl_3$ отсутствуют полностью (рисунок 4.16). В первой половине слоя размер частиц Ti_3Al в среднем составляет величину 5×80 нм, во второй – 4×65 нм. Объемная доля этих частиц в первой половине слоя уменьшается до 1,0 об. %, во второй

– до 0,5 об. % (см. рисунок 4.14). Кроме интерметаллидной фазы Ti_3Al в слое 4 присутствуют только оксиды TiO_2 , оксиды алюминия в слое 4 не обнаружены.

4.1.5.5 Слой 5 – слой с исходной зеренной структурой

Слой с исходной зеренной структурой имеет толщину ~ 1500 мкм (таблица 4.1). Размер зерна и фазовый состав соответствует исходному состоянию (рисунок 4.17 а, сравни с рисунком 4.17 б). Вид микродифракционной картины приближается к точечной (рисунок 4.6 г). Оксидная фаза TiO_2 по всей глубине слоя 5 сохраняется (объемная доля – $\sim 0,6$ об. %).



а – исходное состояние; б – слой 5

Рисунок 4.17 – Сравнение ПЭМ-изображений исходного состояния и слоя 5

Отметим, что формирование частиц интерметаллидных фаз на границах и в стыках зерен в слоях 4 и 5, как и при любой термомеханической обработке, обусловлено тремя возможными механизмами [108]. Первый – это диффузионное перемещение частиц за мигрирующей границей. В ходе этого перемещения частицы интерметаллидных фаз могут образовываться и вырастать за счет атомов легирующего элемента (алюминия), которые собираются мигрирующими границами при их перемещении. Второй механизм – собирание атомов алюминия скользящими дислокациями, вынос их дислокациями на границы зерен, где в дальнейшем диффузионным путем образуются новые частицы. Третий механизм – объемная диффузия атомов алюминия, на заключительной стадии переходящая в диффузию по границам. Если частицы формируются при высоких температурах, тогда решающий вклад дает объемная диффузия. В случае, когда частицы вторых фаз формируются в

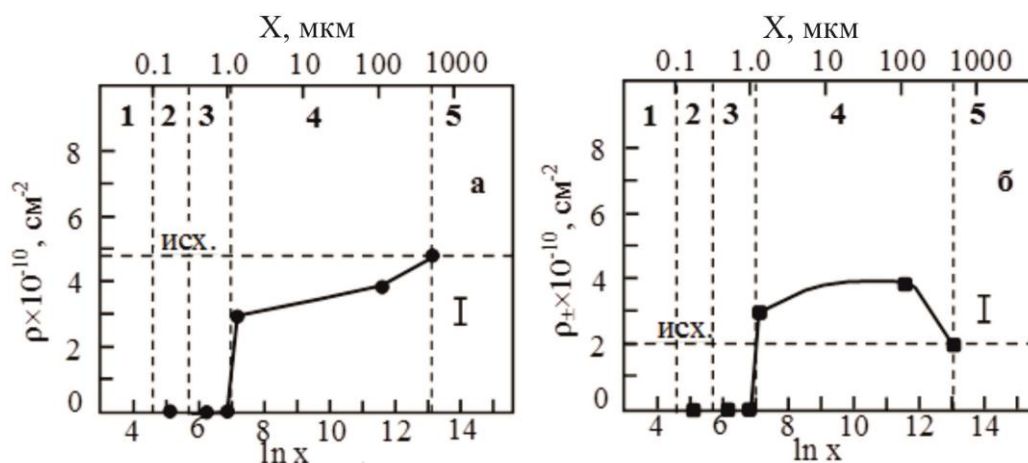
ходе термомеханического воздействия с последующей перестройкой субструктуры, решающий вклад даст дислокационный массоперенос. Роль мигрирующих границ и диффузии по границам существенна всегда. При формировании субструктуры под воздействием имплантации работают все механизмы, а их относительный вклад будет зависеть от температуры и дозы имплантации. Размеры формирующихся частиц интерметаллидных фаз в основном определяются количеством захваченных дефектами атомов алюминия, то есть заметаемыми при своем перемещении дислокациями или границами микрозерен.

4.1.6 Дефектная структура градиентных слоев и внутренние напряжения

Проведенные исследования показали, что тип дислокационной структуры и соответственно скалярная плотность дислокаций в каждом слое градиентной структуры различна. Так, выше отмечалось, что в слоях 2 и 3 присутствуют зерна α -Ti, внутри которых практически отсутствуют дислокации. В этих зернах скалярная плотность дислокаций $\rho \approx 0$ (рисунок 4.18 а). Полученный результат хорошо согласуется с литературными данными [58, 21, 109 – 111]. Известно, что на микроуровне, в отличие от мезо- и макроуровня, с уменьшением размера зерна скалярная плотность дислокаций уменьшается [58, 109 – 111]. Это обусловлено интенсивным взаимодействием дислокаций с границами зерен и втягиванием в них дислокаций. Дело в том, что при малых размерах зерна дислокация, испущенная его границей, доходит до другой границы, не успевая встретить другие дислокации. Схема этого явления представлена в [21].

Установлено, что независимо от типа материала скалярная плотность дислокаций стремится к нулю вблизи размера зерна ~ 100 нм [58, 110]. Зерна становятся бездислокационными. Доказано на материалах с различным типом кристаллической решетки, что интервал размеров бездислокационных зерен простирается от самых малых до ~ 200 нм [58, 111]. Как видно из рисунка 4.5 и подтверждается видом микродифракционных картин (рисунок 4.6 а – б), средние размеры зерен в слоях 2 и 3 составляют следующую величину: $L = 100 - 200$ нм, $d \approx 50$ нм. Поэтому и неудивительно, что зерна в слоях 2 и 3 являются бездислокационными.

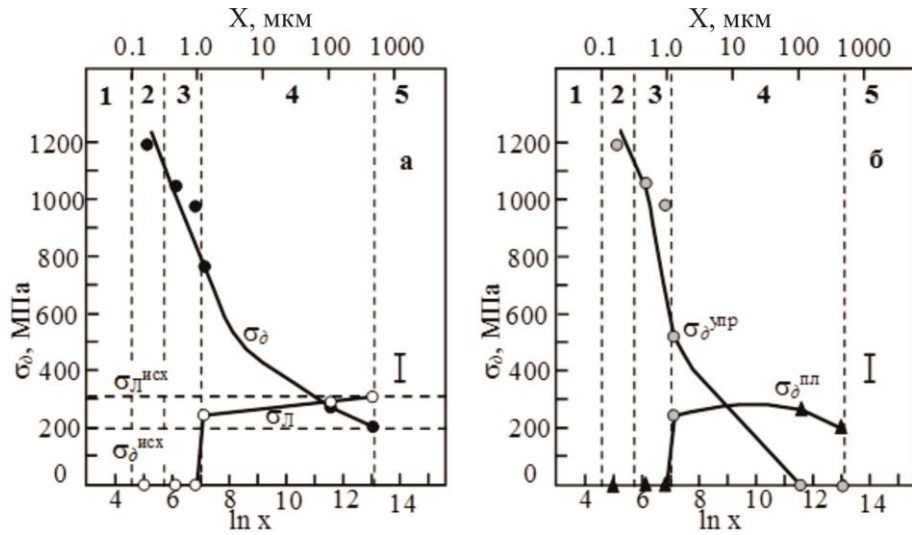
В слоях 4 и 5 средний размер зерна интенсивно увеличивается (рисунок 4.5). Происходит переход от бездислокационных и почти бездислокационных зерен к зернам с дислокационной структурой. Дислокации в слоях 4 и 5 равномерно заполняют зерна, образуя плотную сетчатую субструктуру. Как показали проведенные исследования, величина средней скалярной плотности дислокаций (ρ) по мере удаления от поверхности образца увеличивается, достигая в конце слоя 4 значения, соответствующего исходному состоянию материала (рисунок 4.18 а).



а – скалярная ρ , б – избыточная ρ_+ плотность дислокаций

Рисунок 4.18 – Изменение скалярной и избыточной плотности дислокаций по мере удаления от поверхности имплантированного СМК-образца сплава ВТ1-0 (1 – 5 номера слоев градиентной структуры)

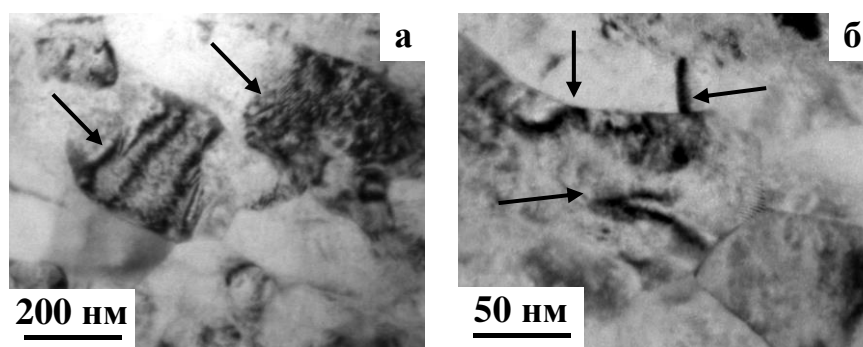
Сформированная в слоях 4 и 5 скалярная плотность дислокаций создает в материале внутренние напряжения – напряжения сдвига (скалывающие напряжения, или напряжения «леса» дислокаций) $\sigma_{\text{л}}$ – напряжения, создаваемые дислокационной структурой [90, 91, 99], амплитуда которых определяется по формуле, приведенной в гл.2. Изменения амплитуды $\sigma_{\text{л}}$ по мере удаления от имплантированной поверхности образца приведена на рисунке 4.19 а.



а – напряжение сдвига σ_L и локальные напряжения σ_δ ; б – упругая $\sigma_\delta^{\text{упр}}$ и пластическая $\sigma_\delta^{\text{пл}}$ составляющие внутренних локальных напряжений

Рисунок 4.19 – Изменение амплитуды внутренних напряжений по мере удаления от поверхности имплантированного СМК-образца сплава ВТ1-0 (1 – 5 номера слоев градиентной структуры)

В слоях 4 и 5 дислокационная структура оказывается поляризованной. Поэтому дислокационная структура наряду со скалярной плотностью дислокаций (ρ) характеризуется избыточной плотностью дислокаций ($\rho_\pm = \rho_+ - \rho_-$). Известно, что моментные напряжения идентифицируются по наличию в материале изгибных экстинкционных контуров, толщина которых обратно пропорциональна амплитуде изгиба-кручения кристаллической решетки χ [88, 112]. Как правило, изгибные экстинкционные контуры начинаются от границ зерен (рисунок 4.20), которые и являются источниками кривизны-кручения кристаллической решетки сплава. Используя формулы, приведенные в гл.2, а также измерив и рассчитав среднюю толщину (величину поперечного размера) контура, была рассчитана величина избыточной плотности дислокаций ρ_\pm . Изменение избыточной плотности дислокаций по мере удаления от поверхности образца представлено на рисунке 4.18 б.



а – дислокационные и б – упругие экстинкционные контуры

Рисунок 4.20 – Вид изгибных экстинкционных контуров: дислокационные в слоях 4 и 5 и упругие в слоях 2 и 3. ПЭМ-изображения

Из сравнения рисунков 4.18 а и 4.18 б видно, что при увеличении среднего размера зерна в интервале: $L = 100 - 130$ нм и $d \sim 73$ нм (первая половина слоя 4, см. рисунок 4.5) все дислокации становятся избыточными ($\rho = \rho_{\pm}$), а величина ρ_{\pm} оказывается выше исходного значения. При дальнейшем увеличении размеров зерен ρ_{\pm} уменьшается, достигая в конце слоя 4 значения, соответствующего исходному состоянию материала, и при этом остается $\rho_{\pm} < \rho$ (рисунок 4.18).

Избыточная плотность дислокаций также вызывает высокие внутренние напряжения – дальнедействующие (моментные, или локальные) напряжения σ_{δ} [88, 99, 100]. Расчет амплитуды этих напряжений представлен в гл.2. Напомним, что эти напряжения идентифицируются по наличию в материале изгибных экстинкционных контуров, толщина которых обратно пропорциональна амплитуде изгиба-кручения кристаллической решетки χ (см. гл.2). Напомним также, что изгиб-кручение кристаллической решетки может быть пластическим, упругим или упруго-пластическим.

В случае пластического изгиба он обусловлен дислокационными зарядами, т.е. избыточной плотностью дислокаций ρ_{\pm} (когда $\rho_{\pm} \leq \rho$), локализованной в некотором объеме материала [88, 113, 114]. В этом случае амплитуда изгиба-кручения кристаллической решетки $\chi = \chi_{пл}$ и прямо пропорциональна величине избыточной плотности дислокаций ρ_{\pm} . Изменение величины $\sigma_{\delta}^{пл}$, рассчитанной согласно формулы, приведенной в гл.2, по мере удаления от поверхности имплантированного образца представлено на рисунке 4.19 б.

Если в зерне отсутствуют дислокации, то в материале наблюдается упругий изгиб-кручение кристаллической решетки [104, 109, 110]. В случае упругого изгиба изгиб-кручение кристаллической решетки $\chi = \chi_{\text{упр}}$, и он обусловлен нерелаксированными упругими напряжениями, накопленными из-за несовместности деформации (зерен, матрицы металла и недеформируемыми частицами вторых фаз) [115 – 117]. Тогда амплитуда моментных (локальных) напряжений $\sigma_{\partial} = \sigma_{\partial}^{\text{упр}}$, и находится она в прямой зависимости от амплитуды изгиба-кручения кристаллической решетки $\chi_{\text{упр}}$ (см. гл.2). Изменение величины $\sigma_{\partial}^{\text{упр}}$ по мере удаления от поверхности имплантированного образца также представлено на рисунке 4.19 б.

При упруго-пластическим изгибе-кручении кристаллической решетки в материале присутствуют оба источника внутренних напряжений, и тогда $\chi = \chi_{\text{пл}} + \chi_{\text{упр}}$, а $\sigma_{\partial} = \sigma_{\partial}^{\text{пл}} + \sigma_{\partial}^{\text{упр}}$.

В слоях 2 и 3 дислокации отсутствуют. Поэтому внутренние напряжения σ_{∂} (напряжения сдвига), обусловленные наличием дислокационной структуры, в слоях 2 и 3 отсутствуют. Однако, как показали проведенные исследования, в этих слоях встречаются бездислокационные изгибные экстинкционные контуры (рисунок 4.20 б), наличие которых свидетельствует о присутствии внутренних далекодействующих напряжений. Как отмечалось выше, в этих слоях величина скалярной плотности дислокаций приблизительно равна нулю. Это свидетельствует о том, что внутренние локальные (моментные) напряжения обладают чисто упругим изгибом, то есть $\sigma_{\partial} = \sigma_{\partial}^{\text{упр}}$.

Необходимо отметить, что отсутствие дислокаций в слоях 2 и 3 не означает, что зерна становятся бездефектными. Основными дефектами в таких зернах (независимо от типа материала) являются тройные стыки границ зерен, частичные стыковые дисклинации в них, дислокации на границах зерен и наличие на границах частиц вторых фаз [108, 118, 119]. Ранее было установлено, что при малых размерах зерен резко нарастает плотность частичных дисклинаций в стыках зерен [108]. Дислокационное скольжение еще имеет место, однако накопления дислокаций уже не происходит [110]. Все дислокации становятся избыточными. А так как границы зерен являются не только источниками дислокаций, но и стоками для них [110], то все избыточные дислокации оказываются в границах зерен.

Таким образом, из сопоставления рисунков 4.5, 4.18 и 4.19 видно, что с уменьшением размера зерен (при рассмотрении перехода от слоя 5 к слою 1) скалярная плотность дислокаций (ρ) уменьшается. Одновременно растет кривизна-кручение кристаллической решетки (χ), избыточная плотность дислокаций (ρ_{\pm}) и внутренние локальные напряжения (σ_{∂}). Причиной уменьшения ρ может быть либо рост плотности частичных дисклинаций, либо рост их мощности. При приближении к слоям 2 и 3 сначала все дислокации становятся избыточными, а скалярная плотность дислокаций ρ в теле зерна убывает до нуля. Основными дефектами становятся тройные стыки границ зерен, частичные стыковые дисклинации в них и дислокации на границах зерен [108, 118, 119].

Таким образом, проведенные исследования показали, что внутренние дальнедействующие напряжения σ_{∂} в слоях 2 и 3 представлены только упругой составляющей, в слое 4 – упругой и пластической, а в слое 5 – только пластической составляющей напряжения σ_{∂} (рисунок 4.19).

4.2 Влияние имплантации на образование градиентной структуры в УМЗ-сплаве ВТ1-0

В данном разделе рассмотрено влияние ионной имплантации на сплав ВТ1-0, находящийся в УМЗ-состоянии. Этот сплав, как отмечалось в гл.2 (таблица 2.2), в исходном состоянии обладал средним размером зерна $\sim 0,15 \times 0,45$ мкм, коэффициентом анизотропии $L/d = 3,0$ и был получен путем отжига при 673 К в течение 1 часа. Имплантация ионами алюминия, как и в СМК-сплаве (гл.4, раздел 4.1), проведена с дозой 1×10^{17} ион/см².

Выполненные исследования показали, как и в СМК-сплаве, ионная имплантация приводит к формированию градиентной структуры. Количество слоев и их фазовый состав не изменяются, но изменяются их количественные параметры. Проведем последовательное сравнение образцов, находящихся в СМК и УМЗ-состояниях.

4.2.1 Влияние размера зерна на фазовый и элементный состав имплантированного сплава ВТ1-0

Фазовый анализ имплантированного УМЗ-сплава, как и СМК-сплава, выполнен методом РФА – методом скользящего пучка. Установлено, что фазовый состав остается таким же, как в имплантированном СМК-сплаве, а именно, в материале матрицей осталась фаза α -Ti, а также присутствуют оксид TiO_2 и интерметаллид Ti_3Al . Фаза $TiAl_3$, как и в СМК-сплаве, методом РФА не обнаружена. Подтверждением является рисунок 4.21, на котором приведен пример рентгеновского профиля фазового состава образца сплава ВТ1-0, находящегося в УМЗ-состоянии.

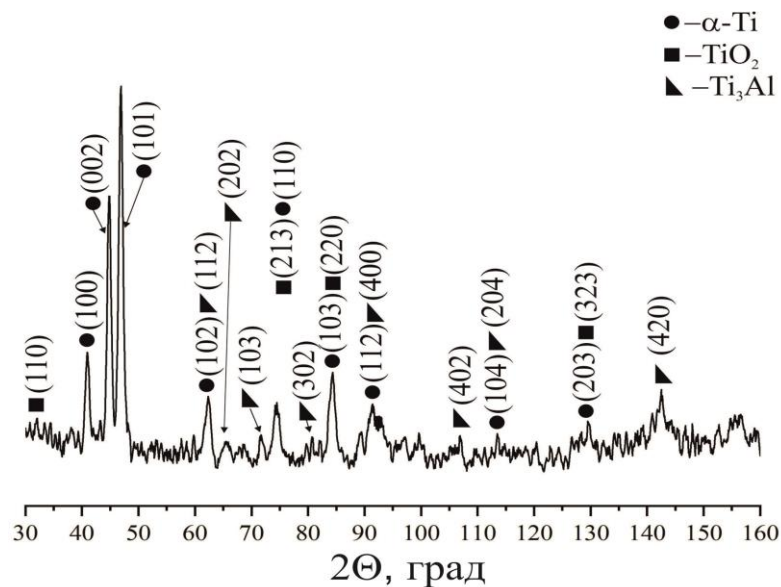


Рисунок 4.21 – Рентгенограмма образца сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии, имплантированного ионами Al

Для проведения исследования элементного состава в поверхностном слое УМЗ-сплава ВТ1-0, модифицированного в условиях имплантации, как и в СМК-сплаве, было использовано два метода: метод электронной ОЖЕ-спектроскопии и метод ЭДС. На рисунке 4.22 приведены концентрационные профили химических элементов в образцах УМЗ-сплава ВТ1-0, имплантированного ионами алюминия.

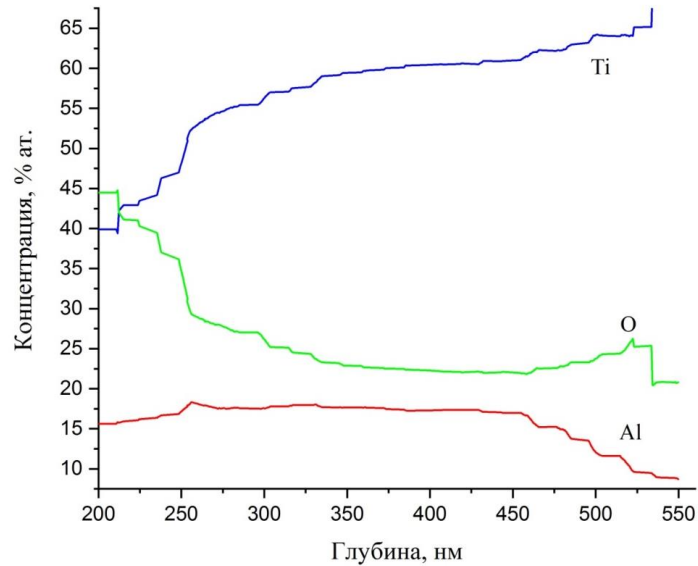


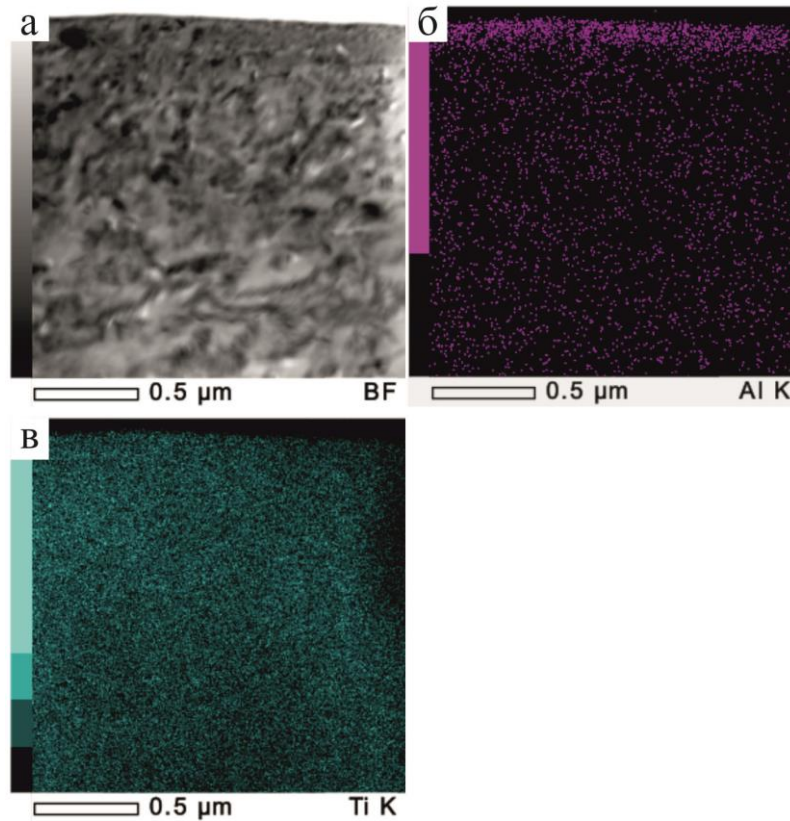
Рисунок 4.22 – ОЖЕ-профили распределения химических элементов по глубине поверхностных слоев имплантированного сплава ВТ1-0, находящегося в УМЗ-состоянии

Как видно из сравнения рисунка 4.22 с рисунком 4.2, в УМЗ-сплаве толщина имплантированного слоя по сравнению с СМК-сплавом увеличилась до ~ 350 нм. Концентрационный профиль алюминия по глубине также имеет один максимум. Максимум концентрации алюминия (~ 18 ат. %) приходится на глубину 260 – 450 нм. Как и в СМК-образце, концентрация кислорода остается существенно выше концентрации алюминия, но увеличивается с 28 ат. % до 44 ат. % (сравни рисунок 4.22 с рисунком 4.2). Выше мы отмечали, это объясняется тем, что ионная имплантация выполняется в вакуумной камере, в которой присутствует остаточная атмосфера, что и приводит к увеличению концентрации кислорода.

Из данных ОЖЕ-спектроскопии следует, что, как и в СМК-сплаве, даже на глубине 1 – 2 мкм концентрация алюминия может составлять до 2,5 ат. %. Поэтому можно заключить, что и в УМЗ-состоянии проявляется эффект «дальнодействия» [57, 103, 120], связанный с присутствием внедренной примеси на большую глубину вследствие радиационно-стимулированной диффузии.

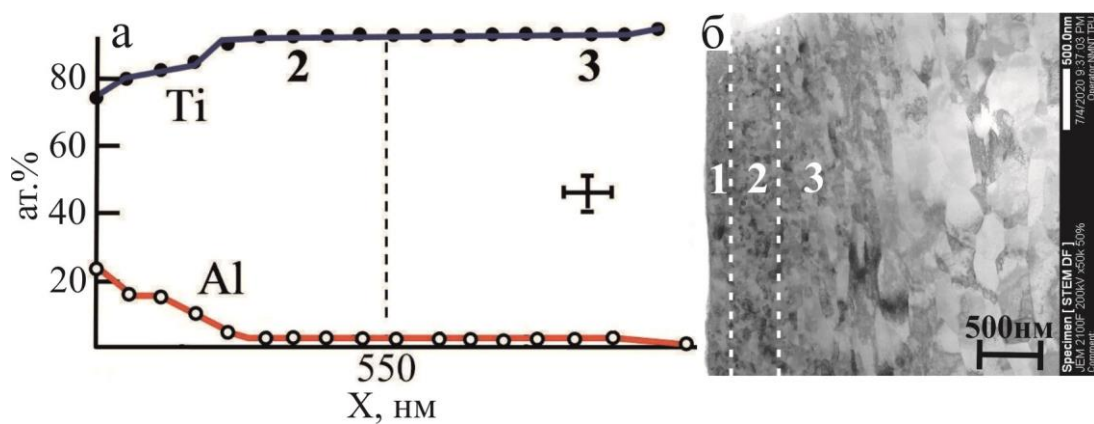
Проведенные методом ЭДС исследование элементного состава показали, что, во-первых, как и в СМК-состоянии, атомы Ti равномерно распределяются по всему объему поверхностного слоя имплантированного образца, а атомы Al в основном

сосредоточены вблизи поверхности. Это хорошо видно на рисунке 4.23. Подтверждением также являются данные, представленные на рисунке 4.24.



а – ПЭМ-изображение; б – распределение атомов Al; в – Ti

Рисунок 4.23 – Изображение имплантированного УМЗ-образца и распределение в нем атомов Al и Ti. Данные ЭДС



а – метод ЭДС; б – метод ПЭМ

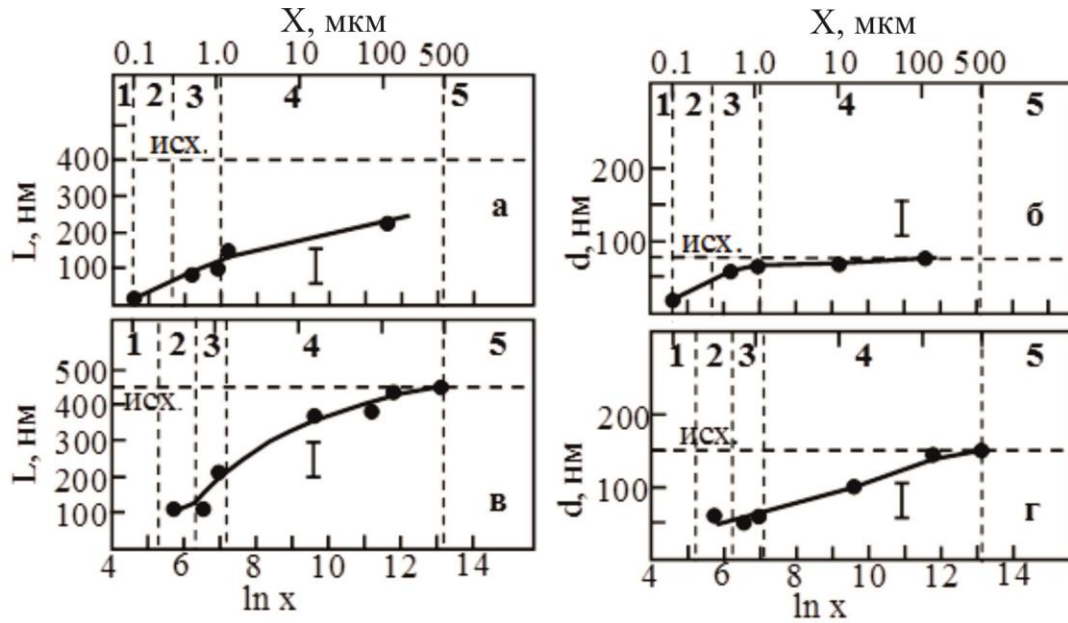
Рисунок 4.24 – Распределение элементного состава, имплантированного УМЗ-образца по мере удаления от его поверхности, полученное методом ЭДС, и его ПЭМ-изображение (1 – 3 – номера слоев градиентной структуры)

Отметим, что на рисунке 4.24 а представлены данные, полученные методом ЭДС, без учета оксидной пленки. Хорошо видно (рисунок 4.24 б), что имплантация приводит к разрушению зеренной структуры. Из рисунка 4.24 а следует, что максимум концентрации алюминия составляет ~ 23 ат. % на поверхности имплантированного слоя (рисунок 4.24 а). При имплантации концентрация алюминия не выходит на ноль, а только к нему приближается. Это можно объяснить тем, что согласно, диаграмме состояния Ti-Al [121], алюминий при температурах отжига 573 К и 673 К должен находиться в твердом растворе. Подтверждением этому служат данные, представленные на рисунках 4.4 и 4.23.

Представленные данные на рисунках 4.21 – 4.24, являются подтверждением того, что в образце, находящемся в УМЗ-состоянии, имплантация также приводит к созданию градиентной структуры. Во-вторых, как показали проведенные исследования, даже на глубине от 1 мкм до 3 мкм концентрация алюминия составляет до 2 ат. %, что превышает проективный пробег алюминия в титане. Можно заключить, что, как и в СМК-сплаве, проявляется эффект «дальнодействия», связанный с присутствием внедренной примеси (алюминия) на большую глубину вследствие радиационно-стимулированной диффузии [57, 103].

4.2.2 Влияние имплантации на размер зерна

Для сравнения на рисунке 4.25 представлено влияние имплантации, проведенной с одной и той же дозой (1×10^{17} ион/см²), на изменение размеров зерен по мере удаления от поверхности в глубь материала для СМК (рисунок 4.25 а – б) и УМЗ-состояний (рисунок 4.25 в – г). Горизонтальными пунктирными линиями на рисунке 4.25 отмечены значения средних размеров зерен сплава ВТ1-0 в исходном состоянии. Также, как в СМК-состоянии, в УМЗ-состоянии ионная имплантация приводит к уменьшению как продольного, так и поперечного размеров зерен, а именно, средний поперечный размер зерен уменьшился в ~ 3 раза относительно исходного размера, продольный – в ~ 4 [122 – 127].



а, б – СМК-состояние; в, г – УМЗ-состояние

а, в – продольный размер зерна (L), б, г – поперечный размер (d)

Рисунок 4.25 – Изменение среднего размера зерна сплава VT1-0, полученного путем отжига при 573 К (СМК-состояние) и 673 К (УМЗ-состояние), по мере удаления от поверхности образца в глубь материала (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

Из сравнения рисунков 4.25 а – б и 4.25 в – г следует, что, во-первых, независимо от структурного состояния сплава (от величины исходного размера зерна) имплантация приводит к измельчению зеренной структуры, причем на расстояния, гораздо превышающие глубину проникновения ионного пучка, что еще раз подтверждает наличие эффекта «дальнего действия». Во-вторых, чем меньше исходный размер зерна (в СМК-состоянии), тем сильнее происходит измельчение зерен (как продольного, так и поперечного) вблизи поверхности образца. В-третьих, чем меньше размер исходного зерна, тем быстрее сравнивается с исходным значением величина поперечного размера зерна и тем медленнее величина продольного размера. В-четвертых, поведение зеренной структуры свидетельствует о том, что как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии (независимо от величины его исходного размера) ионная имплантация приводит к образованию градиентной структуры.

4.2.3 Градиентная структура и размеры слоев

Проведенные исследования показали, что в УМЗ-состоянии сплава, как и в СМК-сплаве, по мере удаления от поверхности обработанного образца в глубь материала образуется градиентная структура, представляющая собой 5 различных слоев (рисунок 4.26): 1 – оксидный слой; 2 – ионно-легированный слой; 3 – слой с измельченной зеренной структурой; 4 – слой остаточного влияния имплантации; 5 – слой с исходной зеренной структурой. Толщина всех слоев градиентной структуры сплава ВТ1-0 после имплантации представлена в таблице 4.3. Рисунок 4.26 и таблица 4.3 свидетельствуют о том, что увеличение размера зерна (УМЗ-состояние) не приводит к изменению количества градиентных слоев, однако приводит к изменению их размера. Как и в СМК-сплаве, чем дальше удален слой от поверхности имплантированного образца (чем больше номер слоя), тем больше толщина слоя.

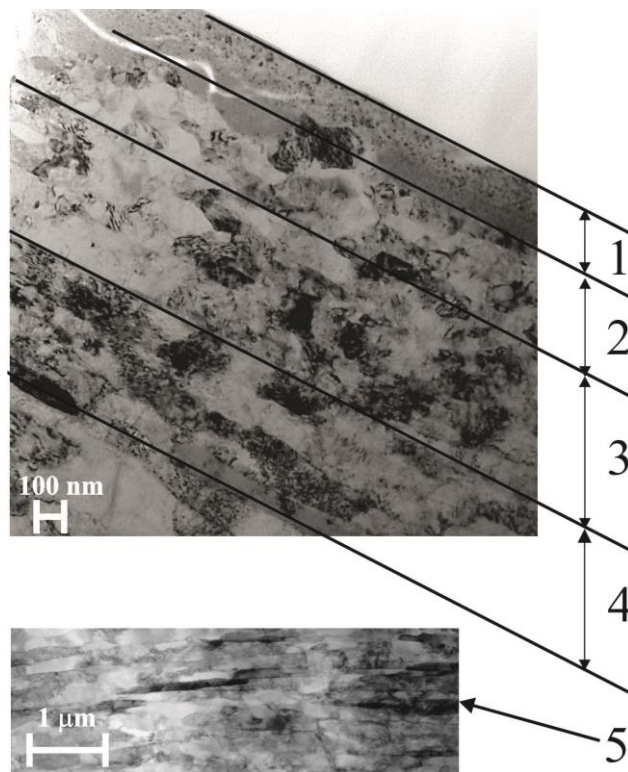


Рисунок 4.26 – Поперечное сечение образца сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии после имплантации ионами алюминия (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

Таблица 4.3 – Классификация слоев градиентной структуры сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии после имплантации ионами алюминия

№ слоя	Классификация слоев после имплантации	Толщина слоя, мкм
1	Оксидная пленка	0,20
2	Импантированный слой	0,35
3	Слой с измельченной зеренной структурой	0,77
4	Слой остаточного влияния имплантации	~ 500
5	Слой с исходной зеренной структурой	~ 1500

4.2.4 Фазовое состояние слоев градиентной структуры

В настоящем разделе представлено сравнительное описание влияния исходного размера зерна (т.е. структурного состояния сплава) на фазовый состав каждого слоя градиентной структуры сплава ВТ1-0. Как отмечалось выше, в УМЗ-состоянии сплава (т.е. при увеличении размера зерна) количество слоев остается неизменным, но изменяется размер каждого слоя

4.2.4.1 Слой 1 – оксидная пленка

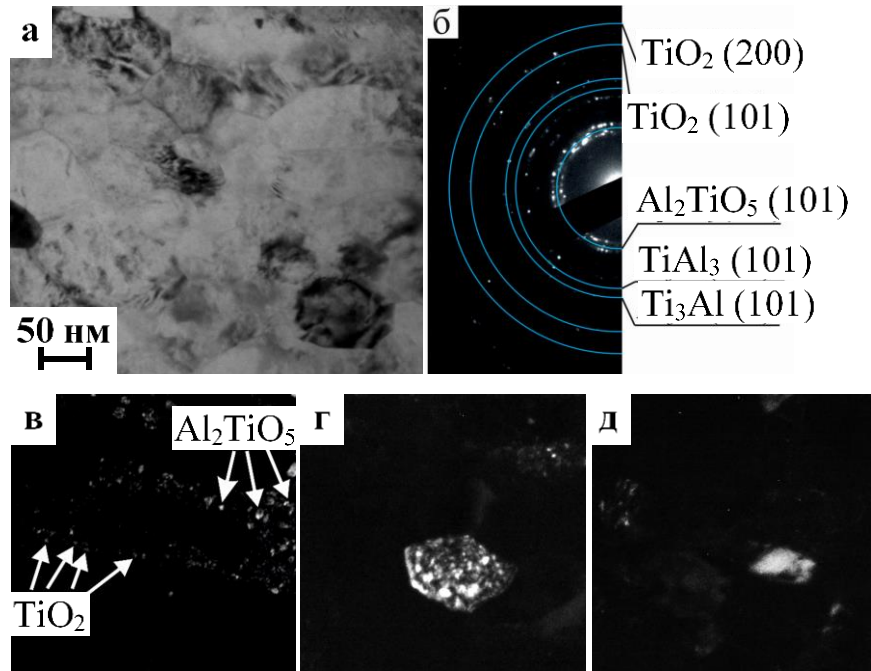
Выше также отмечалось, что оксидный слой (слой 1), как и в СМК-сплаве, представляет собой пленку, содержащую преимущественно кислород, который находится в оксидах алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO , TiO_2). Наличие в оксидной пленке таких химических элементов, как O, Al и Ti, доказывают также результаты, полученные методом ЭДС (рисунок 4.24 б, слой 1). Как следует из рисунка 4.24 б, слой 1 соответствует оксидной пленке и содержит преимущественно кислород и титан и лишь небольшое количество алюминия. Повторим, что наличие кислорода обусловлено методом приготовления образцов УМЗ-сплава (abc-прессования и последующего отжига при 673 К, 1 час), а также ионной имплантацией, выполняющейся в камере, в которой присутствует остаточная атмосфера. Адсорбированный и перемешанный ионным пучком с поверхностным слоем облучаемого образца кислород и приводит к формированию оксидных фаз.

Проведенные исследования методом ПЭМ показали, что в УМЗ-сплаве толщина оксидного слоя увеличилась в 2 раза и составила ~ 200 нм (см. таблицу 4.3). В оксидной

пленке присутствуют отдельные частицы, размер которых не изменяется, т.е. не превышает 20 нм. В УМЗ-сплаве фазовый состав оксидного слоя также остается таким же, что и в СМК-сплаве.

4.2.4.2 Слои 2 (ионно-легированный слой) и 3 (слой с измельченной зеренной структурой)

Проведенные исследования показали, что в УМЗ-сплаве толщина ионно-легированного слоя (слой 2) по сравнению с СМК-состоянием увеличилась до ~ 350 нм, а толщина слоя с измельченной зеренной структурой (слой 3) практически не изменилась (сравни таблицу 4.3 с таблицей 4.1). Увеличение исходного размера зерна не повлияло на фазовый состав и расположение интерметаллидных частиц в слоях 2 и 3. Как и в СМК-сплаве, эти слои характеризуются образованием двух типов зерен. Первый тип – это зерна α -Ti, практически свободные от дислокаций. Вторым типом – зерна α -Ti, внутри которых присутствуют частицы пластинчатой формы, являющиеся частицами упорядоченной фазы Ti_3Al . Кроме частиц интерметаллида Ti_3Al в слоях 2 и 3 также присутствуют частицы интерметаллида – $TiAl_3$. Это также упорядоченная фаза. Частицы этой фазы имеют округлую форму и располагаются случайным образом [120]. Пример ПЭМ-изображения структуры слоя 2, микродифракционная картина и подтверждающие темнопольные изображения, представлены на рисунке 4.27.



а – светлопольное изображение; б – индцированная микродифракционная картина и темнопольные изображения: в – оксидов, г – нтерметаллида Ti_3Al в рефлексе (101), д – интерметаллида $TiAl_3$ в рефлексе (101)

Рисунок 4.27 – ПЭМ изображение ионно-легированного слоя (слой 2) в УМЗ-сплаве ВТ1-0, его индцированная микродифракционная картина и темнопольные изображения

Таким образом, в сплаве ВТ1-0 в УМЗ-состоянии, как и в СМК-состоянии, фазовый состав слоев 2 и 3 представлен следующими фазами: матрицей слоев является фаза $\alpha-Ti$, а также присутствуют интерметаллиды Ti_3Al и $TiAl_3$ и оксиды титана и алюминия. Отличием является то, что в УМЗ-сплаве в слоях 2 и 3 обнаружена еще одна фаза – оксид Al_2TiO_3 , о чем свидетельствует на микродифракционной картине наличие плотного кольца, состоящего из рефлексов этого оксида (рисунок 4.31 б). Al_2TiO_5 – сложный оксид, обладающий орторомбической кристаллической решеткой ($a = 0,355$ нм, $b = 0,9436$ нм, $c = 0,9646$ нм) с пространственной группой $Cmcm$. Частицы этого оксида обладают, как и частицы оксидов Al_2O_3 и TiO_2 , округлой формой и средним размером ~ 8 нм.

Проведенный количественный анализ фазового состава показал, что, если в СМК-сплаве частицы интерметаллидных фаз (как Ti_3Al , так и $TiAl_3$) в основном присутствуют в центральной части слоя 3 (рисунок 4.28 а), то в УМЗ-сплаве частицы интерметаллидных фаз практически равномерно располагаются в слоях 2 и 3 (рисунок 4.28 б). При этом следует отметить, что объемная доля фазы Ti_3Al в СМК-сплаве в слоях

2 и 3 постоянно превалирует над $TiAl_3$, хотя и не существенно, а в УМЗ-сплаве – наоборот, объемная доля фазы Ti_3Al оказывается меньше, чем $TiAl_3$. Необходимо отметить, что размер частиц интерметаллидных фаз слабо зависит от исходного размера зерна. Слабо зависят от размера зерна и размеры и объемные доли частиц оксидных фаз.

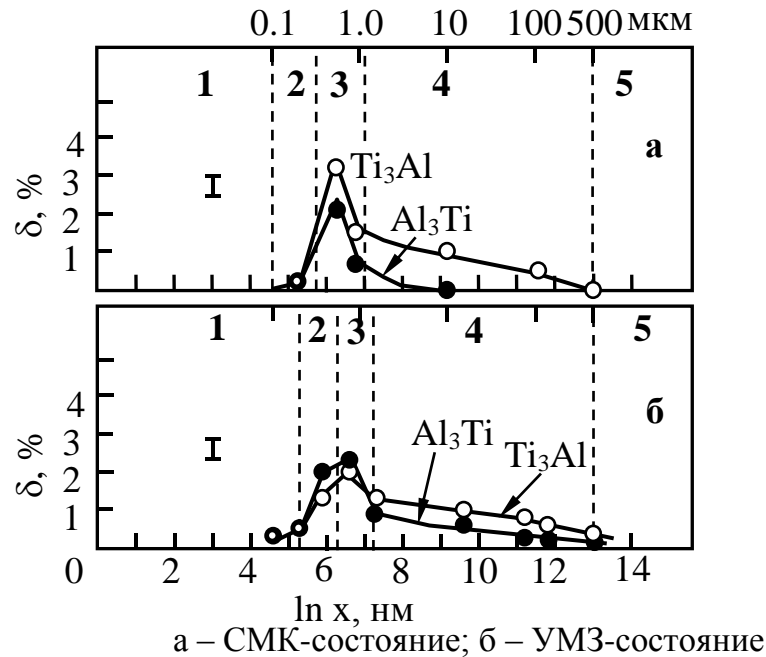
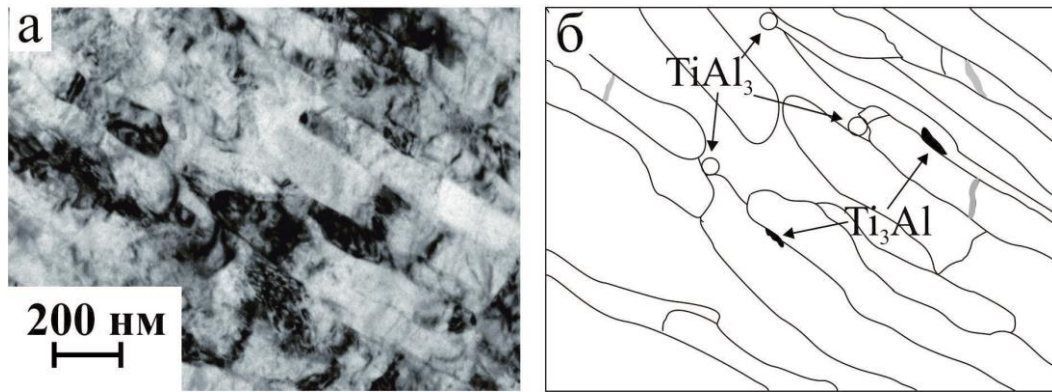


Рисунок 4.28 – Изменения объемных долей интерметаллидных фаз по мере удаления от имплантированной поверхности в глубь материала в образцах в СМК и УМЗ-состояниях (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

4.2.4.3 Слои 4 (слой остаточного влияния имплантации) и 5 (слой с исходной зеренной структурой)

В УМЗ-сплаве по сравнению с СМК-сплавом толщина слоев 4 и 5 не изменилась (Таблица 4.3). В УМЗ-сплаве в слоях 4 и 5 зерна α -Ti приобретают четкие границы, становятся вытянутыми, как и в СМК-сплаве (рисунок 4.29).



а – светлопольное изображение; б – его схема

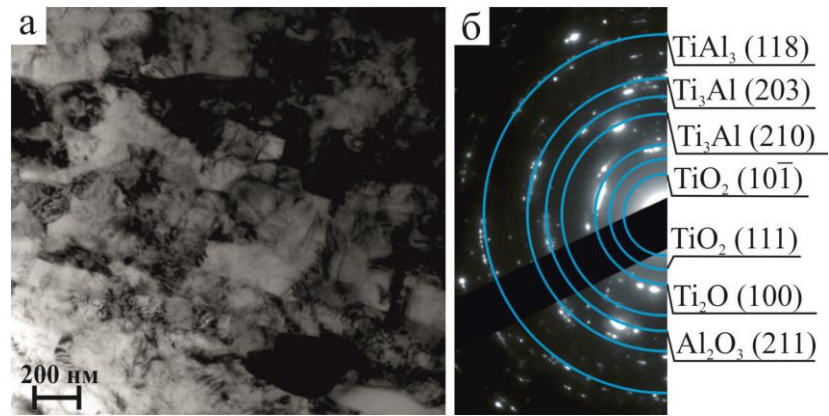
Рисунок 4.29 – Электронно-микроскопическое и схематическое изображения тонкой структуры слоя 4 в сплаве VT1-0 в УМЗ-состоянии

В УМЗ-сплаве изменение среднего поперечного размера зерна по мере удаления от поверхности образца изменяется в пределах от 0,05 мкм до 0,15 мкм, а среднего продольного размера зерна от 0,21 мкм до 0,45 мкм (рисунок 4.25), то есть к концу слоя 4 как продольный, так и поперечный размеры зерен достигают своих исходных значений. Напомним, что в СМК-сплаве поперечный размер зерна достигал исходного значения уже в центральной части слоя 4, а продольный размер – только в слое 5.

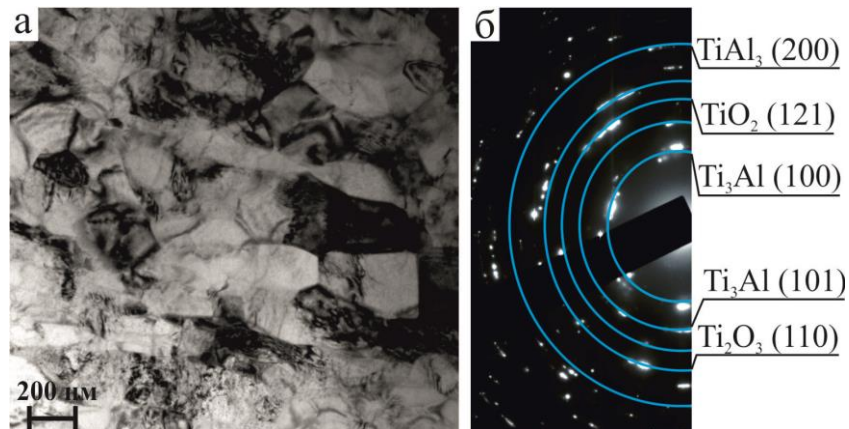
Фазовый состав по всей глубине слоев 4 и 5 содержит оксидные фазы, в основном оксиды титана. Необходимо отметить, что по мере удаления от поверхности имплантированных образцов объемные доли оксидов как в СМК-, так и в УМЗ-состояниях увеличиваются, причем в УМЗ-сплаве более заметно.

Что касается интерметаллидных фаз Ti_3Al и $TiAl_3$, то в СМК-состоянии фаза Ti_3Al присутствует только в слое 4 в виде прослоек, расположенных по границам зерен $\alpha-Ti$. В слое 5 она полностью отсутствует (рисунок 4.28 а). Фаза $TiAl_3$ полностью отсутствует и в слое 4, и в слое 5.

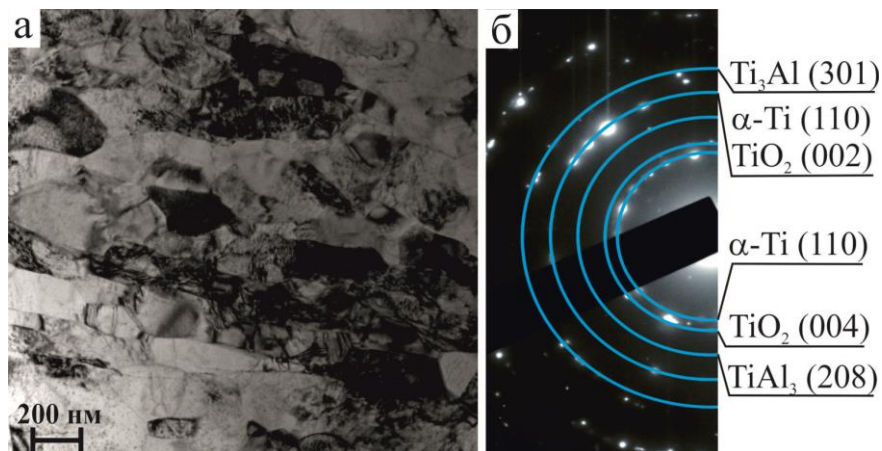
В УМЗ-состоянии интерметаллиды как Ti_3Al , так и $TiAl_3$ присутствуют на всем протяжении слоя 4 и полностью отсутствуют в слое 5 (рисунок 4.28 б). Причем частицы фазы Ti_3Al в слое 4 располагаются только по границам зерен $\alpha-Ti$, а частицы фазы $TiAl_3$ – в их стыках (рисунок 4.29). По мере удаления от имплантированной поверхности размеры частиц интерметаллидных фаз и их объемная доля постепенно уменьшаются (рисунки 4.30 – 4.33).



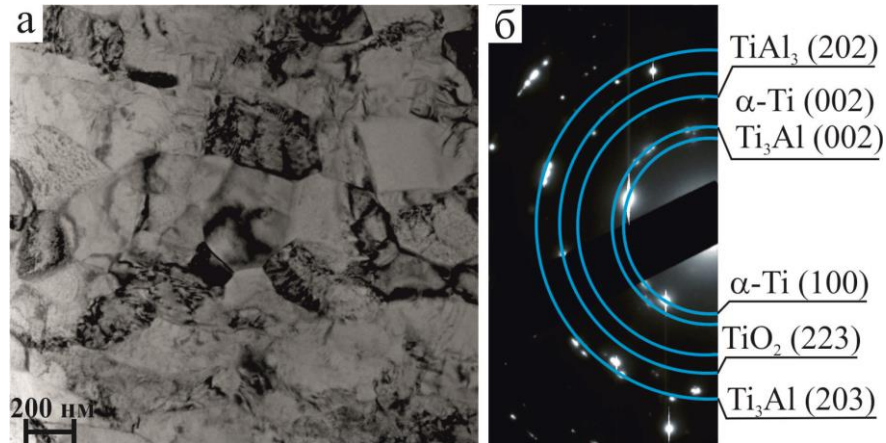
а – светлопольное изображение; б – его микродифракционная картина
 Рисунок 4.30 – ПЭМ-изображение УМЗ-образца, имплантированного алюминием, на глубине 15 мкм от поверхности и его индицированная микродифракционная картина



а – светлопольное изображение; б – его микродифракционная картина
 Рисунок 4.31 – ПЭМ-изображение УМЗ-образца, имплантированного алюминием, на глубине 70 мкм от поверхности и его индицированная микродифракционная картина



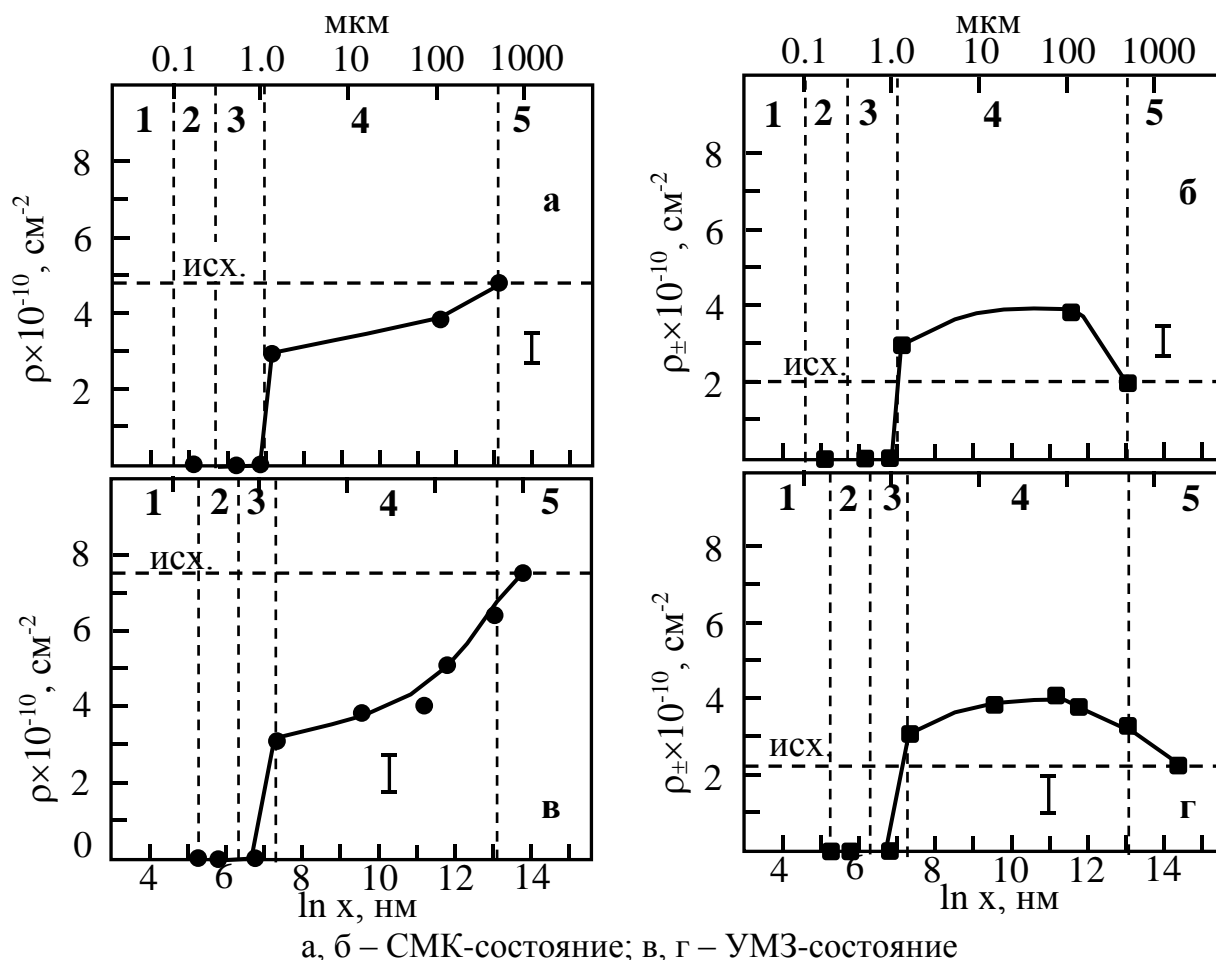
а – светлопольное изображение; б – его микродифракционная картина
 Рисунок 4.32 – ПЭМ-изображение УМЗ-образца, имплантированного алюминием, на глубине 130 мкм от поверхности и его индицированная микродифракционная картина



а – светлопольное изображение; б – его микродифракционная картина
 Рисунок 4.33 – ПЭМ-изображение УМЗ-образца, имплантированного алюминием, на глубине 500 мкм от поверхности и его индцированная микродифракционная картина

4.2.5 Дефектная структура градиентных слоев и внутренние напряжения

В имплантированном сплаве ВТ1-0, находящемся как в СМК, так и в УМЗ-состоянии тип дислокационной структуры в каждом слое градиентной структуры остается одинаковым. А именно, в слоях 2 и 3 присутствуют зерна α -Ti, внутри которых практически отсутствуют дислокации. В этих зернах скалярная плотность дислокаций $\rho \sim 0$. В слоях 4 и 5 дислокации образуют сетчатую субструктуру. Как оказалось, величина средней скалярной плотности дислокаций (ρ) по мере удаления от поверхности образца увеличивается, достигая значения, соответствующего исходному состоянию материала в слое 5 (рисунок 4.34 а, в). На этом рисунке также для сравнения представлено изменение ρ и ρ_{\pm} по мере удаления от поверхности в глубь материала для образцов СМК-сплава (рисунок 4.34 а – б) и УМЗ-сплава (рисунок 4.34 в – г).



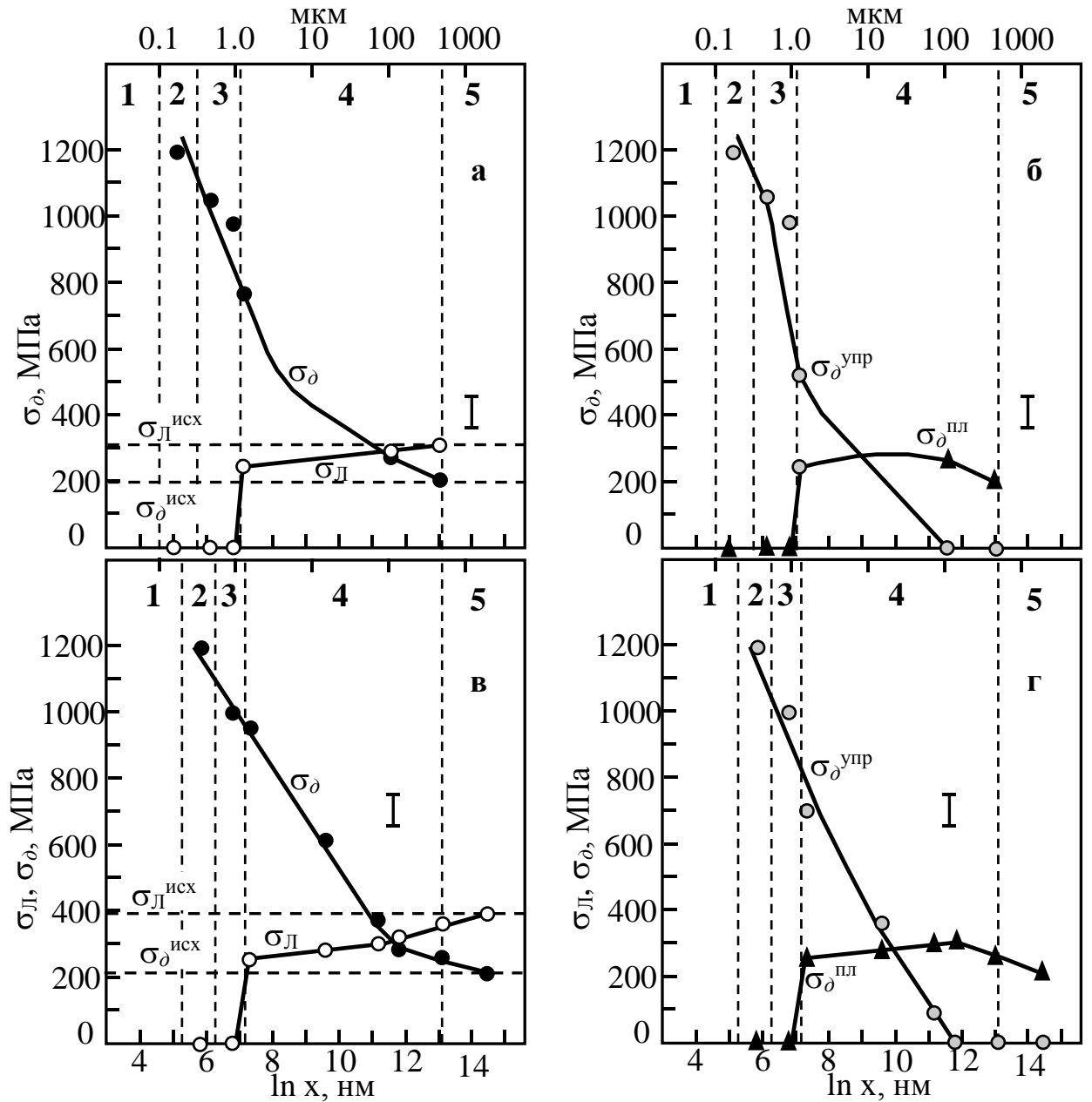
а, б – СМК-состояние; в, г – УМЗ-состояние
 Рисунок 4.34 – Изменение скалярной (ρ) и избыточной (ρ_{\pm}) плотности дислокаций по мере удаления от поверхности имплантированных образцов сплава ВТ1-0 с разным исходным размером зерна (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

Как видно при сравнении рисунков 4.34 а и 4.34 в, скорость накопления скалярной плотности дислокаций по мере удаления от поверхности имплантированного образца не зависит от исходного размера зерна сплава, то есть от состояния сплава. Отличие состоит лишь в том, что в СМК-сплаве (сплав с меньшим размером зерна) ρ достигает своего исходного значения уже в конце слоя 4, в то время как в УМЗ-сплаве (сплав с большим размером зерна) – только в слое 5, причем ближе к его середине.

В СМК-сплаве, как и в УМЗ-сплаве, дислокационная структура в слоях 4 и 5 оказывается поляризованной. А это означает, что дислокационная структура наряду со скалярной плотностью дислокаций (ρ) характеризуется избыточной плотностью дислокаций (ρ_{\pm}). Изменение избыточной плотности дислокаций по мере удаления от поверхности для образцов в СМК- и УМЗ-состояниях представлено на рисунках 4.34 б и 4.34 г. При сравнении рисунков видно, что изменения ρ_{\pm} в обоих образцах подобны, то

есть в слое 4 как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии все дислокации постепенно становятся избыточными и в центральной части слоя 4 оказывается, что $\rho = \rho_{\pm}$. При этом величины ρ_{\pm} в обоих образцах оказываются выше их исходных значений. При дальнейшем увеличении расстояния от имплантированной поверхности ρ_{\pm} уменьшается, достигая в конце слоя 4 в СМК-сплаве (рисунок 4.34 б) и в слое 5 в УМЗ-сплаве (рисунок 4.34 г) значений, соответствующих исходным значениям ρ_{\pm} , но при этом постоянно остается $\rho_{\pm} < \rho$.

Сформированная в слоях 4 и 5 дислокационная структура как в СМК-, так и в УМЗ-сплаве создает в материале внутренние напряжения. А именно, скалярная плотность дислокаций создает напряжения сдвига (скальвающие напряжения, или напряжения «леса» дислокаций) σ_l – напряжения, создаваемые дислокационной структурой, избыточная плотность дислокаций – дальнедействующие (моментные, или локальные) напряжения σ_d . Изменения амплитуды σ_l и σ_d по мере удаления от имплантированной поверхности для обоих образцов приведена на рисунке 4.35.



а, б – СМК-состояние; в, г – УМЗ-состояние

Рисунок 4.35 – Изменение амплитуды внутренних напряжений ($\sigma_\text{л}$, σ_δ , $\sigma_\delta^{\text{упр}}$ и $\sigma_\delta^{\text{пл}}$) по мере удаления от поверхности имплантированных образцов сплава ВТ1-0 в СМК- и УМЗ-состояниях (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

Из рисунка 4.35 следует, что в СМК- и УМЗ-сплаве, во-первых, изменения всех кривых подобны, а их амплитуды соизмеримы.

Во-вторых, в слоях 2 и 3 внутренние напряжения представлены только дальнедействующими (моментными, то есть локальными) напряжениями σ_δ , напряжения, создаваемые дислокационной структурой $\sigma_\text{л}$ (напряжения сдвига), отсутствуют полностью. В слое 4 внутренние напряжения представлены локальными и

напряжениями сдвига, то есть $(\sigma_{\text{л}} + \sigma_{\delta})$, причем в первой половине слоя $(\sigma_{\text{л}} < \sigma_{\delta})$, во второй – $(\sigma_{\text{л}} > \sigma_{\delta})$. В слое 5 присутствуют только напряжения сдвига $\sigma_{\text{л}}$.

В-третьих, далекодействующие (моментные, то есть локальные) напряжения σ_{δ} представлены пластической $\sigma_{\delta}^{\text{пл}}$ и упругой $\sigma_{\delta}^{\text{уп}}$ составляющими, причем в слоях 2 и 3 присутствует только упругая составляющая, в слое 4 упругая и пластическая, а в слое 5 только пластическая.

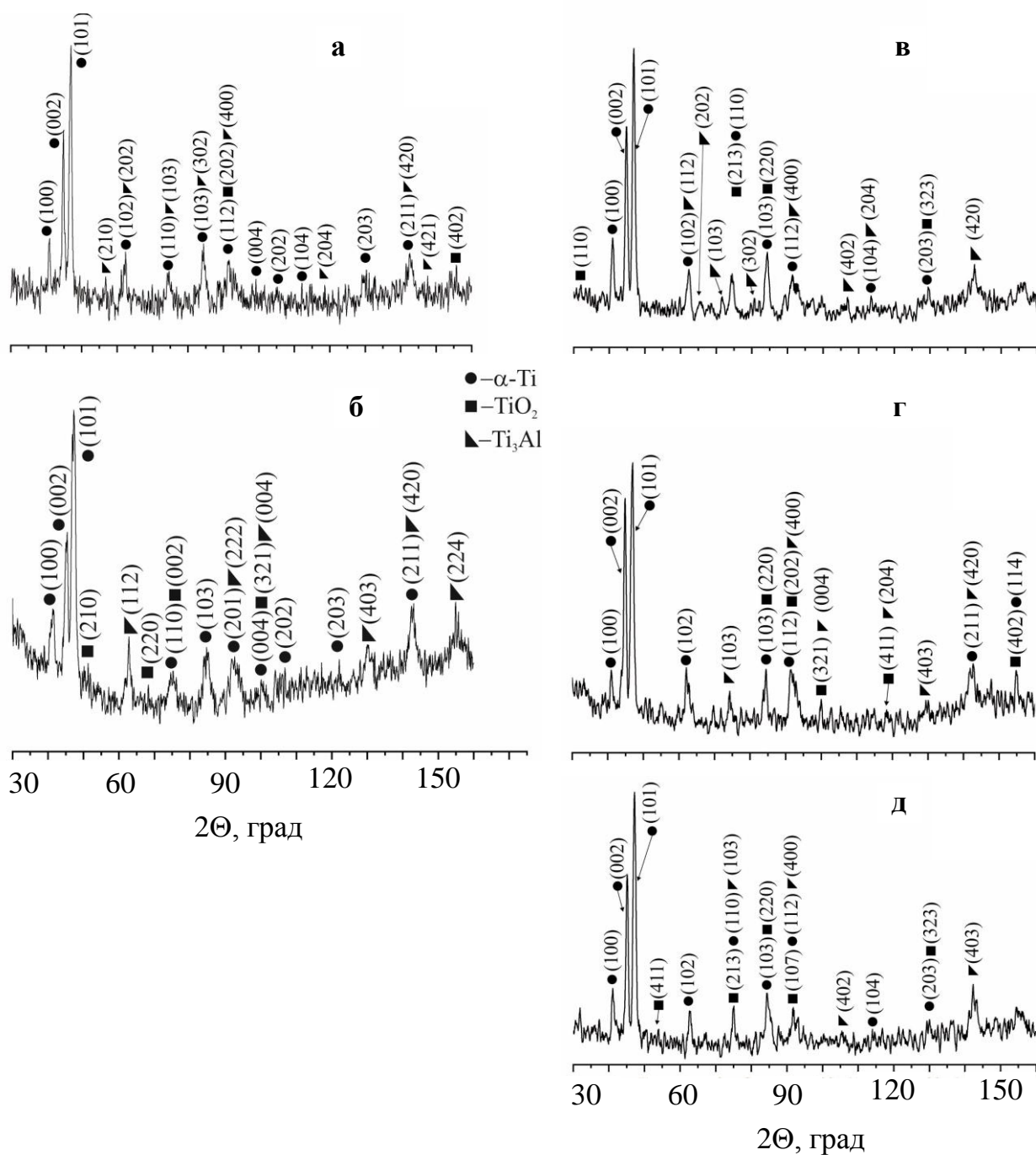
4.3 Влияние дозы имплантации на образование градиентной структуры в сплаве ВТ1-0 в СМК- и УМЗ-состояниях

В данном разделе подробно рассмотрено влияние дозы ионной имплантации (1×10^{17} ион/см², 5×10^{17} ион/см² и 10×10^{17} ион/см²) на формирование и размер слоев сплава ВТ1-0 в СМК- и УМЗ-состояниях.

4.3.1 Влияние имплантации на фазовый и элементный состав имплантированного сплава ВТ1-0

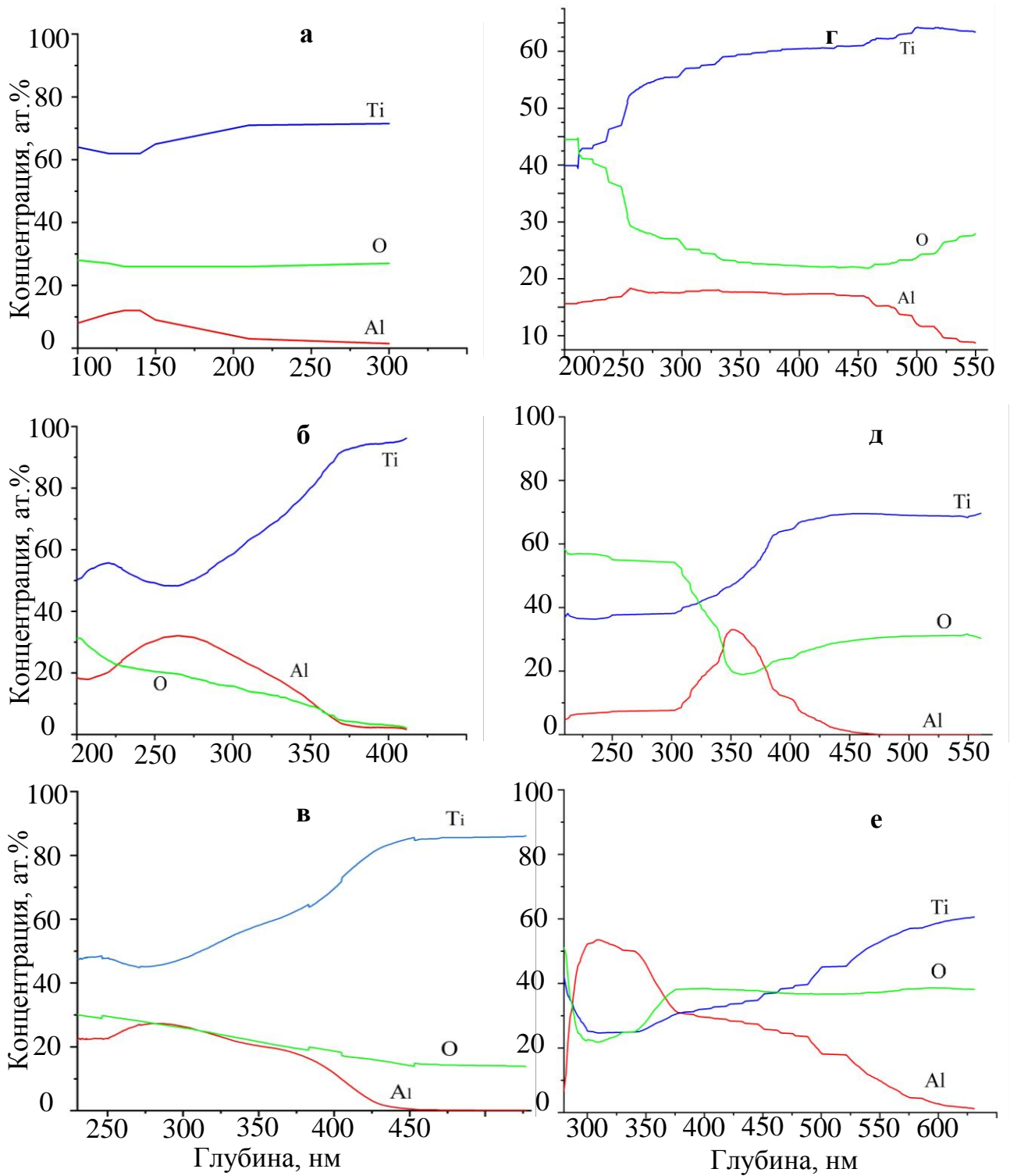
Как отмечалось выше, фазовый анализ имплантированного ионами алюминия сплава ВТ1-0, находящегося в СМК- и в УМЗ-состояниях, был выполнен методом РФА (методом скользящего пучка). Полученные рентгенограммы образцов сплава ВТ1-0, имплантированных разными дозами (1×10^{17} ион/см², 5×10^{17} ион/см² и 10×10^{17} ион/см²), приведены на рисунке 4.36.

Как видно из этого рисунка, фазовый состав сплава не зависит не только от исходного размера зерна (см. раздел 4.2), но и от дозы имплантации, а именно, матрицей сплава является фаза α -Ti, а также присутствуют интерметаллид Ti₃Al и оксид TiO₂. Фаза TiAl₃ методом РФА ни в СМК-, ни в УМЗ-состоянии сплава ВТ1-0 при всех изученных в настоящей работе дозах имплантации не обнаруживается [128, 129].



а – б – СМК-состояние; в – д – УМЗ-состояние
 а, в – 1×10^{17} ион/см²; б, г – 5×10^{17} ион/см²; д – 10×10^{17} ион/см²
 Рисунок 4.36 – Рентгенограммы образцов СМК- и УМЗ-сплавов,
 имплантированных ионами Al с различными дозами

Выше мы отмечали, что для определения элементного состава в поверхностном слое имплантированного сплава ВТ1-0 было использовано два метода: метод электронной ОЖЕ-спектроскопии и метод ЭДС. На рисунке 4.37 представлены концентрационные профили легирующих элементов в имплантированных слоях сплава ВТ1-0, находящегося в СМК- и УМЗ-состояниях.



а, г – 1×10^{17} ион/см²; б, д – 5×10^{17} ион/см²; в, е – 10×10^{17} ион/см²

Рисунок 4.37 – ОЖЕ-профили распределения элементов по глубине поверхностных слоев сплава ВТ1-0 после имплантации с различными дозами

Из рисунка 4.37 видно, что концентрационный профиль алюминия независимо от дозы имплантации, как и от исходного размера зерна (см. раздел 4.2), имеет один максимум. Также видно, что, во-первых, концентрация алюминия при имплантации с

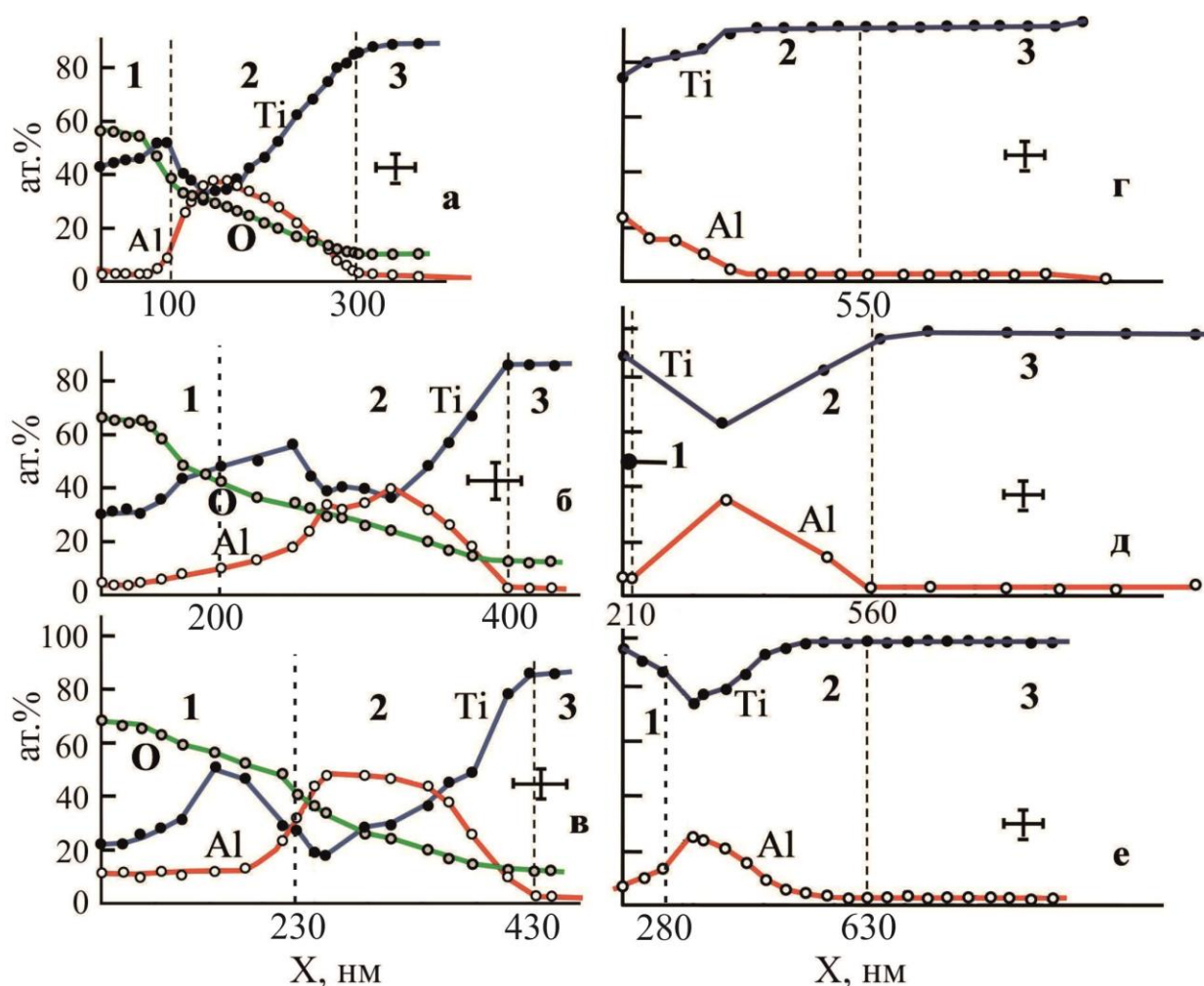
малой дозой (1×10^{17} ион/см²) существенно ниже концентрации кислорода. Это свидетельствует о том, что в поверхностном слое, наряду с интерметаллидными фазами, будут образовываться также оксидные фазы – оксиды титана и алюминия. Увеличение дозы имплантации приводит к монотонному уменьшению концентрации кислорода в образцах СМК-сплава и сложному изменению при постепенном уменьшении в образцах УМЗ-сплава. Во-вторых, увеличение дозы имплантации приводит к увеличению максимальной концентрации алюминия, причем в образцах УМЗ-сплава это увеличение более выражено. В-третьих, увеличение дозы имплантации как в СМК-сплаве, так и в УМЗ, приводит к смещению максимума концентрации алюминия к верхней границе ионно-легированного слоя [127, 129]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее [20]. В-четвертых, толщина ионно-легированного слоя не зависит от дозы имплантации и в сплаве, находящемся в СМК-состоянии, составляет величину ~ 200 нм, в УМЗ-состоянии – 350 нм [128–130].

Вследствие высокой концентрации границ зерен при уменьшении размера зерна титановой мишени будет наблюдаться повышенная диффузия имплантируемых элементов по глубине материала. Поэтому, в отличие от поликристаллических материалов [20, 57, 60, 73, 102, 103], дополнительная ускоренная диффузия алюминия по глубине и приводит к повышению толщины имплантированного слоя. Сравнивая теоретически рассчитанные значения [92] с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе методом ОЖЕ-спектроскопии, можно сказать, что наблюдается хорошее соответствие. Это подтверждает тот факт, что при ионной имплантации в СМК-материал имеет место преимущественно радиационно-стимулированная диффузия по границам зерен [131].

В-пятых, из данных ОЖЕ-спектроскопии (рисунок 4.37) следует, что независимо от дозы имплантации и исходного размера зерна даже на глубине 1 – 2 мкм концентрация алюминия может составлять до 2 ат. %, что значительно превышает проективный пробег алюминия в титане [57, 127, 129, 132]. Можно заключить, что проявляется эффект «дальнодействия» [57, 103], связанный с присутствием внедренной примеси на большую глубину вследствие радиационно-стимулированной диффузии.

Проведенный анализ элементного состава методом ПЭМ с использованием ЭДС, в отличие от электронной ОЖЕ-спектроскопии, показал наличие оксидной пленки в

образцах сплава ВТ1-0, находящегося как в СМК-, так и в УМЗ-состояниях, и имплантированных с разными дозами (рисунок 4.38).



а – в – СМК-состояние; г – е – УМЗ-состояние;

а, г – 1×10^{17} ион/см²; б, д – 5×10^{17} ион/см²; в, е – 10×10^{17} ион/см²

Рисунок 4.38 – Распределения элементов по глубине поверхностных слоев, полученные методом ЭДС, после имплантации сплава ВТ1-0 в СМК- и УМЗ-состояниях (1 – 3 – номера слоев градиентной структуры)

Как видно из рисунка, в оксидной пленке кроме кислорода присутствуют алюминий и титан. Отметим, что представленные зависимости распределения ключевых элементов по глубине получены статистическим анализом по совокупности более чем 20 экспериментальных данных. Необходимо подчеркнуть, что представленные значения концентраций элементов являются относительной величиной, так как учитываются только основные элементы (титан, алюминий и кислород). Как можно заметить, в оксидной пленке присутствует преимущественно кислород и малое количество

алюминия. Подробное исследование фазового состава оксидной пленки было описано выше (гл.4, раздел 4.1).

4.3.2 Влияние дозы имплантации на количественные параметры градиентной структуры

Проведенные исследования показали, что увеличение дозы имплантации в сплаве как в СМК-состоянии, так и в УМЗ приводит к увеличению толщины оксидной пленки. Однако, если в УМЗ-сплаве при дозе 1×10^{17} ион / см^2 толщина пленки была в 2 раза больше, чем в СМК-сплаве, то при увеличении дозы эта разница существенно сокращается (таблица 4.4). Подобные результаты по изменению толщины оксидной пленки с ростом дозы облучения были получены ранее в работах [133, 134]. Также ранее [20, 57, 58, 73, 103] было установлено, что осаждение при имплантации атомов кислорода и алюминия на поверхности сплава ВТ1-0 должно способствовать изменению структуры. Все это было подтверждено в настоящей работе. Полученные количественные данные для сплава ВТ1-0, имплантированного ионами алюминия с различными дозами, приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Классификация и толщина слоев градиентной структуры сплава ВТ1-0 после имплантации ионами алюминия с различными дозами

№ слоя	Классификация слоев после имплантации	Толщина слоя					
		СМК-состояние			УМЗ-состояние		
		1×10^{17} ион/ см^2	5×10^{17} ион/ см^2	10×10^{17} ион/ см^2	1×10^{17} ион/ см^2	5×10^{17} ион/ см^2	10×10^{17} ион/ см^2
1	Оксидная пленка	100 нм	200 нм	230 нм	200 нм	210 нм	280 нм
2	Ионно-легированный слой	200 нм	200 нм	200 нм	350 нм	350 нм	350 нм
3	Слой с измельченной зеренной структурой	1,10 мкм	0,90 мкм	0,40 мкм	0,77 мкм	0,75 мкм	0,70 мкм
4	Слой остаточного влияния имплантации	498,90 мкм	498,7 мкм	499,17 мкм	498,68 мкм	498,69 мкм	498,67 мкм
5	Слой с исходной зеренной структурой	1499,7 мкм	1500 мкм	1500 мкм	1500 мкм	1500 мкм	1500 мкм

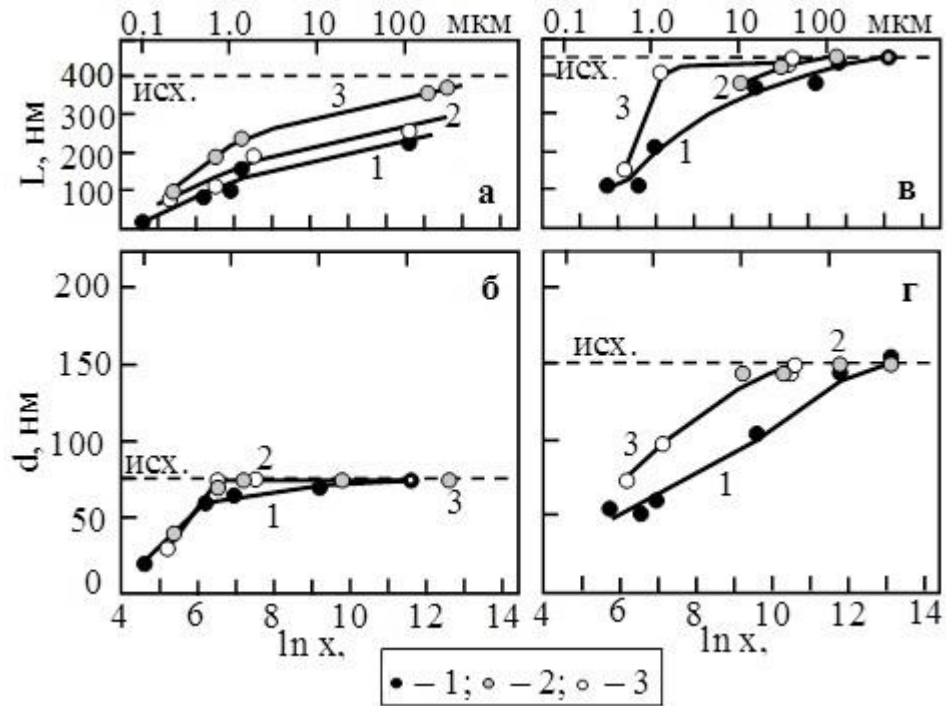
Из рисунка 4.38 видно, что за оксидным слоем (оксидной пленкой) следует ионно-легированный слой (слой 2). Хорошо видно, что в слое 2 как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии концентрация алюминия независимо от дозы имплантации вначале увеличивается, достигает максимального значения и затем уменьшается. Увеличение концентрации алюминия в ионно-легированном слое должно привести к увеличению доли интерметаллидных фаз в модифицированных слоях.

Из рисунка 4.38 также видно, что увеличение дозы имплантации приводит, во-первых, к увеличению пика концентрации алюминия, во-вторых, к смещению этого пика к поверхности образца, в-третьих, к увеличению толщины ионно-легированного слоя в сплаве ВТ1-0, находящемся в УМЗ-состоянии, по сравнению с СМК-состоянием (см. таблицу 4.4). Это связано с тем, что ионная имплантация способствует процессу распыления поверхности мишени [134], что влечет за собой перемещение поверхности в глубь мишени по отношению к исходной поверхности. Причем при малых дозах падающих ионов происходит распыление только атомов мишени (атомов титана), при больших дозах – атомов мишени и внедренных атомов (атомов алюминия) [134].

4.3.3 Влияние дозы имплантации на размер зерна

На рисунке 4.39 представлены изменения средних размеров (продольного и поперечного) зерен по мере удаления от имплантированной поверхности в образцах сплава ВТ1-0, находящегося в СМК- и УМЗ-состояниях. Значения средних размеров зерен сплава ВТ1-0 в исходном состоянии (перед имплантацией) на рисунке 4.39 отмечены пунктирными линиями. Видно, что как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии на поверхности образца (в слое 2) независимо от дозы ионная имплантация приводит к измельчению зеренной структуры, в которой средний коэффициент анизотропии $L/d \sim 1$. Проведенные исследования показали, что увеличение дозы ионной имплантации слабо влияет на изменение поперечного размера зерна (рисунок 4.39 б, г), но оказывает значительное влияние на изменение продольного размера (рисунок 4.39 а, в). Это означает, что формирование поперечных границ идет намного интенсивнее, чем продольных.

Кроме того, также видно, что изменение среднего продольного размера зерна существенно зависит от дозы имплантации, а именно, чем больше доза имплантации, тем слабее измельчение зерна.



а, б – СМК-состояние; в, г – УМЗ-состояние;

а, в – продольный размер зерна L ; б, г – поперечный d

Рисунок 4.39 – Влияние дозы имплантации на изменение среднего размера зерен α -Ti по мере удаления от поверхности образца

1 – 1×10^{17} ион/см²; 2 – 5×10^{17} ион/см²; 3 – 10×10^{17} ион/см²

Таким образом, из сравнения рисунков 4.36 – 4.39 следует, что, во-первых, как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии, то есть независимо от величины исходного размера зерна, а также независимо от дозы имплантации приводит к измельчению зеренной структуры, причем на расстояния, гораздо превышающие глубину проникновения ионного пучка, что подтверждает наличие эффекта «дальнодействия» [57, 103, 127, 129, 135].

Во-вторых, чем меньше исходный размер зерна (СМК-состояние), тем сильнее происходит измельчение зерен (как продольного, так и поперечного) вблизи поверхности образца. Увеличение дозы ионной имплантации слабо влияет на изменение поперечного размера зерна, но существенно влияет на изменение продольного размера: чем больше доза имплантации, тем слабее измельчение. В-третьих, поведение зеренной структуры свидетельствует о том, что как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии ионная имплантация независимо от дозы приводит к образованию градиентной структуры.

4.3.4 Влияние дозы имплантации на фазовое состояние градиентной структуры

Выше отмечалось, что в СМК- и УМЗ-состоянии сплава ВТ1-0 ионная имплантация приводит к формированию градиентной структуры, причем доза ионной имплантации не влияет ни на количество слоев, ни на качественный фазовый состав в каждом слое. Однако размеры слоев, а также количественный фазовый состав в каждом слое претерпевают некоторые изменения. Влияние дозы имплантации на размеры слоев приведены выше в таблице 4.4.

4.3.4.1 Слой 1 – оксидная пленка

Выше (см. разделы 4.1 и 4.2) отмечалось, что оксидный слой (слой 1) в имплантированном с дозой 1×10^{17} ион/см² сплаве ВТ1-0, находящийся в СМК- и в УМЗ-состояниях, представляет собой пленку, содержащую преимущественно кислород, который находится в оксидах алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO , TiO_2). Наличие в оксидной пленке таких химических элементов, как O, Al и Ti, доказали результаты, полученные методом ЭДС. Было установлено также, что в пленке присутствуют отдельные частицы, размер которых не превышает 20 нм. Проведенный фазовый анализ показал, что этими частицами являются нанозерна α -Ti и интерметаллидов Ti_3Al и $TiAl_3$ (см. рисунок 4.8).

Выполненные исследования показали, что увеличение дозы имплантации как в СМК-, так и в УМЗ-сплаве не изменяет фазовый состав оксидного слоя. Размер частиц в слое 1 также остается неизменным. Установлено, что увеличение дозы имплантации приводит только к увеличению толщины оксидного слоя (см. таблицу 4.4). Это объясняется тем, что во время имплантации происходит диффузия кислорода вглубь материала. А так как в сплавах на основе титана формирование оксидов титана является неизбежным процессом, связанным с большим сродством титана к кислороду, то и дополнительное поступление кислорода вследствие имплантации и приводит к дополнительному образованию оксидов. Чем больше доза имплантации, тем интенсивнее эти процессы. Увеличение размера зерна приводит к усилению этих процессов. Все это (и увеличение дозы имплантации, и увеличение размера зерна) приводит к увеличению толщины оксидного слоя. Подобные результаты были получены

ранее в [57, 103]. Осаждение при имплантации атомов кислорода и алюминия на поверхности сплава ВТ1-0 в виде пленки способствует изменению морфологии поверхности, о чем и сообщалось выше (см. разделы 4.1 и 4.2).

4.3.4.2 Слой 2 – ионно-легированный слой

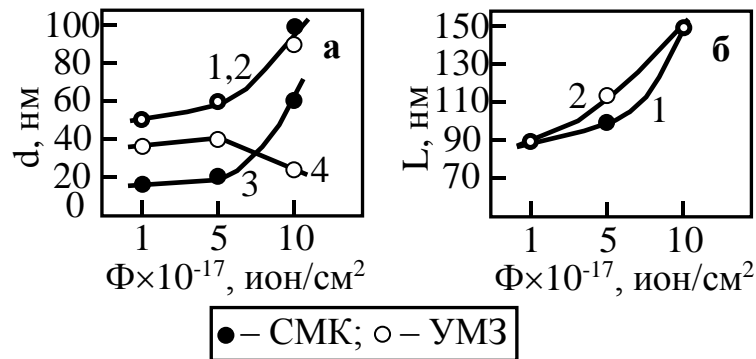
Выше мы отмечали, что слой 2 следует за слоем 1. Проведенные исследования показали, что толщина ионно-легированного слоя (слоя 2) не зависит от дозы имплантации, но зависит от размера зерна (см. таблицу 4.4). А именно, при всех изученных в работе дозах имплантации в сплаве ВТ1-0, находящемся в СМК-состоянии, толщина слоя 2 составляет 200 нм, в УМЗ-состоянии – 350 нм.

Также проведенные исследования показали, что не только размер зерна не имплантированного сплава (СМК- и УМЗ-состояния), но и имплантация приводит к измельчению зеренной структуры по всей толщине ионно-легированного слоя. Это хорошо следует из рисунка 4.39: в сплаве в СМК-состоянии в слое 2 увеличение дозы ионной имплантации практически не влияет на изменение средних размеров зерен (как продольного L , так и поперечного d), в УМЗ-состоянии приводит к увеличению их размеров.

Кроме того, методом ПЭМ было установлено, что увеличение дозы имплантации не только не изменяет фазовый состав в слое 2, но и не влияет на расположение фаз. При всех изученных в работе дозах имплантации в слое 2 присутствуют зерна двух типов. Первый тип – это зерна α -Ti, практически свободные от дислокаций. Второй тип – двухфазные зерна, а именно, зерна α -Ti, внутри которых присутствуют частицы интерметаллида Ti_3Al , обладающие пластинчатой формой. Размеры частиц внутри зерен α -Ti слабо зависят от величины исходного (не имплантированного) размера зерна (СМК- и УМЗ-состоянии). Однако ионная имплантация и увеличение её дозы приводит к возрастанию размера и плотности распределения частиц, что приводит к увеличению объемной доли фазы Ti_3Al внутри двухфазных зерен (α -Ti + Ti_3Al) [128,129, 136–138,].

В работе также установлено, что средние размеры двухфазных зерен (α -Ti + Ti_3Al) в слое 2 с увеличением дозы ионной имплантации увеличиваются, но при этом

практически не зависят от исходного размера зерна (рисунок 4.40, кривые 1 – 2 и таблица 4.5). Объемные доли двухфазных зерен также увеличиваются (таблица 4.5).



а – поперечный размер (d) двухфазных зерен и диаметр (d) частиц $TiAl_3$; б – продольный размер двухфазных зерен (L)

Рисунок 4.40 – Влияние дозы ионной имплантации (Φ) на размеры двухфазных зерен ($\alpha-Ti + Ti_3Al$) и диаметр частиц фазы $TiAl_3$ в слое 2 в сплаве ВТ1-0 (1 и 3 – СМК-состояние; 2 и 4 – УМЗ-состояние)

Таблица 4.5 – Влияние дозы ионной имплантации на размер и объемную долю двухфазных зерен ($\alpha-Ti + Ti_3Al$) в слоях 2 и 3 в сплаве ВТ1-0

	Доза, ион/см ²	Слой 2		Слой 3	
		Размеры зерен ($\alpha-Ti + Ti_3Al$), нм	Об. доля	Размеры зерен ($\alpha-Ti+Ti_3Al$), нм	Об. доля
СМК	1×10^{17}	50 × 90	10 %	80 × 125	40 %
	5×10^{17}	60 × 100	30 %	100 × 150	30 %
	10×10^{17}	100 × 150	10 %	125 × 225	30 %
УМЗ	1×10^{17}	50 × 90	10 %	90 × 120	20 %
	5×10^{17}	60 × 115	20 %	120 × 150	40 %
	10×10^{17}	90 × 150	20 %	200 × 400	40 %

Кроме частиц интерметаллида Ti_3Al , находящихся внутри зерен $\alpha-Ti$, в слое 2 присутствуют частицы еще одного интерметаллида – упорядоченная фаза $TiAl_3$. Частицы фазы $TiAl_3$ в этом слое имеют форму, близкую к округлой, и располагаются случайным образом.

Проведенные количественные оценки показали, что в слое 2 средний размер частиц фазы $TiAl_3$ зависит как от величины зерна не имплантированного сплава (СМК- и УМЗ-состояния), так и от дозы ионной имплантации. А именно, в СМК-состоянии увеличение дозы ионной имплантации приводит к укрупнению размера частиц фазы

TiAl₃ (см. рисунок 4.40, кривая 3), в УМЗ-состоянии – наоборот, к измельчению (см. рисунок 4.40, кривая 4).

Все вышесказанное приводит к тому, что объемные доли частиц интерметаллидных фаз (Ti₃Al и TiAl₃) уже в слое 2 изменяются сложным образом (рисунок 4.41).

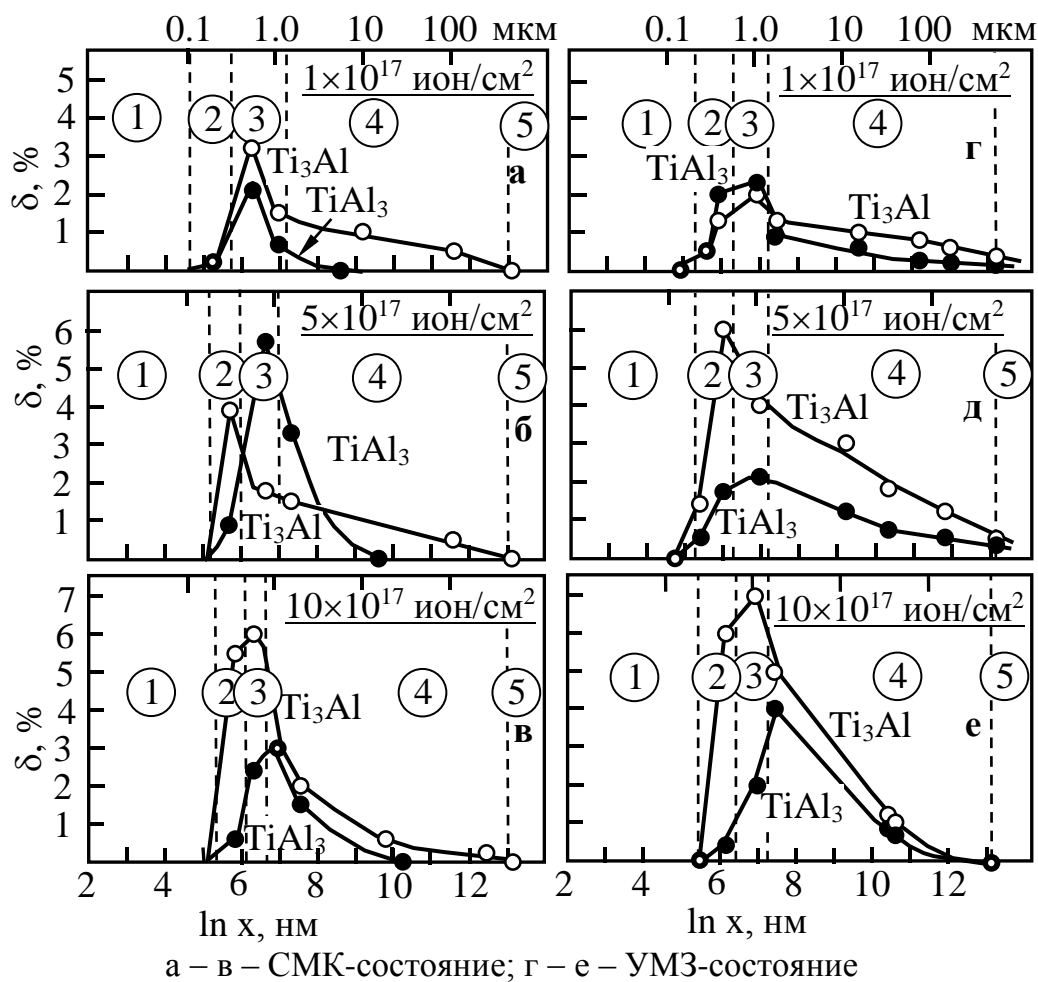


Рисунок 4.41 – Изменения объемных долей интерметаллидных фаз по мере удаления от имплантированной с разными дозами поверхности в глубину образца сплава ВТ1-0 (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

Выше мы отмечали, что кроме интерметаллидных фаз Ti₃Al и TiAl₃ в слое 2 также присутствуют оксиды – фазы Al₂O₃ и TiO₂, а в УМЗ-сплаве обнаружена еще одна фаза – оксид Al₂TiO₅. Еще раз отметим, что формирование оксидных фаз возможно за счет присутствия высокой концентрации кислорода в поверхностных слоях имплантированных сплавов.

Проведенные количественные оценки показали, что ионная имплантация приводит к существенному уменьшению размера частиц фазы TiO₂. Так, в сплаве ВТ1-0,

находящемся в СМК-состоянии, средний размер частиц составлял величину, равную 20 нм, а в УМЗ-состоянии 15 нм. После имплантации размер частиц в слое 2 резко уменьшился и, как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии, составил величину ~ 8 нм (рисунок 4.42 а, в). Причем, как видно из представленного рисунка, в СМК-состоянии доза имплантации не оказывает никакого влияния, в УМЗ-состоянии – практически влияние дозы также отсутствует.

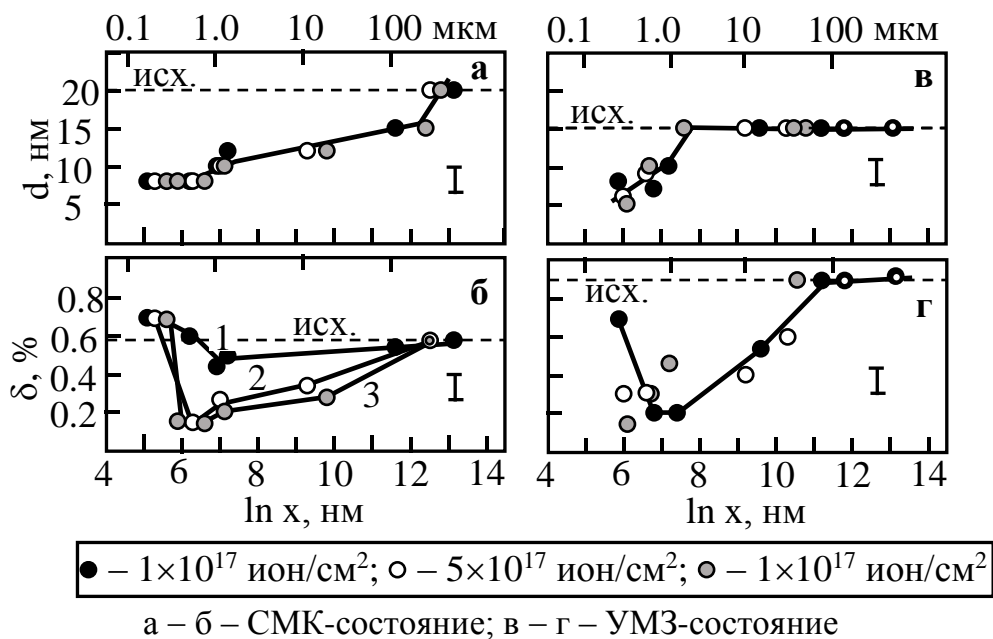
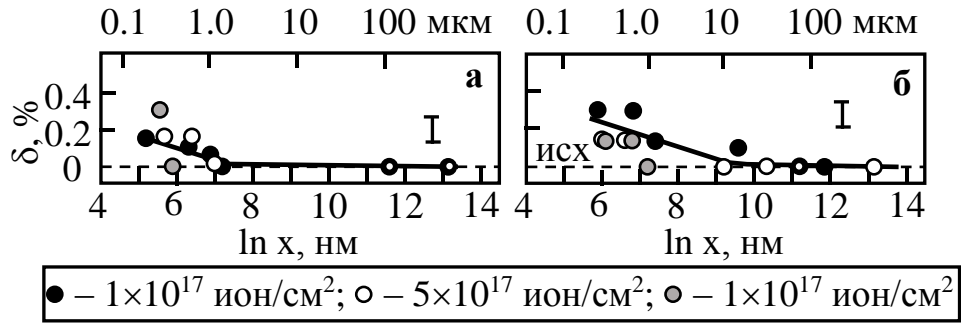


Рисунок 4.42 – Изменение размеров (d) и объемных долей (δ) частиц оксида титана TiO_2 по мере удаления от имплантированной с разными дозами поверхности в глубь образца сплава ВТ1-0

Также из рисунка 4.42 следует, что в сплаве, находящемся в СМК-состоянии, в слое 2 объемная доля фазы TiO_2 превышает исходное значение, хотя и незначительно, и при этом не зависит от дозы имплантации (рисунок 4.42 б). В УМЗ-состоянии объемная доля фазы TiO_2 в слое 2 оказывается меньше исходного значения, причем, чем больше доза имплантации, тем меньше объемная доля фазы TiO_2 (рисунок 4.42 г).

Выше мы отмечали, что в слое 2 кроме частиц фазы TiO_2 присутствуют частицы округлой формы еще одного оксида – Al_2O_3 . Средний размер этих частиц независимо от дозы имплантации как в СМК, так и в УМЗ-состоянии составляет 3 – 5 нм, а их объемная доля мала и слабо зависит от дозы имплантации (рисунок 4.43).



а – СМК-состояние; б – УМЗ-состояние

Рисунок 4.43 – Изменение объемных долей (δ) оксида алюминия Al_2O_3 по мере удаления от имплантированной с разными дозами поверхности в глубь образца сплава ВТ1-0

Как уже сообщалось, в слое 2 имплантированного сплава ВТ1-0, находящегося в УМЗ-состоянии, присутствуют частицы оксида Al_2TiO_5 . Это частицы округлой формы, их средний размер ~ 5 нм, объемная доля составляет 0.7 об. %. В СМК-состоянии сплава частицы этого оксида не обнаружены.

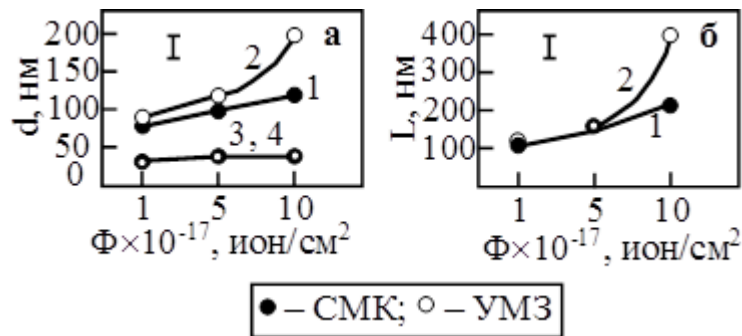
4.3.4.3 Слой 3 – слой с измельченной зеренной структурой

Ранее отмечалось, что, во-первых, этот слой подобен слою 2. Однако, если на толщину слоя 2 увеличение дозы имплантации в сплаве ВТ1-0, находящемся как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии, не оказывало никакого влияния, то в слое 3 увеличения дозы приводит к уменьшению толщины этого слоя (см. таблицу 4.4). При этом следует отметить, что при увеличении дозы имплантации от 1×10^{17} ион/см² до 10×10^{17} ион/см² толщина слоя в СМК-состоянии уменьшается практически в 3 раза, а в УМЗ-состоянии – лишь в 1,1 раза.

Во-вторых, также отмечалось, что морфологически слой 3 подобен слою 2. А именно, как в СМК, так и в УМЗ-состояниях, то есть независимо от исходного размера зерна, ионная имплантация при всех дозах приводит к измельчению зеренной структуры (см. рисунок 4.39), однако в этом слое средний размер зерна всегда выше, чем в слое 2. Соотношение $L/d \approx 1$ сохраняется.

В-третьих, фазовый состав в слое 3 такой же, как и в слое 2, то есть матрицей является фаза α -Ti, также присутствуют интерметаллиды $TiAl_3$ и Ti_3Al , оксиды титана и алюминия. При этом форма частиц и их расположение в слое 3 также совпадают. Как и в

слое 2, в слое 3 присутствуют зерна α -Ti двух типов: 1) зерна α -Ti, практически свободные от дислокаций, и 2) двухфазные зерна (α -Ti + Ti₃Al) – зерна α -Ti, внутри которых присутствуют частицы Ti₃Al пластинчатой формы. Установлено, что независимо от дозы имплантации средние размеры двухфазных зерен (α -Ti + Ti₃Al) и их объемные доли в слое 3 больше, чем в слое 2, причем как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии (сравни кривые 1 и 2 на рисунке 4.44 с кривыми 1 и 2 на рисунке 4.40 и данные в таблице 4.5).

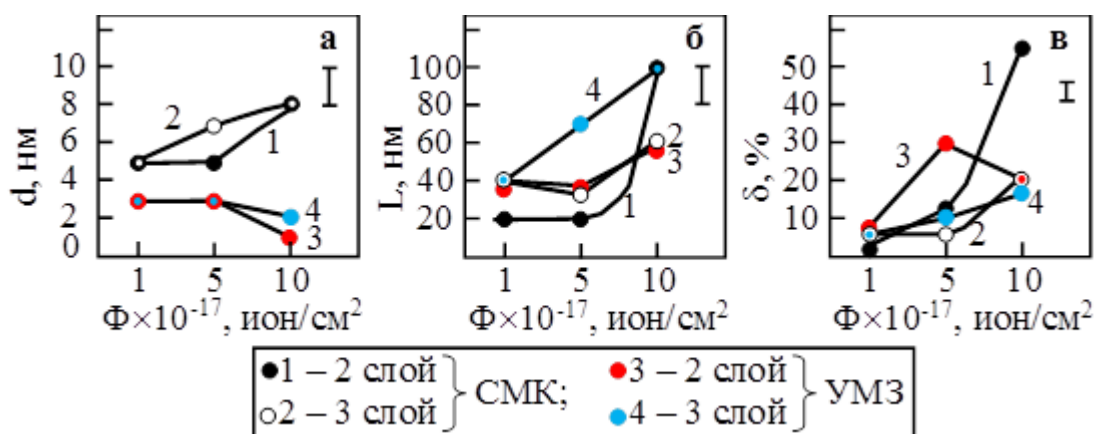


а – поперечный размер (d) двухфазных зерен и диаметр частиц TiAl₃ (d); б – продольный размер (L) двухфазных зерен

Рисунок 4.44 – Влияние дозы ионной имплантации (Φ) на размеры двухфазных зерен (α -Ti + Ti₃Al) (кривые 1 и 2) и диаметр частиц фазы TiAl₃ (кривые 3 и 4) в слое 3 в сплаве BT1-0 в СМК- и УМЗ-состояниях

Были проанализированы размеры и объемные доли пластинчатых частиц Ti₃Al, находящиеся внутри зерен α -Ti в слоях 2 и 3, в зависимости от размера зерна (СМК- и УМЗ-состояния) и от дозы имплантации. Полученные результаты представлены на рисунке 4.45. Как следует из представленного рисунка, во-первых, поперечные размеры частиц Ti₃Al в сплаве BT1-0, находящемся в СМК-состоянии, как в слое 2, так и в слое 3 при всех исследованных в работе дозах имплантации больше, чем в УМЗ-состоянии (рисунок 4.45 а), а продольные – наоборот, меньше (рисунок 4.45 б).

Во-вторых, как в СМК-состоянии, так и в УМЗ поперечные и продольные размеры частиц в слое 2 меньше, чем в слое 3 (сравни на рисунке 4.45 а – б кривые 1 и 3 с кривыми 2 и 4).



а – поперечный размер (d); б – продольный размер (L); в – объемная доля (δ) частиц фазы Ti_3Al

Рисунок 4.45 – Влияние дозы ионной имплантации (Φ) на размеры и объемную долю частиц фазы Ti_3Al , находящихся внутри двухфазных зерен ($\alpha-Ti + Ti_3Al$) в слоях 2 (кривые 1, 3) и 3 (кривые 2, 4) в сплаве VT1-0 в СМК- и УМЗ-состояниях

В-третьих, по мере увеличения дозы имплантации поперечные размеры частиц как в слое 2, так и в слое 3 в СМК-состоянии сплава увеличиваются (рисунок 4.45 а, кривые 1 и 2), а в УМЗ-состоянии – уменьшаются (рисунок 4.45 а, кривые 3 и 4). Продольные размеры как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии при увеличении дозы имплантации увеличиваются (рисунок 4.45 б).

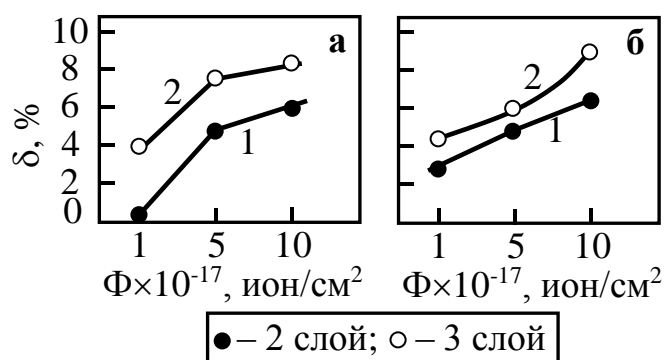
В-четвертых, объемная доля частиц фазы Ti_3Al , находящихся внутри зерен $\alpha-Ti$, в СМК-состоянии сплава при увеличении дозы имплантации в слоях 2 и 3 увеличивается, причем, чем больше доза, тем интенсивнее происходит увеличение доли фазы. В УМЗ-состоянии сплава в слое 3 наблюдается равномерное увеличение δ , в слое 2 – вначале объемная доля резко увеличивается, затем уменьшается. Таким образом, размеры и объемная доля частиц фазы Ti_3Al , находящихся внутри зерен $\alpha-Ti$, зависят как от размера зерна (СМК- и УМЗ-состояния), так и от дозы имплантации.

Кроме частиц интерметаллида Ti_3Al , находящихся внутри зерен $\alpha-Ti$, в слое 3, как и в слое 2, присутствуют частицы упорядоченной фазы $TiAl_3$. Форма этих частиц и их расположение в слое 3 такие же, как и в слое 2. Средний размер частиц фазы $TiAl_3$ в слое 3 слабо зависит не только от исходного размера зерна (СМК- и УМЗ-состояния), но и от дозы имплантации (сравни кривые 3 и 4 на рисунках 4.40 а и 4.44 а).

Таким образом, выполненные количественные оценки показали, что объемные доли интерметаллидных фаз (Ti_3Al и $TiAl_3$) в слое 3, зависят не только от исходного

размера зерна, но и от дозы имплантации, причем влияние дозы имплантации оказывается более существенным (см. рисунок 4.41). Кроме того, следует отметить, если в СМК-сплаве частицы интерметаллидных фаз (Ti_3Al и $TiAl_3$) в основном присутствуют в центральной части слоя 3 (рисунок 4.41 а – в), то в УМЗ-сплаве частицы интерметаллидных фаз практически равномерно располагаются в слоях 2 и 3 (рисунок 4.41 г – е). При этом имплантация с дозой 1×10^{17} ион/см² приводит к тому, что объемная доля фазы Ti_3Al в СМК-сплаве в слоях 2 и 3 постоянно превалирует над $TiAl_3$, хотя и не существенно, а в УМЗ-сплаве – наоборот, объемная доля фазы Ti_3Al оказывается меньше, чем $TiAl_3$.

Увеличение дозы имплантации до 5×10^{17} ион/см² изменяет соотношение долей интерметаллидных фаз. А именно, в СМК-состоянии сплава превалирует фаза $TiAl_3$, а объемная доля фазы Ti_3Al в слое 3 оказывается в ~ 3 раза меньше. В УМЗ-состоянии наоборот – превалирует фаза Ti_3Al , а объемная доля фазы $TiAl_3$ практически в 2 раза меньше. Дальнейшее увеличение дозы имплантации до 10×10^{17} ион/см² приводит к тому, что как в СМК, так и в УМЗ-состоянии превалирует фаза Ti_3Al . Таким образом, суммируя вышесказанное можно сделать вывод, что увеличение дозы имплантации в интервале 1×10^{17} ион/см² – 5×10^{17} ион/см² в сплаве ВТ1-0, находящемся в СМК-состоянии, приводит к интенсивному выделению интерметаллидных фаз в слоях 2 и 3, при дальнейшем увеличении дозы имплантации выделение резко замедляется (рисунок 4.46 а). В УМЗ-состоянии – увеличение дозы имплантации приводит практически к равномерному выделению интерметаллидных фаз (рисунок 4.46 б).



а – СМК-состояние; б – УМЗ-состояние

Рисунок 4.46 – Влияние дозы ионной имплантации (Φ) на объемную долю интерметаллидных фаз ($TiAl_3 + Ti_3Al$) в слоях 2 (кривая 1) и 3 (кривая 2) в сплаве ВТ1-0 в СМК- и УМЗ-состояниях

В слое 3, как и в слое 2, кроме интерметаллидных фаз Ti_3Al и $TiAl_3$ в также присутствуют оксиды – фазы Al_2O_3 и TiO_2 , а в УМЗ-сплаве еще и оксид Al_2TiO_5 . Результаты количественных оценок, представлены на рисунках 4.42 – 4.43. Средние размеры частиц TiO_2 как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии практически остаются такими же, как в слое 2 (рисунок 4.42 а, в) и не зависят от дозы имплантации. То же относится и к частицам фаз Al_2O_3 и Al_2TiO_5 . Объемная доля фазы TiO_2 в слое 3 как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии меньше исходного значения, причем, чем больше доза имплантации, тем меньше объемная доля фазы TiO_2 (рисунок 4.42 б, г). Объемная доля фазы Al_2O_3 такая же, как и в слое 2, и также слабо зависит от дозы имплантации (рисунок 4.43 а – б). То же относится и к фазе Al_2TiO_5 .

4.3.4.4 Слои 4 (слой остаточного влияния имплантации) и 5 (слой с исходной зеренной структурой)

В сплаве ВТ1-0, находящемся как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии, толщина слоев 4 и 5 при увеличении дозы имплантации не изменяются (см. таблицу 4.4). Уже в слое 4 зерна $\alpha-Ti$ приобретают четкие границы и становятся анизотропными, то есть $L/d > 1$. Размеры зерен $\alpha-Ti$ (как поперечные, так и продольные) приближаются к исходным значениям (см. рисунок 4.39).

Отметим, что в сплаве в СМК-состоянии поперечный размер зерна (d) практически не зависит от дозы имплантации и достигает своего исходного значения уже в центральной части слоя 4 (см. рисунок 4.39 б). Продольный размер зерна (L) при дозе имплантации, равной 1×10^{17} ион/см², достигает исходного значения только к середине слоя 5, при дозе 10×10^{17} ион/см² – к концу слоя 4, то есть, чем больше доза имплантации, тем быстрее продольный размер достигает величины $L_{исх}$ (см. рисунок 4.39 а).

В УМЗ-состоянии поперечный размер зерна d более зависим от дозы имплантации: при дозе 1×10^{17} ион/см² $d = d_{исх}$ в конце слоя 4, при дозе 10×10^{17} ион/см² – в центральной части слоя 4 (см. рисунок 4.39 г). Продольный размер зерна также зависит от дозы имплантации, а именно, при дозе 1×10^{17} ион/см² $L = L_{исх}$ в конце слоя 4, при дозе 10×10^{17} ион/см² – в начале этого слоя (см. рисунок 4.39 в).

Фазовый состав по всей глубине слоев 4 и 5 независимо от дозы имплантации содержит интерметаллиды (Ti_3Al и $TiAl_3$) и оксидные фазы, в основном оксиды титана TiO_2 . Интерметаллид Ti_3Al в СМК-состоянии сплава при всех исследованных в работе дозах имплантации присутствует только в слое 4 в виде прослоек, расположенных по границам зерен $\alpha-Ti$, в слое 5 интерметаллид Ti_3Al не обнаружен. По мере удаления от поверхности образца объемная доля фазы Ti_3Al уменьшается и в конце слоя 4 становится равной нулю (см. рисунок 4.41 а – в). В УМЗ-состоянии независимо от дозы имплантации интерметаллид Ti_3Al присутствует на всем протяжении слоя 4 и в начале слоя 5 (см. рисунок 4.41 г – е). В УМЗ-состоянии частицы фазы Ti_3Al , как и в СМК-состоянии, располагаются по границам зерен $\alpha-Ti$ в виде прослоек.

Интерметаллид $TiAl_3$ в слоях 4 и 5 в СМК-состоянии сплава при дозе имплантации, равной 1×10^{17} ион/см², полностью отсутствует. По мере увеличения дозы имплантации фаза $TiAl_3$ присутствует практически до середины слоя 4. Частицы этой фазы, как и в слоях 2 и 3, обладают округлой формой, но располагаются они теперь в стыках анизотропных зерен $\alpha-Ti$. В УМЗ-состоянии частицы фазы $TiAl_3$, как и Ti_3Al присутствуют на всем протяжении слоя 4 и полностью отсутствуют в слое 5 (рисунок 4.41 г – е).

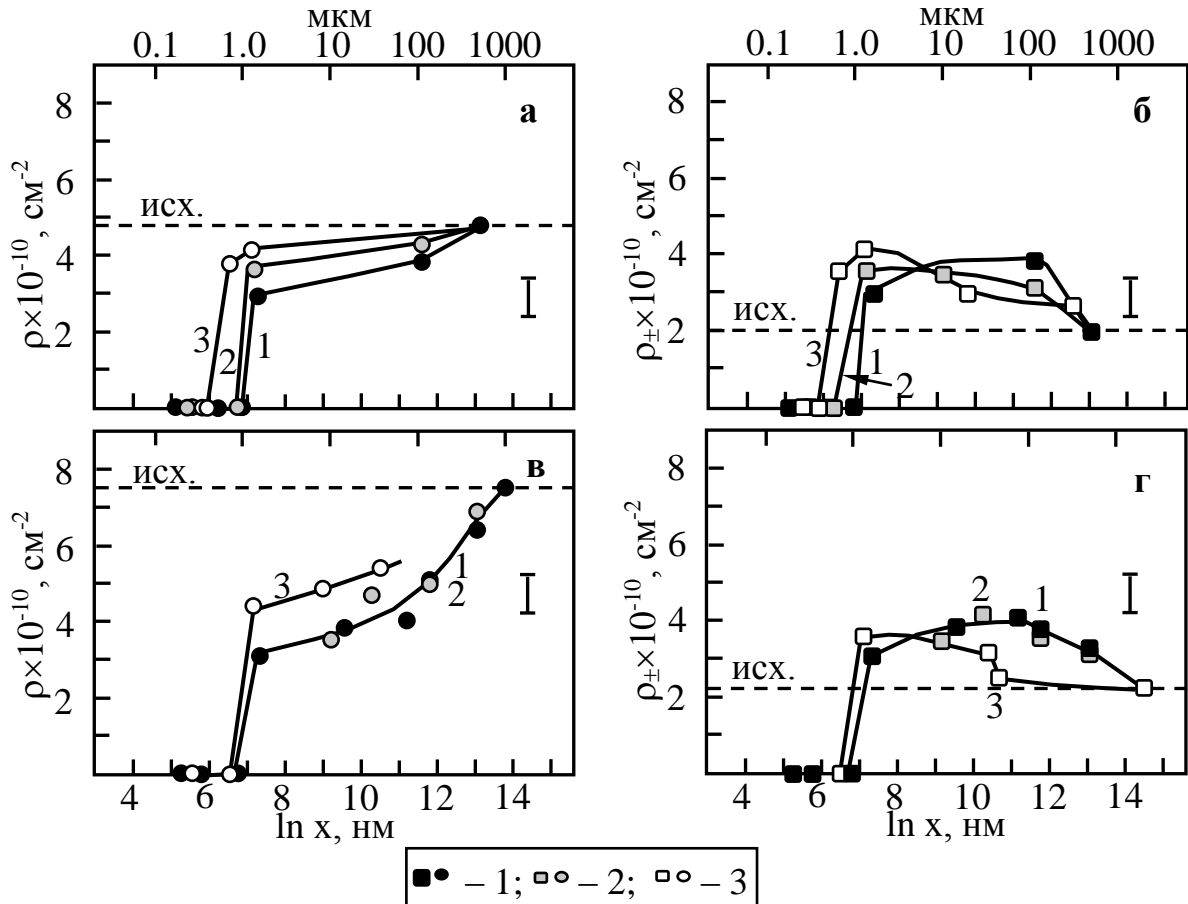
Выше мы отмечали, что независимо от дозы имплантации наряду с интерметаллидными фазами Ti_3Al и $TiAl_3$ в слоях 4 и 5 присутствуют оксиды титана TiO_2 . Частицы TiO_2 в слоях 4 и 5 обладают округлой формой и располагаются случайным образом, не связанным со структурой материала. По мере удаления от поверхности имплантированных образцов размеры частиц в слоях 4 и 5, как в СМК-, так и в УМЗ-состояниях, увеличиваются и приближаются к исходному значению. В СМК-состоянии сплава средний размер частиц TiO_2 достигает исходного значения в конце слоя 4 (см. рисунок 4.42 а), в УМЗ-состоянии – в слое 5 (см. рисунок 4.42 в).

Отметим, что по мере удаления от поверхности имплантированных образцов объемные доли оксидов TiO_2 в слоях 4 и 5 как в СМК-, так и в УМЗ-состояниях также увеличиваются и приближаются к исходному значению к концу слоя 4, причем в УМЗ-сплаве более заметно (см. рисунок 4.42 б, г).

4.3.5 Дефектная структура градиентных слоев и внутренние напряжения

Выполненные исследования показали, что в сплаве ВТ1-0, находящемся как в СМК, так и в УМЗ-состоянии, тип дислокационной структуры в каждом слое градиентной структуры остается одинаковым и независимым от дозы имплантации. В работе установлено, что при всех исследованных в работе дозах имплантации в слоях 2 и 3 присутствуют зерна α -Ti, внутри которых практически отсутствуют дислокации. В этих зернах скалярная плотность дислокаций $\rho \sim 0$. В слоях 4 и 5, также независимо от дозы имплантации, дислокации образуют сетчатую субструктуру. Величина средней скалярной плотности дислокаций (ρ) по мере удаления от поверхности образца как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии увеличивается, достигая значения, соответствующего исходному состоянию материала (рисунок 4.47). Отличие состоит лишь в том, что в сплаве в СМК-состоянии величина ρ достигает своего исходного значения уже в конце слоя 4 (рисунок 4.47 а), в то время как в УМЗ-сплаве – только в слое 5, причем ближе к его середине (рисунок 4.47 в). При этом величина ρ слабо зависит от дозы имплантации, однако присутствует тенденция увеличения величины ρ при увеличении дозы.

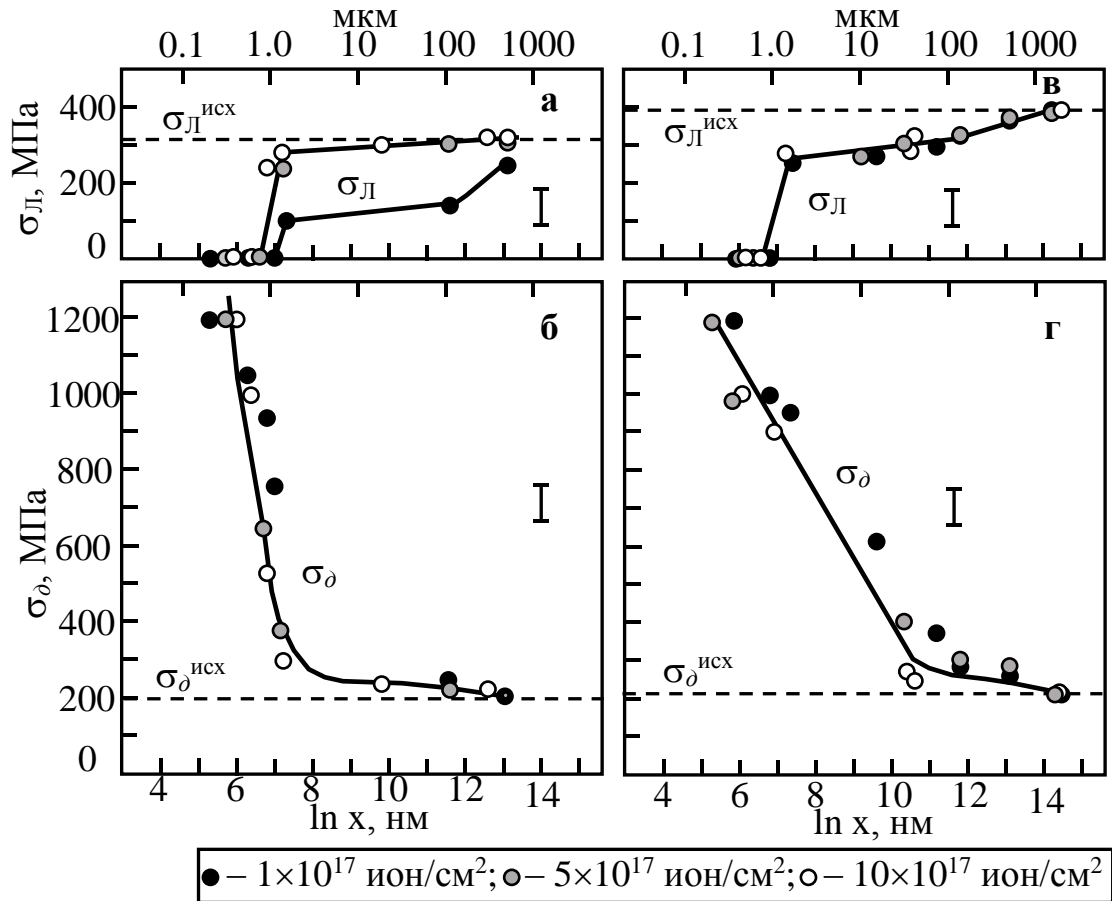
Выше мы отмечали, что в сплаве как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии дислокационная структура в слоях 4 и 5 поляризована. А это означает, что дислокационная структура наряду со скалярной плотностью дислокаций (ρ) характеризуется избыточной плотностью дислокаций (ρ_{\pm}). Изменение избыточной плотности дислокаций по мере удаления от поверхности для образцов в СМК- и УМЗ-состояниях представлено на рисунках 4.47 б и 4.47 г. При сравнении рисунков видно, что, во-первых, величина ρ_{\pm} слабо зависит от дозы имплантации. Во-вторых, независимо от дозы имплантации изменения ρ_{\pm} в обоих состояниях сплава подобны, то есть в слое 4 как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии все дислокации постепенно становятся избыточными и в центральной части слоя 4 оказывается, что $\rho = \rho_{\pm}$. При этом величины ρ_{\pm} в обоих образцах оказываются выше их исходных значений. При дальнейшем увеличении расстояния от имплантированной поверхности ρ_{\pm} уменьшается, достигая в конце слоя 4 в СМК-сплаве (рисунок 4.47 б) и в слое 5 в УМЗ-сплаве (рисунок 4.47 г) значений, соответствующих исходным значениям ρ_{\pm} , но при этом постоянно остается $\rho_{\pm} < \rho$.



а, б – СМК-состояние; в, г – УМЗ-состояние

Рисунок 4.47 – Влияние дозы имплантации на изменение скалярной ρ и избыточной ρ_{\pm} плотности дислокаций в α -Ti по мере удаления от поверхности образца (1 – 1×10^{17} ион/см²; 2 – 5×10^{17} ион/см²; 3 – 10×10^{17} ион/см²)

Выше также сообщалось, что сформированная в слоях 4 и 5 дислокационная структура как в СМК-, так и в УМЗ-состояниях сплава создает в материале внутренние напряжения, независимые от дозы имплантации. Так, скалярная плотность дислокаций создает напряжения «леса» дислокаций $\sigma_{\text{л}}$ (напряжения, создаваемые дислокационной структурой – напряжения сдвига), избыточная плотность дислокаций – дальнедействующие напряжения $\sigma_{\text{д}}$ (моментные, или локальные). Изменения амплитуды $\sigma_{\text{л}}$ и $\sigma_{\text{д}}$ по мере удаления от имплантированной поверхности для обоих образцов приведена на рисунке 4.48.



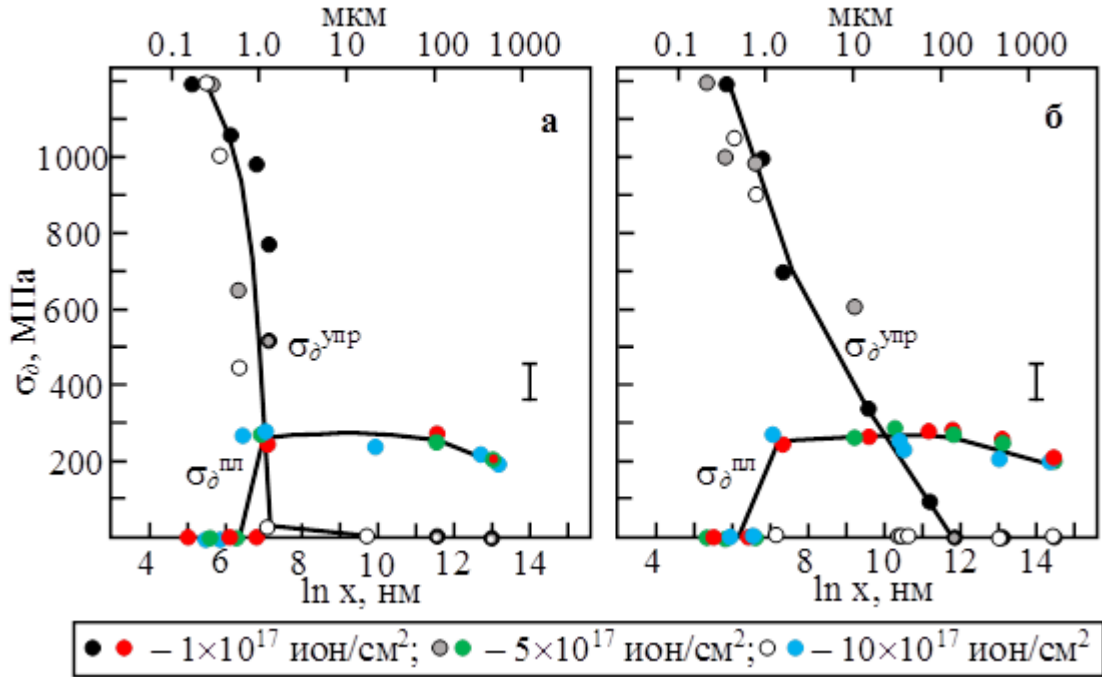
а, б – СМК-состояние; в, г – УМЗ-состояние

Рисунок 4.48 – Влияние дозы имплантации на изменение величины $\sigma_{\text{Л}}$ и σ_{δ} в сплаве ВТ1-0 по мере удаления от поверхности образца

Из рисунка 4.48 следует, что, во-первых, напряжения сдвига $\sigma_{\text{Л}}$ в сплаве в СМК-состоянии зависят от дозы имплантации, в УМЗ-состоянии такая зависимость отсутствует (сравни рисунок 4.48 а с рисунком 4.48 в). Дальнедействующие (моментные, или локальные) напряжения σ_{δ} как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии не зависят от дозы имплантации (сравни рисунок 4.48 б с рисунком 4.48 г).

Во-вторых, независимо от дозы имплантации как в СМК-, так и в УМЗ-состоянии сплава в слоях 2 и 3 внутренние напряжения представлены только дальнедействующими (моментными, то есть локальными) напряжениями σ_{δ} , напряжения, создаваемые дислокационной структурой $\sigma_{\text{Л}}$ (напряжения сдвига), отсутствуют полностью. В слое 4 внутренние напряжения представлены как локальными σ_{δ} , так и напряжениями сдвига $\sigma_{\text{Л}}$, то есть $(\sigma_{\text{Л}} + \sigma_{\delta})$, причем в первой половине слоя ($\sigma_{\text{Л}} < \sigma_{\delta}$), во второй – ($\sigma_{\text{Л}} > \sigma_{\delta}$). В слое 5 присутствуют только напряжения сдвига $\sigma_{\text{Л}}$.

В-третьих, дальнодействующие (моментные, то есть локальные) напряжения σ_δ представлены пластической $\sigma_\delta^{\text{пл}}$ и упругой $\sigma_\delta^{\text{упр}}$ составляющими, причем в слоях 2 и 3 присутствует только упругая составляющая, в слое 4 упругая и пластическая, а в слое 5 – только пластическая (рисунок 4.49).



а – в – СМК-состояние; г-е – УМЗ-состояние

Рисунок 4.49 – Влияние дозы имплантации на изменение упругой $\sigma_\delta^{\text{упр}}$ и пластической $\sigma_\delta^{\text{пл}}$ составляющих моментных напряжений по мере удаления от поверхности образца

4.4 Заключение по главе 4

Исследовано структурно-фазовое состояние модифицированных слоев сплава ВТ1-0 в СМК и УМЗ-состояниях, имплантированных при дозах облучения: 1×10^{17} ион/см²; 5×10^{17} ион/см²; 10×10^{17} ион/см².

1. Установлено, что энергетическое воздействие ионами алюминия на сплав ВТ1-0 в СМК и в УМЗ-состояниях приводит к реструктуризации сплава с уменьшением как продольного, так и поперечного размеров матричных титановых зерен. В СМК-состоянии средний поперечный размер зерна относительно исходного значения уменьшился в 3 раза (с 80 нм до 25 нм), а продольный размер – в 20 раз (с 400 нм до 20 нм), в УМЗ-

состоянии средний поперечный размер зерен уменьшился в ~ 3 раза (с 0,15 мкм до 0,05 мкм), продольный – в ~ 4 раза (с 0,45 мкм до 0,1 мкм).

2. Установлено, что в СМК- и в УМЗ-состоянии сплава, по мере удаления от поверхности обработанного образца в глубь материала образуется градиентная структура, представляющая собой 5 различающихся по элементному и фазовому составу слоев: 1 – оксидный слой; 2 – ионно-легированный слой; 3 – слой с измельченной зеренной структурой; 4 – слой остаточного влияния имплантации; 5 – слой с исходной зеренной структурой. Толщина слоев меняется в зависимости от состояния исходной мишени, концентрации алюминия и времени энергетического воздействия.

3. Установлено, что оксидный слой (слой 1) в Ti-СМК и Ti-УМЗ-образцов является частично аморфным слоем на основе оксидных фаз Al_2O_3 , TiO, TiO_2 с вкрапленными, вторично выделенными нанокристаллическими частицами интерметаллидных фаз Ti_3Al , TiAl_3 . С увеличением дозы имплантации наблюдается рост толщины оксидного слоя в СМК-состоянии от 100 нм до 230 нм, в УМЗ-состоянии от 200 нм до 280 нм.

4. Исследовано распределение алюминия по глубине исследованных образцов. Установлено, что как в Ti-СМК, так в Ti-УМЗ в слое 2 алюминий преимущественно участвует в образовании твердого раствора алюминия в титане, оставшийся алюминий участвует в образовании интерметаллидных фаз. В слое 3 весь внедренный алюминий находится в интерметаллидных фазах. По мере удаления от обработанной поверхности образца содержание алюминия уменьшается, что приводит к уменьшению объемных долей интерметаллидных фаз.

5. Установлено, что толщина ионно-легированного слоя (слоя 2) при одних и тех же дозах облучения отличается в зависимости от структурного состояния мишени (для Ti-СМК составляет 200 нм, Ti-УМЗ – 350 нм), обусловленное различными диффузионными процессами в титановой матрице и распределением алюминия по глубине модифицированного слоя.

6. Показано, что ионно-легированный слой является неоднородным по зеренной структуре. Установлено, что в слое 2 сплавов Ti-СМК и Ti-УМЗ присутствуют зерна двух типов. Первый тип – это зерна свободные от дислокаций (зерна α -Ti). Второй тип – зерна α -

Ti, внутри которых присутствуют частицы пластинчатой формы (двухфазные зерна α -Ti + Ti₃Al).

7. В ионно-легированном слое (2 слой) присутствуют наноразмерные частицы интерметаллида – TiAl₃ (60 нм для Ti-СМК; 20 нм для Ti-УМЗ), имеющие округлую форму и располагающиеся случайным образом по слою.

8. Установлено, что слой с измельчённой зеренной структурой (в работе обозначен как слой 3) характеризуется идентичным со слоем 2 фазовым составом: основа фаза α -Ti с вторичными выделениями интерметаллидных фаз TiAl₃ и Ti₃Al и оксидов TiO₂ и Al₂O₃ с максимальной объемной долей. Увеличение дозы ионной имплантации приводит к увеличению объемной доли выделяемых интерметаллидных фаз и изменению продольного размера матричных зерен. Установлено, что толщина 3-го слоя в имплантированном образце Ti-СМК составляет 1100 нм, в Ti-УМЗ составляет 770 нм.

9. Исследована структура слоя 4 (слой остаточного влияния имплантации) в зависимости от дозы ионной имплантации. Установлено, что толщина слоя составляет от 1,4 мкм до ~ 500 мкм в зависимости от исходного состояния мишени и дозы облучения. Зерна α -Ti достигают своих исходных (до имплантации) значений в данном слое и содержат в своем объеме оксидные фазы титана и интерметаллидные фазы TiAl₃ и Ti₃Al. По мере увеличения расстояния от обработанной поверхности объемная доля интерметаллидных фаз уменьшается и к концу слоя 4 интерметаллидные фазы исчезают полностью.

10. Установлено, что слой 5 (слой с исходной зеренной структурой) соответствует исходному состоянию мишени. Фазовый состав сплава ВТ1-0 независимо от размера зерна мишени и дозы имплантации по всей глубине содержит оксидные фазы титана.

11. Исследована дислокационная структура сплава по мере удаления от облученной поверхности. Установлено, что во всех мишенях и при всех дозах ионной имплантации в слоях 2 и 3 дислокационная структура отсутствует ($\rho \sim 0$), слоях 4 и 5 дислокации образуют сетчатую субструктуру, величина ρ по мере удаления от обработанной поверхности образца увеличивается, достигая значения, соответствующего исходному состоянию материала в конце слоя 4 (Ti-СМК), в середине 5 слоя (Ti-УМЗ). Наблюдается увеличение величины ρ при увеличении дозы имплантации.

10. Установлено, что для всех мишеней титана и доз ионной имплантации внутренние напряжения в слоях 2 и 3 представлены только упругой составляющей дальнодействующих напряжений σ_d , в слое 4 – дальнодействующими напряжениями (σ_d) и напряжением сдвига (σ_L), в слое 5 – только напряжениями сдвига σ_L .

5 ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ ВТ1-0 в МЗ-СОСТОЯНИИ

В настоящем разделе рассмотрено влияние имплантации на образование градиентной структуры в сплаве ВТ1-0, отожженном при температуре 773 К в течение 1 часа. Выше нами отмечалось (см. гл.3 раздел 3.1.2.5), что такой отжиг приводит к образованию изотропных зерен со средним размером зерна α -Ti, равным 1,7 мкм. Как из гл.2 (таблица 2.2), сплав с размером зерна 1,7 мкм должен относиться к мелкозернистому (МЗ) состоянию.

Однако, как показали проведенные исследования (см. рисунок 3.13), образовавшаяся зеренная структура оказалась сложной, а именно, выделяются два типа зерен, резко различающиеся по размеру. Зерна первого типа – это крупные зерна, составляющие основную долю материала (~ 85 %) и имеющие размер от 1 до 3 мкм (средний размер ~ 2 мкм). Согласно масштабной классификации (таблица 2.2), зерна этого типа относятся к МЗ-состоянию. Второй тип зерен – это мелкие зерна, имеющие размер в интервале 0,2 – 0,4 мкм (средний размер ~ 0,3 мкм). Объемная доля их в материале составляет ~ 15 %. Согласно масштабной классификации, зерна второго типа должны относиться к УМЗ-состоянию. Располагаются мелкие зерна, как правило, в стыках крупных зерен (см. рисунок 3.13).

Таким образом, сплав ВТ1-0 после отжига 773 К, 1 час характеризуется неоднородным зерненным состоянием. Ранее установлено [20, 41, 57, 58, 60, 103, 139, 140], что, во-первых, в условиях ионной имплантации физические процессы (образование вторичных фаз, накопление дефектов, формирование внутренних напряжений и др.) могут протекать по механизмам, отличным от материалов с однородным распределением зерен. Во-вторых, легирующая примесь (алюминий) не одинаково распределяется как по глубине имплантированных слоев, так и относительно мелких и крупных зерен.

Влияние имплантации ионами алюминия на структурно-фазовое состояние сплава ВТ1-0 было рассмотрено ранее в [20, 41, 58, 60, 139, 140]. Было установлено, что имплантация приводит к формированию градиентной структуры. Однако в этих работах исследование влияния имплантации проводилось на фольгах, вырезанных параллельно обработанной поверхности. Фольги вырезались на электроискровом станке толщиной ~

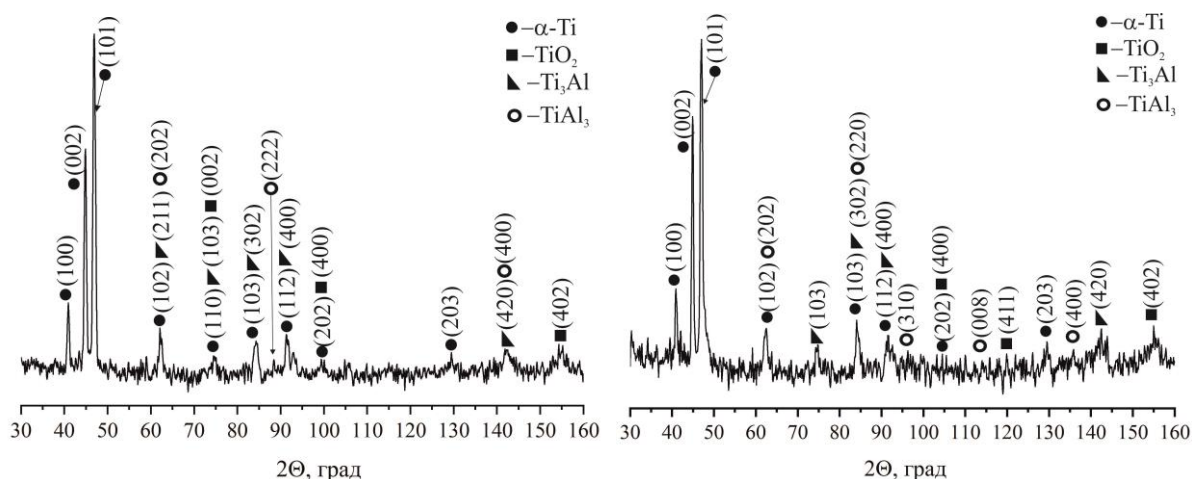
0,25 – 0,30 мм, затем утонялись методом электрополировки в электролите. При таком приготовлении фольги рассчитать расстояние до поверхности образца с точностью даже 100 нм, во-первых, затруднительно и, во-вторых, такой метод не позволяет провести исследование на расстояниях, не ближе 1 – 2 мкм от поверхности образца. Кроме того, определение толщины ионно-легированного слоя проводилось на основании данных метода электронной ОЖЕ-спектроскопии, точность которого недостаточна.

Как отмечалось выше (см. гл.2 раздел 2.4.1), в настоящей работе все исследования проведены на фольгах, вырезанных перпендикулярно обработанной поверхности образца, то есть вдоль направления пучка ионов Al, а утонение образцов осуществлялось с помощью установки JEOL IonSlicer EM 09100IS. Такая методика позволила провести исследования по всей толщине имплантированных образцов от самой поверхности. Толщина градиентных слоев определялась на основании результатов двух методов: 1) метода электронной ОЖЕ-спектроскопии и 2) метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Ниже подробно рассмотрено влияние дозы ионной имплантации (1×10^{17} ион/см² и 10×10^{17} ион/см²) на формирование и размер слоев сплава ВТ1-0, структурно-фазовое состояние и дефектная структура (скалярная и избыточная плотность дислокаций и внутренние напряжения) каждого слоя.

5.1 Влияние дозы имплантации на фазовый и элементный состав имплантированного сплава ВТ1-0

Как и в сплаве, находящемся в СМК- и в УМЗ-состояниях, фазовый анализ был выполнен методом РФА (методом скользящего пучка). Полученные рентгенограммы образцов сплава ВТ1-0, имплантированного дозами 1×10^{17} ион/см² и 10×10^{17} ион/см², приведены на рисунке 5.1.



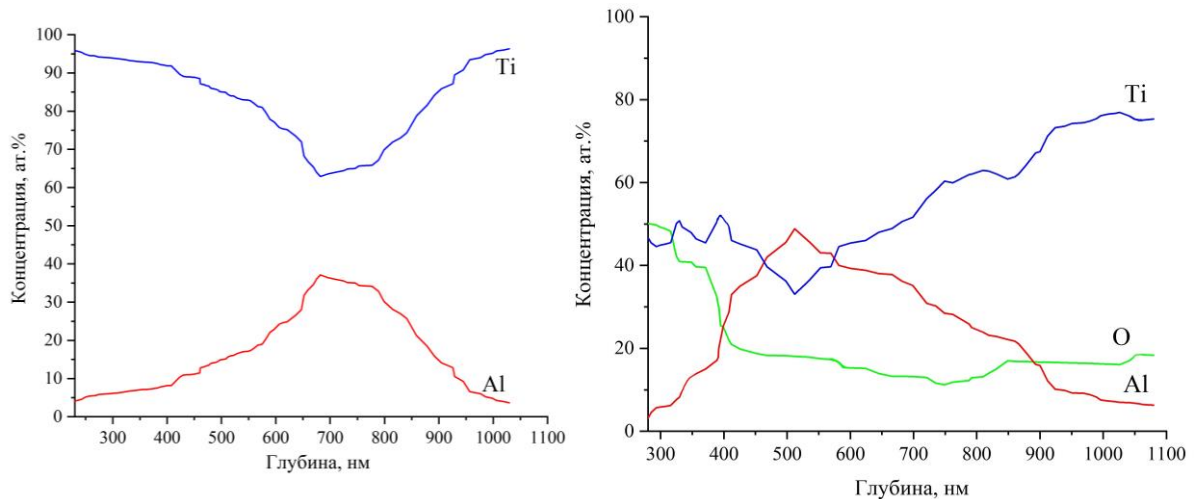
а – 1×10^{17} ион/см²; б – 10×10^{17} ион/см²

Рисунок 5.1 – Рентгенограммы образцов МЗ-сплава, имплантированного ионами Al с различными дозами

Как видно из этого рисунка, фазовый состав сплава не зависит от дозы имплантации. Как и в СМК- и УМЗ-состояниях матрицей сплава является фаза α -Ti, а также присутствуют интерметаллид Ti_3Al и оксид титана TiO_2 . Однако, отличительным является тот факт, что независимо от дозы имплантации методом РФА обнаружен еще и интерметаллид $TiAl_3$ (см. рисунок 5.1).

Как и в СМК- и УМЗ-состояниях сплава ВТ1-0 для определения элементного состава в поверхностном слое имплантированного сплава ВТ1-0 был использован метод ЭДС. На рисунке 5.2 представлены концентрационные профили элементов в имплантированных слоях сплава ВТ1-0, находящегося в МЗ-состоянии.

Из рисунка 5.2 видно, что концентрационный профиль алюминия независимо от дозы имплантации, как и в СМК, так и в УМЗ-состояниях, имеет один максимум. Также видно, что, во-первых, концентрация алюминия ниже концентрации кислорода. Это свидетельствует о том, что в поверхностном слое, наряду с интерметаллидными фазами, будут образовываться также оксидные фазы. Во-вторых, увеличение дозы имплантации приводит к увеличению максимальной концентрации алюминия. В-третьих, увеличение дозы имплантации, также как в СМК- и в УМЗ-состояниях, приводит к смещению максимума концентрации алюминия к верхней границе ионно-легированного слоя. В-четвертых, толщина ионно-легированного слоя не зависит от дозы имплантации и составляет величину ~ 800 нм, что существенно выше, чем в СМК- и в УМЗ-состояниях.



а – 1×10^{17} ион/см²; б – 10×10^{17} ион/см²

Рисунок 5.2 – Распределения элементов по глубине поверхностных слоев, полученные методом ЭДС, после имплантации сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии

5.2. Градиентная структура и влияние дозы имплантации

Как и в СМК- и УМЗ-состояниях имплантация сплава ВТ1-0 ионами алюминия привела к формированию градиентной структуры. Проведенные методом ПЭМ исследования показали, что также как в СМК- и УМЗ-состояниях по мере удаления от поверхности обработанного образца градиентная структура представляет собой 5 слоев (рисунок 5.3): 1 слой – это оксидный слой; 2 слой – ионно-легированный слой; 3 – слой с измельченной зеренной структурой; 4 – слой остаточного влияния имплантации; 5 – слой с исходной зеренной структурой. Установлено, что увеличение дозы имплантации не влияет на наличие перечисленных слоев, но изменяет размер каждого слоя.

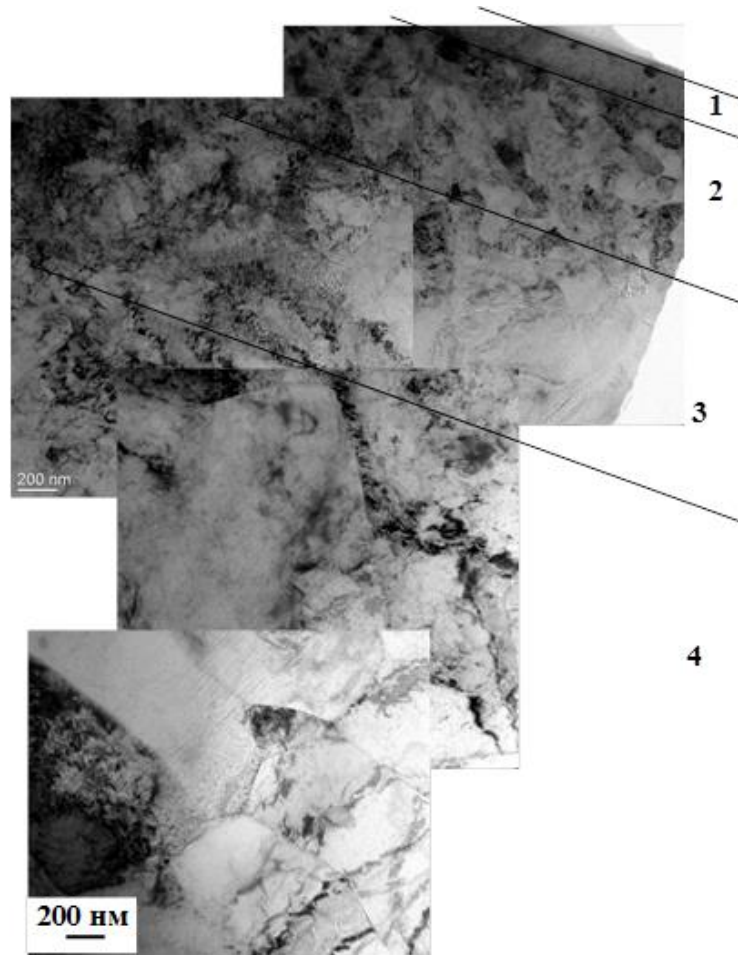


Рисунок 5.3 – Поперечное сечение образца BT1-0 в МЗ-состоянии после имплантации ионами алюминия с дозой 10×10^{17} ион/см² (1 – 4 – номера слоев градиентной структуры)

В работе установлено, как и в СМК- и УМЗ-состояниях, во-первых, все слои градиентной структуры различаются толщиной: чем дальше удален слой от поверхности облученного образца (чем больше номер слоя), тем больше толщина слоя. Это хорошо видно из таблицы 5.1.

Таблица 5.1 – Классификация и толщина слоев градиентной структуры сплава BT1-0 в МЗ-состоянии после имплантации ионами алюминия с различными дозами

№ слоя	Классификация слоев после имплантации	Толщина слоя, мкм	
		1×10^{17} ион/см ²	10×10^{17} ион/см ²
1	Оксидная пленка	0,23	0,28
2	Ионно-легированный слой	0,80	0,80
3	Слой с измельченной зеренной структурой	1,80	2,0
4	Слой остаточного влияния имплантации	9,80	10,42
5	Слой с исходной зеренной структурой	1987,37	1986,5

Во-вторых, как и в СМК- и УМЗ-состояниях матрицей всех слоев является фаза α -Ti, а слой 1 (оксидный слой) представляет собой пленку, содержащую преимущественно кислород, который находится в оксидах алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO , TiO_2). Напомним, что наличие кислорода обусловлено методом приготовления образцов (abc-прессования и последующего отжига при 773 К, 1 час), а также ионной имплантацией, выполненной в камере, в которой присутствует остаточная атмосфера. Адсорбированный и перемешанный ионным пучком с поверхностным слоем облучаемого образца кислород и приводит к формированию оксидных фаз. В-третьих, из таблицы 5.1 следует, что слои различаются размером зерен α -Ti, а именно, чем ближе к поверхности образца (чем меньше номер слоя), тем меньше размер зерна. Это хорошо видно из рисунка 5.4.

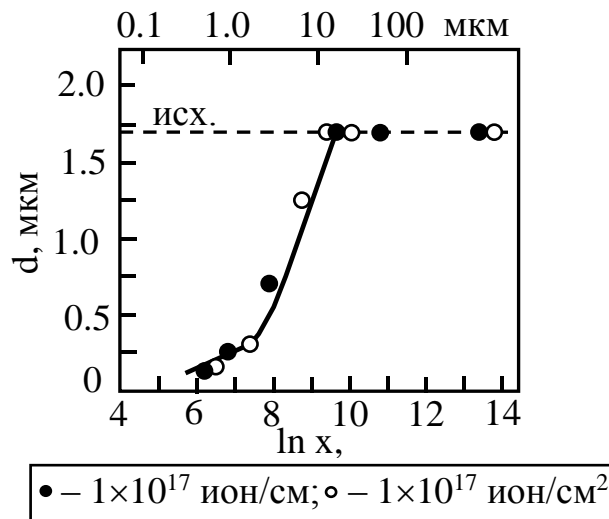


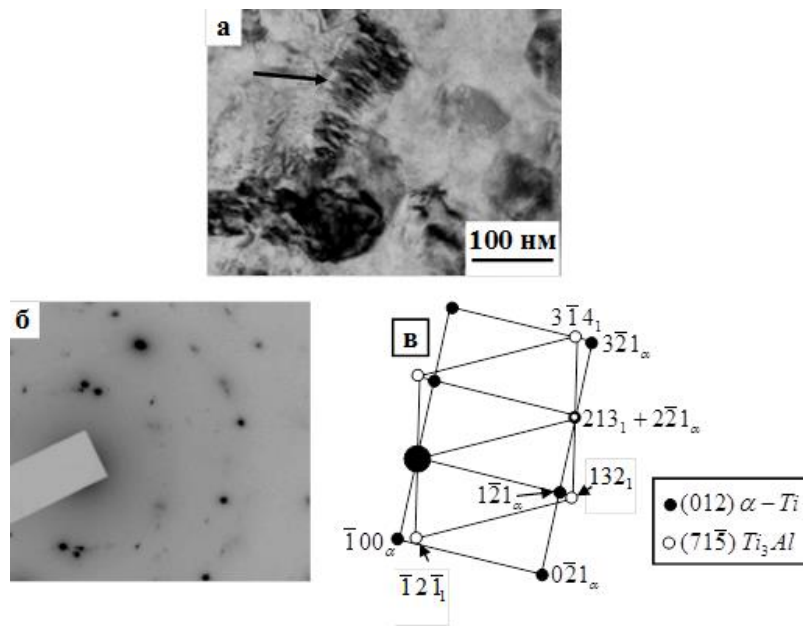
Рисунок 5.4 – Влияние дозы имплантации на изменение среднего размера зерен α -Ti по мере удаления от поверхности образца

Из рисунка 5.4 хорошо видно, что ионная имплантация оказывает влияние на измельчение зерна на глубину, гораздо превышающую толщину имплантированного слоя. Проведенные исследования показали, что слои 2 и 3, как в СМК- и УМЗ-состояниях, независимо от дозы ионной имплантации характеризуются образованием двух типов зерен. Первый тип – это зерна α -Ti, практически свободные от дислокаций [141]. Второй тип – зерна α -Ti, внутри которых присутствуют частицы пластинчатой формы. Соответствующие примеры приведены на рисунках 5.5 – 5.6.

Следует отметить, что, сравнивая полученные результаты с результатами, представленными в [20, 41, 58, 60, 139, 140], можно сделать вывод о том, что примененная в [20, 41, 58, 60, 139, 140] методика приготовления фольг для просмотра в электронном микроскопе не позволила получить структуру в 1 – 3 слоях градиентной структуры. Таким образом, полученные данные в [20, 41, 58, 60, 139, 140] фактически соответствуют слоям 4 и 5 настоящей работы.

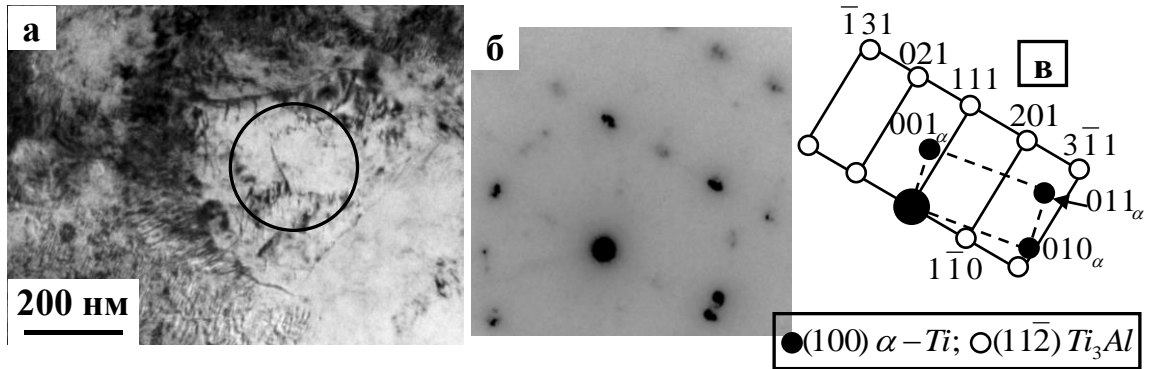
В слоях 4 и 5 зерна α -Ti – это смесь крупных и мелких изотропных зерен, как и в исходном состоянии (рисунок 5.7), средний размер которых интенсивно увеличивается и во второй половине слоя 4 достигает среднего исходного значения (см. рисунок 5.4).

В-четвертых, независимо от дозы имплантации в слоях различен состав вторичных фаз, а также форма частиц этих фаз, их средний размер, объемная доля и расположение частиц в слое. Так, в слое 1 в пленке присутствуют отдельно расположенные частицы, средний размер которых ~ 20 нм (рисунок 5.8). Выше было установлено (см. гл.4), что это нанозерна α -Ti и интерметаллидов Ti_3Al и $TiAl_3$.

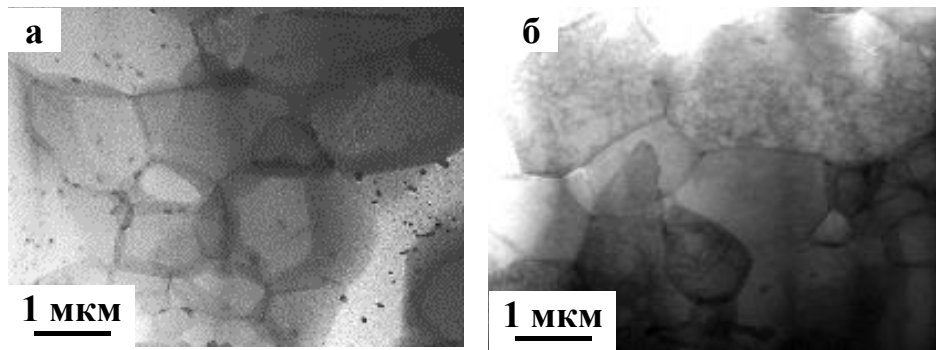


а – светлопольное изображение; б – микродифракционная картина, полученная с двухфазного зерна (α -Ti+ Ti_3Al), обозначенного на (а) стрелкой; в – ее индцированная схема

Рисунок 5.5 – ПЭМ-изображение двухфазных зерен (α -Ti+ Ti_3Al) в слое 2 имплантированного с дозой 1×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии

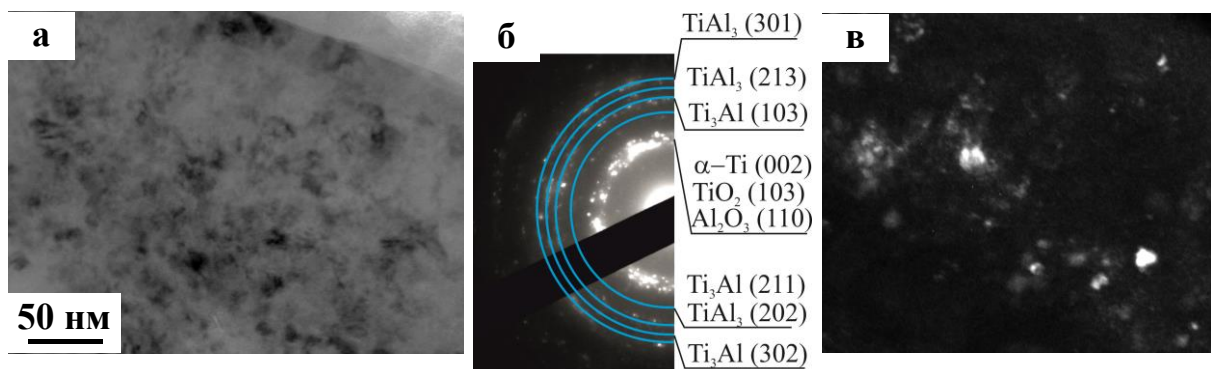


а – светлопольное изображение; б – микродифракционная картина, полученная с участка, отмеченного на (а) окружностью; в – ее индцированная схема
 Рисунок 5.6 – ПЭМ-изображение двухфазных зерен (α -Ti+Ti₃Al) в слое 3 имплантированного с дозой 10×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии



а – слой 4; б – слой 5

Рисунок 5.7 – Изображения зеренной структуры в различных слоях имплантированного с дозой 10×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии



а – светлопольное изображение; б – микродифракционная картина участка (а); в – темнопольное изображение, полученное с первого кольца

Рисунок 5.8 – ПЭМ-изображение оксидного слоя (слой 1) в имплантированном сплаве ВТ1-0 в МЗ-состоянии

В слоях 2 и 3, как также отмечалось выше, присутствуют частицы интерметаллида Ti₃Al – упорядоченная фаза со сверхструктурой D0₁₉, обладающая ГПУ-

кристаллической решеткой и пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$. Частицы этой фазы обладают пластинчатой формой и расположены внутри зерен α -Ti (см. рисунки 5.5 – 5.6). Увеличение дозы ионной имплантации приводит к уменьшению среднего размера двухфазных зерен (α -Ti+Ti₃Al) в слоях 2 и 3, но при этом всегда в слое 3 оказывается больше, чем в слое 2 (таблица 5.2). Объемная доля двухфазных зерен в слое 3 также выше, чем в слое 2, а с увеличением дозы ионной имплантации еще более увеличивается (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Влияние дозы ионной имплантации на размер и объемную долю двухфазных зерен (α -Ti+Ti₃Al) в слоях 2 и 3 в МЗ-состоянии сплава ВТ1-0

Доза имплантации, ион/см ²	Слой 2		Слой 3	
	Размеры зерен (α -Ti + Ti ₃ Al), нм	Об. доля	Размеры зерен (α -Ti + Ti ₃ Al), нм	Об. доля
1×10^{17}	60 × 140	30 %	120 × 300	40 %
10×10^{17}	60 × 165	35 %	75 × 175	55 %

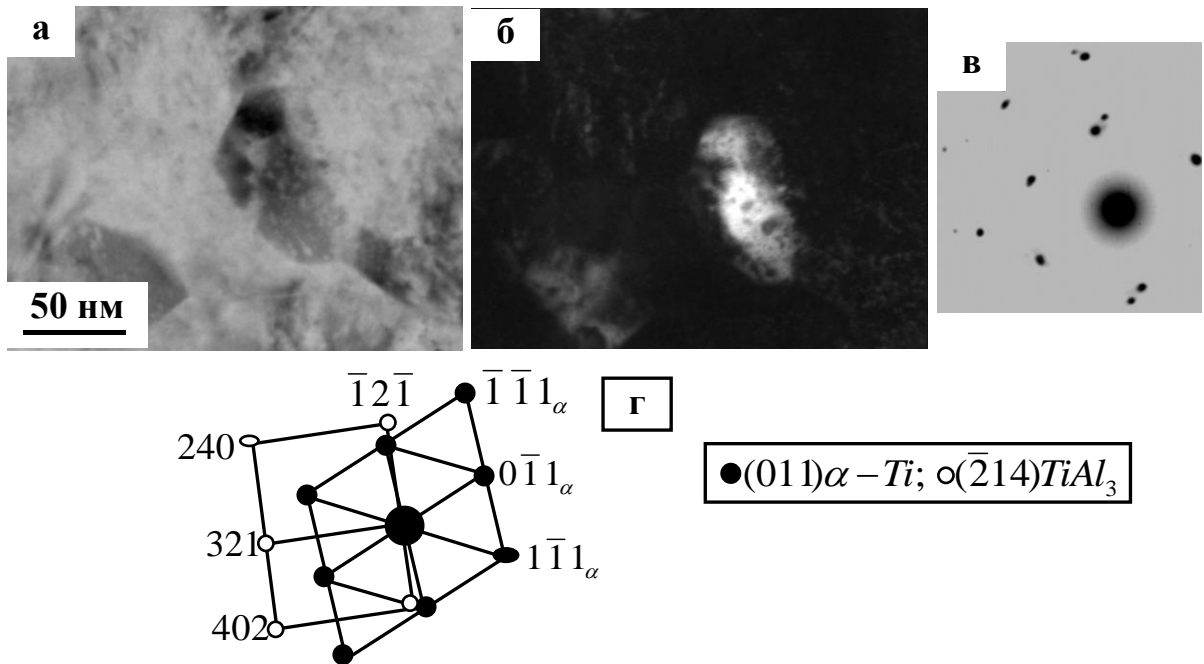
Средний размер частиц Ti₃Al внутри двухфазных зерен в слое 3 больше, чем в слое 2 (таблица 5.3). Однако, с увеличением дозы имплантации средний размер частиц Ti₃Al несколько уменьшается, тем не менее, оставаясь в слое 3 больше, чем в слое 2 (таблица 5.3). А так как в слое 3 больше размер и объемная доля зерен α -Ti, содержащих фазу Ti₃Al (двухфазных зерен), поэтому в слое 3 объемная доля фазы Ti₃Al больше, чем в слое 2 (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Влияние дозы ионной имплантации на размер и объемную долю интерметаллидных фаз в слоях 2 и 3 в МЗ-состоянии сплава ВТ1-0

Доза, ион/см ²	Слой 2				Слой 3			
	Ti ₃ Al		TiAl ₃		Ti ₃ Al		TiAl ₃	
	d, нм	δ , %	d, нм	δ , %	d, нм	δ , %	d, нм	δ , %
1×10^{17}	3 × 40	1,2 %	50	2,3 %	8 × 80	2,5 %	65	6,0 %
10×10^{17}	5 × 20	4,3 %	50	3,0 %	5 × 50	5,5 %	30	1,5 %

Кроме частиц интерметаллида Ti₃Al, как и в сплаве, находящемся в СМК- и УМЗ-состояниях, в слоях 2 и 3 присутствуют частицы еще одного интерметаллида – TiAl₃ – упорядоченной фазы со сверхструктурой D0₂₂, с ОЦТ-кристаллической решеткой (пространственная группа I4/mmm). Частицы фазы TiAl₃ в этих слоях имеют округлую форму (рисунок 5.9) и располагаются случайным образом. Средний размер частиц фазы TiAl₃ в слое 3 выше, чем в слое 2, но с увеличением дозы ионной имплантации

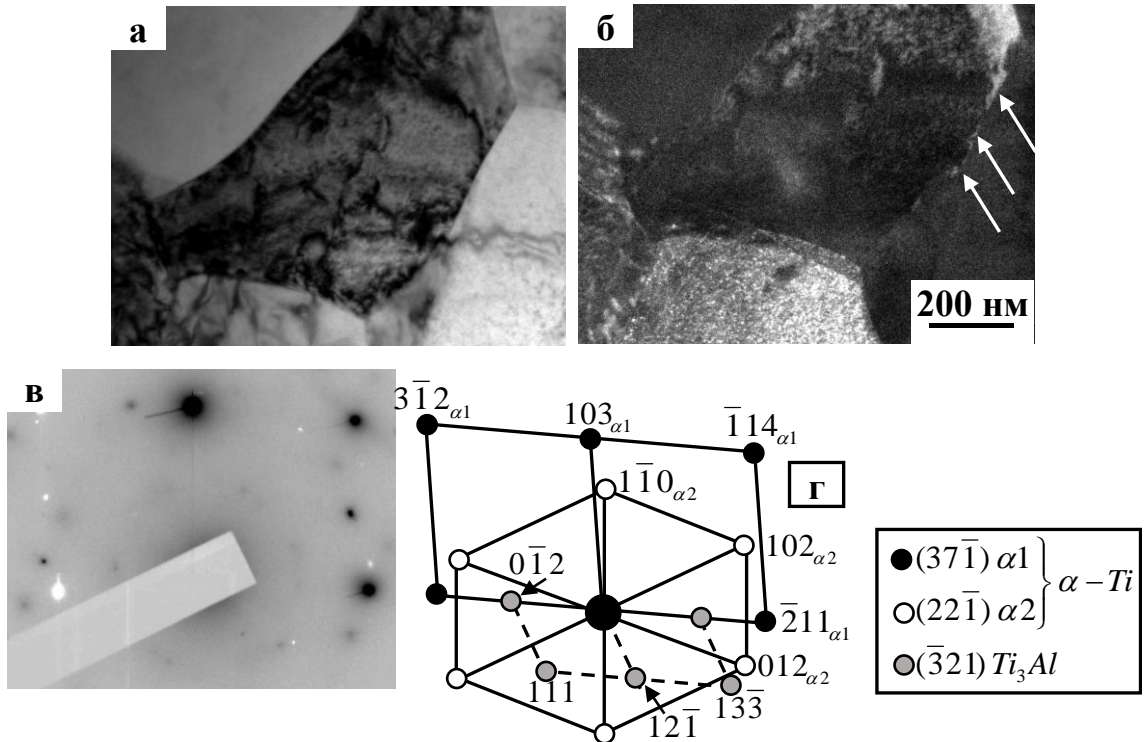
понижается (см. таблицу 5.3). Что касается объемной доли фазы $TiAl_3$, то она ведет себя сложным образом (таблица 5.3).



а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[\bar{1}2\bar{1}]$ фазы $TiAl_3$; в – микродифракционная картина; г – ее индцированная схема

Рисунок 5.9 – ПЭМ-изображение частицы фазы $TiAl_3$ в слое 2 имплантированного с дозой 1×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии

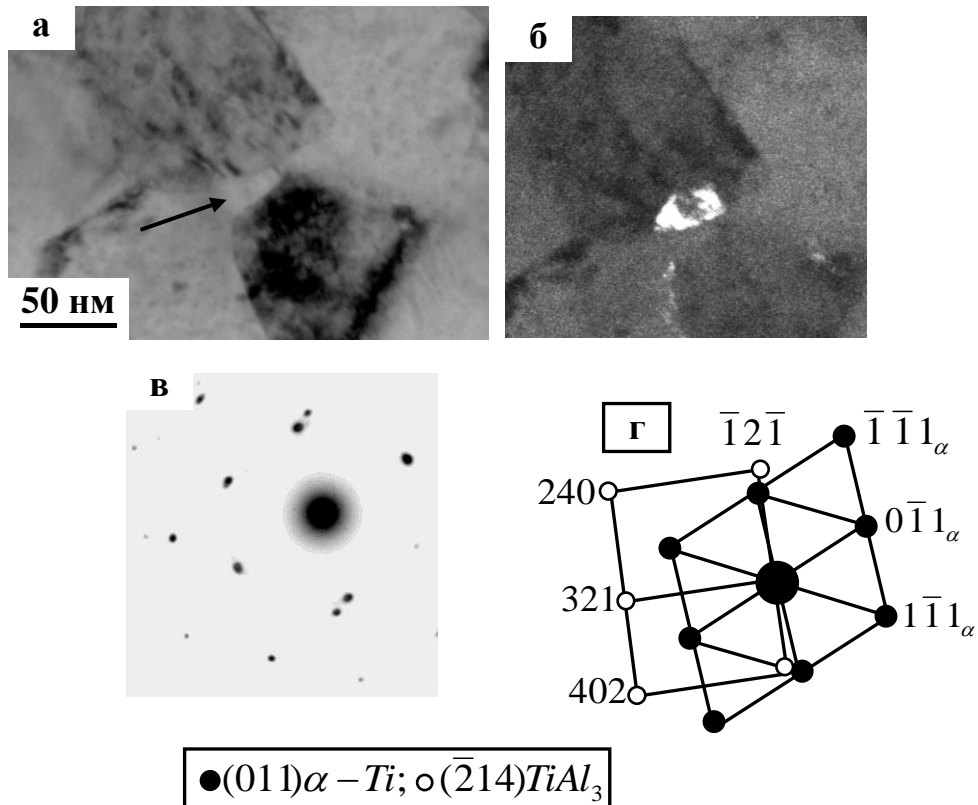
Как отмечалось выше, в слое 4 зеренная структура – это смесь крупных и мелких изотропных зерен, причем мелкие зерна, как правило, располагаются в стыках крупных зерен. Проведенные исследования показали, что в слое 4 после ионной имплантации с дозой 1×10^{17} ион/см² присутствуют интерметаллиды и Ti_3Al , и $TiAl_3$, только в крупных зернах. Теперь частицы фазы Ti_3Al , также обладающие пластинчатой формой (средний размер составляет 25×150 нм), располагаются по границам зерен α -Ti (рисунок 5.10). Объемная доля фазы Ti_3Al в крупных зернах составляет 1,3 %.



а – светлпольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в близкорасположенных рефлексах $[012]_{\alpha\text{-Ti}}$ и $[13\bar{3}]_{Ti_3Al}$; в – микродифракционная картина; г – ее индцированная схема

Рисунок 5.10 – ПЭМ-изображение имплантированного с дозой 1×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии. Выделение частиц Ti_3Al по границам крупных зерен в слое 4

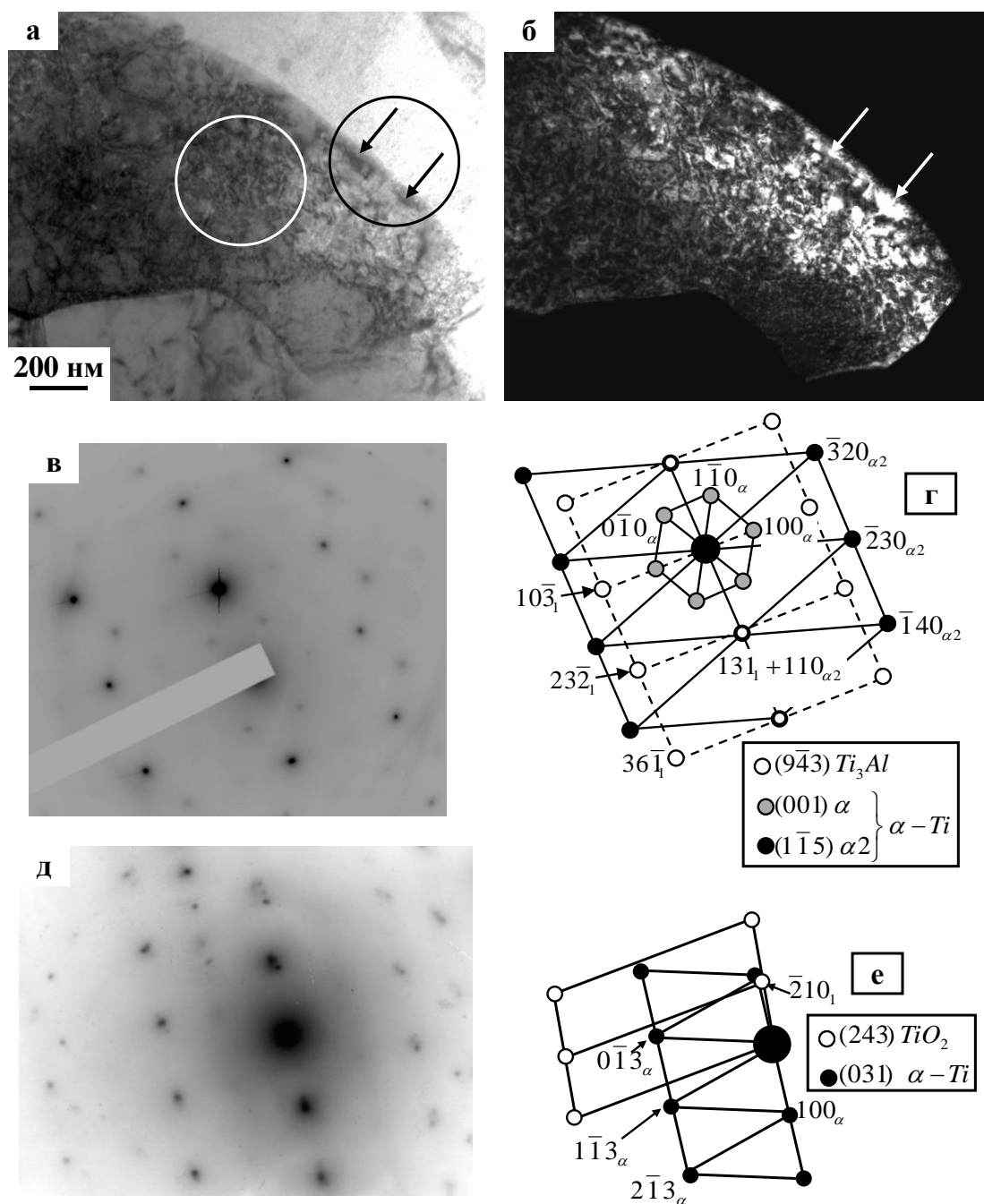
Частицы фазы $TiAl_3$ в слое 4 располагаются в стыках крупных зерен (рисунок 5.11). Средний размер частиц – 65 нм, объемная доля небольшая и составляет 0,3%. В слое 5 интерметаллидные фазы отсутствуют.



а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[\bar{1}2\bar{1}]$ фазы $TiAl_3$; в – микродифракционная картина, полученная с участка, обозначенного на (а) стрелкой; г – ее индцированная схема

Рисунок 5.11 – ПЭМ-изображение имплантированного с дозой 1×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии. Частица фазы $TiAl_3$ распложена в стыках зерен α -Ti

При увеличении дозы имплантации до 10×10^{17} ион/см² в слое 4 зеренная структура имеет такой же вид, а именно, смесь крупных изотропных зерен, в стыках которых находятся мелкие зерна. Интерметаллидные фазы $TiAl_3$ и Ti_3Al в структуре также присутствуют. Частицы фазы Ti_3Al теперь обладают округлой формой, располагаются по границам только крупных зерен (рисунок 5.12), их средний размер составляет 25 нм, объемная доля – 1,3 %.



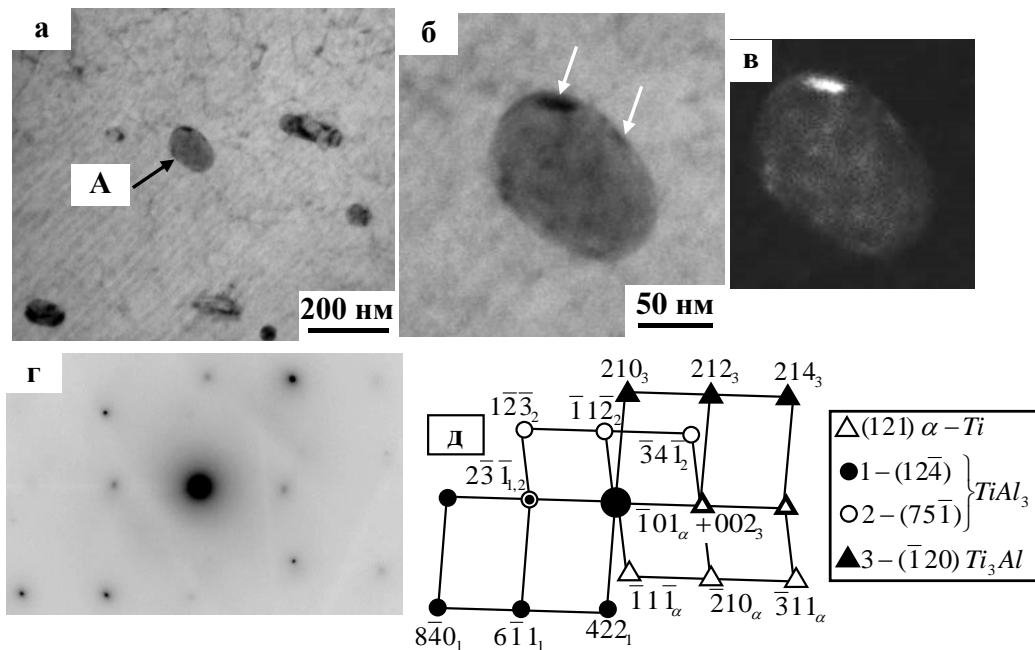
а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в совпадающих рефлексах $[131]Ti_3Al + [110]\alpha-Ti$; в – микродифракционная картина участка, отмеченного на (а) окружностью черного цвета; д – ее индцированная схема; е – микродифракционная картина участка, отмеченного на (а) окружностью белого цвета; д – ее индцированная схема

Рисунок 5.12 – ПЭМ- изображение имплантированного с дозой 10×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии. Черными стрелками на (а) и белыми на (б) отмечены частицы фазы Ti_3Al . Слой 4

Отличительной особенностью структуры слоя 4 при имплантации с дозой 10×10^{17} ион/см² является расположение частиц фазы $TiAl_3$ – теперь частицы находятся не

только в стыках крупных зерен, а также на их границах и внутри (см. выше рисунок 5.7а). Проведенный анализ показал, что частицы $TiAl_3$, расположенные в стыках и на границах крупных зерен обладают округлой формой, средний размер их ~ 80 нм, объемная доля частиц, расположенных в стыках – 0,2 %, на границах – 0,3 %.

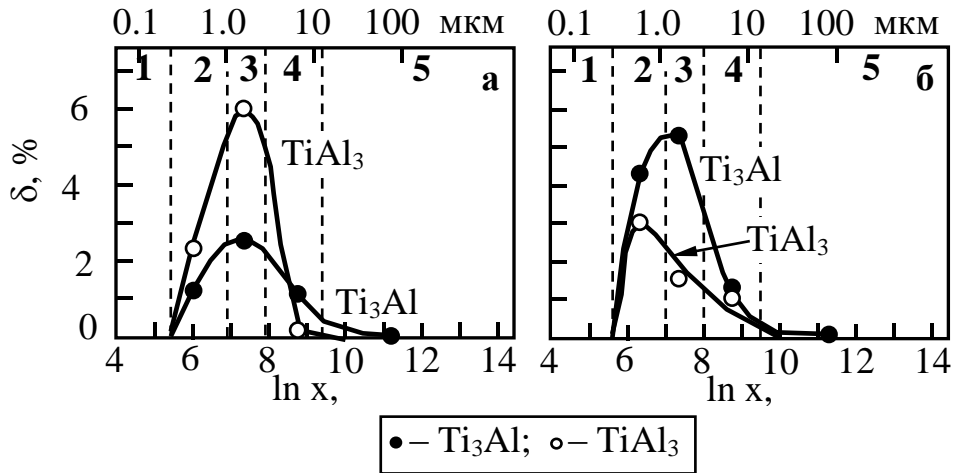
Частицы фазы $TiAl_3$, расположенные внутри зерен также обладают округлой формой, их средний размер составляет ~ 50 нм, объемная доля – 0,8 %. Пример изображения представлен на рисунке 5.13 а, увеличенное изображение отдельной частицы – на рисунке 5.13 б (частица обозначена как «А»), а микродифракционная картина, полученная с участка фольги, на котором присутствует эта частица – на рисунке 5.13 г. Проведенное индицирование микродифракционной картины показало, что кроме фазы $\alpha-Ti$ (матрица сплава) присутствуют фазы $TiAl_3$ и Ti_3Al . Темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[210]$ фазы Ti_3Al (рисунок 5.13 в), является доказательством того, что фаза Ti_3Al выделяется на границах частиц $TiAl_3$. Как видно из рисунка 5.13 в, частицы Ti_3Al имеют пластинчатую форму, их средний размер – 5×35 нм, объемная доля в крупных зернах составляет 0,1 %.



а – светлопольное изображение; б – увеличенное изображение частицы «А»; в – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[210]$ фазы Ti_3Al ; г – микродифракционная картина участка (б); д – ее индицированная схема

Рисунок 5.13 – ПЭМ- изображение имплантированного с дозой 10×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии. Белыми стрелками на (б) отмечены частицы фазы Ti_3Al

Изменение объемных долей интерметаллидных фаз по мере удаления от поверхности образца в сплаве ВТ1-0, имплантированном ионами алюминия, приведено на рисунке 5.14. Из рисунка 5.14 видно, что объемные доли интерметаллидных фаз достигают максимального значения в слое 3 – слое с измельченной зеренной структурой. В ионно-имплантированном слое (слой 2) объемные доли интерметаллидных фаз имеют меньшие значения.

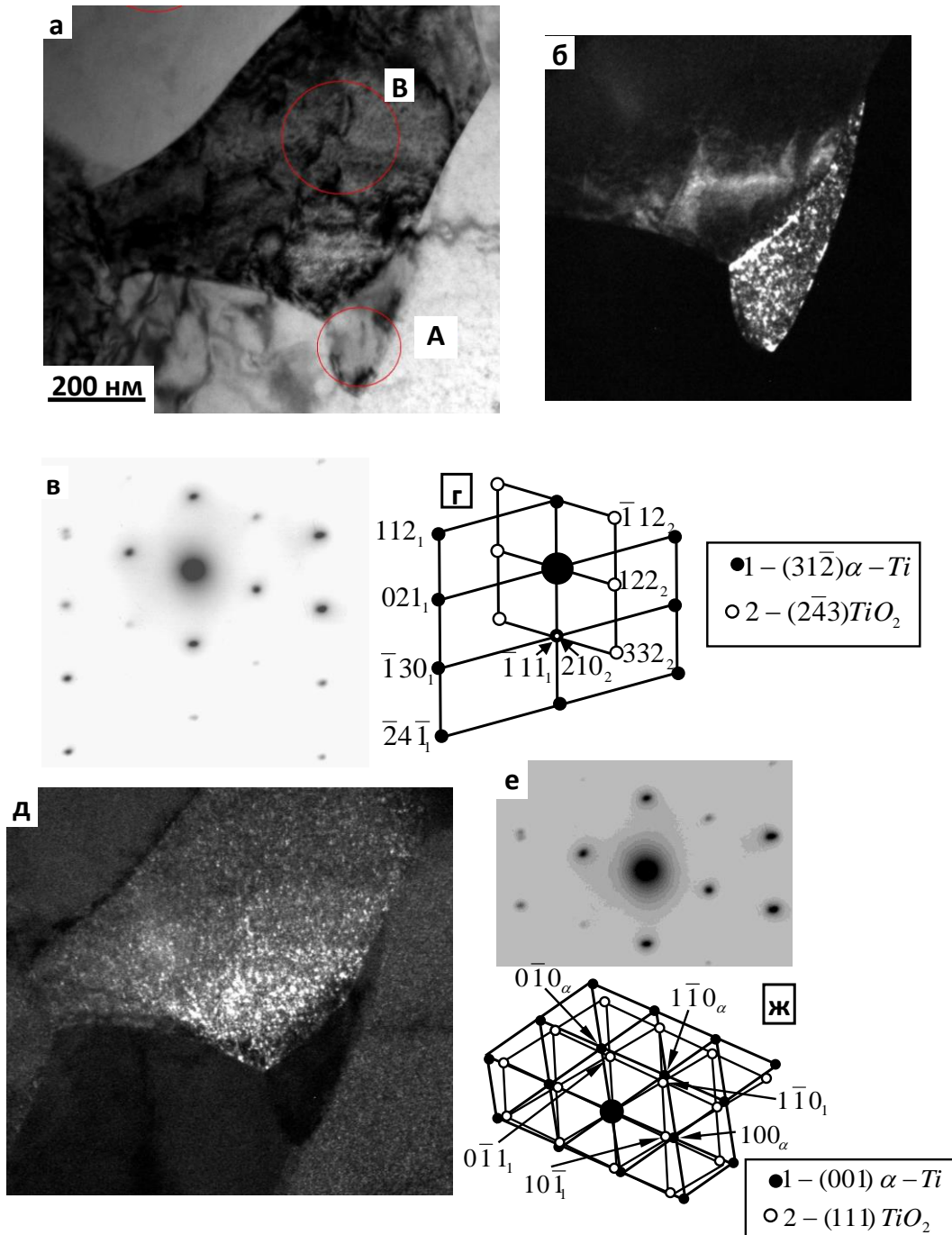


а – 1×10^{17} ион/см²; б – 10×10^{17} ион/см²

Рисунок 5.14 – Изменения объемных долей интерметаллидных фаз по мере удаления от имплантированной с разными дозами поверхности в глубину образца сплава ВТ1-0 (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

Что касается оксидов, то частицы оксидных фаз (в основном TiO_2) присутствуют независимо от дозы имплантации во всех слоях градиентной структуры, причем в слоях 4 и 5 как в крупных, так и в мелких зернах (рисунки 5.12, 5.15).

Пятое различие слоев – состояние твердого раствора. Проведенные исследования показали, что в начале слоя 2 (ионно-имплантированный слой) концентрация атомов Al составляет ~ 5 ат. %. Затем она быстро увеличивается и достигает максимального значения в центральной части слоя и к концу слоя уменьшается до 2 – 3 ат. %. Условно принято [57], что граница ионно-легированного слоя находится в области, где концентрация внедренных имплантацией ионов (ионов алюминия) не более 3 ат. %. Именно по этому принципу, как и в сплаве, находящемся в СМК- и УМЗ-состояниях, была проведена граница между слоями 2 и 3.



а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение мелкого зерна (А), полученное в рефлексах $[\bar{1}12]$ TiO_2 ; в – микродифракционная картина с центра зерна А; г – её индцированная схема; д – темнопольное изображение крупного зерна (В), полученное в рефлексах $[100]$ $\alpha-Ti$ + $[10\bar{1}]$ TiO_2 ; е – микродифракционная картина с зерна В; ж – её индцированная схема

Рисунок 5.15 – ПЭМ-изображение имплантированного с дозой 1×10^{17} ион/см² сплава VT1-0 в МЗ-состоянии

Еще раз напомним, что алюминий интенсивно растворяется в твердом растворе на базе $\alpha-Ti$, что приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки $\alpha-Ti$ [65].

Как показали ранее проведенные рентгеноструктурные исследования [65, 129], параметры кристаллической решетки α -Ti при имплантации алюминия в титан в поверхностном обработанном слое уменьшаются. Поэтому, основываясь на этих данных можно утверждать, что в первой половине слоя 2, происходит интенсивное насыщение твердого раствора атомами Al, и в центральной части слоя 2 твердый раствор оказывается пересыщенным. Пока происходит интенсивное насыщение твердого раствора атомами Al, интерметаллидные фазы в слое 2 образуются в малых количествах. Это хорошо видно из рисунка 5.14. Кроме того, из рисунка 5.2 видно, что концентрация атомов Ti в первой половине слоя 2 несколько уменьшается, а во второй половине интенсивно увеличивается и к концу слоя 2 соответствует ~ 90 ат. %. В это время идет интенсивное образование интерметаллидных фаз (рисунок 5.14).

Из рисунка 5.2 также видно, что в слое 2 концентрация атомов O остается высокой, хотя и наблюдается заметное её уменьшение. Еще раз подчеркнем, что наличие кислорода в этом слое объясняется его диффузией во время имплантации – кислород проникает в глубь материала и формирует оксиды титана и алюминия. Таким образом, независимо от дозы имплантации в первой половине ионно-имплантированного слоя (слой 2) практически весь Al находится в твердом растворе, к концу слоя 2, как в твердом растворе, так и в интерметаллидах Ti_3Al и $TiAl_3$.

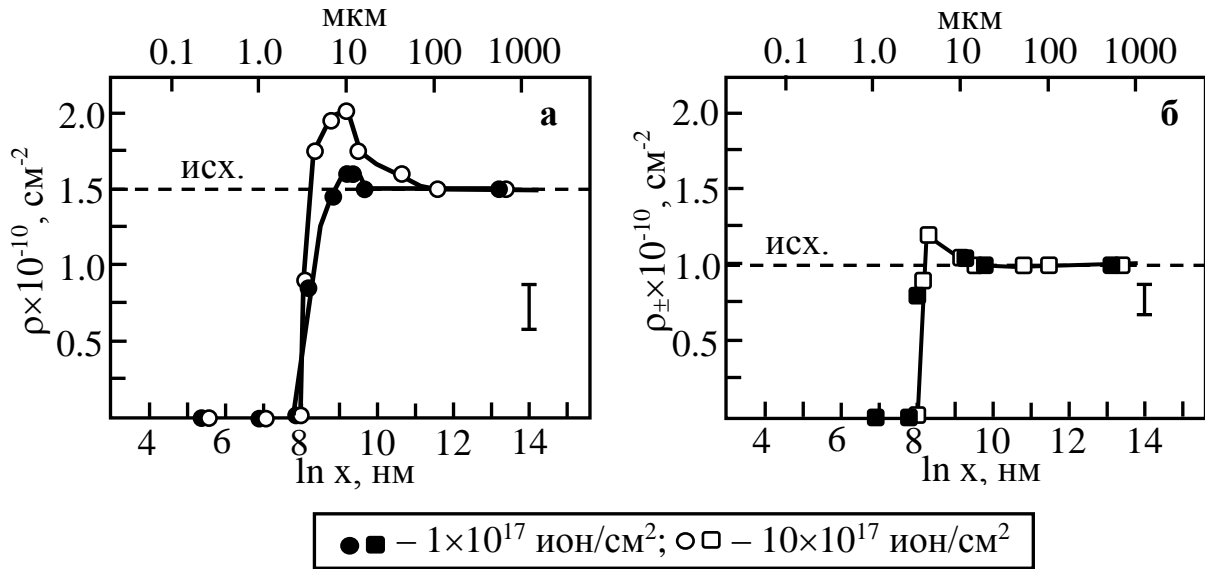
В слое 3 (рисунок 5.2) концентрация атомов Ti близка к 100 ат. %, однако сохраняется некоторое количество атомов Al ($\sim 3 - 4$ ат. %). Количественные оценки, выполненные с использованием объемной доли интерметаллидов Ti_3Al и $TiAl_3$ и их стехиометрического состава [121], показали, что именно такого количества Al достаточно для образования объемной доли интерметаллидов Ti_3Al и $TiAl_3$, указанной на рисунке 5.14. В слое 4 по данным ЭДС концентрация атомов Al составляет лишь 0,5 ат. %. В этом слое присутствует только фаза Ti_3Al , содержащая именно такое количество алюминия. В слое 5 присутствуют только зерна α -Ti. Это означает, что матрицей сплава в слоях 3 – 5 является твердый раствор только α -Ti.

5.2. Дефектная структура градиентных слоев и внутренние напряжения

Выполненные исследования показали, что в сплаве ВТ1-0, находящемся в МЗ-состоянии, тип дислокационной структуры в каждом слое градиентной структуры остается таким же и независимым от дозы имплантации, как и в сплаве, находящемся как в СМК-, так и в УМЗ-состояниях.

В работе установлено, что при всех исследованных в работе дозах имплантации в слоях 2 и 3 присутствуют зерна α -Ti, внутри которых практически отсутствуют дислокации. В этих зернах скалярная плотность дислокаций $\rho \sim 0$. В слоях 4 и 5, также независимо от дозы имплантации, дислокации образуют сетчатую субструктуру. Величина средней скалярной плотности дислокаций ($\langle \rho \rangle$) по мере удаления от поверхности образца в МЗ-состоянии интенсивно увеличивается, достигая в первой половине слоя 4 максимального значения, превышающего значения, соответствующего исходному состоянию материала (рисунок 5.16 а). При дальнейшем удалении от поверхности образца величина $\langle \rho \rangle$ уменьшается до исходного значения. Увеличение дозы ионной имплантации приводит к увеличению $\langle \rho \rangle$. Кроме того, исходного значения $\langle \rho \rangle$ достигает при дозе имплантации 1×10^{17} ион/см² в конце слоя 4, а при дозе 10×10^{17} ион/см² – в первой половине слоя 5. Необходимо отметить, что в слоях 4 и 5 градиентной структуры в мелких зернах, находящихся в стыках крупных зерен величина скалярной плотности дислокаций практически в 1.5 раза выше, чем в крупных зернах.

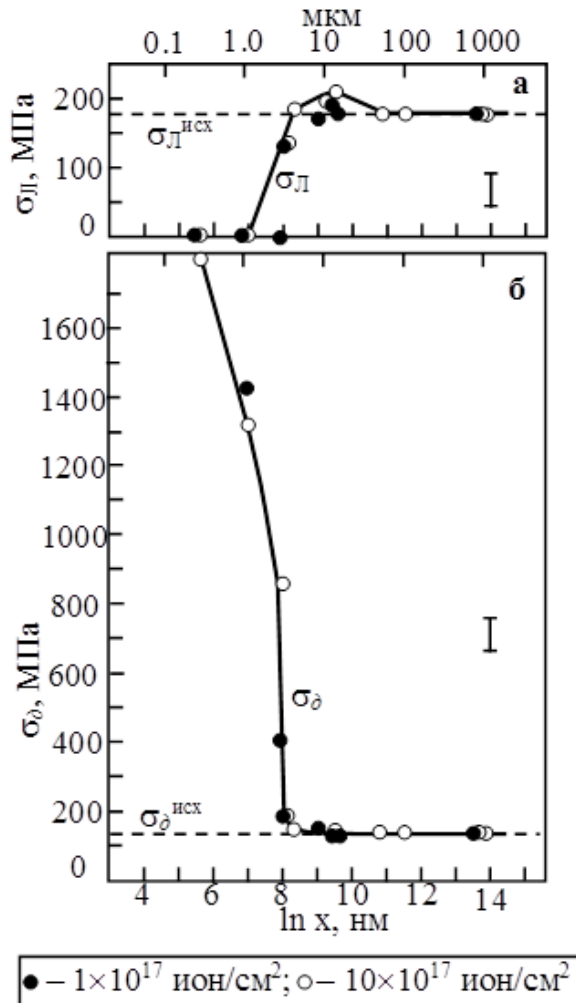
Дислокационная структура в слоях 4 и 5 поляризована, то есть дислокационная структура наряду со скалярной плотностью дислокаций (ρ) характеризуется избыточной плотностью дислокаций (ρ_{\pm}). Изменение средней избыточной плотности дислокаций по мере удаления от поверхности на рисунке 5.16 б. Из рисунка видно, что, во-первых, величина $\langle \rho_{\pm} \rangle$ не зависит от дозы имплантации. Во-вторых, из сравнения рисунков 5.16 а и 5.16 б видно, что независимо от дозы имплантации все дислокации постепенно становятся избыточными и в центральной части слоя 4 оказывается, величины ρ_{\pm} в обоих образцах оказываются выше их исходных значений. При дальнейшем увеличении расстояния от имплантированной поверхности ρ_{\pm} уменьшается, достигая в конце слоя 4 при дозе имплантации 1×10^{17} ион/см² и в первой половине слоя 5 при дозе 10×10^{17} ион/см² исходного значения ρ_{\pm} , но при этом постоянно остается $\rho_{\pm} < \rho$.



а – скалярная плотность дислокаций; б – избыточная плотность дислокаций

Рисунок 5.16 – Изменение скалярной (ρ) и избыточной (ρ_{\pm}) плотности дислокаций по мере удаления от поверхности имплантированного с различной дозой сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии

Сформированная в слоях 4 и 5 дислокационная структура, как в СМК- и в УМЗ-состояниях сплава, создает в материале внутренние напряжения, независимые от дозы имплантации. Так, скалярная плотность дислокаций создает напряжения «леса» дислокаций $\sigma_{\text{л}}$ (напряжения сдвига), избыточная плотность дислокаций – дальнедействующие напряжения σ_{δ} (моментные, или локальные). Изменения амплитуды $\sigma_{\text{л}}$ и σ_{δ} по мере удаления от имплантированной с разными дозами поверхности приведена на рисунке 5.17. Из представленного рисунка следует, что, во-первых, как напряжения сдвига $\sigma_{\text{л}}$ (рисунок 5.17 а), так и дальнедействующие (моментные, или локальные) напряжения σ_{δ} (рисунок 5.17 б) практически не зависят от дозы имплантации. Во-вторых, как и в СМК- и в УМЗ-состояниях сплава, в слоях 2 и 3 внутренние напряжения представлены только дальнедействующими (моментными, или локальными) напряжениями σ_{δ} , а напряжения, создаваемые дислокационной структурой $\sigma_{\text{л}}$ (напряжения сдвига), отсутствуют полностью. В слое 4 внутренние напряжения представлены как локальными σ_{δ} , так и напряжениями сдвига $\sigma_{\text{л}}$, то есть $(\sigma_{\text{л}} + \sigma_{\delta})$, причем в первой половине слоя ($\sigma_{\text{л}} < \sigma_{\delta}$), во второй – ($\sigma_{\text{л}} > \sigma_{\delta}$). В слое 5 присутствуют только напряжения сдвига $\sigma_{\text{л}}$.



а – величина $\sigma_{л}$; б – величина σ_{δ}

Рисунок 5.17 – Влияние дозы имплантации на изменение величины внутренних напряжений в сплаве ВТ1-0 в МЗ-состоянии по мере удаления от поверхности образца

В-третьих, дальнодействующие (моментные, локальные) напряжения σ_{δ} представлены пластической $\sigma_{\delta}^{пл}$ и упругой $\sigma_{\delta}^{упр}$ составляющими, причем в слоях 2 и 3 присутствует только упругая составляющая, в слое 4 упругая и пластическая, а в слое 5 – только пластическая (рисунок 5.18).

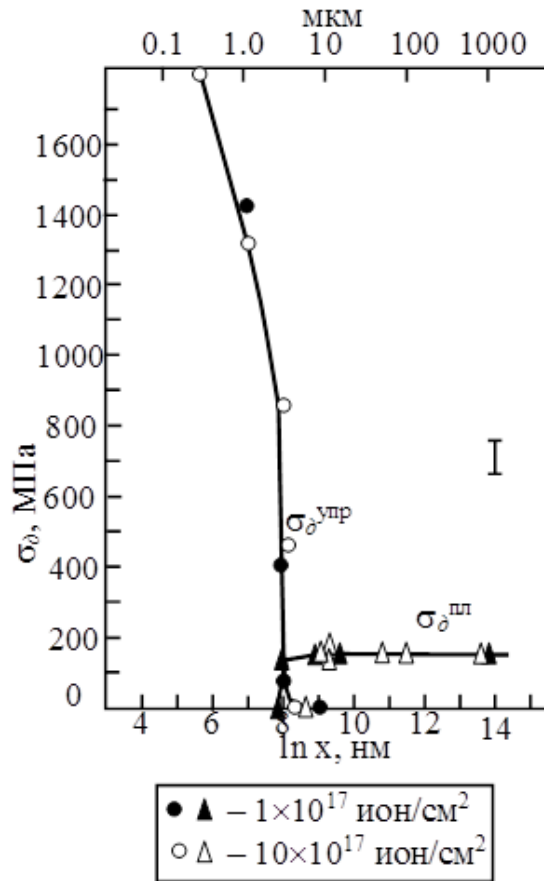


Рисунок 5.18 – Влияние дозы имплантации на изменение упругой $\sigma_{\delta}^{\text{упр}}$ и пластической $\sigma_{\delta}^{\text{пл}}$ составляющих моментных напряжений по мере удаления от поверхности образца в имплантированном сплаве VT1-0 в МЗ-состоянии

Напомним, что амплитуда дальнодействующих (моментных, локальных) напряжений σ_{δ} рассчитывалась по ширине изгибных экстинкционных контуров, то есть в наиболее напряженных участках материала. Поэтому напряжения σ_{δ} – это локальная характеристика. Тогда величина напряжений σ_{δ} в слоях 2 и 3 должна быть, прежде всего, связана с объемной долей фазы Ti_3Al , интенсивно образующейся в этих слоях (см. рисунок 5.14) и, по-видимому, являющейся основным (или даже единственным) источником напряжений σ_{δ} . А так как в слоях 2 и 3 отсутствуют дислокации, то экстинкционные контуры – бездислокационные, то есть $\sigma_{\delta} = \sigma_{\delta}^{\text{упр}}$. Однако, во второй половине слоя 3, независимо от дозы имплантации, объемная доля фазы Ti_3Al быстро уменьшается и к концу слоя 4 практически исчезает полностью. Следовало бы ожидать расширения экстинкционных контуров, и к концу слоя 4 они должны были бы практически исчезнуть, что означало бы релаксацию всех источников напряжений σ_{δ} и спадания амплитуды этих напряжений до нуля (либо практически до нуля). Однако

этого не происходит – к концу слоя 4 амплитуда напряжений σ_d хотя и уменьшается, но остается выше, чем в исходном состоянии (до имплантации сплава). При этом в структуре материала появляются дислокации, скалярная плотность которых интенсивно нарастает (рисунок 5.14), и появляется пластическая составляющая $\sigma_d^{пл}$, амплитуда которой также интенсивно увеличивается, а амплитуда $\sigma_d^{упр}$ быстро уменьшается до нуля (рисунок 5.18). Отсюда следует, что границы пластин фазы Ti_3Al не являются основным (или единственным) источником внутренних напряжений σ_d . Сдвиговые напряжения σ_l оценены по величине скалярной плотности дислокаций и не учитывают степень поляризации дислокационной структуры. Поэтому причина сложного изменения амплитуды напряжений σ_l – это результат сложного изменения скалярной плотности дислокаций ρ (сравни рисунок 5.16 а с рисунком 5.17 а). Таким образом, данные рисунков 5.16 – 5.18 наглядно демонстрируют различное поведение этих напряжений, указывающее на то, как происходит релаксация напряжений при имплантации. А именно, рисунок 5.17 а (поведение сдвиговых напряжений σ_l) демонстрирует, что дислокационная структура все время постепенно перестраивается, чтобы релаксировать поля напряжений; рисунок 5.17 б (поведение далекодействующих напряжений σ_d) свидетельствует об изменении роли локальных полей напряжений. Из сказанного можно заключить, что основными источниками внутренних напряжений после имплантации являются: 1) скалярная плотность дислокаций и 2) поляризация дислокационной структуры и избыточная плотность дислокаций.

5.3 Заключение к главе 5

Исследовано влияние дозы ионной имплантации (1×10^{17} ион/см² и 10×10^{17} ион/см²) на структурно-фазовое состояние сплава ВТ1-0 в мелкозернистом состоянии в сравнении с Ti-СМК и Ti-УМЗ.

1. Установлено, что по мере удаления от облученной поверхности образца градиентная структура также, как и для других структурных составляющих представляет собой 5 слоев, различных по структуре и фазовому составу. Установлено, что по мере удаления от имплантированной поверхности толщина слоев возрастает.

2. Установлено, что слой 1 (оксидный слой) по фазовому составу идентичен СМК и УМЗ состояниях и представляет собой оксидную пленку на основе Al_2O_3 , TiO , TiO_2 с вторичными выделениями интерметаллидных фаз Ti_3Al , TiAl_3 .

3. Проведенные исследования показали, что слои 2 и 3 Ti-МЗ при всех дозах ионной имплантации характеризуются образованием двух типов зерен: зерна $\alpha\text{-Ti}$, практически свободные от дислокаций и двухфазные зерна ($\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_3\text{Al}$). Объемная доля двухфазных зерен ($\delta = 40$ об. %) в слое 3 выше, чем в слое 2 ($\delta = 30$ об. %), а с увеличением дозы ионной имплантации увеличивается доля двухфазных зерен ($\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_3\text{Al}$) с одновременным уменьшением их среднего размера.

4. Установлено, что ионное воздействие на титан приводит к уменьшению размера зерен $\alpha\text{-Ti}$, при этом в слоях 2 и 3 разнотернистость отсутствует, а в слоях 4 и 5 наблюдается разнотернистость, как и в исходном состоянии мишени в МЗ-состоянии.

5. Показано, что в условиях ионной имплантации формируются интерметаллидные фазы (Ti_3Al , и TiAl_3), объемная доля интерметаллидных фаз максимальна в слое 3. Вторичные выделения интерметаллидных фаз в слоях 4 и 5 присутствуют только в крупных зернах: частицы Ti_3Al присутствуют в виде пластинчатых выделений по границам зерен $\alpha\text{-Ti}$, частицы TiAl_3 имеют округлую форму и расположены в стыках зерен $\alpha\text{-Ti}$.

6. После имплантации в поверхностном слое, так же наблюдаются частицы оксидной фазы TiO_2 , которые присутствуют внутри как крупных, так и мелких зерен.

7. Установлено, что независимо от дозы имплантации в слоях 2 и 3 зерна $\alpha\text{-Ti}$ практически свободны от дислокаций ($\rho \sim 0$). В слоях 4 и 5 дислокации в матричных зернах образуют сетчатую субструктуру. Величина $\langle\rho\rangle$ по мере удаления от поверхности образца и увеличения дозы ионной имплантации возрастает.

8. Показано, что в слоях 2 и 3 внутренние напряжения представлены только дальнедействующими напряжениями σ_d , а напряжения, создаваемые дислокационной структурой $\sigma_{дл}$, отсутствуют полностью. Сформированная в слоях 4 и 5 дислокационная структура поляризована и создает в материале внутренние напряжения, независимые от дозы имплантации. В слое 4 внутренние напряжения представлены локальными σ_d и напряжениями сдвига $\sigma_{дл}$. В слое 5 присутствуют только напряжения сдвига $\sigma_{дл}$.

9. Установлено, что локальные напряжения состоят из пластической и упругой составляющей. В слоях 2 и 3 напряжения представлены только упругой составляющей, в слое 4 присутствует пластическая и упругая составляющая локального напряжения, к концу 4 слоя локальные напряжения представлены только пластической составляющей.

6 МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ СПЛАВА VT1-0 ДО И ПОСЛЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ

Повышение надежности и увеличение долговечности деталей, инструментов и конструкций, как правило, выражают количественными показателями механических свойств. Типичными характеристиками, применяющимися для этих целей, являются: предел текучести, деформационное упрочнение, напряжение разрушения и др.

Имплантация ионами алюминия сплава VT1-0 связана с перераспределением атомов титана, алюминия и кислорода в твердом растворе, в интерметаллидных и оксидных фазах и расположением их в структуре материала. Интенсивность упрочнения и охрупчивания сплава при прочих равных условиях должна зависеть от количества атомов Al и O, способных к указанному перераспределению. Формирование градиентной структуры под действием имплантации приводит не только к структурно-фазовому превращению в каждом слое градиентной структуры, но и к изменению субструктуры, скалярной и избыточной плотности дислокаций, внутренних напряжений, плотности границ.

Проведенные количественные исследования параметров структуры исследуемого сплава VT1-0 с различным размером зерна (СМК-, УМЗ- и МЗ-состояния), подвергнутого ионной имплантации ионами алюминия с разными дозами, позволяют проследить за процессом перераспределения атомов Al и O, перераспределением плотности дислокаций, субструктуры и выполнить оценку предела текучести различных слоев в данном сплаве в зависимости от дозы ионной имплантации.

К настоящему времени установлено, что высокая прочность сплавов и, в частности, сплава VT1-0, подвергнутого имплантации ионами алюминия, определяется многими факторами, основными из которых являются [126, 141 – 156]: 1) наличие атомов алюминия и кислорода, находящихся в твердом растворе; 2) плотность дислокаций; 3) наличие в сплаве частиц интерметаллидных фаз и оксидов; 4) наличие границ зерен. При этом необходимо отметить, что в каждом слое градиентной структуры названные факторы будут вносить различный вклад, зависящий как от размера зерна, так и от дозы ионной имплантации.

На основании многочисленных теоретических и экспериментальных исследований получен целый ряд соотношений, позволяющих установить количественную связь параметров тонкой структуры с механическими свойствами.

Согласно известным представлениям [99, 127, 157], расчет предела текучести в настоящей работе, проводился по формуле (6.1), где квадратично складывались вклады упрочнения дислокациями «леса» и упругих полей, остальные вклады складывались аддитивно:

$$\sigma = \Delta\sigma_n + \Delta\sigma_{тв} + \Delta\sigma_z + \Delta\sigma_{ор} + \sqrt{(\Delta\sigma_d)^2 + (\Delta\sigma_l)^2}. \quad (6.1)$$

Формула (6.1) охватывает практически все вклады в предел текучести сплава. В этой формуле $\Delta\sigma_n$ – напряжение трения дислокаций в кристаллической решетке α -Ti; $\Delta\sigma_{тв}$ – упрочнение твердого раствора на основе α -Ti атомами легирующих элементов (твердорастворное упрочнение); $\Delta\sigma_z$ – упрочнение за счет границ зерен (зернограничное упрочнение); $\Delta\sigma_l$ – упрочнение дислокациями «леса», которые перерезают скользящие дислокации (внутреннее напряжение сдвига); $\Delta\sigma_d$ – упрочнение дальнедействующими полями напряжений (внутренние моментные, или локальные напряжения); $\Delta\sigma_{ор}$ – упрочнение материала некогерентными частицами при обходе их дислокациями по механизму Орована;.

Рассмотрим роль каждого из этих факторов подробнее.

Твердорастворное упрочнение, или напряжение трения дислокаций в кристаллической решетке α -Ti ($\Delta\sigma_n$) – это сопротивление кристаллической решетки движению свободных дислокаций (напряжение Пайерлса-Набарро) [158]. Для титана в отожжённом состоянии по различным оценкам в зависимости от содержания примесей внедрения $\Delta\sigma_n = 130 - 200$ МПа [133].

Упрочнение твердого раствора при легировании ($\Delta\sigma_{тв,p}$) обусловлено разницей атомных диаметров (согласно теории Мотта-Набарро [162]) и разностью модулей упругости атомов матрицы и растворенных легирующих элементов (по теории Флейшера [162]). Количественная оценка упрочнения при легировании [127, 133, 134]:

$$\Delta\sigma_{тв,p} = k_0\sigma_0 + \sum k_i C_i \quad (6.2)$$

где $k_0\sigma_0 = 235$ МПа [99] (k_0 – коэффициент упрочнения матрицы сплава, σ_0 – прочность матрицы сплава); k_i – коэффициенты упрочнения от введения в сплав 1 мас.% легирующего элемента; C_i – содержание легирующего элемента в сплаве [127, 133, 134].

Согласно данным ОЖЕ-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, в твердом растворе в основном присутствует только алюминий. Поэтому:

$$\Delta\sigma_{тв.р} = k_0\sigma_0 + k_{Al}C_{Al}, \quad (6.3)$$

где $k_{Al} = 60$ МПа [127].

Зернограничное упрочнение ($\Delta\sigma_3$) – упрочнение за счет границ зерен. Повышение прочности достигается за счет границ зерен, являющихся барьерами для движения дислокаций из одного зерна в другое.

$$\Delta\sigma_3 = k \times d^{-0.5} \text{ (МПа)}, \quad (6.4)$$

где k – коэффициент (МПа·м^{1/2}), зависящий от размера зерна α -Ti (d) [73].

Упрочнение внутренними напряжениями сдвига ($\Delta\sigma_{л}$) – это упрочнение дислокациями «леса», которые перерезают скользящие дислокации. Дислокации «леса» играют важную роль в упрочнении сплава [90, 91]. Различают неполяризованный и поляризованный «лес» дислокаций. Скалярная плотность дислокаций ρ состоит из положительно ρ_+ и отрицательно ρ_- заряженных дислокаций (формула 6.5):

$$\rho = \rho_+ + \rho_- \quad (6.5)$$

Разность плотностей положительно и отрицательно заряженных дислокаций – есть избыточная плотность дислокаций, или дислокационный заряд (формула 6.6)

$$\rho_+ - \rho_- = \rho_{\pm} \quad (6.6)$$

Если $\rho_+ = \rho_-$ (и тогда $\rho_{\pm} = 0$), то дислокационный «лес» неполяризован. Если $\rho_+ \neq \rho_-$, а $\rho_{\pm} > 0$, то дислокационный «лес» считается поляризованным, то есть обладает дислокационным зарядом. Если $\rho_{\pm} \approx \rho$, то дислокационная структура сильно поляризована.

Упрочнение неполяризованными дислокациями «леса» – это сопротивление движению дислокаций, обусловленное дислокациями «леса», лежащими в плоскостях, пересекаемых скользящей дислокацией, и упругими взаимодействиями с дислокациями, лежащими в плоскостях, параллельных плоскостям скольжения. Создается это упрочнение сформированной в материале скалярной плотностью дислокаций, приводящей к внутренним напряжениям (или напряжениям сдвига), амплитуда которых оценивается по формуле (2.14), представленной в гл.2, а именно:

$$\Delta\sigma_{л} = m\alpha Gb\sqrt{\rho},$$

где m – Фактор Шмида (ориентационный множитель); $\alpha = 0.05-1.0$ – безразмерный коэффициент, зависящий от типа дислокационного ансамбля [91]; G – модуль сдвига материала матрицы; b – вектор Бюргерса; ρ – среднее значение скалярной плотности дислокаций.

Упрочнение внутренними моментными (локальными) напряжениями ($\Delta\sigma$) – это дальнедействующие напряжения. Дислокационные заряды и избыточная плотность дислокаций также вносят заметный вклад в упрочнение сплава. Они приводят, подчеркнем еще раз, к созданию в материале внутренних (дальнедействующих) напряжений – это моментные (или локальные) напряжения. Напомним, что величина этих напряжений определяется методом электронной микроскопии по изгибным экстинкционным контурам, наблюдаемым в структуре материала [99, 88, 100], толщина которых обратно пропорциональна амплитуде изгиба-кручения кристаллической решетки χ . Еще раз отметим, что изгиб-кручение кристаллической решетки может быть пластическим или упругим. В случае пластического изгиба он обусловлен дислокационными зарядами, то есть избыточной плотностью дислокаций ρ_{\pm} (когда $\rho_{\pm} \neq 0$ и $\rho_{\pm} \leq \rho$), локализованной в некотором объеме материала. В этом случае амплитуда изгиба-кручения кристаллической решетки χ прямо пропорциональна величине избыточной плотности дислокаций ρ_{\pm} :

$$\rho_{\pm} = \frac{\chi}{b}, \quad (6.7)$$

где b – вектор Бюргерса дислокаций, χ – кривизна-кручение кристаллической решетки. Величина моментных напряжений при пластическом изгибе σ_{∂} пропорциональна корню квадратному из амплитуды изгиба-кручения кристаллической решетки, которая оценивается по формуле (2.15), представленной в гл.2, а именно:

$$\sigma_{\partial}^{nn} = m\alpha_c G b \sqrt{\rho_{\pm}} = m\alpha_c G \sqrt{b\chi},$$

где m – Фактор Шмида (ориентационный множитель); α_c – коэффициент Струнина [92] G – модуль сдвига материала матрицы; b – вектор Бюргерса; ρ_{\pm} – величина избыточной плотности дислокаций; χ – среднее значение кривизны-кручения кристаллической решетки матрицы, определяемая, как [88]:

$$\chi = \partial\varphi / \partial l, \quad (6.8)$$

где φ – контролируемый с помощью гониометра угол наклона фольги в колонне электронного микроскопа; ℓ – ширина экстинкционного контура, определяемого экспериментальным путем [159].

В случае упругого изгиба изгиб-кручение кристаллической решетки χ обусловлен нерелаксированными упругими напряжениями, накопленными из-за несовместности деформации (зерен, матрицы металла и недеформируемыми частицами вторых фаз). Тогда амплитуда моментных (локальных) напряжений σ_{δ}^{yp} находится в прямой зависимости от амплитуды изгиба-кручения кристаллической решетки χ :

$$\sigma_{\delta}^{yp} = m\alpha_c Gt\chi, \quad (6.9)$$

где t – толщина фольги.

Возможен и упруго-пластический изгиб, когда в материале присутствуют оба источника полей. Тогда:

$$\sigma_{\delta} = \sigma_{\delta}^{nl} + \sigma_{\delta}^{yp}. \quad (6.10)$$

Упрочнение некогерентными частицами ($\Delta\sigma_{op}$) – то упрочнение материала некогерентными частицами при обходе их дислокациями по механизму Орована. Известно [158], что дисперсионное упрочнение сплава зависит от числа частиц, их размера, характера распределения и расстояния между ними, а также степени несоответствия кристаллических решеток матрицы и выделения. В процессе дисперсионного упрочнения протекают два противоположных по влиянию на прочность процесса. Первый собственно дисперсионное упрочнение α -фазы с образованием дисперсных частиц, другой – снижение степени твердорастворного упрочнения α -фазы алюминием вследствие обеднения им α -твердого раствора. Эффективность упрочнения при этом будет определяться количественным соотношением этих процессов. Для дисперсных частиц определенного фазового состава соотношение между упрочнением и разупрочнением, будет зависеть от количества легирующего элемента, образующего дисперсную упрочняющую фазу. Чем больше количество такого элемента выделяется в виде дисперсной фазы (при сохранении ее размеров), тем больше упрочнение преобладает над разупрочнением [127].

Механизмы дисперсионного упрочнения разработаны для некогерентных частиц, когда дислокации обходят выделения, и когерентных частиц, когда дислокации могут перерезать частицы. В исследованном работе сплаве некогерентными частицами

являются оксиды Ti и Al, когерентными – частицы интерметаллидных фаз Ti₃Al и TiAl₃. Кроме того, механизмы дисперсионного упрочнения подразделяются на основные (частицы находятся внутри зерен) и косвенные (частицы находятся на границах и в стыках зерен). Основные механизмы приводят к увеличению предела текучести сплава, косвенные – влияют на прочность. Во всех перечисленных случаях при расчете упрочнения можно использовать упрощенную формулу Орована [127]:

$$\Delta\sigma_{op} = 2\lambda Gb/r, \quad (6.11)$$

где $\lambda = 0,5$ – коэффициент, учитывающий все перечисленные моменты, r – расстояние между частицами, $G = 41\,000$ МПа – модуль упругости α -Ti, $b = 0,346$ нм – вектор Бюргерса.

В слоях 2 и 3 $\Delta\sigma_{op}$ для Ti₃Al определяется по формуле [127]:

$$\Delta\sigma_{op} = k_y(4,75r)^{-1/2}\delta P_v, \quad (6.12)$$

где P_v – объемная доля зерен α -Ti, содержащие частицы Ti₃Al пластинчатой формы; δ – объемная доля фазы Ti₃Al внутри одного зерна α -Ti; r – расстояние между частицами Ti₃Al внутри зерна α -Ti; $k_y = 1,5$ МПа·м^{1/2}.

В слоях 4 – 5 $\Delta\sigma_{op}$ для TiAl₃ определяется по формуле (6.7).

$\Delta\sigma_{op}$ для Ti₃Al, а также оксидов $\Delta\sigma_{op}$ во всех слоях определяется по формуле (6.7).

6.1 Влияние дозы имплантации на предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации сплава VT1-0 в СМК-состоянии

Используя (2.14), (2.15), (6.2) – (6.8) согласно (6.1) были рассчитаны вклады всех механизмов упрочнения в предел текучести имплантированного при разных дозах сплава VT1-0 в СМК-состоянии. Полученные данные представлены в таблицах 6.1 – 6.3 и на рисунках 6.1 – 6.3.

Таблица 6.1 – Предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации с дозой 1×10^{17} ион/см² сплава VT1-0 в СМК-состоянии

№ слоя	Расстояние от поверхности	Величина отдельных вкладов в предел текучести, МПа						
		$\Delta\sigma_n$	$\Delta\sigma_{тв,p}$	$\Delta\sigma_z$	$\Delta\sigma_L$	$\Delta\sigma_\delta$	$\Delta\sigma_{op}$	σ
	Исх.	150	235	765	310	200	60	1580
2	100 – 300 нм	150	1585	800	0	1190	495	4220
3	300 – 800 нм	150	235	735	0	1050	570	2740
	800 – 1400 нм	150	235	745	0	980	360	2470
4	1,4 – 15 мкм	150	235	720	245	770	140	2055

Продолжение таблицы 6.1

4	113 мкм	150	235	765	280	275	85	1625
5	500 мкм	150	235	765	310	200	60	1580

Таблица 6.2 – Предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации с дозой 5×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в СМК-состоянии

№ слоя	Расстояние от поверхности	Величина отдельных вкладов в предел текучести, МПа						
		$\Delta\sigma_n$	$\Delta\sigma_{тв.р}$	$\Delta\sigma_z$	$\Delta\sigma_l$	$\Delta\sigma_\delta$	$\Delta\sigma_{op}$	σ
	Исх.	150	235	765	310	200	60	1580
2	200 – 400 нм	150	1335	805	0	1190	960	4440
3	400 – 1300 нм	150	235	720	0	650	410	2165
4	1,5 мкм	150	235	765	270	380	320	1930
	110 мкм	150	235	765	295	250	110	1645
5	500 мкм	150	235	765	310	200	60	1580

Таблица 6.3 – Предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации с дозой 10×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в СМК-состоянии

№ слоя	Расстояние от поверхности	Величина отдельных вкладов в предел текучести, МПа						
		$\Delta\sigma_n$	$\Delta\sigma_{тв.р}$	$\Delta\sigma_z$	$\Delta\sigma_l$	$\Delta\sigma_\delta$	$\Delta\sigma_{op}$	σ
	Исх.	150	235	765	310	200	60	1580
2	230 – 430 нм	150	1915	805	0	1190	740	4800
3	430 – 830 нм	150	235	800	0	1000	695	2880
4	1,0 мкм	150	235	765	275	715	420	2335
	1,5 мкм	150	235	765	285	300	300	1865
	18,4 мкм	150	235	765	295	245	115	1650
	291 мкм	150	235	765	300	230	75	1605
5	500 мкм	150	235	765	310	200	60	1580

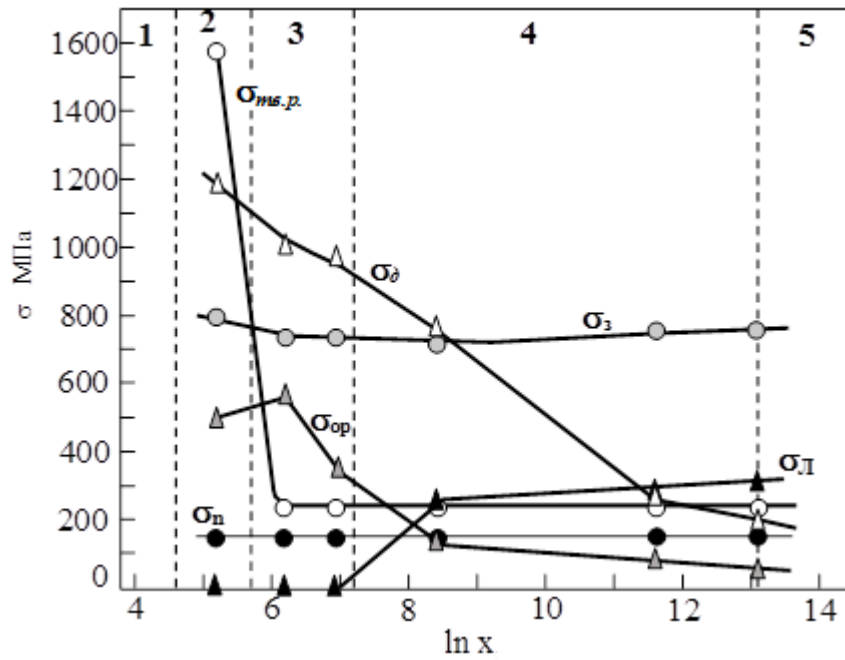


Рисунок 6.1 – Вклады отдельных механизмов упрочнения в предел текучести сплава VT1-0 в СМК-состоянии, имплантированного с дозой 1×10^{17} ион/см² (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

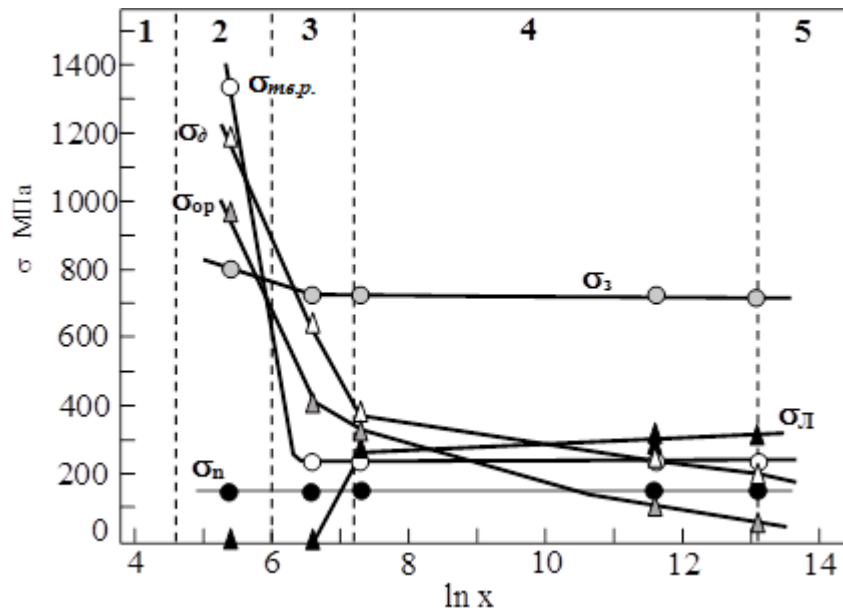


Рисунок 6.2 – Вклады отдельных механизмов упрочнения в предел текучести сплава VT1-0 в СМК-состоянии, имплантированного с дозой 5×10^{17} ион/см² (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

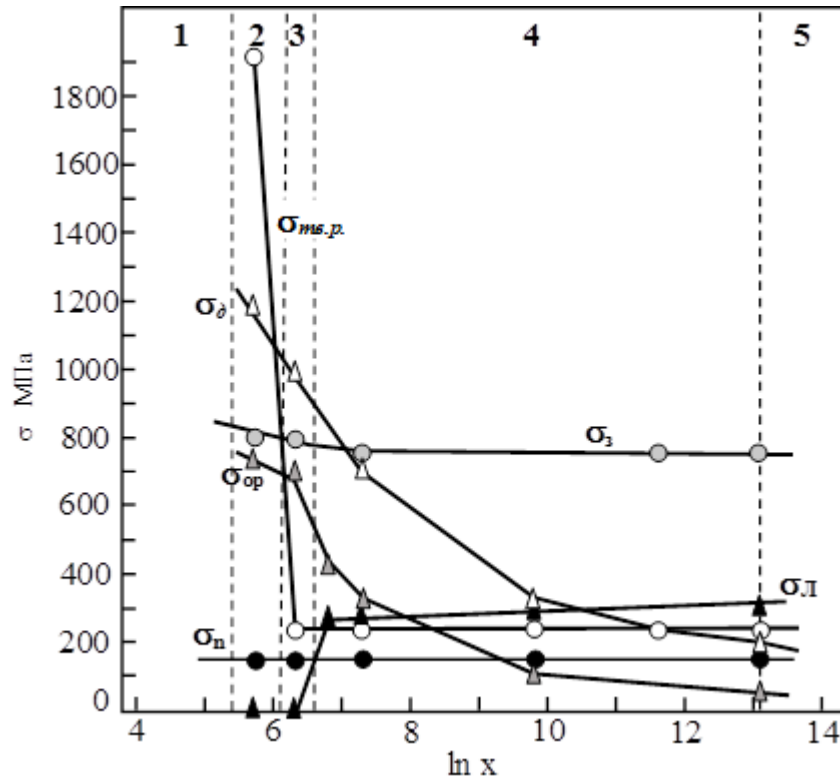


Рисунок 6.3 – Вклады отдельных механизмов упрочнения в предел текучести сплава ВТ1-0 в СМК-состоянии, имплантированного с дозой 10×10^{17} ион/см² (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

Из сравнения рисунков 6.1 – 6.3 видно, во-первых, независимо от дозы имплантации наибольшее упрочнение сплава ВТ1-0 в СМК-состоянии обеспечивается слоями 2 (ионно-легированный слой) и 3 (слой с измельченной зеренной структурой). Во-вторых, в ионно-легированном слое (слое 2) основной вклад в упрочнение сплава вносят твердорастворное упрочнение ($\Delta\sigma_{ms}$) и внутренние локальные напряжения ($\Delta\sigma_{\delta}$), а также зернограничное упрочнение ($\Delta\sigma_3$) и упрочнение частицами вторых фаз ($\Delta\sigma_{op}$). В слое с измельченной зеренной структурой (слое 3) величина этих вкладов уменьшается, однако они продолжают вносить основной вклад в упрочнение сплава. В слое остаточного влияния имплантации (слое 4) в первой половине этого слоя величина основных вкладов продолжает уменьшаться, и во второй половине слоя 4 все вклады сравниваются со своими исходными значениями (см. таблицы 6.1 – 6.3). В слое с исходной зеренной структурой (слое 5) величина всех вкладов соответствует своим исходным значениям. В-третьих, в слоях 4 и 5 основное упрочнение сплава ВТ1-0 в СМК-состоянии обеспечивается зернограничным упрочнением ($\Delta\sigma_3$).

Изменение величины предела текучести имплантированного с различными дозами сплава ВТ1-0 в СМК-состоянии по мере удаления от поверхности образца представлено на рисунке 6.4.

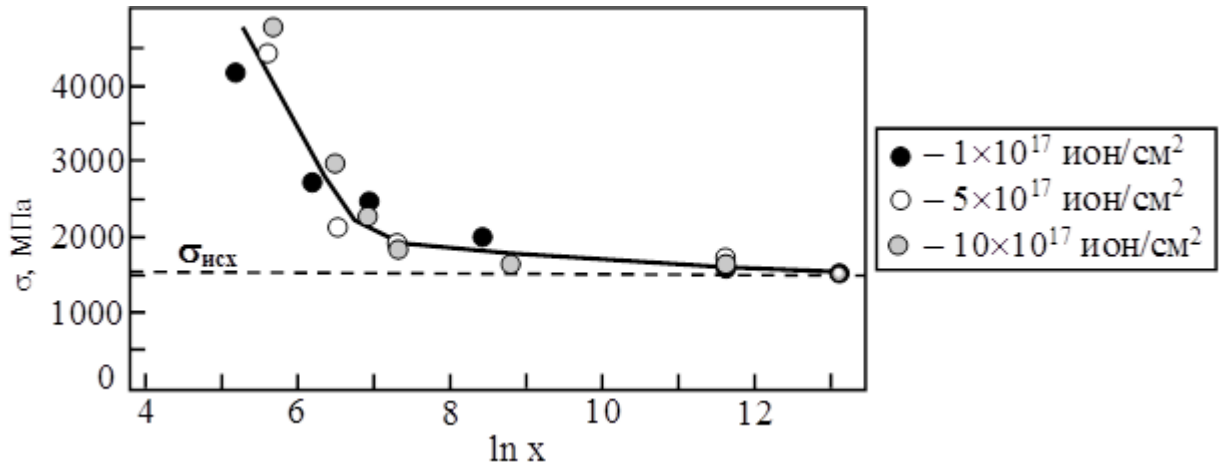


Рисунок 6.4 – Изменение величины предела текучести имплантированного с различными дозами сплава ВТ1-0 в СМК-состоянии по мере удаления от поверхности образца

Хорошо видно, что величина предела текучести в сплаве ВТ1-0 в СМК-состоянии, во-первых, слабо зависит от дозы имплантации. Во-вторых, на поверхности имплантированных образцов величина предела текучести практически в 3 раза больше по сравнению с исходным (не имплантированным) состоянием сплава. В-третьих, по мере удаления от имплантированной поверхности величина предела текучести вначале (в слоях 2, 3 и первой половине слоя 4) интенсивно уменьшается, затем (во второй половине слоя 4) скорость уменьшения резко замедляется и постепенно уменьшается до исходного значения.

6.2. Влияние дозы имплантации на предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии

Также используя (2.14), (2.15), (6.2) – (6.8) согласно (6.1) были рассчитаны вклады всех механизмов упрочнения в предел текучести имплантированного при разных дозах сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии. Полученные данные представлены в таблицах 6.4 – 6.6 и на рисунках 6.5 – 6.7.

Таблица 6.4 – Предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации с дозой 1×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии

№ слоя	Расстояние от поверхности	$\Delta\sigma_n$	$\Delta\sigma_{тв.р}$	$\Delta\sigma_z$	$\Delta\sigma_{Л}$	$\Delta\sigma_{\delta}$	$\Delta\sigma_{op}$	σ
Исх.		150	235	645	390	210	115	1590
2	(1) 200 нм	150	775	805	0	1190	460	3380
	(2) 200 – 550	150	715	805	0	1190	580	3440
3	550 – 1320	150	235	735	0	1000	585	2705
4	1320 – 1870	150	235	718	250	955	340	2430
	15 мкм	150	235	667	275	615	285	2010
	70 мкм	150	235	693	285	565	245	1955
	130 мкм	150	235	668	320	290	225	1710
	500 мкм	150	235	645	360	265	205	1680
5	500 – 2000	150	235	645	390	210	115	1590

Таблица 6.5 – Предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации с дозой 5×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии

№ слоя	Расстояние от поверхности	$\Delta\sigma_n$	$\Delta\sigma_{тв.р}$	$\Delta\sigma_z$	$\Delta\sigma_{Л}$	$\Delta\sigma_{\delta}$	$\Delta\sigma_{op}$	σ
Исх.		150	235	645	390	210	115	1590
2	(1) 210 нм	150	973	718	0	1190	510	3540
	(2) 210 – 560	150	853	718	0	995	995	3710
3	560 – 960	150	235	707	0	980	560	2630
4	10 мкм	150	235	693	265	860	285	2260
	30 мкм	150	235	668	305	290	230	1705
	130 мкм	150	235	645	325	270	215	1670
	500 мкм	150	235	645	370	250	193	1670
5	500 – 2000	150	235	645	390	210	115	1590

Таблица 6.6 – Предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации с дозой 10×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии

№ слоя	Расстояние от поверхности	$\Delta\sigma_n$	$\Delta\sigma_{тв.р}$	$\Delta\sigma_z$	$\Delta\sigma_{Л}$	$\Delta\sigma_{\delta}$	$\Delta\sigma_{op}$	σ
Исх.		150	235	645	390	210	115	1590
2	280 – 630	150	1022	730	0	1050	997	3950
3	630 – 980	150	235	733	0	895	835	2750
4	980 – 1600	150	235	727	275	270	335	1830
	36 мкм	150	235	666	285	255	260	1695
	41 мкм	150	235	656	320	225	240	1670
5	0,5-2 мм	150	235	645	390	210	115	1590

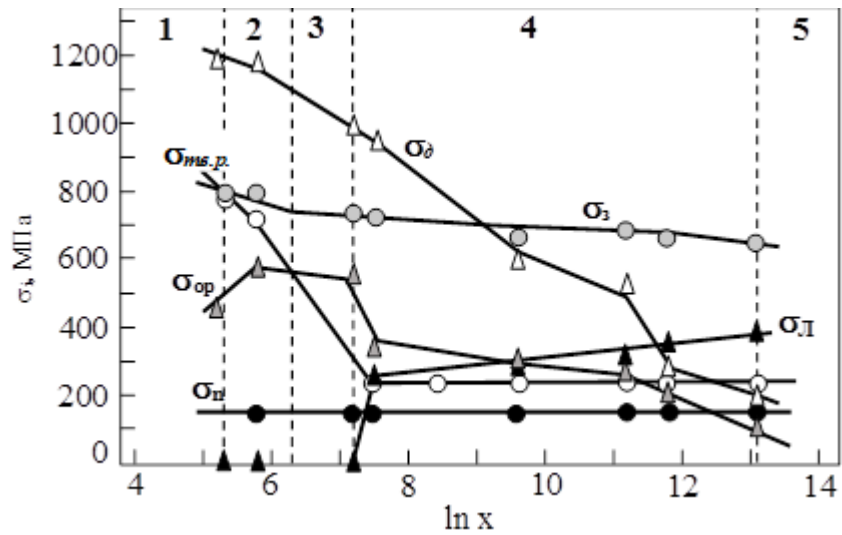


Рисунок 6.5 – Вклады отдельных механизмов упрочнения в предел текучести сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии, имплантированного с дозой 1×10^{17} ион/см² (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

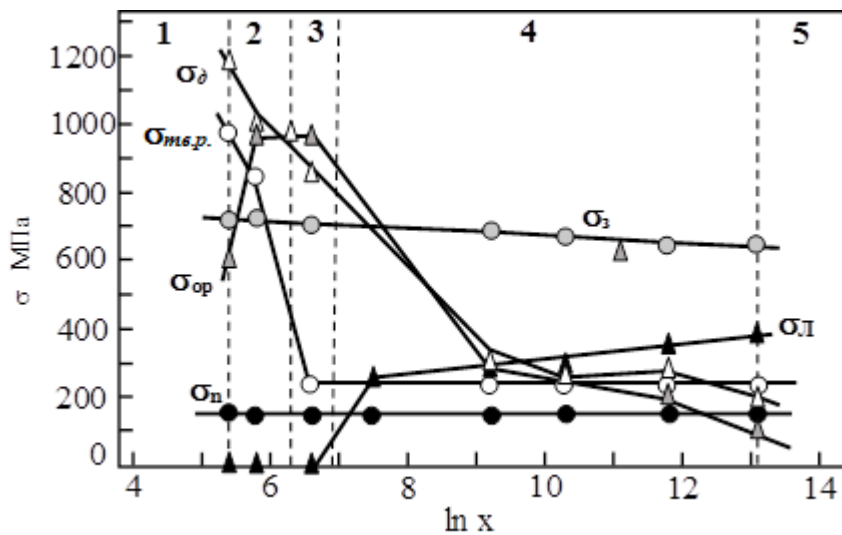


Рисунок 6.6 – Вклады отдельных механизмов упрочнения в предел текучести сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии, имплантированного с дозой 5×10^{17} ион/см² (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

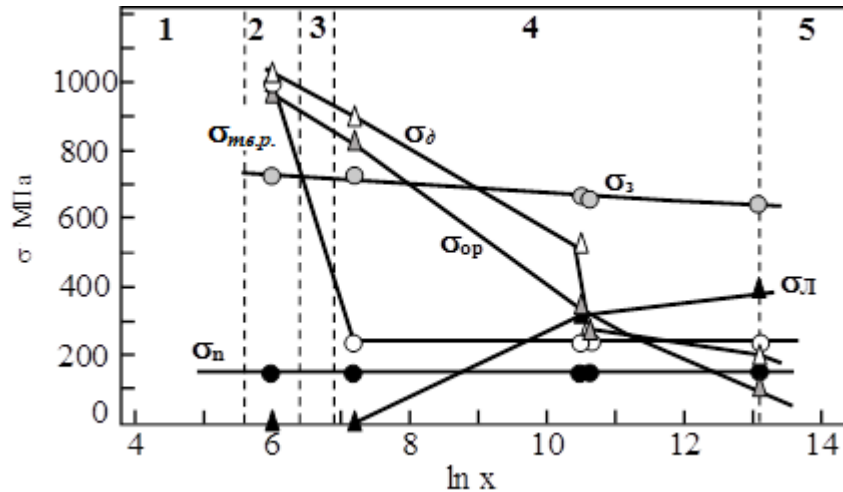


Рисунок 6.7 – Вклады отдельных механизмов упрочнения в предел текучести сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии, имплантированного с дозой 10×10^{17} ион/см² (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

Из сравнения рисунков 6.5 – 6.7 видно, во-первых, как и в СМК-состоянии, независимо от дозы имплантации наибольшее упрочнение сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии обеспечивается слоями 2 (ионно-легированный слой) и 3 (слой с измельченной зеренной структурой). Во-вторых, в ионно-легированном слое (слое 2) основной вклад в упрочнение сплава вносят, прежде всего, внутренние локальные напряжения ($\Delta\sigma_\delta$), а также существенный вклад вносят твердорастворное упрочнение ($\Delta\sigma_{нс.р.}$), упрочнение частицами вторых фаз ($\Delta\sigma_{ор}$) и зернограничное упрочнение ($\Delta\sigma_з$). В слое с измельченной зеренной структурой (слое 3) величина этих вкладов уменьшается, однако они продолжают вносить наиболее существенный вклад в упрочнение сплава. В слое остаточного влияния имплантации (слое 4) в первой половине этого слоя величина всех вкладов изменяется с большей скоростью, чем во второй половине слоя 4, и все вклады сравниваются со своими исходными значениями в первой половине слоя 5 – слоя с исходной зеренной структурой (см. таблицы 6.4 – 6.6). В-третьих, как и в СМК-состоянии сплава, в слоях 4 и 5 основное упрочнение сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии обеспечивается зернограничным упрочнением ($\Delta\sigma_з$).

Изменение величины предела текучести имплантированного с различными дозами сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии по мере удаления от поверхности образца представлено на рисунке 6.8.

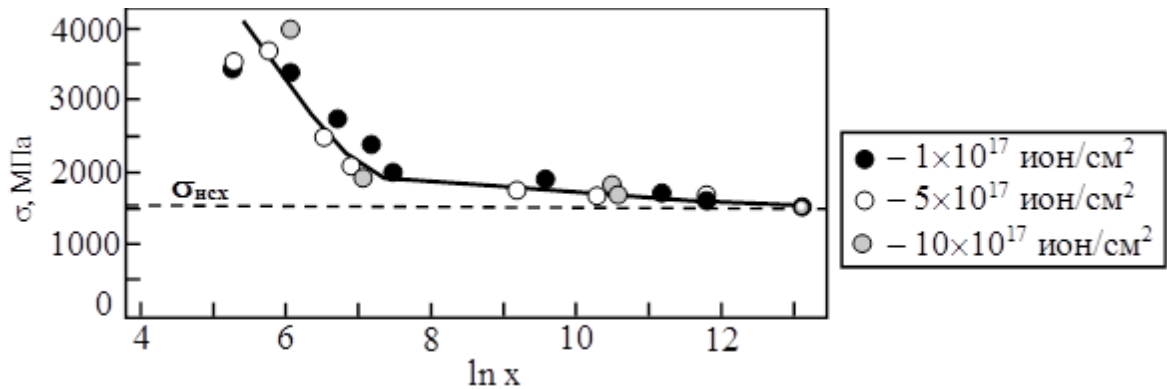


Рисунок 6.8 – Изменение величины предела текучести имплантированного с различными дозами сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии по мере удаления от поверхности образца

Хорошо видно, что величина предела текучести в сплаве ВТ1-0 в УМЗ-состоянии, как и в СМК-состоянии, во-первых, слабо зависит от дозы имплантации. Во-вторых, на поверхности имплантированных образцов величина предела текучести практически в 2,5 раза больше по сравнению с исходным (не имплантированным) состоянием сплава, но несколько меньше, чем в СМК-состоянии. В-третьих, по мере удаления от имплантированной поверхности величина предела текучести, как и в СМК-состоянии вначале (в слоях 2, 3 и первой половине слоя 4) интенсивно уменьшается, затем (во второй половине слоя 4) скорость уменьшения резко замедляется и постепенно уменьшается до исходного значения в первой половине слоя 5. В-четвертых, из сравнения таблиц 6.1 – 6.3 и рисунка 6.4 с таблицами 6.4 – 6.6 и рисунком 6.8 следует, в исходном состоянии значения пределов текучести сплава в СМК- и УМЗ-состоянии практически равны.

6.3. Влияние дозы имплантации на предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии

Также используя (2.14), (2.15), (6.2) – (6.8) согласно (6.1) были рассчитаны вклады всех механизмов упрочнения в предел текучести имплантированного при разных дозах сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии. Полученные данные представлены в таблицах 6.7 – 6.8 и на рисунках 6.9 – 6.10.

Таблица 6.7 – Предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации с дозой 1×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии (в среднем по материалу)

№ слоя	Расстояние от поверхности	Вклады в предел текучести, МПа						
		$\Delta\sigma_n$	$\Delta\sigma_{тв.р}$	$\Delta\sigma_z$	$\Delta\sigma_l$	$\Delta\sigma_\partial$	$\Delta\sigma_{op}$	σ
	Исх.	150	235	230	175	140	245	1085
2	230 – 1030 нм	150	1440	600	0	1430	365	3985
3	1030 – 2830 нм	150	235	465	0	400	430	1680
4	2,90 мкм	150	235	230	170	205	290	1170
	7,75 мкм	150	235	230	180	145		1135
	12,60 мкм	150	235	230	175	140		1130
5	12,90 мкм	150	235	230	175	140	245	1085
	1 мм	150	235	230	175	140		1085

Таблица 6.8 – Предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации с дозой 10×10^{17} ион/см² сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии (в среднем по материалу)

№ слоя	Расстояние от поверхности	Вклады в предел текучести, МПа						
		$\Delta\sigma_n$	$\Delta\sigma_{тв.р}$	$\Delta\sigma_z$	$\Delta\sigma_l$	$\Delta\sigma_\partial$	$\Delta\sigma_{op}$	σ
	Исх.	150	235	230	175	140	245	1085
2	280 – 1080 нм	150	1065	600	0	1790	820	4425
3	1080 – 3080 нм	150	235	465	0	815	750	2415
4	3,40 мкм	150	235	230	135	460	165	1260
	4,0 мкм	150	235	230	185	155		1020
	7,0 мкм	150	235	230	195			
	10,23 мкм	150	235	230	200	145		1025
5	13,61	150	235	230	175	140	245	1085
	50,0 мкм	150	235	230	175	140		1085
	100 мкм	150	235	230	175	140		1085
	1 мм	150	235	230	175	140		1085

Из рисунков 6.9 – 6.10 видно, во-первых, как и в СМК- и УМЗ--состоянии, независимо от дозы имплантации наибольшее упрочнение сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии обеспечивается слоями 2 (ионно-легированный слой) и 3 (слой с измельченной зеренной структурой). Во-вторых, в ионно-легированном слое (слое 2) основной вклад в упрочнение сплава вносят, прежде всего, внутренние локальные напряжения ($\Delta\sigma_\partial$) и твердорастворное упрочнение ($\Delta\sigma_{тв.р}$), существенный вклад вносят зернограничное упрочнение ($\Delta\sigma_z$) и упрочнение частицами вторых фаз ($\Delta\sigma_{op}$). В слое с измельченной зеренной структурой (слое 3) величина этих вкладов уменьшается, однако они продолжают вносить наиболее существенный вклад в упрочнение сплава. В слое остаточного влияния имплантации (слое 4) и в слое с исходной зеренной структурой

(слое 5) все вклады практически сравниваются и приближаются к своим исходным значениям (см. таблицы 6.7 – 6.8). В-третьих, в отличие от СМК- и УМЗ-состояний сплава, в слоях 4 и 5 зернограничным упрочнением ($\Delta\sigma_3$) уже не является основным. Напомним, что в слоях 4 и 5 имплантированного сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии зеренная структура представлена крупными зернами (средний размер равен 2 мкм), в стыках которых располагаются мелкие зерна (средний размер равен 0,3 мкм). Объемная доля мелких зерен составляет 15%, средний размер зерен – 1,7 мкм. В таблицах 6.7 – 6.8 и на рисунках 6.9 – 6.10 в слоях 4 5 приведены данные для среднего размера зерна (1.7 мкм).

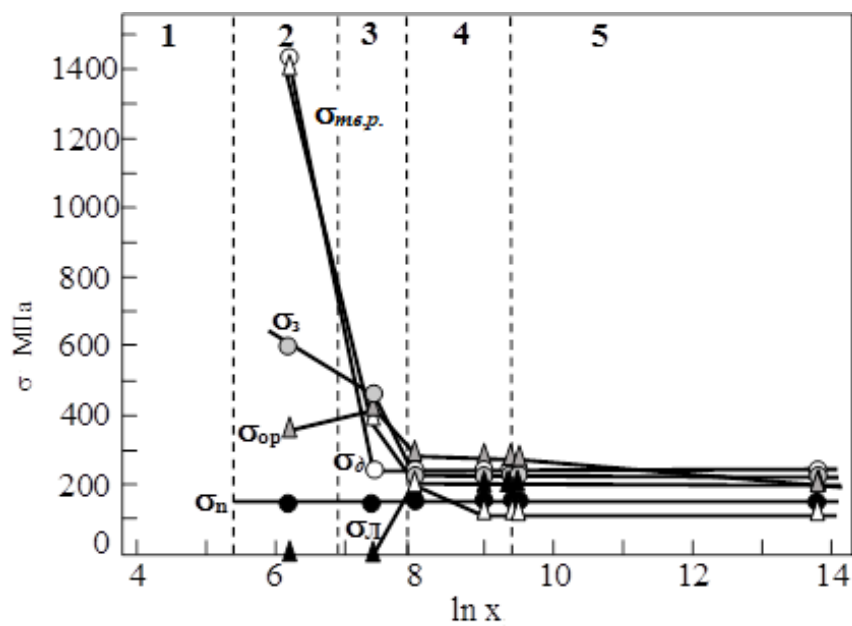


Рисунок 6.9 – Вклады отдельных механизмов упрочнения в предел текучести сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии, имплантированного с дозой 1×10^{17} ион/см² (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

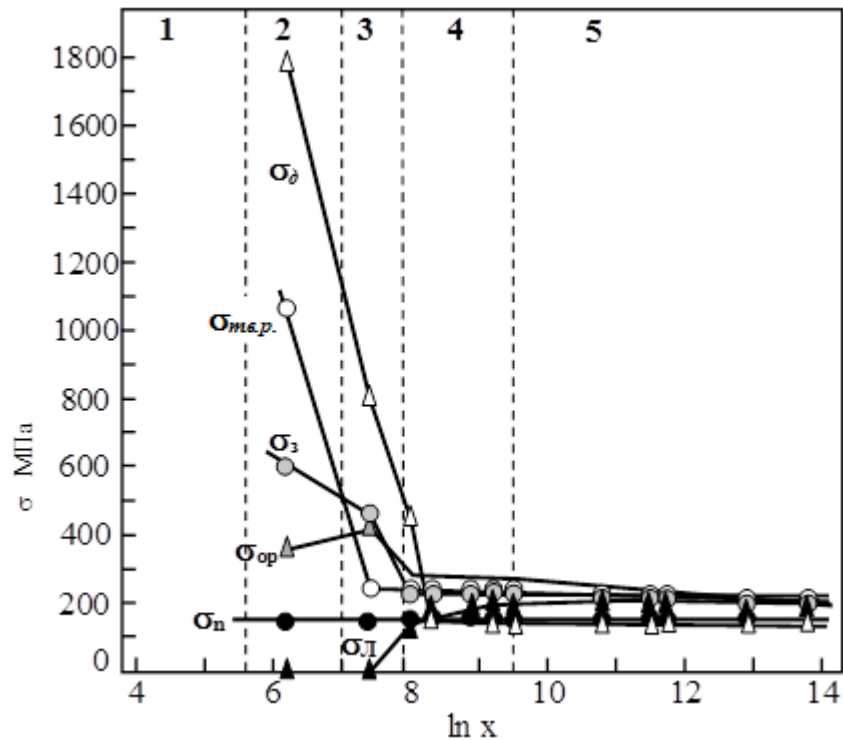


Рисунок 6.10 – Вклады отдельных механизмов упрочнения в предел текучести сплава VT1-0 в МЗ-состоянии, имплантированного с дозой 10×10^{17} ион/см² (1 – 5 – номера слоев градиентной структуры)

Изменение величины предела текучести имплантированного с различными дозами сплава VT1-0 в МЗ-состоянии по мере удаления от поверхности образца представлено на рисунке 6.11.

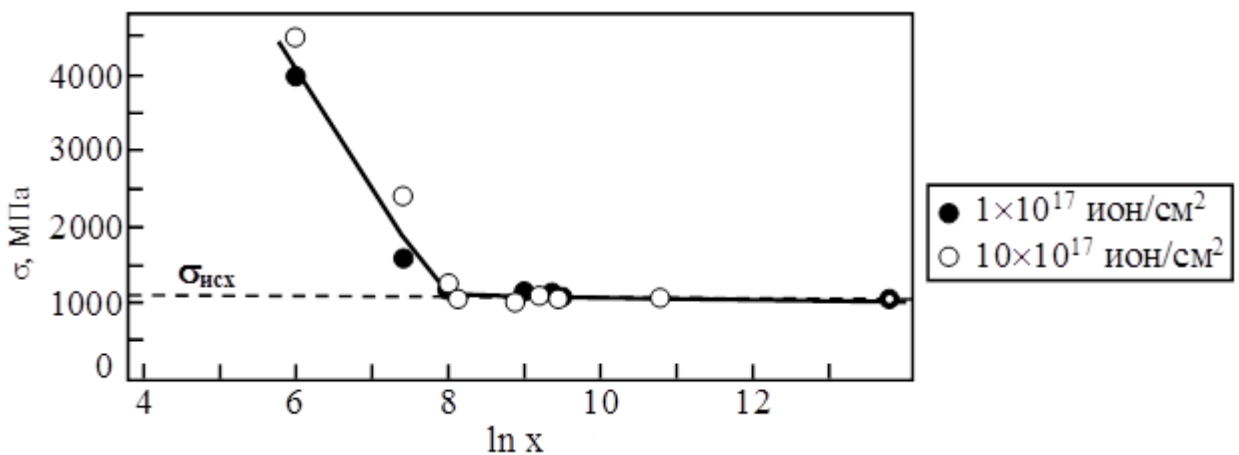


Рисунок 6.11 – Изменение величины предела текучести имплантированного с различными дозами сплава VT1-0 в МЗ-состоянии по мере удаления от поверхности образца (в среднем по материалу)

Хорошо видно, что величина предела текучести в сплаве ВТ1-0 в МЗ-состоянии, как и в СМК- и УМЗ-состоянии, во-первых, слабо зависит от дозы имплантации. Во-вторых, на поверхности имплантированных образцов величина предела текучести практически в 4 раза больше по сравнению с исходным (не имплантированным) состоянием сплава, что существенно больше, чем в СМК- и УМЗ-состоянии. В-третьих, по мере удаления от имплантированной поверхности величина предела текучести, как и в СМК- и УМЗ-состоянии в слоях 2, 3 интенсивно уменьшается и к началу слоя 4 практически достигает исходного значения.

Таким образом, основное упрочнение сплава ВТ1-0 в МЗ-состоянии наблюдается только в слоях 2 и 3.

6.4 Заключение по главе 6

1. Выявлены структурно-фазовые факторы, влияющие на упрочнение сплава ВТ1-0 в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях, модифицированного в условиях имплантации ионами алюминия с дозами облучения 1×10^{17} ион/см², 5×10^{17} ион/см², 10×10^{17} ион/см².

2. Установлено, что напряжение трения дислокаций в кристаллической решетке $\Delta\sigma_{\pi}$ при всех размерах мишени и дозах ионной имплантации имеет малые значения.

3. Показано, что величина предела текучести в сплаве Ti-СМК и Ti-УМЗ сохраняет близкие значения для всех доз имплантации, но отличается в зависимости от структуры мишени. Величина предела текучести 2,5 – 4 раза больше по сравнению с исходным (не имплантированным) состоянием сплава. По мере удаления от поверхности упрочнение титана в СМК- и УМЗ-состоянии обеспечивается в основном зернограничным упрочнением. Вклад $\Delta\sigma_{\text{л}}$ увеличивается, а $\Delta\sigma_{\text{д}}$ уменьшается и постепенно становится меньше $\Delta\sigma_{\text{л}}$ по мере увеличения дозы ионной имплантации.

4. При всех дозах ионной имплантации наибольшее упрочнение сплава ВТ1-0 в СМК- и УМЗ-состоянии обеспечивается двумя слоями: ионно-легированный слой и слой с измельченной зеренной структурой. В слое 2 (ионно-легированный слой) основной вклад в упрочнение сплава вносят внутренние локальные напряжения ($\Delta\sigma_{\text{д}}$), зернограничное упрочнение ($\Delta\sigma_{\text{з}}$) и твердорастворное упрочнение ($\Delta\sigma_{\text{тв}}$). В слое с измельченной зеренной структурой (слой 3) величина этих вкладов меньше и основной вклад вносит упрочнение частицами вторичных интерметаллидных фаз ($\Delta\sigma_{\text{ор}}$). Вклад

внутренних напряжений, обусловленных дислокационной структурой, $\Delta\sigma_{\text{д}}$ в слоях 2 и 3 отсутствует. По мере удаления от обработанной поверхности все вклады постепенно уменьшаются и становятся равными исходному состоянию при всех дозах ионной имплантации. В слое 3 при дозе 1×10^{17} ион/см² вклады ($\Delta\sigma_{\text{д}}$, $\Delta\sigma_{\text{з}}$, $\Delta\sigma_{\text{ор}}$) одинаковы, а вклад $\Delta\sigma_{\text{тв.р}}$ в 2 раза ниже. При увеличении дозы имплантации до 10×10^{17} ион/см² основной вклад в упрочнение вносит $\Delta\sigma_{\text{д}}$ и $\Delta\sigma_{\text{ор}}$ в равных количествах.

5. Наличие оксидного поверхностного слоя может способствовать дополнительному упрочнению и повышению коррозионной стабильности сплава.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано структурно-фазовое состояние градиентных модифицированных слоев сплава ВТ1-0 в СМК ($d = 0,08$ мкм, $L = 0,4$ мкм), УМЗ ($d = 0,15$ мкм, $L = 0,45$ мкм) и МЗ-состояниях ($d = 1,7$ мкм), полученных в условиях имплантации ионами алюминия (дозы имплантации: 1×10^{17} ион/см², 5×10^{17} ион/см², 10×10^{17} ион/см²) и выявлены структурные факторы, влияющие на упрочнение сплава ВТ1-0.

2. Установлено, что для всех мишеней имплантация приводит к образованию пяти градиентных слоев, различающихся фазовому составу, микроструктуре и толщине (X): 1 – оксидный слой ($X = 100 \div 200$ нм); 2 – ионно-легированный слой ($X = 200 \div 800$ нм); 3 – слой с измельченной зеренной структурой ($X = 1,1 \div 2$ мкм); 4 – слой остаточного влияния имплантации (толщина $100 \div 500$ мкм); 5 – слой с исходной зеренной структурой ($X = 1500 \div 1987$ мкм). Толщина градиентных слоев определяется исходным структурным состоянием мишени и дозой (концентрацией) имплантации ионами алюминия.

3. Установлено, что оксидный слой (слой 1), во всех мишенях (Ti-СМК, Ti-УМЗ и Ti-МЗ) и при всех дозах имплантации представляет собой аморфную пленку, содержащую Al_2O_3 , TiO, TiO_2 внутри которой присутствуют вторичные выделения нанозерен α -Ti, Ti_3Al и $TiAl_3$ с размером до 20 нм. Толщина оксидного слоя по мере увеличения размера зерна мишени и дозы имплантации увеличивается: Ti-СМК: от 100 до 230 нм, Ti- УМЗ: от 200 до 280 нм и Ti-МЗ: от 230 до 280 нм.

4. Установлено, что ионная имплантация приводит к реструктуризации ионно-легированного слоя (слой 2) для Ti-СМК, Ti-УМЗ и Ti-МЗ сплавов. Присутствуют зерна двух типов: 1) зерна α -Ti свободные от дислокаций; 2) двухфазные зерна на основе α -Ti и пластинчатых частиц Ti_3Al (размер от 50×90 нм до 200×400 нм). Объемная доля и размер частиц которых возрастает с ростом дозы облучения. В слое 2 присутствуют также частицы оксидов титана и интерметаллида – $TiAl_3$ (до 60нм) распределенные по объему слоя. Толщина ионно-легированного слоя (слой 2) возрастает от 200 нм до 800 нм с изменением исходного размера матричного зерна, обусловленное радиационно-диффузионными процессами в мишени.

5. Установлено, что в имплантированном образце выделяется слой со значительным измельчением зеренной структуры ($X = 1,1$ мкм \div 2 мкм) (слой 3) с идентичным фазовым составом (α -Ti, Ti_3Al и $TiAl_3$, Al_2O_3 , TiO, TiO_2). Увеличение дозы

имплантации независимо от исходного размера зерна приводит к уменьшению толщины слоя: Ti-СМК от 1,1 мкм до 0,4 мкм, в Ti-УМЗ от 0,77 мкм до 0,7 мкм, в Ti-МЗ до 1800 мкм.

6. Установлено, что фазовый состав в слое 4 (слой остаточного влияния имплантации) для всех типов мишени и дозы имплантации содержит оксидные фазы титана и интерметаллидные фазы $TiAl_3$ и Ti_3Al . По мере удаления от облученной поверхности вглубь сплава объемная доля интерметаллидных фаз уменьшается. В Ti-СМК, Ti-УМЗ и Ti-МЗ фаза Ti_3Al располагаются только по границам крупных зерен α -Ti, а $TiAl_3$ – в стыках зерен только для Ti-МЗ. Частицы TiO_2 присутствуют внутри как крупных (~ 2 мкм), так и мелких (размер $\sim 0,3$ мкм) зерен α -Ti.

7. Исследовано влияние ионной имплантации на упрочнение сплава ВТ1-0. Установлено, что основное упрочнение обеспечивается слоем 2 (ионно-легированный слой) во всех мишенях и дозах ионной имплантации, обусловленное внутренними локальными напряжениями ($\Delta\sigma_d$) и твердорастворным упрочнением ($\Delta\sigma_{тв}$).

8. Упрочнение сплава в слое 3 (слой с измельченной зеренной структурой) меньше, чем в слое 2 в два раза при этом вклады ($\Delta\sigma_d$, $\Delta\sigma_z$, $\Delta\sigma_{ор}$) одинаковы, а вклад $\Delta\sigma_{тв,р}$ в 2 раза ниже. При увеличении дозы имплантации до 10×10^{17} ион/см² основной вклад в упрочнение вносит $\Delta\sigma_d$ и $\Delta\sigma_{ор}$ практически в равных количествах. По мере удаления от обработанной поверхности все вклады постепенно уменьшаются и становятся равными исходному состоянию при всех дозах ионной имплантации.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- СМК – субмикроструктурный;
- УМЗ – ультрамелкозернистый;
- МЗ – мелкозернистый;
- ЭДС – энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии;
- ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка;
- ОЦК – объемноцентрированная кубическая решетка;
- ИПД – интенсивная пластическая деформация;
- ПНД – процесс накопления деформации;
- РКУП – равноканальное угловое прессование;
- СЭП – сильнооточный электронный пучок;
- МИП – мощный импульсный пучок;
- ВИИ – высокодозовая ионная имплантация;
- a – параметр кристаллической решетки;
- c – параметр кристаллической решетки;
- d – поперечный размер зерна;
- L – продольный размер зерна;
- НК – нанокристаллическое состояние;
- МПК – (мезо)поликристаллическое состояние;
- t – время имплантации;
- I – сила тока;
- $\tau_{\text{имп}}$ – длительность импульса ионного тока;
- ω – частота следования импульсов;
- $U_{\text{уск}}$ – Ускоряющее напряжение;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- РФА – рентгенофазовый анализ;

d_{hk} – межплоскостное расстояние;

ОНГ – ось наклона гониометра;

X – глубина исследования;

ρ_{\pm} – избыточная плотность дислокаций;

ρ – скалярная плотность дислокаций;

σ_d – дальнодействующие напряжения;

σ_l – напряжения сдвига;

χ – амплитуда изгиба-кручения кристаллической решетки;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ultrafine grained titanium for biomedical applications: An overview of performance / C.N. Elias [et. al] // J. Mater. Res. Technol. – 2013. V. 2. – P. 340–350.
2. Titanium Alloys in Machine Industry / B.B. Chechulin [et. al]. – Leningrad. : Mashinostroenie, 1977. – 248 p.
3. Boyer, R.R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry // Mater. Sci. Eng. A. – 1996. – V. 213. P. 103–114.
4. Moiseyev, V.N. Titanium Alloys Russian Aircraft and Aerospace Applications / V.N. Moiseyev. – CRC Press, 2005. – 216 p.
5. Hot deformation behavior of Ti-6.0Al-7.0Nb biomedical alloy by using processing map / Y. Liu [et. al]. // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 587. – P. 183–189.
6. Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application / A. Gao [et. al] // Electrochim. Acta. – 2018. – V. 271. – P. 699–718.
7. Microstructure and superplastic deformation for aerospace Ti-alloys associated with α -phase curing behavior / Y.Q. Ning [et. al] // Aerosp. Sci. Technol. – 2015. – V. 45. – P. 416–421.
8. Leyens C. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications / C. Leyens, M. Peters. – Edited by Christoph Leyens, Manfred Peters, Published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, First Edition, 2003. – 532 p.
9. Колесников А. Г. Анализ способов измельчения структуры при получении металлических конструкционных материалов / А.Г. Колесников, А.С. Шинкарев // Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2014. – № 11. – С. 34–44.
10. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М. : Логос, 2000. – 271 с.
11. Винтовая экструзия – процесс накопления деформации / Я.Е. Бейгельзимер [и др.]. – Донецк : ТЕАН, 2003. – 87 с.
12. Valiev, R. Z. Ultrafine-grained materials prepared by severe plastic deformation / ed. By R.Z. Valiev // Annales de Chimie. Science des Materiaux. – 1996. – V. 21, № 6–7. – P. 369–520.

13. Глезер А.М. Основные направления использования нанотехнологий в металлургии // Металлург. – 2010. – № 1. – С. 5–7.
14. Субмикроструктурная структура и физико-механические свойства технического титана / Малышева С.П. [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2002. – Т. 12, вып. 4. – С. 66–75.
15. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М. : Изд. Центр «Академия», 2005. – 192 с.
16. Petch N. J. The cleavage strength of polycrystals // J.Iron Steel Inst. –1953. – V. 174. – P. 25–28.
17. Эволюция структуры и механических свойств ультрамелкозернистого титана / И.А.Курзина [и др.] // Материаловедение. – 2010 – № 5. – С. 48–55.
18. Козлов Э.В. Механизмы деформации и механические свойства наноматериалов / Э.В. Козлов, А.Н. Жданов, Н.А. Конева //Физическая мезомеханика. – 2007. – Т. 9, № 3. – С. 81–92.
19. Объемный ультрамелкозернистый титан / Ю.П. Шаркеев [и др.] // Структура и свойства перспективных материалов под ред. А.И. Потекаева. – Томск : Изд-во НТЛ – 2007. – С. 233–250.
20. Курзина И.А. Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц: синтез, структура, свойства / И.А. Курзина, Э.В. Козлов, Ю.П. Шаркеев. – Томск : Изд-во НТЛ, 2013. – 260 с.
21. Козлов Э.В. Барьерное торможение дислокаций. Проблема Холла-Петча / Э.В. Козлов, А.Н. Жданов, Н.А. Конева // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9, № 3. – С. 81–92.
22. Погребняк А. Д. Импульсно-плазменная модификация свойств поверхности и нанесение покрытий / А. Д. Погребняк, Ю. Н. Тюрин //Успехи физ. мет. – 2003. – Т. 4, – С. 1–66
23. Лазерное модифицирование / А. В. Дайно [и др.] // РИТМ Машиностроения. – 2016. – № 10. – С. 30–33.
24. В. О. Попов. Лазерная обработка внутренних поверхностей // РИТМ Машиностроения. – 2015. – № 9. – С. 26–28.
25. Скрипченко А. И. Лазерное упрочнение деталей транспортного машиностроения / А. И. Скрипченко, В. О. Попов, С. Ю. Кондратьев // РИТМ. – 2011. – № 4. – С. 86–89.

26. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки металлов / В.А. Грибков [и др.]. – М. : Круглый год, 2001 – 528 с.
27. Колычев Б.А. Физическое металловедение титана / Б.А. Колычев. – М. : Металлургия, 1968. – 180 с.
28. Погребняк А.Д. Влияние облучения электронными и ионными пучками на физико-механические свойства титановых сплавов / А.Д. Погребняк, Е.А. Базыль, Н.В. Свириденко // Успехи физ. Мет. – 2004. – Т. 5. – С. 257–281.
29. Упрочнение поверхности титановых сплавов методом ионной имплантации и ионного модифицирования / Д. А. Александров [и др.] // Авиационные материалы и технологии. – 2018. – № 2(51). – С. 33–39.
30. Быковский Ю.А. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов / Ю.А. Быковский, В.Н. Неволин В.Ю. Фоминский. – М: «Энергоиздат», 1991. – 240 с.
31. Тюменцев А.П. Закономерности структурно-фазовых превращений в металлических сплавах при высокодозной ионной имплантации / А.П. Тюменцев, А.Д. Коротаев, С.П. Бугаев // Изв. вузов. Физика. – 1994. – № 5. – С. 59–71.
32. Белый А.В. Поверхностная упрочняющая обработка с применением концентрированных потоков энергии / Белый А.В., Макушок Е.М., Поболь И.Л. – Минск : Наука и техника, 1990. – 78 с.
33. Ионная имплантация / под ред. Дж.К. Хирвонина; пер. с англ. под ред. О.П. Елютина. – М. : Металлургия, 1985. – 245с.
34. Vacuum arc ion and plasma source Raduga-5 for materials treatment / A.I. Ryabchikov [et al.] // Rev. Sci. Instrum. – 1998. – V. 69. – № 5. – P. 810–814.
35. ITER MEVVA ion beam for reactor material investigation / T. Kulevoy [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 2010. – V. 81. – P. 02B90.
36. Гусева М.И. Ионная имплантация в металлах // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. – № 4. – С.27–50.
37. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы / Ф.Ф. Комаров. – М. : Металлургия, 1990. – 216 с.
38. Phase formation in aluminium implanted titanium and the correlated modification of mechanical and corrosion properties / I. Tsiganov [et al.] // Thin Solid Films. – 2000. – V. 376. – P.188–197.

39. Комаров Ф.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела / Ф.Ф. Комаров. – Минск : УП «Технопринт», 2001. – 392 с.
40. Божко И.А. Закономерности формирования ультрадисперсных интерметаллидных фаз в поверхностных слоях никеля и титана при высокоинтенсивной ионной имплантации: дис. к. ф.-м. н. Томск, 2008. – 191 с.
41. Курзина И.А. Градиентные поверхностные слои на основе наноразмерных металлических частиц: синтез, структура, свойства : дис. д. ф.-м. н. Барнаул, 2011. – 402 с.
42. Упрочнение поверхностных слоев титана при имплантации ионов алюминия / Э.В. Козлов [и др.] // Вестник ТГАСУ. – 2003. – № 2. – С. 87–93.
43. Высокоинтенсивная имплантация ионов алюминия в никель и титан / И.А. Курзина, И.А. [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – № 3. – С. 30–35.
44. Высокоинтенсивная ионная имплантация – метод формирования мелкодисперсных интерметаллидов в поверхностных слоях металлов / Ю.П. Шаркеев [и др.] // Изв. вузов. Физика. – 2004. – № 9. – С. 44–52.
45. Высокоинтенсивная имплантация ионов алюминия в титан / И.А. Курзина [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2004. – Т. 26, № 12. – С. 1645–1660.
46. Формирование поверхностных слоев, содержащих интерметаллидные соединения, при высокоинтенсивной ионной имплантации в системах Ni-Al, Ti-Al, Fe-Al / И.А. Курзина [и др.] // Перспективные материалы. – 2005. – № 1. – С. 13–23.
47. Структурно-фазовое состояние поверхностных слоев титана, имплантированных ионами алюминия / И.А. Курзина [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2005. – № 7. – С. 72–78.
48. Структурно-фазовое состояние поверхностных слоев Ti, модифицированных при высокоинтенсивной имплантации ионов Al / И.А. Курзина [и др.] // Изв. РАН. Серия физическая. – 2005. – Т. 69, № 7. – С. 1002–1006.
49. Модификация физико-механических свойств металлических материалов, посредством формирования наноразмерных интерметаллидных фаз в условиях ионной имплантации / И.А. Курзина [и др.] // Изв. РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72, № 2 – С. 1208–1211.

50. Имплантация ионов алюминия в титан с различным структурным состоянием / И.А. Курзина [и др.] // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2009. – № 2. – С. 63–69.
51. Формирование наноинтерметаллидных фаз в условиях ионной имплантации / И.А. Курзина [и др.] // *Структура и свойства перспективных материалов*. – Томск : Изд-во НТЛ. – 2007. – С. 159–195.
52. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы / В.Э. Гюнтер [и др.]. – Томск : Изд-во Том. Ун-та, 1998. – 487 с.
53. Медицинские имплантаты из нанокompозита на основе технически чистого титана / Р.З. Валиев [и др.] // *Конструкции из композиционных материалов*. – 2004. – № 4. – С. 64–66.
54. Влияние особенностей формирования градиентной структуры при интенсивной пластической деформации сплавов с различными типами кристаллической решётки / Г.И. Рааб [и др.] // *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. – 2019. – Т. 17. – № 1. – С. 64–75.
55. Raab G.I. Tailoring the gradient ultrafine-grained structure in low-carbon steel during drawing with shear / G.I. Raab, L.A. Simonova, G.N. Aleshin // *Metalurgija*. – 2016. – V. 55 (2). – P. 177–180.
56. Структурно-фазовый градиент, индуцированный усталостными испытаниями в условиях промежуточного электростимулирования / Ю.Ф. Иванов [и др.] // *Физическая мезомеханика*. 2004. – Т. 3, № 7. С. 29–34.
57. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах / А.Н. Диденко [и др.]. – Томск : Изд-во НТЛ, 2004. – 328 с.
58. Основы пластической деформации наноструктурных материалов / Э.В. Козлов [и др.]. – М. : Физматлит, 2016. – 304 с.
59. Зацепин Д.А. Ионная модификация функциональных материалов: учеб. пособие / Д.А. Зацепин, И.А. Вайнштейн, С.О. Чолах. Екатеринбург – УрФУ, 2014. – 104 с.
60. Модификация структурно-фазового состояния мелкозернистого титана в условиях ионного облучения / И.А. Курзина [и др.] // *Изв. РАН. Серия физическая*. – 2012. – Т. 76, № 11. – С. 1384–1392.
61. Структурно-фазовое состояние УМЗ-титана, имплантированного ионами алюминия / А.В. Никоненко [и др.] // *Вестник Пермского национального исследовательского*

политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2019. – Т. 21, № 4. – С. 17–25.

62. Ионная имплантация как метод повышения циклической долговечности титана в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях / Ю.П. Шаркеев [и др.] // Перспективные материалы. – 2011. – № 12. – С. 136–142.

63. Формирование наноразмерных интерметаллидных фаз в условиях имплантации ионами алюминия титановых мишеней / И.А. Курзина [и др.] // Изв. РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 1. – С. 74–78.

64. Хансен М. Структуры двойных сплавов: В 2 т. / М. Хансен, К. Андерко. – М. : ГНТИЦЦМ, 1962. – Т. 1. – 608 с.

65. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол. – М. : ИФМН, 1959. – Т. 1. – 755 с.

66. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / Н.П. Лякишев. – М. : Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 991 с.

67. Формирование субмикроструктурной структуры в титане при пластической деформации и ее влияние на механическое поведение / Г.А. Салищев [и др.] // Металлы. – 1996. – № 4. – С. 86–91.

68. Структура и механические свойства наноструктурного титана после дорекристаллизационных отжигов / Ю.П. Шаркеев [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2005. – С. 91–94.

69. Масштабная классификация кристаллических тел и ее обоснование / Э.В. Козлов [и др.] // Функционально-механические свойства материалов и их компьютерное конструирование. – Псков, 1993. – С. 90–99.

70. Козлов Э.В. Измельчение размера зерна как основной ресурс повышения предела текучести / Э.В. Козлов, А.Н. Жданов, Н.А. Конева // Вестник ТГУ. – 2003. – Т. 8, вып. 4. – С. 509–513.

71. Структура и сопротивление деформированию ГЦК ультрамелкозернистых металлов и сплавов / Э.В. Козлов [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7, № 4. – С. 93–113.

72. Структура зерен поликристаллического агрегата мезо- и микроуровня, соотношение Холла-Петча и стадии деформационного упрочнения / Э.В. Козлов [и др.] // Сборник

научных трудов, посвященный 60-летию проф. А.Н. Смирнова «Контроль. Диагностика. Ресурс». – Кемерово, 2007. – С. 21–96.

73. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-лучевом воздействии / И.А. Курзина [и др.]. – Томск : Изд-во НТЛ, 2008. – 324 с.

74. Simple and inexpensive time-of-flight charge-to-mass analyzer for ion beam source characterization / Gushenets V.I. [et al.] // Rev. Sci. Instrum. – 2006. – V. 77. – P. 063301.

75. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation / A.G. Nikolaev [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 2012. – T. 83. – P. 02A501.

76. Эндрюс К. Электронограммы и их интерпретация / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун. – М. : Мир, 1971. – 255 с.

77. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л.М. Утевский. – М. : Металлургия, 1973. – 584 с.

78. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М. : Физматлитература, 1961. – 864 с.

79. Pearson W.B. A handbook of lattice spacing's and structures of metals and alloys / W.B. Pearson. – Oxford - London - Edinburgh - N-Y - Toronto - Sidney - Paris - Braunschweig, 1965. – 1446 p.

80. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М. : Металлургия, 1970. – 368 с.

81. Приборы и методы физического материаловедения: Пер. с англ.: В 3 т. / Под ред. Ф. Вейнберга. М: Мир, 1973. – Т. 1. – 256 с.

82. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков. – М. : Металлургия, 1970. – 376 с.

83. Глаголев А.А. Геометрические методы количественного анализа агрегатов под микроскопом / А.А. Глаголев. – Львов : Госгеолиздат, 1941. – 264 с.

84. Чернявский В.С. Стереология в металловедении / В.С. Чернявский. – М. : Металлургия, 1977. – 280 с.

85. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш [и др.]. – М. : Мир, 1968. – 574 с.

86. Развороты кристаллической решетки и стадии пластической деформации / Н.А. Конева [и др.] // Экспериментальное исследование и теоретическое описание дисклинаций. – Л. : Изд-во ФТИ. – 1984. – С. 161–164.
87. Эволюция дислокационной структуры и стадии пластического течения поликристаллического железо-никелевого сплава / Н.А. Конева [и др.] // ФММ. – 1985. – Т. 60, № 1. – С. 171–179.
88. Конева Н.А. Природа субструктурного упрочнения / Н.А. Конева, Э.В. Козлов // Изв. вузов. Физика. – 1982. – № 8. – С. 3–14.
89. Полосовая субструктура в ГЦК-однофазных сплавах / Н.А. Конева [и др.] // Дисклинация и ротационная деформация твердых тел. – Л. : Изд-во ФТИ. – 1988. – С. 103–113.
90. Конева Н.А. Закономерности субструктурного упрочнения / Н.А. Конева, Э.В. Козлов // Изв. вузов. Физика. – 1991. – № 3. – С. 56–70.
91. Конева Н.А. Дислокационная структура и физические механизмы упрочнения металлических материалов / Н.А. Конева, Э.В. Козлов Под ред. Д.Л. Мерсона // Перспективные материалы (учебное пособие). – Тула : Изд-во ТГУ, МИСиС, 2006. – С. 267–320.
92. Струнин Б.Н. О распределение внутренних напряжений при случайном расположении дислокаций // ФТТ. – 1967. – Т. 9, № 3. – С. 805–812.
93. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм / Л. И. Миркин. – М. : Наука, 1976. – 328 с.
94. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм. Справочник руководство / Л.И. Миркин. – М. : Наука, 1981. – 496 с.
95. Влияние температуры отжига на размер зерна УМЗ-титана / А.В. Никоненко [и др.] // XVI Международной школы-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах». Под ред. М.Д. Старостенкова, Барнаул, 07-12 мая 2020 г. – Барнаул: Изд-во «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», 2020. – С. 55.
96. Никоненко А.В. Зависимость среднего размера зерна от температуры обработки сплава ВТ1-0 / А.В. Никоненко, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко. // Сборник научных трудов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 21-24 апреля 2020 г. – Томск :

Изд-во «Издательство Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники», 2020. – Т. 7 – С. 152–154.

97. Масштабная классификация кристаллических тел и ее обоснование / Э.В. Козлов [и др.] // Функционально-механические свойства материалов и их компьютерное конструирование. – Псков, 1993. – С. 90–99

98. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / Н.П. Лякишев. – М. : Машиностроение, 2001. – Т. 3, К. 1.

99. Козлов Э.В. Природа упрочнения металлических материалов / Э.В. Козлов, Н.А. Конева // Изв. вузов. Физика. – 2002. – Т. 45, № 3. – С. 52–71.

100. Конева Н.А. Физика субструктурного упрочнения / Н.А. Конева, Э.В. Козлов // Вестник ТГАСУ – 1999. – № 1. – С. 21–35.

101. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев [и др.] ; под ред. И.С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

102. Особенности формирования оксидных фаз в условиях ионного облучения титановых материалов / И.А. Курзина [и др.] // Изв. РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77, № 9. – С. 1271–1275.

103. Шаркеев Ю.П. Эффект дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах: дислокационные структуры, свойства, напряжения, механизмы : дис. д. ф.-м. н. Томск, 2000. – 427 с.

104. Эволюция фазового состава, дефектной структуры, внутренних напряжений и перераспределение углерода при отпуске литой конструкционной стали / Э.В. Козлов [и др.]. – Новокузнецк : Изд-во СибГИУ, 2007. – 177 с.

105. Козлов Э.В. Фрагментированная субструктура, формирующаяся в ОЦК-сталях при деформации / Э.В. Козлов, Н.А. Попова, Н.А. Конева // Изв. РАН. Серия физическая – 2004. – Т. 68, № 10. – С. 1419–1427.

106. Томас Г. Просвечивающая электронная микроскопия материалов / Г. Томас, М. Дж. Гориндж. – М. : Наука, 1983. – 320 с.

107. Электронно-микроскопический дифракционный анализ ультрадисперсных материалов / Ю.Ф. [и др.] // Заводская лаборатория. – 1992. – Т. 58, № 12. – С. 38–40.

108. Structure of triple junctions of grains, nanoparticles in them and bending – torsion in metal nanopolycrystals / N.A. Koneva [et. al.] // Mater Science Forum. – 2008. – V. 584–586 Part I. – P. 269–584.
109. Козлов Э.В. Размерный эффект в дислокационных субструктурах металлических материалов / Э.В. Козлов, Н.А. Попова, Н.А. Конева // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2009. – Т. 6, № 2. – С. 14–24.
110. Козлов Э.В. Зёрненная структура, геометрически необходимые дислокации и частицы вторых фаз в поликристаллах микро- и мезоуровня / Э.В. Козлов, Н.А. Конева, Н.А. Попова // Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12, № 4. – С. 93–106.
111. Место дислокационной физики в многоуровневом подходе к пластической деформации / Э.В. Козлов [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14, № 3. – С. 95–110.
112. Дальнодействующие поля напряжений, кривизна-кручение кристаллической решетки и стадии пластической деформации. Методы измерений и результаты / Н.А. Конева [и др.] // Новые методы в физике и механике деформируемого твердого тела. Ч.1. – Томск : Изд-во ТГУ, 1990. – С. 83–93.
113. Владимиров В.И. Физическая теория прочности и пластичности. Точечные дефекты. Упрочнение и возврат / В.И. Владимиров. – Л. : ЛПИ, 1975. – 120 с.
114. Штремель М.А. Прочность сплавов. Дефекты решетки / М.А. Штремель. – М. : Металлургия, 1982. – 280 с.
115. Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций / Дж.Эшелби. – М. : ИИЛ, 1963. – 247 с.
116. Панин В.Е. Структурные уровни деформации твердых тел / В.Е. Панин, В.А. Лихачев, Ю.В. Гриняев. – Новосибирск : Наука, 1985. – 229 с.
117. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов / В.В. Рыбин. – М. : Металлургия, 1986. – 224 с.
118. Интенсивная пластическая деформация меди, состояние границ зерен и их тройных стыков / Э.В. Козлов [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2009. – № 6. – С. 22–27.
119. Конева Н.А. Влияние размера зерен на скалярную плотность дислокаций и плотность стыковых дисклинаций в ультрамелкозернистых металлах / Н.А. Конева, Н.А. Попова, Э.В. Козлов // Перспективные материалы. – 2011. – № 12. – С. 238–243.

120. Структурно-фазовое состояние УМЗ титана, имплантированного ионами алюминия / А.В. Никоненко [и др.] // Материалы 4-й научно-практической конференции с международным участием, посвященной 70-летию кафедры «Материаловедение, технология термической и лазерной обработки металлов». Пермь, 23–27 сентября 2019 г. – Пермь : Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2019. – С. 192–193.
121. Гольдштейн М.И. Дисперсионное упрочнение стали / М.И. Гольдштейн, В.М. Фарбер. – М. : Metallurgia, 1979. – 208 с.
122. Влияние воздействия ионов алюминия на размер зерна ультрамелкозернистого титана / А.В. Никоненко [и др.] // Сборник научных трудов X международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск, 23–26 апреля 2013г. – Томск : НИ ТПУ, 2013. – С. 155–157.
123. Grain Size Effect on the Type VT1-0 Alloy Modified by Aluminum Ion Implantation / I. Kurzina [et al.] // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 670. – P. 144–151.
124. Влияние дозы облучения ионами алюминия на форму и размер зерен в ионно-легированном слое УМЗ-титана / А.В. Никоненко [и др.] // Сборник научных трудов XIII международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск, 26–29 апреля 2016г. – Томск : НИ ТПУ, 2016. – С. 199–201.
125. Influence of Implantation by ions of aluminium on change of grain of UFG-titanium / A. Nikonenko [et al.] // Abstract book 21st international conference on surface modification of materials by ion beams. Tomsk, Russia, 25–30 august 2019. – 2019. – P. 125.
126. Influence of Implantation on the Grain Size and Structural-Phase State of UFG-Titanium / A. Nikonenko [et al.] // AIP Conf. Proc. – 2019. – V. 2167. – P. 020243 (1–4).
127. The effect of aluminum ion implantation on the grain size and structure of UFG titanium / A.V. Nikonenko [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2020. – V. 393. – P. 125750.
128. Влияние дозы имплантации на фазовый состав УМЗ-титана / А.В. Никоненко [и др.] // Известие высших учебных заведений. Физика. – 2021. – Т. 64, № 2. С. – 100–106.
129. Influence of the aluminum ion implantation dose on the phase composition of submicricrystalline titanium / A.V. Nikonenko [et al.] // Vacuum. – 2021. – V. 189. – P. 110230

130. Structural-phase state of UFG-titanium implanted with aluminum ions / A.V. Nikonenko [et al.] // *Solid state phenomena*. – 2020. – V. 303. – P. 161–168.
131. Дальнействующие поля напряжений и их роль в деформации структурно-неоднородных материалов / Э.В. Козлов, Д.В. [и др.] // *Физика прочности гетерогенных материалов*. – Л. : ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1988. – С. 3–13.
132. Влияние дозы имплантации ионами алюминия на элементный состав поверхностного слоя субмикроструктурного титана / А.В. Никоненко [и др.] // Тезисы международной конференции «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии». Томск, 6–10 октября, 2021г. – Томск : НИ ТГУ, 2021. – С. 232–233.
133. Ильин А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Полькин. Справочник. – М. : ВИЛС-МАТИ. 2009. – 520 с.
134. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. / Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. – М. : МИСИС. 2005. – 432 с.
135. Влияние дозы имплантации ионами алюминия на размер зерна поверхностного слоя субмикроструктурного титана / А.В. Никоненко [и др.] // Сборник научных трудов XVIII международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск, 27–30 апреля 2021г. – Томск : НИ ТПУ, 2021. – С. 256–258.
136. Grain Shape and Size and Structural and Phase Conditions Modified by Aluminum Ion Implantation in UFG Titanium (статья) / A. Nikonenko [et al.] // *AIP Conf. Proc.* – 2016. – V. 1772. – P. 030007 (1–7)
137. Влияние дозы имплантации на фазовый состав УМЗ-титана / А.В. Никоненко [и др.] // *Современные наноматериалы*. – Новокузнецк : Изд-во «Сибирский государственный индустриальный университет», 2020. – С. 223–237.
138. Влияние дозы имплантации на фазовый состав УМЗ-титана / А.В. Никоненко [и др.] // *Современные наноматериалы*. – Новокузнецк : Сибирский государственный индустриальный университет, 2020. – 348 с.
139. Фазовое состояние титановых материалов после имплантации ионами алюминия / И.А. Курзина [и др.] // *Изв. вузов. Физика*. – 2011. – № 11/3. – С. 112–119.

140. Формирование наноразмерных интерметаллидных фаз в условиях имплантации ионами алюминия титановых мишеней / И.А. Курзина [и др.] // Изв. РАН. Серия физическая – 2012. – Т. 76, № 1. – С. 74–78.
141. Никоненко А.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Калашников М.П., Курзина И.А. Особенности модификации структурно-фазового состояния и механических свойств сплава титана, имплантированного ионами алюминия, в «полызеренном» состоянии (статья) / Сборник научных трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых, «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск, 21–24 апреля 2015 г. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2015. – С. 190–192
142. Влияние размера зерна на механические свойства α -титана, имплантированного ионами алюминия / И.А. Курзина [и др.] // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2013. – Т. 10, № 1. – С. 35–43.
143. Влияние дозы облучения на упрочнение ультрамелкозернистого титана / И.А. Курзина [и др.] // Вестник ТГУ. Серия: Естественные и технические науки. – 2013. – Т. 18, № 4–2. – С. 1703–1704.
144. Влияние размера зерна на упрочнение альфа-титана, имплантированного ионами алюминия / И.А. Курзина [и др.] // Материалы международной конференции «Иерархически организованные системы живой и неживой природы». Томск, 9–13 сентября 2013г. – Томск : ИФПМ СО РАН, 2013. – С. 71–74.
145. Влияние размера зерна на дисперсионное упрочнение сплава ВТ1-0 имплантированного ионами алюминия / А.В. Никоненко [и др.]// Сборник научных трудов XI международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск, 22–25 апреля 2014г. – Томск : НИ ТПУ, 2014. – С. 158–160.
146. Размер зерна и дисперсионное упрочнение α -титана, имплантированного ионами алюминия / А.В. Никоненко [и др.] // Труды 17-го Международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-17. Ростов-на-Дону – пос. Южный, 10–15 сентября 2014 г. – Ростов н/Д : Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – Вып.17. – Т. 1. – С. 177–181.

147. Влияние размера зерна на упрочнение сплава VT1-0, имплантированного ионами алюминия / Никоненко А.В. [и др.] // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2014. – Т. 11, № 4. – С. 437–443.
148. Influence of the grain size on the dispersion strengthening of VT1-0 alloy implanted with aluminum ions / Nikonenko A. [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2015. – V. 1085. – P. 294–298.
149. Влияние размера зерна на дисперсное упрочнение α -Ti, имплантированного ионами алюминия / А.В. Никоненко [и др.] // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2015. – Т. 12, № 1. – С. 85–88.
150. Никоненко А.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Калашников М.П., Курзина И.А. Влияние имплантации на упрочнение сплава VT1-0 // *Материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием «Перспективные материалы в технике и строительстве»*. Томск, 6–9 октября 2015г. – Томск : Изд-во ТГАСУ, 2015. – С. 285–288.
151. Влияние размера зерна на предел текучести сплава титана, имплантированного ионами алюминия / Н.А. Попова [и др.] // *Материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием «Перспективные материалы в технике и строительстве»*. Томск, 6–9 октября 2015г. – Томск : Изд-во ТГАСУ, 2015. – С. 289–292.
152. Influence of dose aluminum ions on the strengthening of ion-doped layer of ultrafine titanium / A.V. Nikonenko [et al.] // *Book of the International seminar articles «Effect of external influences on the strength and plasticity of metals and alloys»*. – Barnaul-Belokurikha, 15–20 sep. 2015. – Barnaul, 2015. –P. 34–35
153. Grain Size Effect on the Type VT1-0 Alloy Modified by Aluminum Ion Implantation / I. Kurzina // *Key Engineering Materials*. – 2016. – V. 670. – P. 144–151.
154. Размер зерна и дисперсионное упрочнение альфа-титана, имплантированного ионами алюминия / А.В. Никоненко [и др.] // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы*. – 2017. – № 1. – С. 13–16.
155. Влияние размера зерна на упрочнение УМЗ-титана, имплантированного ионами алюминия / А.В. Никоненко [и др.] // *Труды 22-го Международного междисциплинарного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-22*,

Ростов-на-Дону – пос. Шепси, 9–14 сентября 2019г. – Ростов-на-Дону : Фонд науки и образования, 2019. – Вып. 22. – Т. 1. – С. 114–116.

156. Структурно-фазовое состояние УМЗ-титана, имплантированного ионами алюминия // Инновации в топливно-энергетическом комплексе в машиностроении / А.В. Никоненко [и др.] // Сборник научных трудов II Международной научно-практической конференции, посвященной 20-летию ООО «Кузбасский центр сварки и контроля», Кемерово, 18–20 декабря 2019 г. – Кемерово : КузГТУ, 2019. – С. 179–189.

157. Роль твердорастворного упрочнения и взаимодействий в дислокационном ансамбле в формировании напряжения течения азотсодержащей аустенитной стали / Козлов Э.В. [и др.] // Изв. вузов. Физика. – 1996. – № 3. – С. 33–56.

158. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов / Р.Хоникомб. – М. : Мир, 1072. – 406 с.

159. Закономерности пластической деформации стали со структурой отпущенного мартенсита / Л.А. Теплякова [и др.] // Пластическая деформация сплавов. Структурно-неоднородные материалы. – Томск, ТГУ, – 1987. – С. 26–51.

