

PACS numbers: 61.80.Fe, 61.80.Jh, 81.15.Gh, 81.15.Cd, 81.15.Jj, 81.65.Kn

## **Влияние облучения электронными и ионными пучками на физико-механические свойства титановых сплавов**

А. Д. Погребняк, Е. А. Базыль, Н. В. Свириденко

*Сумский институт модификации поверхности,  
ул. Роменская, 87, корпус «М», а/я 163,  
40030 Сумы, Украина*

Представлен обзор современного состояния методов обработки титана и его сплавов электронными, ионными пучками, комплексного облучения. Использование такого воздействия способствует улучшению физико-механических свойств материалов. Показано, что использование комплексной обработки приводит к заметному изменению механических характеристик титана и титановых сплавов.

Представлено огляд сучасного стану методів обробки титану та його сплавів електронними, іонними пучками, комплексного опромінення. Використання такого впливу сприяє поліпшенню фізико-механічних властивостей матеріалів. Показано, що використання комплексної обробки приводить до значних змін механічних характеристик титану та титанових сплавів.

The review of the current state of the methods applied to treat the titanium and its alloys using the electron, ion beams and their combination is presented. Application of such a treatment provides the improvement of physical and mechanical properties of these materials. As shown, the combined treatment results in the essential change of the mechanical characteristics of the titanium and its alloys.

**Ключевые слова:** титан, титановые сплавы, метод обработки.

*(Получено 2 июля 2003 г.; окончат. вариант — 17 декабря 2003 г.)*

## **ВВЕДЕНИЕ**

Титан и его сплавы широко используются в различных отраслях промышленности благодаря высокой коррозионной стойкости, коррозионно-механической прочности. Однако из-за низкого мо-

дуля упругости, склонности к повышенному абразивному изнашиванию и образованию впадин при эрозионном воздействии, чувствительности к концентраторам напряжений, которыми являются поверхностные дефекты (впадины, микронадрезы, царапины и т. д.) [1, 2] в некоторых случаях от применения титана приходится отказаться. Перспективным способом модификации приповерхностных слоёв металла с целью улучшения свойств является облучение его пучками заряженных частиц [3].

Обработка интенсивными ионными и электронными пучками поверхности твёрдых тел [4–18] сопровождается процессами фазовых переходов, изменением элементного состава, дефектной структуры, морфологии поверхности, что в конечном итоге, влияет на физико-механические свойства обрабатываемого материала.

Следует отметить, что ионная имплантация и обработка электронным пучком поверхностных слоёв титановых сплавов изучена достаточно полно. Но практически отсутствуют работы, посвящённые двойной имплантации и комплексной обработки. Поэтому в настоящей работе была сделана попытка изучить и сравнить влияние облучения электронными и ионными пучками, а также комплексной обработки на физические характеристики титана и его сплавов.

## **1. ОБЛУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ**

Обработку электронным пучком используют для получения необходимого рельефа, модификации поверхностных слоёв и подготовки поверхности для осаждения покрытий [15]. При этом на стадиях облучения и высокоскоростного охлаждения образцов могут протекать следующие процессы [16, 17]: плавление материала поверхностного слоя; нагревание образцов за счёт теплопроводности; образование газопламенного облака; формирование и распространение ударных волн; кратерообразование в поверхностных слоях мишеней; удаление с поверхности легколетучих адсорбированных примесей на основе углеводородов; перераспределение элементов в перекристаллизованной зоне; фазообразование в условиях высокоскоростной кристаллизации; увеличение плотности дислокаций. Совокупность этих процессов и определяет состояние поверхности после электронно-лучевой обработки и позволяет существенным образом улучшить механические свойства титановых сплавов.

Например, в работе [15] обнаружено, что обработка низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) приводит к абляции поверхностных слоёв материала, что позволяет

защищать покрытие от повреждения в результате эксплуатации компрессора и турбинных пустот, изготовленных из титановых сплавов; повышает сопротивление окислению в 2 раза, усталую прочность на (40–50)%, сопротивление эрозии в 2 раза.

Авторы работы [18] исследовали физико-химическое состояние поверхностных слоёв образцов и деталей из титановых сплавов ВТ8М, ВТ6, ВТ9, ВТ25У после облучения НСЭП микросекундной длительности. Они получили такие результаты:

1. После высокоскоростной закалки из расплава формируется плохо травящийся слой толщиной (5–10) мкм, структура которого изменяется от глобулярной до столбчатой при повышении плотности энергии  $W$  от 2,5 до 5 Дж/см<sup>2</sup> и выше.

2. С ростом числа импульсов толщина перекристаллизованной зоны немного увеличивается, что обусловлено наличием в серии импульсов с повышенной относительно среднего значения плотностью энергии.

3. Шероховатость поверхности уменьшается от (0,23–0,28) мкм до (0,05–0,07) мкм.

4. Изменение химического состава в перекристаллизованной части поверхностного слоя обусловлено массопереносом элементов.

5. Изменение фазового состава в слое толщиной ~10 мкм заключается в практически полном распаде  $\beta$ -фазы в титановых сплавах и образовании большого количества нестабильных и метастабильных фазовых составляющих, характерных для закаленных из жидкой фазы материалов.

6. При небольшом числе импульсов  $n = (1–20)$  на поверхности изделий формируется значительное количество кратеров [18].

Образование кратеров и волнистой поверхности с низкой шероховатостью также обнаружено в работах [16] при облучении мощным электронным пучком (МЭП) с энергией  $E = (10–30)$  кэВ и плотностью мощности  $q \sim 10^6–10^7$  Вт/см<sup>2</sup> титановых сплавов (Ti–6%Al–4%V, ВТ33) и технического титана (ВТ1-0). Облучение проводили в вакууме по трём режимам: 1)  $q_c^{(1)} < q < q_c^{(3)}$ ; 2)  $q \approx q_c^{(3)}$ ; 3)  $q > q_c^{(3)}$ , где  $q_c^{(1)}$  и  $q_c^{(3)}$  — критические плотности потока, которые обеспечивают нагревание поверхности мишени до температуры плавления и её эффективное испарение. Режим 1 привёл к оплавлению тонкого поверхностного слоя материалов толщиной (1–3) мкм. Режим 3 вызывал интенсивное испарение материала, а режим 2 был промежуточным. Авторы [15] установили, что размер и количество кратеров зависели от режима электронной обработки, марки облучённого материала и его предыдущей обработки. С ростом  $q$  размеры кратеров, средняя высота волны и шаг волнистости увеличивались, а количество кратеров уменьшалось. В ряде случаев на поверхности образцов были обнаружены неглу-

бокие поверхностные трещины. По данным рентгеноструктурного исследования в результате облучения наблюдалось исчезновение  $\beta$ -фазы из поверхностного слоя образцов ВТ33 и Ti-6% Al-4% V. В сплаве ВТ33 в результате облучения наблюдалось также небольшое увеличение микротвёрдости [15]. Увеличение микротвёрдости, измеренной по Виккерсу, от 1760 МПа до 1930 МПа обнаружено также в работе [18] при обработке НСЭП с плотностью энергии 6 Дж/см<sup>2</sup> сплава 41 ат.% Ti-41 ат.% V-18 ат.% Al

При облучении ванадия и его сплавов с титаном электронным пучком дозой  $5 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> [19] обнаружены дислокационные петли междоузельного типа плотностью  $\sim 2,1 \times 10^{20}$  м<sup>-3</sup> при среднем диаметре  $\sim 71$  нм. С повышением содержания титана концентрация радиационных дефектов в облучённых электронами сплавах ванадий-титан уменьшается и при 30 ат.% Ti — минимальна. Указанные процессы привели к изменению микротвёрдости, причём микротвёрдость ванадия уменьшилась, а его сплавов увеличилась. Максимальное увеличение микротвёрдости наблюдается в сплаве V-10,2 ат.% Ti.

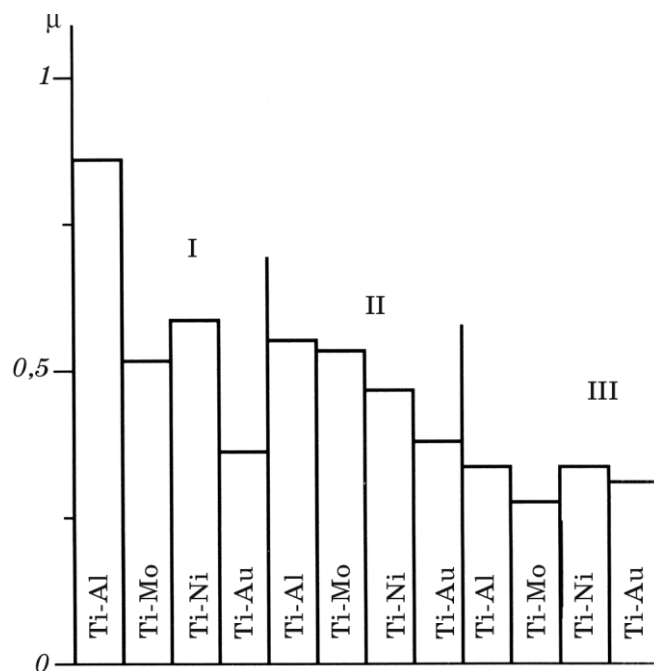
## 2. ОБРАБОТКА ИОННЫМИ ПУЧКАМИ

Прикладные исследования по модификации свойств материалов ионными пучками ведутся в двух направлениях: ионная имплантация (ИИ) и воздействие на металл мощными ионными пучками (МИП).

Прохождение ионов через твёрдые тела сопровождается рассеянием [20], столкновениями с частицами среды, которые приводят к торможению и изменению направления движения ионов, смещению атомов кристалла из узлов решётки [4], накоплению примеси в мишени, распылению поверхности материала, атомному перемешиванию [10, 21], формированию профиля распределения имплантированных элементов, образованию новых фаз [5, 22-24], что оказывает существенное влияние на свойства.

Исследования [25] свидетельствуют об уменьшении коэффициента трения с ростом дозы легирования ионов N<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ для систем Ti-Al, Ti-Mo, Ti-Ni. Для Ti-Au облучение дозой  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к незначительному увеличению коэффициента трения, однако обработка дозой  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> уменьшает его примерно на 40% по сравнению с исходным (рис. 1). Изменение коэффициента трения связано с упрочнением материала и снижением величины адгезионного взаимодействия.

А в работе [26] обнаружено, что имплантация азота в сплав Ti-6% Al-4% V ( $D = (0,5-4) \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) не только уменьшает скорость изнашивания почти на два порядка, но и вызывает изменение механизма изнашивания с абразивного — для исходных об-

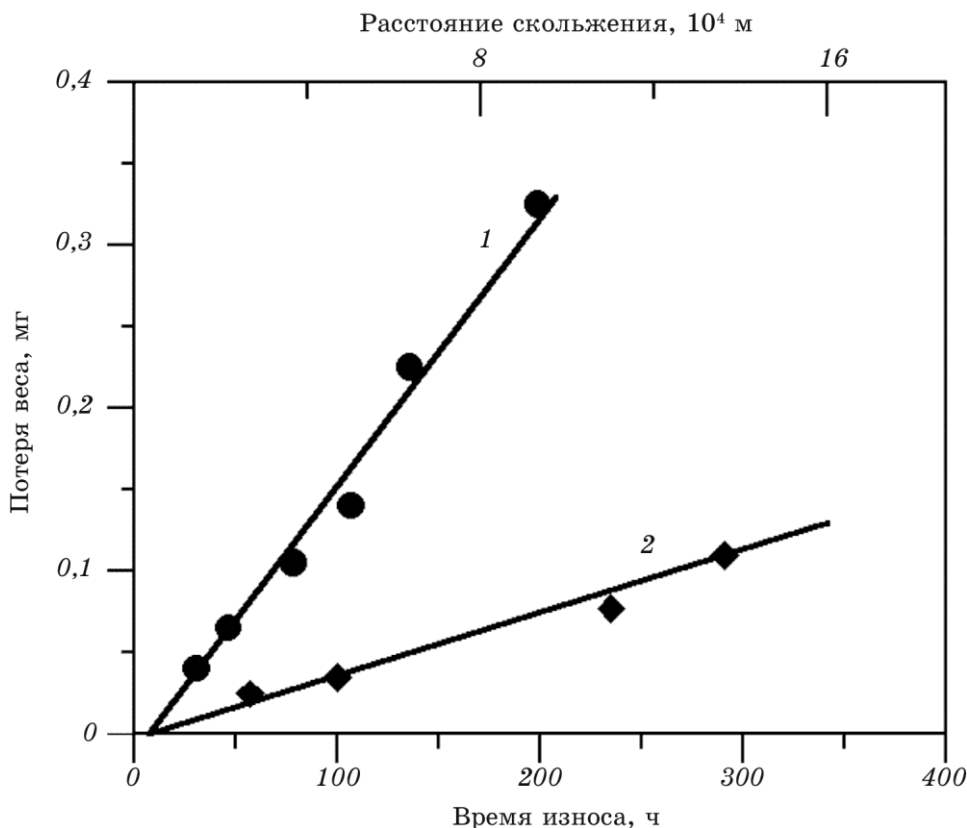


**Рис. 1.** Коэффициенты трения исследуемых систем, подвергнутых ионно-лучевой обработке [25]: I — исходное состояние; II — доза облучения  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>; III — доза облучения  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

разцов, на нормальный окислительный — для облучённых дисков (рис. 2). При имплантации титановых сплавов BT6 и OT4 медью обнаружено уменьшение износа в (2–3) раза при дозе облучения  $4 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. А в работе [18] обнаружено увеличение микротвёрдости сплава Ti–V–Al при имплантации ионов  $\text{Cu}^+$  ( $D = 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>) на 22%, а при имплантации ионов  $\text{Fe}^+$  дозой  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> — на 41%. Увеличение микротвёрдости авторы связывают с упрочнением поверхностных слоёв за счёт образования мартенситных фаз и мелкодисперсных карбидов и оксикарбидов. Причём для титана [27] была установлена такая зависимость микротвёрдости от дозы облучения (рис. 3).

Однако при имплантации возможно и ухудшение свойств. Например, в работе [28] обнаружено увеличение коэффициента трения  $f$  при сухом скольжении шарика из стали ШХ-15 в имплантированных титаном образцах из сплавов BT6 и BT8 на  $\Delta f = (0,03–0,06)$  по сравнению с исходным материалом.

Эрозионные свойства ионно-легированных образцов из сплава BT18У исследовались в работе [26]. В качестве эродирующего материала использовали электрокорунд (диаметр частиц 80–120



**Рис. 2.** Потеря веса как функция расстояния для сплава Ti-6% Al-4% V: 1 — исходное состояние; 2 — после имплантации азотом ( $E = 100$  кэВ,  $D = 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>) [26].

мкм), конгломератами которого бомбардировали поверхность образцов при нормальном столкновении со скоростью приблизительно 200 м/с. Степень изнашивания определяли по уменьшению массы образца на единицу площади поверхности. Было показано, что даже при таких жестких условиях испытаний имплантированные палладием образцы имеют повышенные эрозионные свойства.

Ионная имплантация  $Hf^+$  в титановые сплавы привела к увеличению усталостной прочности почти на 80% по сравнению с исходными образцами [14]. В работах [26, 29] было показано, что с помощью имплантации  $C^+$ ,  $N^+$ ,  $Va^+$  удается также повысить циклическую долговечность сплава Ti-6% Al-4% V в (4-5) раз. Положительный эффект при этом обусловлен изменением механизма зарождения трещины. Если для исходных образцов зарож-

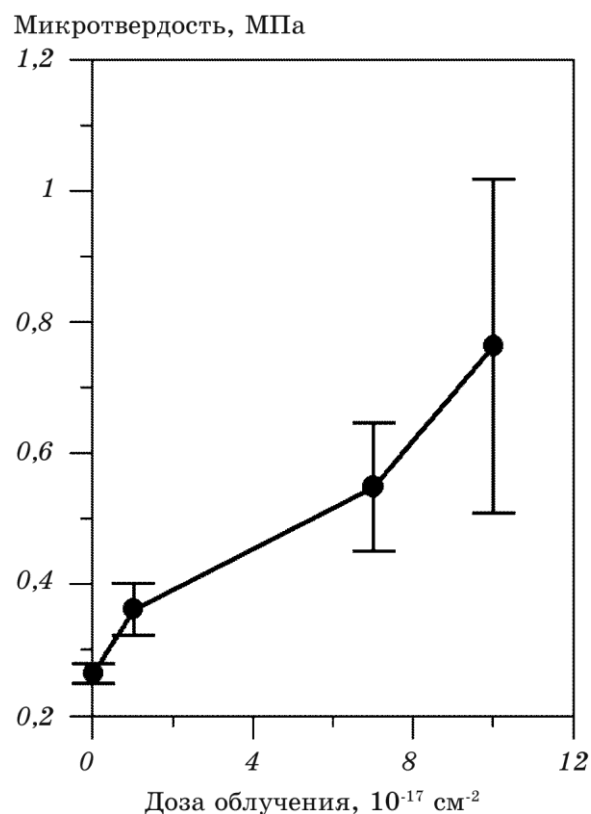


Рис. 3. Зависимость микротвёрдости от дозы облучения для титана [27].

дение усталостной трещины происходит непосредственно на поверхности, то для облучённых — на расстоянии (25–150) мкм от неё.

Исследования [30] свидетельствуют о высокой эффективности использования метода ионной имплантации для повышения коррозионных характеристик металлов. В работах [31, 32] приведены результаты исследования пассивируемости и электрохимических свойств титановых электродов после имплантации в них ионов палладия. Установлено, что время сохранения пассивного состояния поверхности Ti–Pd-сплава, формирующегося на стадии ионного легирования Pd чистого Ti, зависит не только от общего количества внедрённого элемента, но также и от характера распределения его в поверхностном слое. В работе [26] сделаны выводы о том, что для поддержания поверхности Ti, облучённой ионами Pd<sup>+</sup>, в пассивном состоянии в коррозионной среде продолжительное время необходимо создать условия, при которых имплантированные атомы палладия выполняли бы не только

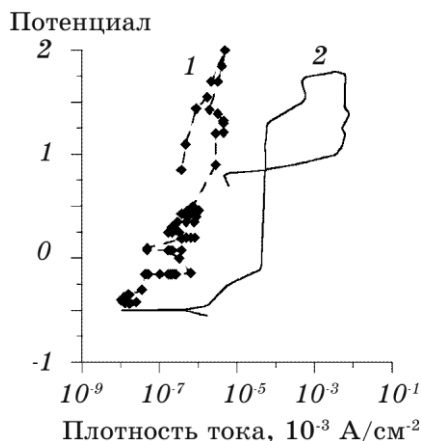
**ТАБЛИЦА 1.** Шероховатость поверхности для различных марок титана, облуженных МИП в различных режимах.

Обработка	Средняя шероховатость, нм		
	Ti — 2	Ti — 5	Ti — 12
Необработанные	263–273	413–456	675–852
1 импульс	250	413	786
5 импульсов	194	337	403
10 импульсов	231	209	283

функцию катализатора катодной реакции выделения водорода, но также и функцию доноров электронов в полупроводниковом пассивирующем оксиде  $TiO_2$ . Дальнейшие исследования [32] показали, что увеличение концентрации и глубины проникновения Pd в матрицу обеспечивает быстрое установление пассивного состояния и повышает продолжительность защитного эффекта.

Ионная имплантация также положительно влияет на прочность сплавов при повышенных температурах. В работе [26] обнаружено значительное увеличение жаростойкости чистого титана после имплантации бария дозами ( $6 \cdot 10^{15}$ – $2 \cdot 10^{16}$ ) ион/см<sup>2</sup>. А после имплантации ионов  $Ti^+$  в сплавы ВТ6 и ВТ8 обнаружены немонокотные изменения размера микродеформации, размера блоков, количества дислокаций на границе и в объеме субзеренных блоков [28].

Облучение титана и его сплавов (Ti — марки 2 (чистый  $\alpha$ -Ti); Ti марки 12 (Ti–0,3Mo–0,8Ni); Ti марки 5 (Ti–6Al–4V),  $\alpha + \beta$ -сплав) мощными ионными пучками исследовалось в работе [13].

**Рис. 4.** Анодные поляризационные кривые для обработанного и необработанного Ti — 2 в 1,0 М растворе NaBr: 1 — обработанный образец; 2 — необработанный образец [13].



**ТАБЛИЦА 2.** Результаты испытания титановых сплавов на коррозионную стойкость.

№ п/п	Сплав	Условия облучения		Унесённый вес, мг/мм <sup>2</sup>
		$j$ , А/см <sup>2</sup>	Количество импульсов $n$	
1	BT8M	–	–	0,62 ± 0,05
2	BT9	–	–	0,51 ± 0,05
3	BT18У	–	–	0,48 ± 0,05
4	BT25У	–	–	0,47 ± 0,05
5	BT8M	60–80	20	0,07 ± 0,01
6	BT9	60–80	15	0,09 ± 0,02
7	BT18У	120–150	3	0,11 ± 0,02
8	BT25У	120–150	3	0,12 ± 0,03

Обработка вызывала превращение тонкой окисной плёнки, формируемой на поверхности и в воздухе, в термически окисную плёнку, которая способствовала сглаживанию и полированию поверхности, что подтверждалось изменениями её шероховатости (табл. 1).

При этом наблюдалось также увеличение локальной коррозионной стойкости титана (рис. 4).

Увеличение коррозионной стойкости обнаружено и в работе [33] при облучении МИП титановых сплавов BT8M, BT9, BT25У и BT18У (табл. 2).

### 3. ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ НЕСКОЛЬКИХ ТИПОВ

Зачастую одинарная имплантация не приводит к желаемому улучшению необходимых свойств металлов. Хирвонен одним из первых показал [34], что это ограничение можно снять имплантацией ионов нескольких типов. В последнее время все большее внимание уделяется исследованию материалов после двойной имплантации [35–37]. При этом появляется возможность получения метастабильных структур, аморфных и вторичных фаз.

Обнаружено, что износ материала снижается в 1,9 раз, микротвёрдость увеличивается в 1,4 раза после имплантации титанового сплава BT16 ионами бора с энергией 40 кэВ и ионами азота и кислорода с энергией 6 кэВ [18].

Авторы [38] исследовали сплав Ti–V–Al при имплантации ионов меди ( $D = 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>) и никеля ( $D = 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>). Такая обработка привела к увеличению усталостной прочности и микротвёрдости от 1760 МПа до 2370 МПа, уменьшению объёмного износа на ~34% по сравнению с исходным состоянием даже после 3

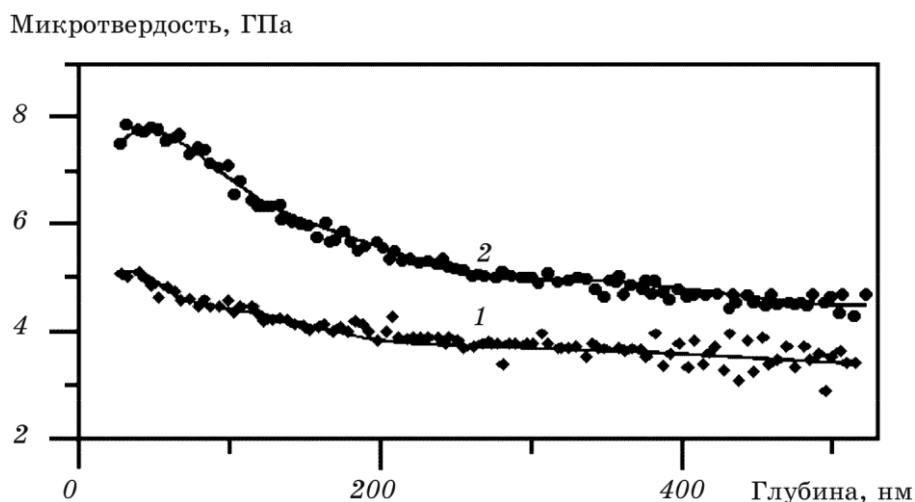


Рис. 5. Распределение микротвёрдости по глубине сплава Ti-V-Al: 1 — исходное состояние; 2 — после двойной имплантации ионов Fe<sup>+</sup> дозой 5·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> и Zr<sup>+</sup> дозой 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> [39].

часов испытаний. Двойная имплантация ионов железа дозой 5·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> и циркония дозой 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> в этот же сплав [39] способствовала увеличению износостойкости и микротвёрдости (рис. 5) и уменьшению коэффициента трения от 0,8 в исходном состоянии до 0,4 после двойной имплантации.

Влияние ионного легирования на жаростойкость сплава BT18У в условиях циклических нагрузок при высоких температурах исследовалось в работе [26]. Было зафиксировано повышение жаростойкости сплава, легированного Pd и La большими дозами облучения ( $D = (1-5) \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>). Так, после выдержки в течение 1,5 ч на воздухе при 500°C и напряжении 370 Н/мм<sup>2</sup> концентрация кислорода в сплаве, облучённом ионами Pd и La, на расстоянии от поверхности, приблизительно равном 0,1 мкм не превышала 0,6 ат.%, а для исходных образцов, испытанных в таких же условиях, его содержание достигало приблизительно 10 ат.%. Причиной повышения жаростойкости в данном случае явилось образование барьерных слоёв на основе La (вероятно, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и Pd, концентрация которых на расстоянии от поверхности, равной длине проективного пробега, составляла 32 и 54 ат.%, соответственно.

ИИ влияет и на многоцикловую усталость при температуре испытаний 500°C [26]. Было показано, что совместное облучение образцов титановых сплавов азотом, бором, азотом и бором позволяет увеличить циклическую долговечность в 8 и 4 раза, соответственно. Фрактографические исследования поверхности изло-

мов подтвердили данные работы [29] о зарождении усталостной трещины в легированных азотом и бором деталях из сплавов BT9 и BT18У на расстоянии от поверхности (20–40) мкм.

Несмотря на преимущества ионной имплантации, недостатком этого метода является маленькая толщина модифицированного слоя. Во всех рассмотренных работах она не превышает сотен нанометров. Кроме того, влияние термических процессов на изменения структуры и фазообразование незначительно. Также следует отметить, что для деталей из титановых сплавов после имплантации для стабилизации физико-химического состояния поверхности изделия необходимый отжиг [26, 29]. При финишной термической обработке химический состав поверхностных слоёв титановых сплавов испытывает не только количественные, но и качественные изменения, обусловленные диффузией компонент и химическими реакциями.

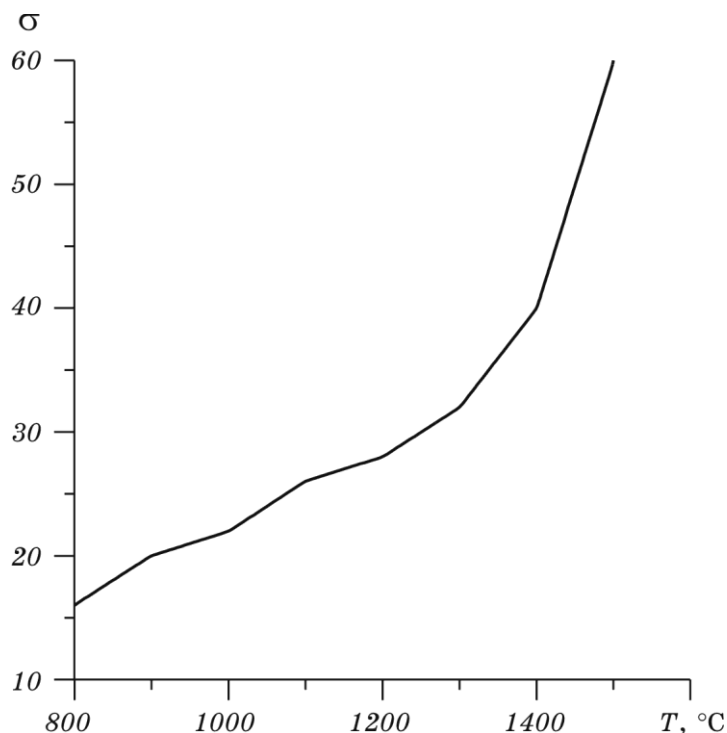
#### 4. КОМПЛЕКСНАЯ ОБРАБОТКА

Использование комплексной или комбинированной обработки, т. е. воздействие на металлы и сплавы двумя и более методами модификации поверхности позволяет получить необходимое улучшение физико-механических свойств обрабатываемых материалов.

На титановые сплавы BT8, BT-25 и BT-9 в работе [13] наносили детонационные покрытия WC+Ni(VN15), WC+Co (VK25H) толщиной от 0,4 до 1,8 мкм, а затем подвергали воздействию сильноточным электронным пучком (СЭП) с параметрами: энергия частиц 6–20 кэВ, длительность импульса облучения 2–6 мкс.

Такая обработка привела к изменению микротвёрдости, адгезионной прочности. По мере протекания диффузионных процессов, вызванных обработкой электронным пучком, изменения микротвёрдости покрытия по глубине становятся менее выраженными. В слое покрытия, который нагревался до 1100–1200°C, микротвёрдость увеличилась от 1 до 2 ГПа, а когда слой нагревался до более высоких температур, она снижалась, что вызывалось уменьшением содержания карбидов в покрытии. Анализ влияния обработки НСЭП на адгезионную прочность (рис. 6) показал, что при увеличении температуры покрытия до 1500°C адгезионная прочность возрастает от 40 до 60 МПа. При этом адгезионный характер разрушения изменяется на когезионный, а разрушение происходит вдоль границы модифицированного расплавленного и нерасплавленного слоя.

В работе [38] исследовался сплав Ti–V–Al после ионной имплантации ионов  $\text{Cu}^+$  ( $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) и  $\text{Ni}^+$  ( $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) никеля с последующим воздействием НСЭП. Облучение электронным



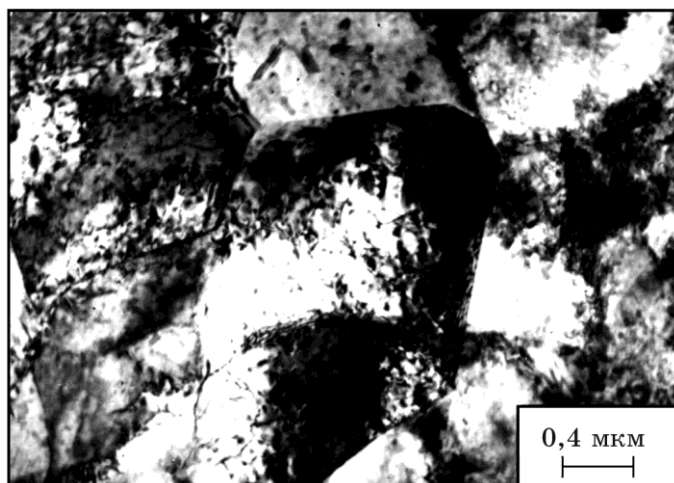
**Рис. 6.** Адгезионная прочность покрытия WC + 25%Co на сплаве ВТ-25 после облучения НСЭП при флюенсе 2,4 Дж/(см<sup>2</sup>·имп) [13].

пучком проводилось с использованием электронного источника «Надежда-2» с параметрами: энергия (10–20) кэВ, длительность импульса 2,5 мкс, плотность энергии 6 Дж/см<sup>2</sup>.

Структурно-фазовый анализ, проведённый с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показал, что в исходном состоянии сплав имел три различных структуры. Это зёрна с дислокационной субструктурой (рис. 7); зёрна с кристаллами, расположенными упорядоченно, параллельно друг другу, создавая пачки или пакеты (рис. 8) и зёрна с кристаллами пластинчатой морфологии (9).

Средний размер зёрен с дислокационной субструктурой составляет (1,44–1,48) мкм. Эти зёрна являются β-фазой титана.

Зёрна с кристаллами пакетного мартенсита содержат четыре фазы: α-, α'-, α''-, β-Ti. Длина пластинок, входящих в состав зёрен с кристаллами пластинчатой морфологии, колеблется от 0,2 мкм до 0,5 мкм. Ширина пластинок составляет ~0,02 мкм. Идентификация микроэлектронограммы показала, что зёрна с кристаллами пластинчатой морфологии соответствуют зёрнам β-

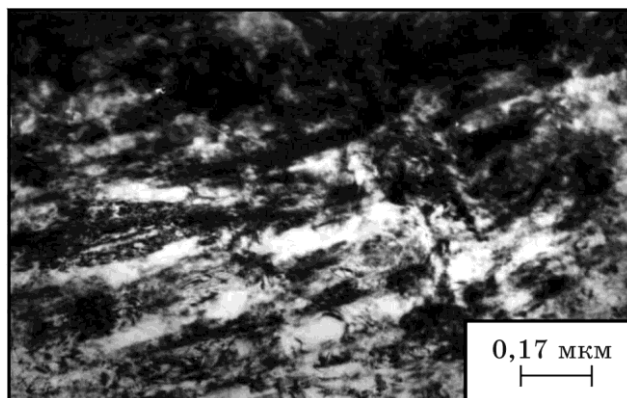


**Рис. 7.** Микроструктура зёрен  $\beta$ -фазы титана с дислокационной субструктурой.

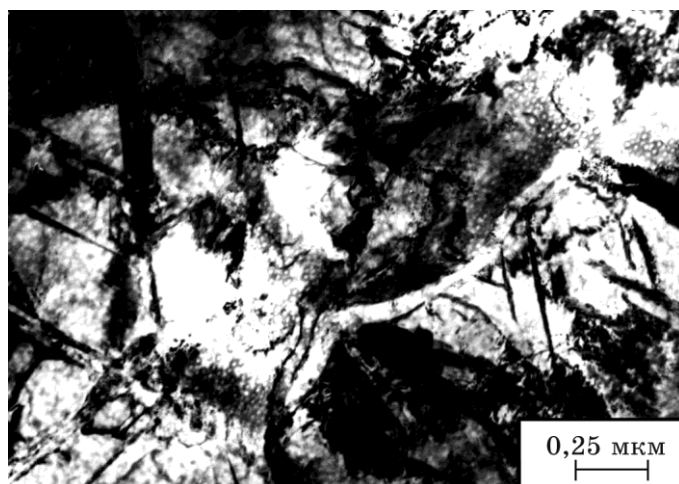
фазы титана.

Комплексная обработка вызвала значительные изменения структуры сплава Ti-V-Al за счёт нагрева и плавления поверхностного слоя электронным пучком. Во-первых, значительно уменьшилась зёрненная структура (средний размер зёрен титана уменьшился от  $\sim 1,5$  мкм до  $\sim 0,3$  мкм) в результате высоких скоростей охлаждения образца, повлиявших на рост кристаллов.

Во-вторых, значительно усложнились микроэлектроннограммы. Идентификация микроэлектроннограмм (рис. 10) позволила сде-



**Рис. 8.** Микроструктура зёрен титана с кристаллами пакетного мартенсита.



**Рис. 9.** Микроструктура зёрен титана с кристаллами пластинчатой морфологии.

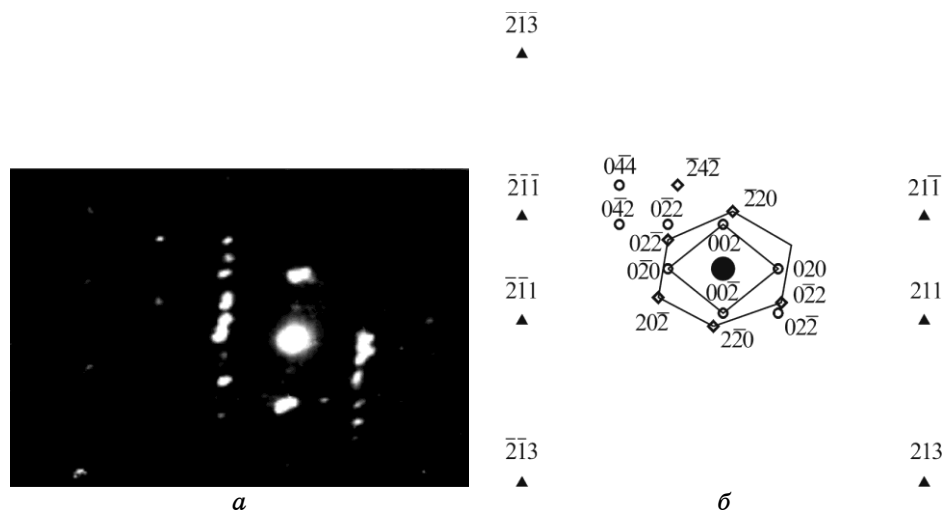
лать вывод, что облучение НСЭП вызвало образование частичек  $Ti_2Cu$  и  $Ti_2Ni$  в приповерхностном слое сплава  $Ti-V-Al$ . Выделение интерметаллидных соединений  $Ti_2Cu$  и  $Ti_2Ni$  привело к измельчению зёрненной структуры.

В-третьих, практически исчезли зёрна с кристаллами пакетного мартенсита и зёрна с кристаллами пластинчатой морфологии, а сплав  $Ti-V-Al$  состоит фактически на 100% из зёрен  $\beta$ -фазы с дислокационной субструктурой.

Для исследования морфологии поверхности использовали растровую электронную микроскопию (РЭМ) и атомно-силовую микроскопию (АСМ). На снимке РЭМ (рис. 11), полученном с поверхности титан-ванадий-алюминиевого образца в исходном состоянии, видны значительные ямки травления, имеющие форму бугорков с кратерами внутри. Образование таких бугорков связано с неоднородностью строения титанового сплава, в состав которого входят различные элементы ( $Al$  и  $V$ ), имеющие высокую концентрацию. Превышение предела их растворимости и приводит к выделению этих элементов в виде конгломератов. Размер таких частичек (см. рис. 11) составляет от 0,2 мкм до 1,5 мкм.

Морфология поверхности после комплексной обработки представлена на рис. 12. Поверхность содержит многочисленные кратеры размером до 5 мкм в диаметре, что обусловлено неоднородностью физико-химического состояния сплава, содержащего большое количество элементов и фаз, обнаруженных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 10).

Для исследования шероховатости поверхности использовали



**Рис. 10.** Микродифракция титанового сплава после комбинированного облучения (*а*) и её расшифровка (*б*):  $\circ$  — рефлексы, соответствующие  $Ti_2Cu$ ;  $\diamond$  — рефлексы, соответствующие  $Ti_2Ni$ ;  $\blacktriangle$  — рефлексы, соответствующие  $\beta$ -фазе титана.

АСМ. В исходном состоянии шероховатость поверхности составляла 100 нм, а после имплантации меди ( $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) и облучение НСЭП она увеличилась до  $\sim (400\text{--}450)$  нм (рис. 13, *а*). На поверхности присутствуют острые выступы в виде конусов и пирамид, которые развиваются под действием конкурирующих процессов диффузии, распыления и абляции материала в результате облучения ионными и электронными пучками.

Из рис. 13, *б* видно, что шероховатость поверхности титан-ванадий-алюминиевого образца после комплексной обработки уменьшилась по сравнению с шероховатостью сплава после имплантации меди и облучение НСЭП (см. рис. 10, *а*) и составляет  $\sim (200\text{--}250)$  нм.

Такая комплексная обработка повлияла на уменьшение коэффициента трения в 1,8 раза от 0,9 (в исходном состоянии) до 0,5 (после комплексной обработки), объёмного износа и усталостной прочности на 60%, увеличение микротвёрдости.

Авторы работы [38] считают, что увеличение микротвёрдости в исследованных образцах на 67% после комплексной обработки по сравнению с исходным образцом связано с измельчением зёрен за счёт образования в поверхностном слое частиц  $Ti_2Cu$  и  $Ti_2Ni$ , повышения плотности дислокаций до  $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , значительной глубиной проникновения углерода и кислорода (3000 и 2500 нм, соответственно) и их переходом в связанное состояние — карбиды

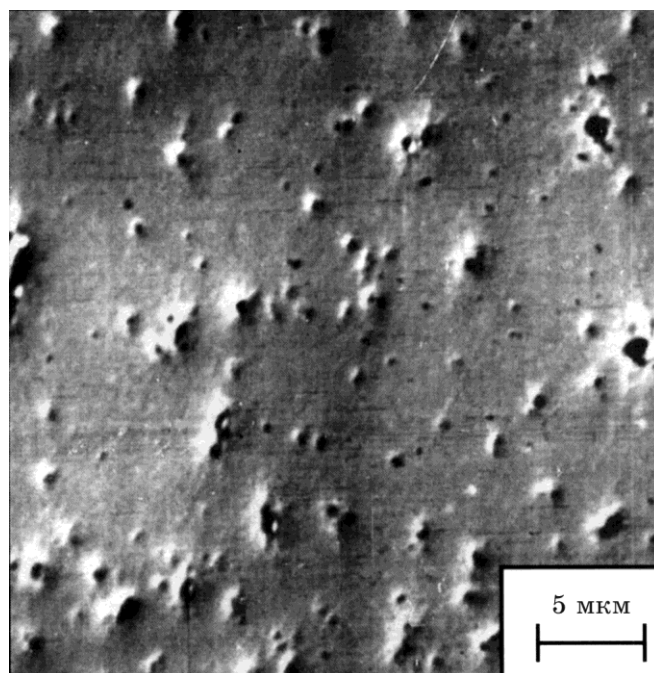


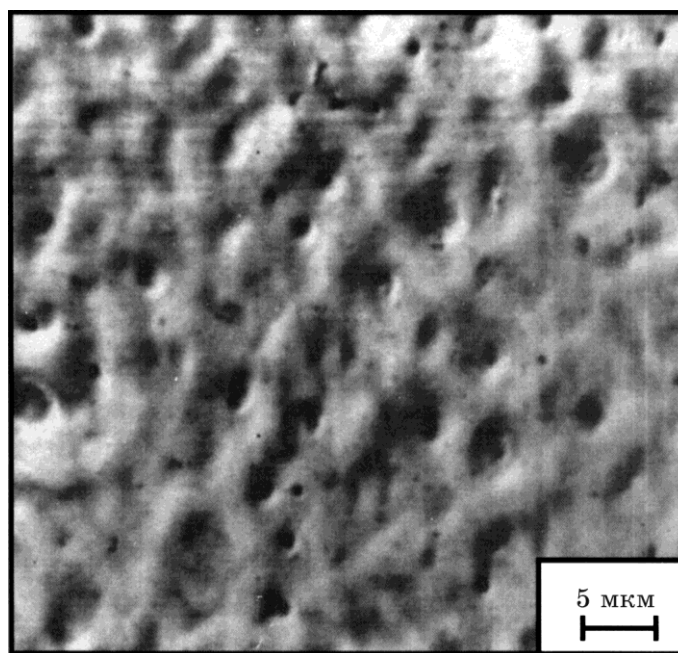
Рис. 11. РЭМ-снимок поверхности титанового сплава в исходном состоянии [38].

и оксикариды.

При комбинированном воздействии (рис. 14) в начальный период наблюдается переход от сильного к слабому износу, при чём уменьшение трения обусловлено образованием на поверхности оксидных и аморфных плёнок. Даже после испытания образцов в течение 3 часов объёмный унос материала составляет  $\sim 1517 \cdot 10^3$  мм<sup>3</sup>, что  $\sim$  на 52% меньше, чем в исходном состоянии [37]. Значительно меньшее значение уноса при испытании в течение 2,25 часа связано с большой глубиной проникновения во время имплантации углерода (до 3 мкм) из остаточной атмосферы камеры имплантера.

Аналогичное влияние на износостойкость получены также в случае имплантации ионов железа различными дозами и циркония дозой  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> в титан-ванадий-алюминиевые образцы [39]. В этом случае установлено, что с увеличением дозы имплантации ионов Fe<sup>+</sup> объём унесенного материала уменьшается, что связано с увеличением толщины модифицированного слоя. При этом также наблюдалось увеличение микротвёрдости, измеренной по Виккерсу, и уменьшения коэффициента трения за счёт образования аморфного слоя Fe-Ti-C, выделения частиц Ti<sub>2</sub>Fe.





**Рис. 12.** РЭМ-снимок поверхности сплава Ti-V-Al после имплантации меди и никеля и облучения НСЭП [38].

Авторы работы [40] исследовали сплав ВТ-6 с микрокристаллической (МК) и субмикрокристаллической (СМК) структурой. Он подвергался термической обработке (отжиг или закалка со старением), двойной ионной имплантации аргона ( $E = 300$  эВ,  $D = 10^{19}$  см $^{-2}$ ,  $I = 5$  мА/см $^2$ ) и азота ( $E = 300$  эВ,  $D = 2 \cdot 10^{19}$  см $^{-2}$ ,  $I = 10$  мА/см $^2$ ), вакуумному отжигу ( $p \leq 3 \cdot 10^{-4}$  Па) при температуре 540°C на протяжении 2 часов. Такая обработка привела к улучшению механических свойств (табл. 3) и увеличению микротвёрдости в 2,8–3 раза по сравнению с исходным состоянием при нагрузке на индентор 0,1 Н.

Из таблицы 3 видно, что на изменение свойств влияет исходная структура материала. Образцы, имеющие СМК структуру после комплексной обработки, имеют более высокие показатели механических свойств.

На поверхность титанового сплава ВТ-20 наносили покрытие хрома толщиной 1,2–1,5 мкм, а затем обрабатывали НСЭП [13]. При сильноточном облучении электронным пучком Cr диффундировал в сплав, а также одновременно Ti диффундировал от подложки в покрытие. При облучении покрытия высокими флюенсами, когда температура поверхности превышала 1500°C, однородность покрытия ухудшалась. Этот процесс начинался вдоль

ТАБЛИЦА 3. Механические свойства титанового сплава ВТ-6.

Состояние сплава	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\Psi$ , %	$\sigma_{-1}$ , МПа
Оттоженный с МК структурой	1064	950	19	43	527
Оттоженный с МК структурой + ИИ	1079	971	17	42	560
Закалка и старение с МК структурой	1257	1135	8	41	567
Закалка и старение с МК структурой + ИИ	1267	1159	8	39	613
СМК структурой	1306	1178	8	60	688
СМК структурой + ИИ	1478	1243	7	50	720

границ зерен титановой подложки, где вследствие наиболее интенсивной пограничной диффузии почти весь хром растворялся в титане. При кристаллизации после плавления формировалась ячеистая структура. Размер ячеек составлял от 0,8 до 2 мкм. В случае плавления сплава без покрытия ячеистая структура образовывалась в пределах относительно узкой области в расплаве вне зависимости от уровня флюенсов облучения, за исключением случая очень высоких флюенсов, когда происходило прямое испарение (абляция) без плавления.

Для определения ударной вязкости выполнялись сравнительные испытания для образцов сплава ВТ-20 с покрытием и без него после воздействия НСЭП. Как видно из рис. 15 сплав без хромового гальванического покрытия имел наилучшую вязкость при разрушении, когда он был прогрет в фазах  $\alpha + \beta$ . При нагреве  $\beta$ -фазы, когда линейные размеры структурных компонент возрастали и, следовательно, увеличивалась длина разрушающей тре-

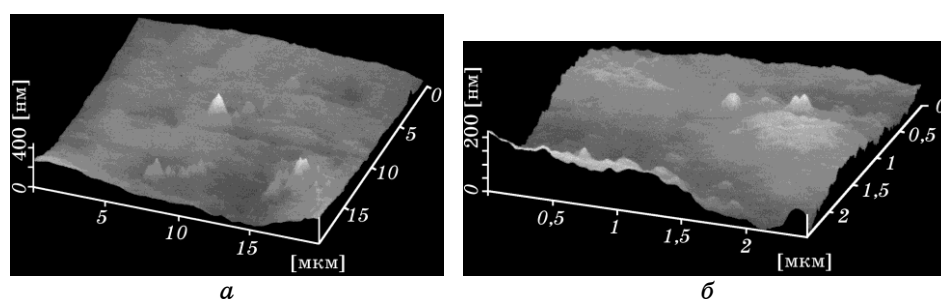
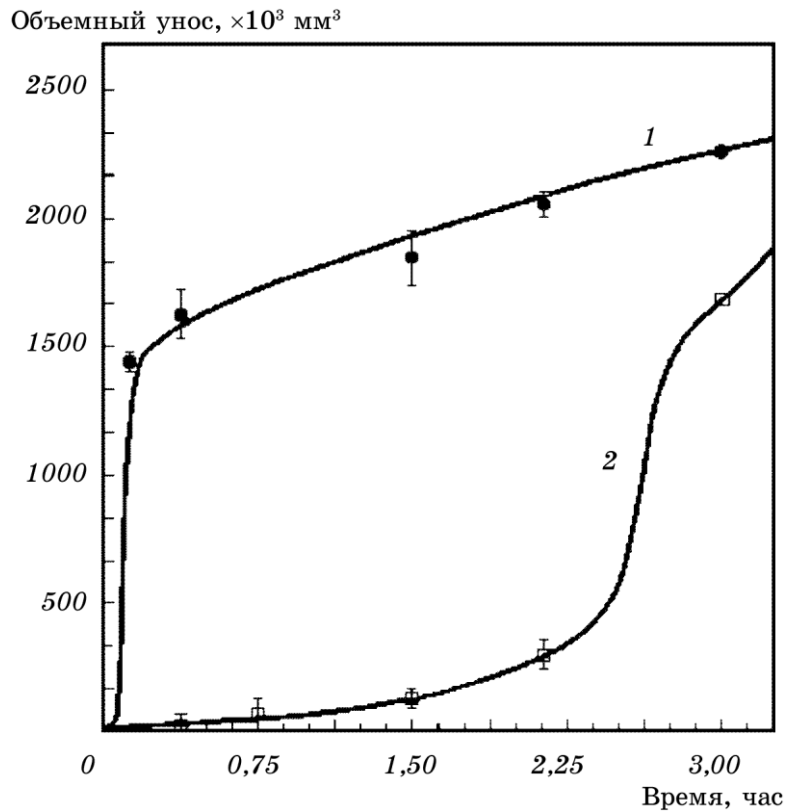


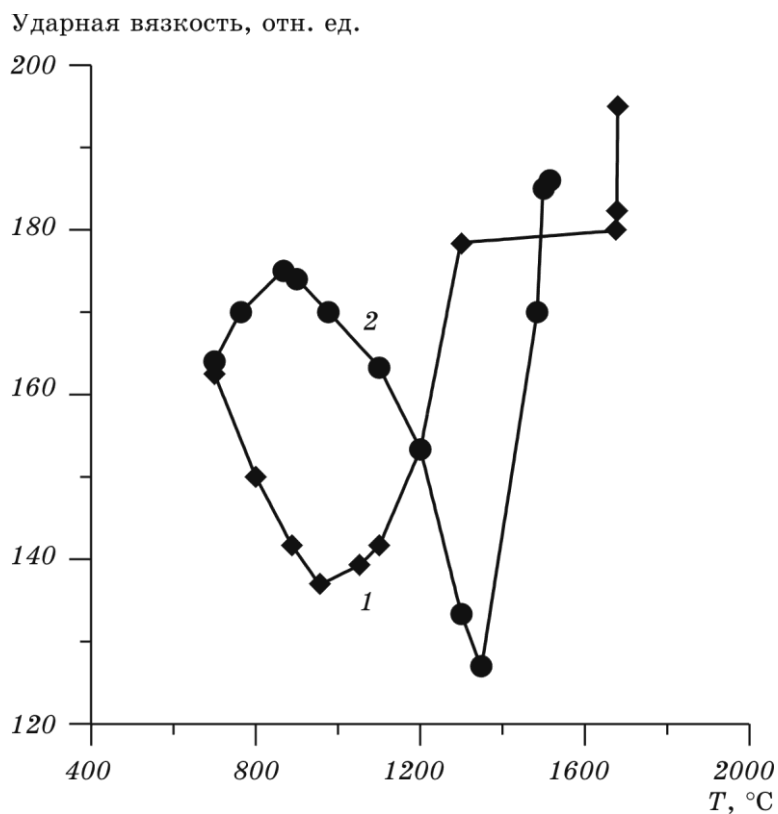
Рис. 13. АСМ — исследования морфологии поверхности сплава Ti-V-Al: а — после имплантации ионов  $\text{Cu}^+$  и последующего воздействия НСЭП; б — после комплексной обработки.



**Рис. 14.** Зависимость уноса материала от времени трения стального 100Cr6 шарика по поверхности образца из сплава Ti-V-Al: 1 — исходное состояние; 2 — после имплантации ионов  $\text{Cu}^+$  (доза  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ),  $\text{Ni}^+$  (доза  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и последующего облучения НСЭП с плотностью энергии 6 Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_{\text{имп}} = 2,5 \text{ мкс}$ , энергией  $E_{\text{ср}} = (10-20) \text{ кэВ}$  [38].

щины, а ударная вязкость в относительных единицах измерялась от 140 до 200. Она достигала значений 170–180 ед., когда при облучении поверхность образца с гальваническим покрытием расплавлялась. При сравнительных испытаниях на износостойкость (при использовании стали-45 в качестве контртела) коэффициент трения для обработанного сплава с покрытием снижался до 0,06–0,07. В случае сплава без покрытия он составлял 0,18–0,2.

Возрастание адгезионной прочности покрытия позволило увеличить удельную нагрузку в 3–5 раз до 10–15 МПа при испытаниях без смазки. При испытаниях со смазкой при нагрузке 20 МПа уменьшение эксплуатационной надежности покрытия не обнаружено.



**Рис. 15.** Зависимость ударной вязкости образцов от температуры подложки (флюенс изменялся от 0,6 до 2 Дж/см<sup>2</sup>/имп; 1,8 мкс): 1 — исходный материал; 2 — образцы с покрытием Sr [13].

Улучшение механических характеристик обнаружено также при воздействии МИП на титановые сплавы с последующим вакуумным отжигом (табл. 4). При этом наблюдается увеличение толщины поверхностного оксидного слоя, что привело к увеличению коррозионной стойкости.

Авторы работы [41] исследовали образцы 3 групп сплава Ti-6Al-4V толщиной 15 мм на поверхность которых наносили порошки, а затем их прессовали при 120 КПа. Группы образцов отличались составом покрытий.

1 группа — наносимое покрытие состояло из 50 мас.% TiC и 50 мас.% CaF<sub>2</sub> (С-группа).

2 группа — наносимое покрытие состояло из 50 мас.% TiN и 50 мас.% CaF<sub>2</sub> (N-группа).

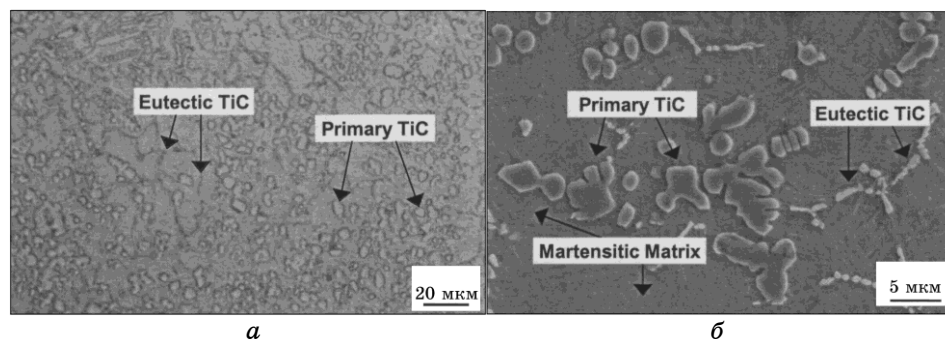
3 группа — наносимое покрытие состояло из 25 мас.% TiC, 25 мас.% TiN и 50 мас.% CaF<sub>2</sub> (CN-группа).

**ТАБЛИЦА 4.** Механические свойства титановых сплавов после облучения МИП ( $E = 300$  кэВ,  $\tau = 50$  нс), вакуумного отжига ( $T = 550^\circ\text{C}$ ,  $t = 2$  ч) и термической выдержки \* на протяжении 100 ч при  $T = 550^\circ\text{C}$ .

№ п/п	Сплав	Условия облучения		$\sigma_B$ , МПа	$\Psi$ , %	$\delta$ , %
		$j$ , А/см <sup>2</sup>	Количество импульсов $n$			
1	BT18У	–	–	$1018 \pm 2$	$27,5 \pm 0,2$	$9,2 \pm 0,5$
2	BT18У*	–	–	$1062 \pm 3$	$9,8 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,6$
3	BT18У	60–80	20	$1014 \pm 2$	$25,4 \pm 0,2$	$17,7 \pm 1,4$
4	BT18У*	60–80	20	$1043 \pm 7$	$15,6 \pm 1,4$	$6,6 \pm 1,2$
5	BT25У	–	–	$1115 \pm 4$	$47,7 \pm 0,3$	$15,1 \pm 0,6$
6	BT25У*	–	–	$1148 \pm 6$	$26,5 \pm 0,4$	$5,7 \pm 0,7$
7	BT25У	60–80	15	$1185 \pm 5$	$46,7 \pm 4,1$	$11,8 \pm 0,5$
8	BT25У*	60–80	15	$1135 \pm 9$	$45,0 \pm 3,1$	$11,3 \pm 0,3$

Завершающим этапом было облучение поверхности на высоковольтном электронном источнике ELV-6 с параметрами: энергия электронов 1,4 МэВ, диаметр пучка 11 мм. Такое комплексное воздействие привело к образованию на поверхности составного слоя толщиной 1 мм.

На рис. 16 представлены снимки поверхностного составного слоя образцов С-группы, полученные с помощью оптического и растрового электронного микроскопов. Поверхностный слой состоит главным образом из TiC, имеющего три вида: сферические частицы TiC размером 1–2 мкм, радиально выращенные дендриты TiC и TiC, сформировавшегося в результате эвтектической реакции. Подложка состоит в основном из мартенсита. Фазовый объем и размер TiC составляет 29,6% и 4,3 мкм, соответственно



**Рис. 16.** Снимки поверхностного составного слоя образцов С-группы сплава Ti–6Al–4V полученные с помощью *a* — оптического микроскопа; *б* — растрового электронного микроскопа [41].

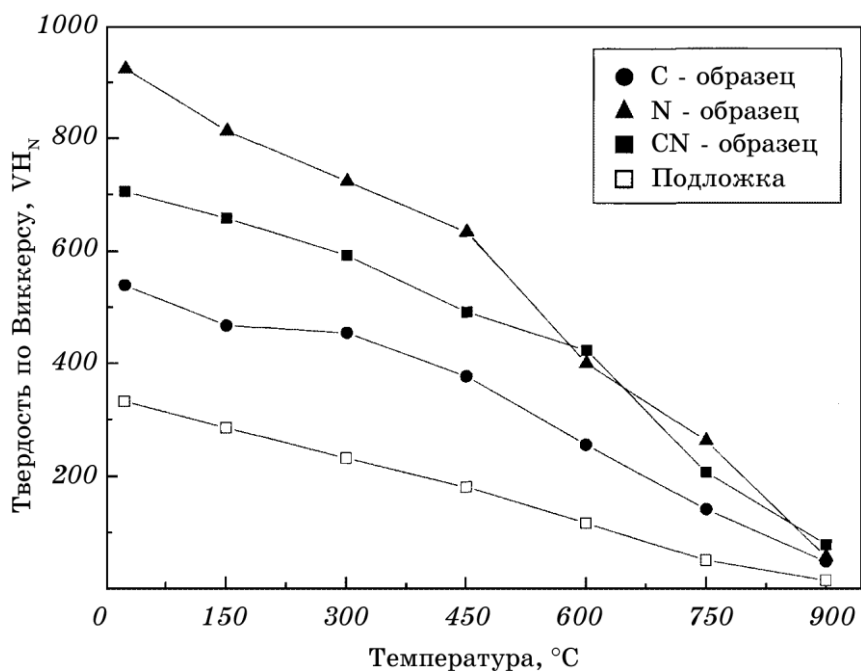
**ТАБЛИЦА 5.** Толщина поверхностного составного слоя сплава Ti-6Al-4V, фазовый объем и размер частиц, образованных в результате обработки [41].

Образец группы	Толщина поверхностного составного слоя, мм	Фазовый объем, %	Размер частиц, мкм
C	1,05	29,6	4,3
N	0,95	37,1	14,7
CN	0,95	32,3	2,3

(таблица 5). Согласно диаграмме состояния TiC эвтектическая реакция происходит при температуре 1648°C и содержании углерода 0,46 мас.% [42]. Растворимость углерода в  $\beta$ -Ti маленькая (0,15 мас.%), поэтому, по мнению авторов, TiC сформировался в результате затвердевания. Быстрое охлаждение способствовало переходу  $\beta$ -Ti в мартенсит.

Аналогичные структурно-фазовые изменения получены и при исследовании образцов N- и CN-групп. Единственным отличием было формирование также частиц  $(Ti_xAl_{1-x})N$  (N-группа) и  $Ti(C_xN_{1-x})$  (CN-группа).

Указанные структурно-фазовые изменения повлияли на увели-



**Рис. 17.** Твердость поверхностного составного слоя сплава Ti-6Al-4V, измеренная по Виккерсу при различных температурах [41].

чение твёрдости материала, измеренной по Виккерсу при различных температурах (рис. 17).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка титановых сплавов электронными пучками (НСЭП, МЭП) сопровождается образованием кратеров, что, в основном, обусловлено неоднородностью физико-химического состояния материала.

Ионная имплантация сопровождается улучшением физико-механических характеристик, в первую очередь, микротвёрдости, которая с увеличением дозы имплантации повышается.

Наиболее перспективным методов обработки поверхности является комплексная обработка, позволяющая улучшить несколько служебных характеристик титановых сплавов: микротвёрдости, износостойкости, ударной вязкости и т. д.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена в рамках проекта 2М/0145–2001, 2М/0354–003 Министерства образования и науки Украины, а также частично финансирована в рамках проекта № 1472 УНТЦ.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Борисова и др., *Металлография титановых сплавов* (Москва: Металлургия: 1980), с. 464.
2. В. А. Гармата и др., *Титан* (Москва: Металлургия: 1983), с. 559.
3. А. Н. Валяев, А. Д. Погребняк, С. В. Плотников, *Радиационно-механические эффекты в твёрдых телах при облучении высокоинтенсивными импульсными электронными и ионными пучками* (Алмааты: Гылым: 1998), с. 267.
4. Ф. Ф. Комаров, *Ионная имплантация в металлы* (Москва: Металлургия: 1990), с. 216.
5. А. Н. Валяев, *Радиационно-механические эффекты в твёрдых телах при облучении высокоинтенсивными импульсными электронными и ионными пучками*: Автореф. дисс... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Восточно-Казахст. техн. ун-т, Усть-Каменогорск, 1998. — 30 с.
6. В. И. Бойко, В. Н. Валяев, А. Д. Погребняк, *Успехи физических наук*, **169**, 11: 1 (1999).
7. М. В. Макарець, С. М. Сторчака, *Укр. фіз. журн.*, **46**, № 4: 466 (2001).
8. H. Pelletier, D. Muller, P. Mittle et al., *Surface and Coatings Technology*, **158–159**: 301 (2002).
9. A. D. Pogrebnyak and D. I. Proskurovskii, *Physics State Solid*, **A145**: 9 (1994).
10. М. И. Гусева, *Итоги науки и техники*, **5**: 5 (1989).
11. П. В. Петренко, А. Л. Грицкевич, Ю. Е. Грабовский и др. *Металлофиз.*

- новейшие технол., **25**, № 4: 474 (2003).
12. В. И. Лаврентьев, А. Д. Погребняк, *ФХОМ*, № 6: 5 (1997).
  13. А. Н. Валяев, А. Д. Погребняк, Н. Кишимото, В. С. Ладысев, *Модификация свойств материалов и синтез тонких плёнок при облучении интенсивными электронными и ионными пучками* (Усть-Каменогорск: 2000).
  14. В. А. Шулов, А. И. Рябчиков, Н. А. Ночовная и др., *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 6: 132 (1993).
  15. N. A. Nochovnaia in books *Interaction of radiation with solids (III International Conf., IRS'99, 6–9 October 1999)* (Minsk: Belarus: 1999), p. 75.
  16. Yu. Ivanov, V. Rotshtein, D. I. Proskurovskii et al., *Surface and Coatings Technology*, **125**: 251 (2000).
  17. D. I. Proskurovskii, V. P. Rotshtein, V. A. Shulov et al., *Vac. Sci. Tech.*, **A16(4)**: 2480 (1998).
  18. О. О. Базыль, *Вплив іонної імплантації та електронного опромінення на кристалічну структуру і властивості сплаву Ti-V-Al: пучками: Дисс... к. фіз.-мат. наук: 01.04.07 / СумДУ, Суми, 2001. – 156 с.*
  19. Л. И. Иванов, В. М. Лазоренко, Ю. М. Платов, В. И. Товтин, *ФХОМ*, № 3: 5 (1990).
  20. Н. Н. Михеев, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **64**, № 11: 2137 (2000).
  21. *Распыление твёрдых тел ионной бомбардировкой* (Под ред. Р. Берипа: Пер. с англ.) (Москва: Мир: 1984), с. 336.
  22. Е. А. Базыль, А. Д. Погребняк, С. В. Соколов, Н. В. Свириденко, *ФХОМ*, № 1: 17 (2000).
  23. А. К. Жетбаев, К. К. Кадыржанов, Т. Э. Туркебаев и др., *Фазовые преобразования в имплантационных системах металл–металлоид* (Алматы: Гылым: 1995).
  24. А. Н. Диденко, А. Е. Лигачёв, Е. В. Козлов, И. Б. Куракин, Ю. П. Шаркеев, *Доклады АН СССР*, **296**, № 4: 869 (1987).
  25. А. В. Белый, С. К. Ших, *Трение и износ*, **10**, № 6: 1092 (1992).
  26. В. А. Шулов, Ю. Д. Ягодкин, А. М. Сулима, В. В. Тетюхин, *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 8: 24 (1990).
  27. З. А. Искандерова, Т. Д. Раджабов, Г. Р. Рахимова, *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 8: 5 (1992).
  28. И. Г. Романов, Ю. П. Тарасенко, И. Н. Царев, А. А. Чмыхов, *ФХОМ*, № 2: 75 (1997).
  29. A.G. Perry, *J. Surface Engineering*, **3**, No. 2: 154 (1987).
  30. Б. В. Козейкин, П. В. Павлов, Е. А. Питиримова, А. И. Фролов, *ФХОМ*, № 4: 68 (1988).
  31. А. Е. Городецкий, М. И. Гусева, Н. Д. Томашев и др., *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 3: 83 (1982).
  32. В. Н. Томашов, И. С. Ташлыков, О. А. Жильцов и др., *Защита металлов*, **23**, № 5: 791 (1987).
  33. V. A. Shulov, N. A. Nochovnaia, and G. E. Remnev, *Surface and Coating Technology*, **158–159**: 488 (2002).
  34. J-P. Hirvonen, F. Harskap, P. Torn et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research*, **B 127–128**: 922 (1997).
  35. V. V. Uglov, D. P. Rusalsky, V. V. Khodasevich et al., *Surface and Coating Technology*, **103–104**: 317 (1998).
  36. D. Krupa, J. Baszkiewicz, J. Kozubowski et al., *Vacuum*, **63**: 715 (2001).
  37. I. Tsyganov, E. Wieser, W. Matz et al., *Surface and Coatings Technology*, **158–159**: 318 (2002).
  38. A. D. Pogrebnyak and E. A. Bazyl, *Vacuum*, **64**: 1 (2002).



39. A. D. Pogrebnyak, A. P. Kobzev, B. P. Gritsenko et al., *J. Appl. Phys*, **87**, No. 3: 2142 (2000).
40. A. M. Smyslov and E. V. Safin, in books *Titanium. Science and Technology*. (S.-Peterburg: Prometey: 2000), p. 651.
41. Lee Eunsub, Lee Kyuhong, and Lee Sunghak, *Surface and Coating Technology*, (2004) (ibid).
42. Г. В. Самсонов, Р. Ш. Упадхая, В. С. Нешпоров, *Физическое материаловедение карбидов* (Киев: Наукова думка: 1974), с. 455.