

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.22/23

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.002

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВА VT1-0, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ

Алиса Владимировна Никоненко<sup>1</sup>, Наталья Анатольевна Попова<sup>2†</sup>,  
Елена Леонидовна Никоненко<sup>3</sup>, Ирина Александровна Курзина<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, пр. Ленина, 40, 634050, Томск, Россия

<sup>2,3</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия

<sup>4</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, 634050, Томск, Россия

<sup>1</sup> aliska-nik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7254-1098>

<sup>2</sup> natalya-popova-44@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8823-4562>

<sup>3</sup> vilatomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541>

<sup>4</sup> kurzina99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4976-2295>

**Аннотация.** Методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на фольгах, вырезанных перпендикулярно обработанной поверхности образца, проведено исследование структурно-фазового состояния поверхностных слоев имплантированного ионами алюминия технически чистого титана (сплав марки VT1-0) в трех состояниях: субмикроструктурном, ультрамелкозернистом и мелкозернистом, полученных после комбинированного метода многократного одноосного прессования (abc-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре и последующего отжига соответственно при 573, 673 и 773 К, 1 час. Ионная имплантация проводилась в течение 8 часов 20 минут, дозе облучения  $10 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и температуре 623 К. Установлено, что имплантация привела к формированию градиентной структуры состоящей из 5 слоев. Для каждого слоя определена его толщина, фазовый состав, форма и расположение частиц вторых фаз, измерены размеры зерен  $\alpha$ -Ti, размеры, плотность распределения и объемные доли выделившихся частиц. Установлено, что имплантация привела к образованию интерметаллидных фаз Ti<sub>3</sub>Al и TiAl<sub>3</sub>. Частицы Ti<sub>3</sub>Al обладают пластинчатой формой и располагаются внутри части зерен  $\alpha$ -Ti, частицы TiAl<sub>3</sub> имеют округлую форму и располагаются случайным образом.

**Ключевые слова:** ионная имплантация, просвечивающая электронная дифракционная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, градиентная структура, слой градиентной структуры, зерно, фазовый состав, интерметаллид, частица, объемная доля.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003). Результаты были получены с использованием оборудования в Наноцентре Национального Исследовательского Томского политехнического университета.

---

**Для цитирования:** Никоненко А.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Курзина И.А. Влияние размера зерна на структуру и фазовый состав сплава VT1-0, имплантированного ионами алюминия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 2. С. 157–167. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.002.

---

Original article

## INFLUENCE OF GRAIN SIZE ON THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF VT1-0 ALLOY IMPLANTED WITH ALUMINUM IONS

Alisa V. Nikonenko<sup>1</sup>, Natalia A. Popova<sup>2†</sup>, Elena L. Nikonenko<sup>3</sup>, Irina A. Kurzina<sup>4</sup><sup>1</sup> Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, ave. Lenin, 40, Tomsk, 634050, Russia<sup>2,3</sup> Tomsk State University of Architecture and Building, sq. Solyanaya, 2, Tomsk, 634003, Russia<sup>3</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, ave. Lenin, 30, Tomsk, 634003, Russia<sup>4</sup> National Research Tomsk State University, ave. Lenin, 36, Tomsk, 634050, Russia<sup>†</sup> aliska-nik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7254-1098>natalya-popova-44@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8823-4562><sup>3</sup> vilatomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541><sup>4</sup> kurzina99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4976-2295>

**Abstract.** The structural-phase state of the surface layers of technically pure titanium (alloy grade BT1-0) implanted with aluminum ions in three states was investigated by transmission electron diffraction microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy on foils cut perpendicular to the machined surface of the sample: submicrocrystalline, ultrafine-grained and fine-grained, obtained after a combined method of multiple uniaxial pressing (abpressing) followed by multiple passes rolling in brook rolls at room temperature and subsequent annealing at 573, 673 and 773 K, 1 h, respectively. Ion implantation was performed for 8 hours and 20 minutes, an irradiation dose of  $10 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> and a temperature of 623 K. It was found that implantation led to the formation of a gradient structure consisting of 5 layers. For each layer its thickness, phase composition, shape and arrangement of the second phase particles were determined, the size of the  $\alpha$ -Ti grains, the size, density of distribution and volume fractions of the separated particles were measured. It is established that implantation led to the formation of intermetallic phases Ti<sub>3</sub>Al and TiAl<sub>3</sub>. The particles Ti<sub>3</sub>Al have a lamellar shape and are located inside part of the  $\alpha$ -Ti grains, the particles TiAl<sub>3</sub> have a rounded shape and are located randomly.

**Keywords:** ion implantation, transmission electron diffraction microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, gradient structure, gradient structure layer, grains, phase composition, intermetallide, particle, volume fraction.

**Acknowledgements:** The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FEMN-2023-0003). The results were obtained using equipment at the Nano-Center of National Research Tomsk Polytechnic University.

**For citation:** Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L. & Kurzina, I. A. (2023). Influence of grain size on the structure and phase composition of VT1-0 alloy implanted with aluminum ions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 157–167. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.002.

## Введение

Хорошо известно, что повышение эксплуатационных свойств изделий, в том числе титана и его сплавов, может быть достигнуто путем модификации ионами металлов [1-4].

Известно также, что при одностороннем воздействии на материал, каким является модификация поверхности потоками ионов, возникают градиентные структуры [5, 6]. В этих структурах по мере удаления от поверхности изменяются такие характеристики, как размеры зерен и субзерен, плотность дефектов и их организация (субструктура) [6, 7]. Одновременно в этом же направлении изменяется концентрация легирующих элементов и примесей, а так-

же температурно-скоростные условия фазовых превращений и степень их завершенности [8, 9]. В таких структурах может сильно меняться список присутствующих фаз, их морфология и даже появляться недиаграммные фазы [7, 9, 10].

Ранее [6, 7], формирование градиентной структуры под действием имплантации ионами алюминия было рассмотрено в сплаве VT1-0, находящемся в крупнокристаллическом состоянии. Однако отмечалось, что уменьшение размера зерна металлической титановой матрицы и, соответственно, увеличение протяженности и плотности границ зерен и количества тройных стыков должны приводить к изменению процессов легирования, перемешивания,

образования вторичных фаз и дефектов. Поэтому процессы, протекающие в поликристаллических материалах в условиях ионной имплантации, нельзя напрямую перенести на микрокристаллические объекты.

Необходимо подчеркнуть, что в этих работах исследование влияния имплантации проводилось на фольгах, вырезанных параллельно обработанной поверхности. Такой метод не позволяет проводить изучение структуры на расстояниях ближе, чем 1-2 мкм от поверхности обработанного образца, и поэтому градиентная структура, сформированная под действием ионной имплантации, до конца не могла быть изученной. Первые попытки изучения градиентной структуры на таких фольгах были выполнены нами при исследовании влияния имплантации ионами алюминия на субмикрокристаллический сплав ВТ1-0 [11, 12].

Целью настоящей работы являлось исследование градиентной структуры имплантированного ионами алюминия сплава ВТ1-0 с разным размером зерна на фольгах, вырезанных перпендикулярно обработанной поверхности образца. Основное внимание в работе уделено качественным и количественным изменениям структуры в каждом слое градиентной структуры.

### Материал и методы исследования

В качестве исследуемого материала был выбран технически чистый титан марки ВТ1-0, находящийся в трех состояниях: 1) СМК (субмикрокристаллическом), 2) УМЗ (ультрамелкозернистом) и 3) МЗ (мелкозернистом).

Для формирования СМК, УМЗ и МЗ состояний к заготовкам технически чистого титана применяли комбинированный метод многократного одноосного прессования (абс-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре [13, 14] и последующим отжигом для получения СМК-состояния при 573 К, УМЗ-состояния при 673 К и МЗ-состояния при 773 К. Все отжиги проводились в течение 1 ч.

Для имплантации ионами алюминия образцов ВТ1-0 использована усовершенствованная версия ионного источника Mevva-5.RU [15], которая характеризуется снижением загрязнения ионного пучка продуктами эрозии катододержателя и электродов системы извлечения.

Ионная имплантация проводилась на образцах таким образом, что поток ионов алюминия относительно зерен титана был направлен перпендикулярно продольному размеру зерна  $\alpha$ -Ti. Имплантация проводилась в атмосфере аргона при температуре 623 К, ускоряющем напряжении 50 кВ, плотности тока ионного пучка 6,5 мА/см<sup>2</sup>, расстоянии 60 см от ионно-оптической системы, времени имплантации 8 часов 20 минут, дозе облучения  $10 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

Исследования микроструктуры и фазового состава проведены методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2100F с использованием приставки «JEOL» для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Применение метода ЭДС позволило получить ряд изображений, давших информацию об элементном составе и электронной структуре градиентных слоев имплантированного ионами алюминия сплава ВТ1-0.

Метод ПЭМ выполнен при напряжении 200 кВ и рабочем увеличении от 15000 до 250000 крат. Изучение структурно-фазового состояния градиентных слоев проводили на фольгах, вырезанных перпендикулярно обработанной поверхности образца. Фольги готовились ионным утонением в вакууме с использованием системы Ion Sliser EM 09100IS (JEOL, Япония) при напряжении 6-8 кВ и угле скольжения 2-4°.

Идентификация фазового состава и определение размеров и объемной доли частиц вторых фаз, образовавшихся в результате имплантации, проводилось по изображениям, подтвержденным микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученными в рефлексах соответствующих фаз. Количественные оценки (средние размеры зерен; размеры, плотность и объемные доли частиц образовавшихся фаз) в каждом слое выполнялись по снимкам, полученным в электронном микроскопе, с помощью стандартных методов планиметрии. Все полученные данные обрабатывались статистически.

### Результаты и их обсуждение

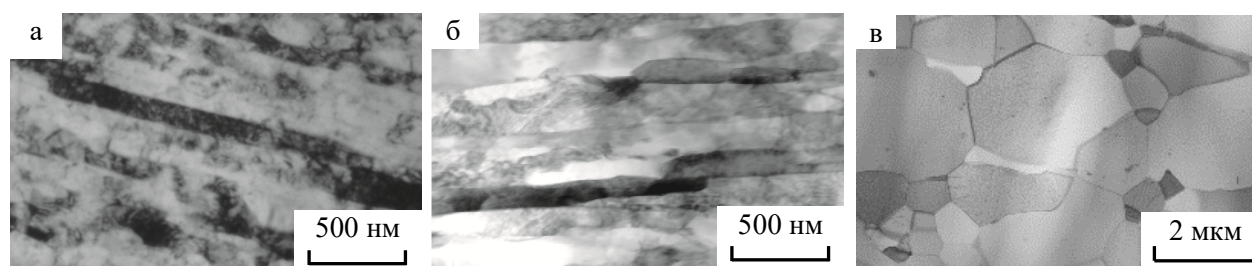
#### *Зеренная структура сплава ВТ1-0 перед ионной имплантацией*

В исходном состоянии (перед имплантацией) зеренная структура сплава ВТ1-0 в СМК и УМЗ-состояниях – это вытянутые (анизотропные) зерна,

размер которых в СМК-состоянии составляет: поперечный размер  $d = 0,08 \pm 0,02$  мкм, продольный  $L = 0,53 \pm 0,10$  мкм (коэффициент анизотропии  $k = L/d \sim 5$ ), в УМЗ-состоянии  $d = 0,15 \pm 0,03$  мкм,  $L = 0,45 \pm 0,10$  мкм ( $k \sim 3$ ). Так как имплантация проводилась в направлении, перпендикулярном продольному размеру зерна, то размером зерна сплава будем считать поперечный размер. Именно поэтому, согласно масштабной классификации [7], сплав, с размером зерна, равным  $0,08 \pm 0,02$  мкм, соответствует СМК-состоянию,  $0,15 \pm 0,03$  мкм – УМЗ-состоянию. Типичные примеры зеренной структуры сплава VT1-0 в СМК и УМЗ-состояниях представлены на рис.1а-б.

В МЗ-состоянии образовавшаяся зеренная структура обладает изотропными зёрнами со средним размером 1,7 мкм. Однако сформированная зеренная структура в МЗ-состоянии оказалась сложной (рис.1в), а именно, выделяются два типа зёрен, резко различающиеся по размеру. Зёрна первого типа – это крупные зёрна, со-

ставляющие основную долю материала (~85 %) и имеющие средний размер ~2 мкм. Согласно масштабной классификации [7] зёрна этого типа относятся к МЗ-состоянию. Второй тип зёрен – это мелкие зёрна, имеющие средний размер ~0,3 мкм. Объёмная доля их в материале составляет ~15 %. Согласно масштабной классификации зёрна второго типа должны относиться к УМЗ-состоянию. Располагаются мелкие зёрна, как правило, в стыках крупных зёрен (см. рис.1в). Таким образом, это состояние сплава характеризуется неоднородным зеренным состоянием. Ранее установлено [5-10], 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 зёрен. Во-вторых, легирующая примесь (алюминий) не одинаково распределяется не только по глубине имплантированных слоёв, но и относительно мелких и крупных зёрен.



**Рис.1.** ПЭМ-изображения зеренной структуры отожженного сплава VT1-0 при температурах 573 К (а), 673 К (б) и 773 К (в) в течение 1 часа

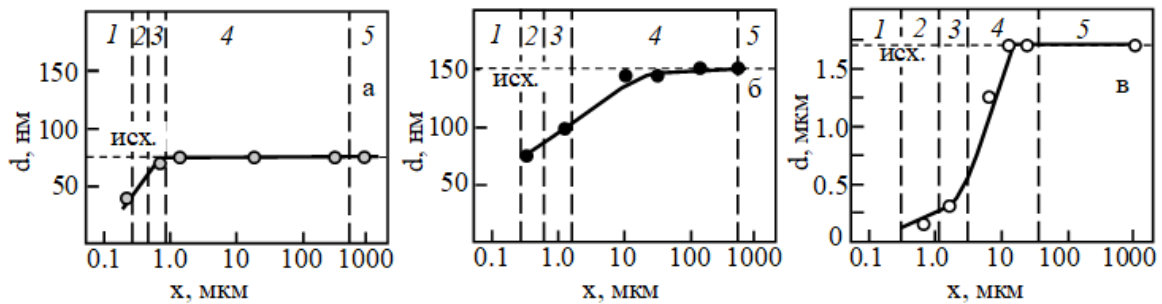
**Fig.1.** TEM images of the grain structure of the annealed VT1-0 alloy at (a) 573 K, (b) 673 K, and (c) 773 K for 1 h

#### *Влияние имплантации на зеренную структуру сплава*

На рис.2 представлены зависимости средних размеров зёрен, имплантированных образцов сплава VT1-0, находящегося в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях, по мере удаления от обработанной поверхности. Пунктирными линиями на рис.2 отмечены значения средних размеров зёрен в исходном состоянии. Видно, что ионная имплантация приводит к уменьшению размеров зёрен. Средний размер зёрна вблизи обработанной поверхности относительно исходного значения в СМК-состоянии уменьшился почти в 3 раза, в УМЗ-состоянии – ~2 раза (рис.2а-б).

Имплантация привела не только к измельчению зёрна вблизи обработанной поверхности, но и к образованию изотропной зеренной структуры, причем как в СМК, так и в УМЗ-

состоянии сплава. По мере удаления от обработанной поверхности размер зёрна увеличивается и постепенно приближается к своему исходному значению. Из рис.2 также следует, что имплантация приводит к измельчению зеренной структуры на расстояния, гораздо превышающие глубину проникновения ионного пучка, что свидетельствует о наличии эффекта «дальнодействия» [5]. Подобные результаты были получены нами в [11]. Кроме того, из представленных кривых на рис.2 видно, чем меньше исходный размер зёрна (СМК-состояние), тем сильнее происходит измельчение зёрен вблизи обработанной поверхности. А также, чем меньше размер исходного зёрна, тем быстрее по мере удаления от обработанной поверхности он сравнивается со своим исходным значением.



**Рис.2.** Изменение средних размеров зерен в сплаве VT1-0, имплантированном ионами алюминия, находящемся в исходном состоянии в СМК (а), УМЗ (б) и МЗ (в) состояниях, по мере удаления от обработанной поверхности (пунктирными линиями отмечены исходные состояния зерен, перпендикулярные – границы слоев 1-5 градиентной структуры)

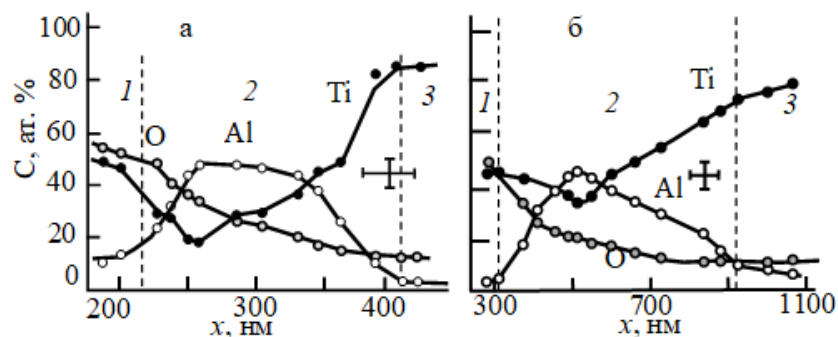
**Fig.2.** Changes in the average grain sizes in the VT1-0 alloy implanted with aluminum ions, which is in the initial state in the (a) SMC, (b) UFG, and (c) FG states, with distance from the treated surface (dotted parallel lines mark the initial states of the grains, the perpendicular lines mark the boundaries of layers 1–5 of the gradient structure)

В сплаве, находившемся в МЗ-состоянии, имплантация также приводит к измельчению зерна вблизи обработанной поверхности (рис.2в). Выше мы отмечали, что зеренная структура сплава в исходном МЗ-состоянии – это смесь двух состояний зерен: МЗ и УМЗ. В результате имплантации алюминия вблизи обработанной поверхности образовалась однородная изотропная зеренная структура, средний размер зерна в которой оказался почти на порядок меньше среднего размера зерна до имплантации (рис.2в). По мере удаления от обработанной поверхности средний размер зерна быстро увеличивается, но зеренная структура остается однородной и изотропной. Неоднородное зеренное состояние обнаруживается лишь на расстоянии ~9-10 мкм от обработанной поверхности, и при этом средний размер зерна приближается среднему исходному значению МЗ-сплава. Отметим, что измельчение зерен-

ной структуры под действием ионной имплантации было установлено ранее на крупнокристаллических поликристаллах [5, 7].

#### Влияние имплантации на элементный состав сплава

Напомним, что для проведения исследования элементного состава в поверхностных слоях модифицированного сплава VT1-0 был использован метод ЭДС. Было установлено, во-первых, во всех состояниях сплава атомы Ti и O равномерно распределяются по всему объему поверхностного слоя имплантированных образцов, а атомы Al в основном сосредоточены вблизи поверхности. Подтверждением этого является рис.3, на котором представлены количественные распределения элементов Ti, O и Al по мере удаления от поверхности имплантированных образцов.



**Рис.3.** Распределения элементов по глубине поверхностных слоев, полученные методом ЭДС, после имплантации сплава VT1-0 в СМК (а) и МЗ (б) состояниях (1-3 – номера слоев градиентной структуры)

**Fig.3.** Element distributions over the depth of the surface layers that are obtained by EMF after implantation of the VT1-0 alloy in the (a) SMC and (b) FG states (1–3 are the numbers of layers of the gradient structure)

Представленные зависимости получены статистическим анализом по совокупности более чем 20 экспериментальных данных. Следует отметить, что на рис.3 значения концентраций химических элементов (Al, Ti и O) являются относительными величинами, так как здесь учитывались лишь ключевые элементы, а именно, Al, Ti и O.

Во-вторых, как следует из рис.3, участок 1 содержит преимущественно кислород и титан и лишь небольшое количество алюминия. Наличие кислорода обусловлено методом приготовления образцов (abc-прессования и последующих отжигов), а также ионной имплантацией, выполненной в камере, в которой присутствует остаточная атмосфера. Адсорбированный и перемешанный ионным пучком с поверхностным слоем облучаемых образцов кислород и приводит к формированию оксидных фаз.

В-третьих, из рис.3 видно, что максимум концентрации Al находится всегда в первой половине участка, отмеченного цифрой 2.

В-четвертых, даже на глубине от 1 до 3 мкм концентрация алюминия составляет до 2 ат. %, что превышает проективный пробег алюминия в титане [5]. Полученные данные также подтверждают проявление эффекта «дальнего действия», связанного с присутствием внедренной примеси (алюминия) на большую

глубину вследствие радиационно-стимулированной диффузии [5].

#### *Градиентная структура и размеры слоев*

Установлено, что независимо от исходного размера зерна (СМК, УМЗ и МЗ-состояния сплава) по мере удаления от обработанной поверхности в глубь материала формируется градиентная структура, которая может быть разделена на 5 различных слоев: слой 1 – оксидный слой; слой 2 – ионно-легированный слой; слой 3 – слой с измельченной зеренной структурой; слой 4 – слой остаточного влияния имплантации и слой 5 – слой с исходной зеренной структурой. Толщина всех слоев градиентной структуры сплава VT1-0 после имплантации представлена в Табл.1. Из таблицы видно, во-первых, все слои градиентной структуры различаются протяженностью, а именно, чем дальше удален слой от поверхности имплантированного образца (чем больше номер слоя), тем больше толщина слоя. Во-вторых, толщина всех слоев зависит от исходного размера зерна.

В настоящей работе уделено внимание только структурно-фазовому описанию градиентной структуры в слоях 1-3, то есть именно тем слоям, которые не рассматривались в [5-10].

**Таблица 1.** Классификация и толщина слоев градиентной структуры сплава VT1-0 с различным размером зерна после имплантации ионами

**Table 1.** Classification and thickness of gradient structure layers of VT1-0 alloy with different grain size after ion implantation

№ слоя	Классификация слоев после имплантации	Толщина слоя		
		СМК-состояние	УМЗ-состояние	МЗ-состояние
1	Оксидная пленка	230 нм	280 нм	280 нм
2	Ионно-легированный слой	200 нм	350 нм	800 нм
3	Слой с измельченной зеренной структурой	0,40 мкм	0,70 мкм	2,0 мкм
4	Слой остаточного влияния имплантации	499,17 мкм	498,67 мкм	10,42 мкм
5	Слой с исходной зеренной структурой	1500 мкм	1500 мкм	1986,5 мкм

Установлено, что независимо от исходного размера зерна имплантация приводит к образованию на поверхности образца оксидной пленки (слою 1). Наличие такой пленки при имплантации крупнокристаллического титана алюминием описывалось ранее в [5, 6, 16], где

отмечалось, что увеличение исходного размера зерна приводит к увеличению толщины оксидной пленки. Однако фазовый состав пленки в этих работах не устанавливался.

Проведенный анализ ПЭМ-изображений пленки показал наличие отдельных частиц,



размер которых не превышал 20 нм. Примененный метод нанодифракции установил наличие целого ряда фаз, а именно,  $\alpha$ -Ti, оксидов алюминия ( $Al_2O_3$ ) и титана ( $TiO_2$ ) и алюминидов ( $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$ ). Фазы  $TiAl_3$ ,  $Ti_3Al$  и  $\alpha$ -Ti имеют вид отдельно расположенных частиц (нанозерен), а оксиды Al и Ti представляют собой основу пленки.

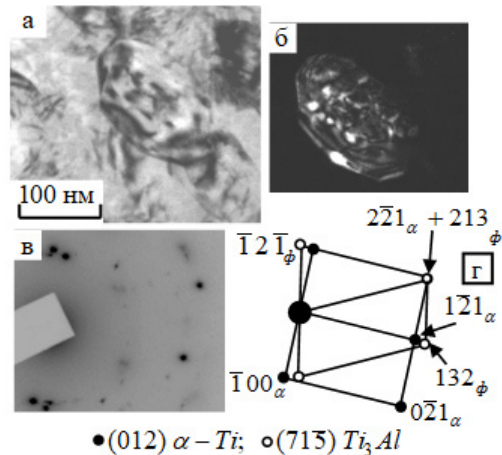
Таким образом, в слое 1 кроме кислорода присутствуют алюминий и титан. Наличие этих химических элементов в слое 1 доказывает проведенный метод ЭДС (см. выше рис.3, участок 1). Поэтому участок 1, являющийся оксидной пленкой, содержит преимущественно кислород и лишь малое количество алюминия.

Толщина образованной оксидной пленки (слой 1) зависит от исходного размера зерна – чем больше исходный размер зерна, тем больше толщина слоя 1 (см. Табл.1), что хорошо согласуется с литературными данными, полученными ранее [5, 6].

Согласно Табл.1, слой 2 – это ионно-легированный слой. Этот слой следует за слоем 1 (оксидной пленкой), что хорошо видно из распределения ключевых элементов, представленных на рис.3 (участок 2). Установлено, во-первых, что толщина слоя 2, как и слоя 1, зависит от исходного размера зерна – чем больше размер зерна, тем больше толщина слоя 2 (см. Табл.1). Во-вторых, независимо от исходного размера зерна имплантация приводит к измельчению зеренной структуры по всей толщине этого слоя, что хорошо видно из рис.2. В-третьих, независимо от исходного размера зерна в слое 2 присутствуют зерна двух типов. Первый тип – это зерна, практически свободные от дислокаций. Дифракционный анализ показал, что это зерна  $\alpha$ -Ti. Второй тип – зерна, внутри которых присутствуют частицы пластинчатой формы. Соответствующий пример таких зерен приведен на рис.4а-г.

Согласно дифракционного анализа (рис.4в-г) частицы пластинчатой формы, расположенные внутри зерна  $\alpha$ -Ti, являются частицами интерметаллидной фазы  $Ti_3Al$  (упорядоченная фаза со сверхструктурой  $D0_{19}$ , обладающая ГПУ-кристаллической решеткой с пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$ ).

Также установлено, что средние размеры таких зерен в слое 2 слабо зависят от исходного размера зерна  $\alpha$ -Ti, однако их объемные доли с ростом размера зерна увеличиваются (Табл.2), а размер частиц интерметаллида  $Ti_3Al$ , внутри двухфазных зерен с ростом исходного размера зерна в слое 2 уменьшается (Табл.3). Тем не менее, несмотря на увеличение объемной доли таких зерен  $\alpha$ -Ti, объемная доля фазы  $Ti_3Al$  в слое 2 оказывается слабо зависящей от размера зерна (Табл.3).



**Рис.4.** ПЭМ-изображение зерен  $\alpha$ -Ti, содержащие частицы  $Ti_3Al$ : а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе  $[\bar{1}2\bar{1}]$  фазы  $Ti_3Al$ ; в – микродифракционная картина; г – её индцированная схема

**Fig.4.** TEM image of  $\alpha$ -Ti grains containing  $Ti_3Al$  particles: а – bright-field image; б – dark-field image obtained in the reflection  $[\bar{1}2\bar{1}]$  of the  $Ti_3Al$  phase; в – microdiffraction pattern; г – its indicated scheme

**Таблица 2.** Влияние ионной имплантации на размер и объемную долю зерен  $\alpha$ -Ti с частицами  $Ti_3Al$  в слоях 2 и 3 в сплаве VT1-0 в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях

**Table 2.** Effect of ion implantation on the size and volume fraction of  $\alpha$ -Ti grains with  $Ti_3Al$  particles in layers 2 and 3 in the VT1-0 alloy in the SMC, UFG, and MG states

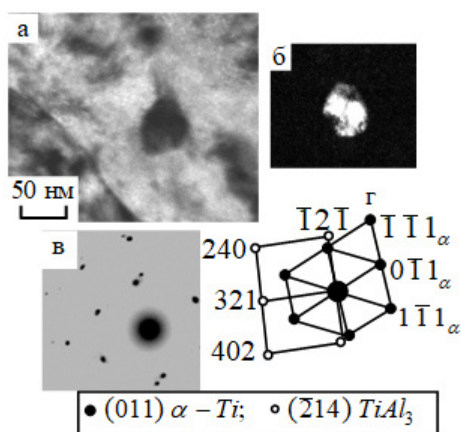
Сплав VT1-0	Слой 2		Слой 3	
	Размеры зерен $\alpha$ -Ti с частицами $Ti_3Al$ , нм	Их объемная доля	Размеры зерен $\alpha$ -Ti с частицами $Ti_3Al$ , нм	Их объемная доля
СМК	100-150	10 %	130-230	30 %
УМЗ	90-150	20 %	200-400	40 %
МЗ	60-160	35 %	100-180	55 %

**Таблица 3.** Влияние ионной имплантации на размер и объемную долю частиц интерметаллидных фаз в слоях 2 и 3 в сплаве VT1-0 в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях

**Table 3.** Effect of ion implantation on the size and volume fraction of particles of intermetallic phases in layers 2 and 3 in the VT1-0 alloy in the SMC, UFG, and FG states

Сплав VT1-0	Слой 2					Слой 3				
	Ti <sub>3</sub> Al		TiAl <sub>3</sub>		Σδ, %	Ti <sub>3</sub> Al		TiAl <sub>3</sub>		Σδ, %
	d, нм	δ, %	d, нм	δ, %		d, нм	δ, %	d, нм	δ, %	
СМК	10-100	5,5	60	0,6	6,1	10-60	6,0	50	2,4	8,4
УМЗ	5-60	6,0	40	0,4	6,4	5-80	7,0	40	2,0	9,0
МЗ	5-40	4,3	30	3,0	7,4	5-50	5,5	30	1,5	7,0

Как установлено методом ПЭМ, кроме частиц интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al, находящихся внутри зерен α-Ti, в слое 2 присутствуют частицы еще одного интерметаллида – TiAl<sub>3</sub>. Соответствующий пример приведен на рис.5.



**Рис.5.** ПЭМ-изображение частицы TiAl<sub>3</sub> в слое 2 имплантированного сплава VT1-0 в МЗ-состоянии: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе  $[\bar{1}2\bar{1}]$  фазы TiAl<sub>3</sub>; в – микродифракционная картина; г – ее индцированная схема

**Fig.5.** TEM image of a TiAl<sub>3</sub> particle in layer 2 of the implanted VT1-0 alloy in the MG state: (a) bright-field image; b – dark-field image obtained in the reflection  $[\bar{1}2\bar{1}]$  of the TiAl<sub>3</sub> phase; c – microdiffraction pattern; d – its indicated scheme

Согласно дифракционного анализа (рис.5в-г) – это упорядоченная фаза со сверхструктурой D0<sub>22</sub>, обладающая ОЦТ-кристаллической решеткой (пространственная группа I4/mmm). Темнопольное изображение, полученное в рефлексе  $[\bar{1}2\bar{1}]$  фазы TiAl<sub>3</sub> (рис.5б), подтверждает, что эти частицы являются частицами интерметаллидной фазы TiAl<sub>3</sub>, обладающие в слое 2 формой, близкой к округлой, и расположенные в слое случайным образом.

Средний размер частиц фазы TiAl<sub>3</sub> с ростом исходного размера зерна, как и размер час-

тиц фазы Ti<sub>3</sub>Al, в слое 2 уменьшается, а объемная доля увеличивается, но при этом остается меньше, чем объемная доля фазы Ti<sub>3</sub>Al (Табл.3). Суммарная объемная доля интерметаллидных фаз с увеличением исходного размера зерна в слое 2 увеличивается, хотя и незначительно.

Кроме интерметаллидных фаз в структуре слоя 2 присутствуют оксиды титана (TiO<sub>2</sub>) и алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Независимо от исходного размера зерна частицы обладают округлой формой и располагаются в слое 2 случайным образом. Средний размер частиц оксида TiO<sub>2</sub> составляет ~20 нм, частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ~15 нм.

Таким образом, установлено, что фазовый состав слоя 2 представляет собой фазу α-Ti, являющуюся матрицей слоя, а также интерметаллидные фазы Ti<sub>3</sub>Al и TiAl<sub>3</sub> и оксиды титана и алюминия.

Согласно классификации слоев градиентной структуры, слой 3 – это слой с измельченной зеренной структурой, который следует за слоем 2. Во-первых, этот слой подобен слою 2. Однако толщина этого слоя больше, чем слоя 2, а с увеличением исходного размера зерна толщина его увеличивается (см. Табл.1).

Во-вторых, установлено, что ионная имплантация приводит к измельчению зеренной структуры, однако в этом слое средний размер зерна выше, чем в слое 2 (см. рис.2). Коэффициент анизотропии ( $k \approx 1$ ) 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<sub>3</sub> и Ti<sub>3</sub>Al и оксиды. 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: зерна, практически свободные от дислокаций, и зерна, внутри которых присутствуют частицы Ti<sub>3</sub>Al пластинчатой формы. Средние размеры зерен α-Ti с частицами Ti<sub>3</sub>Al в слое 3 больше, чем в слое 2 и с ростом размера зерна их объемные доли увеличи-



ваются (Табл.2). Размер частиц интерметаллида  $Ti_3Al$  внутри двухфазных зерен остается таким же, как и в слое 2, однако их объемная доля выше (Табл.3) и практически не зависит от исходного размера зерна.

Кроме частиц интерметаллида  $Ti_3Al$ , находящихся внутри зерен  $\alpha-Ti$ , в слое 3, как и в слое 2, присутствуют частицы интерметаллида  $TiAl_3$ . Средний размер частиц фазы  $TiAl_3$  с ростом исходного размера зерна, как и размер частиц фазы  $Ti_3Al$ , в слое 2 уменьшается, уменьшается и объемная доля этой фазы (Табл.3). Суммарная объемная доля интерметаллидных фаз с увеличением исходного размера зерна в слое 3 по сравнению со слоем 2 в СМК и УМЗ-состоянии сплава ВТ1-0 увеличивается, а в МЗ-состоянии не изменяется (Табл.3).

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

В слое 3, как и в слое 2, кроме интерметаллидных фаз  $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$  также присутствуют оксиды – в основном  $TiO_2$ . Отметим, что оксиды алюминия в слое 3 не обнаружены. Установлено, что размеры частиц  $TiO_2$  и их объемные доли в слое 3 также слабо зависят от среднего размера зерна и, как и в слое 2, составляют величину  $\sim 20$  нм.

#### *Состояние твердого раствора*

Из рис.3 следует, что в начале слоя 2 (ионно-имплантированный слой) независимо от исходного размера зерна концентрация атомов Al составляет  $\sim 5-8$  ат. %. Затем она быстро увеличивается и достигает максимального значения в центральной части слоя и к концу слоя уменьшается до 2-5 ат. %.

Известно, что алюминий интенсивно растворяется в твердом растворе на базе  $\alpha-Ti$ , что приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки  $\alpha-Ti$  [16]. Как показали ранее проведенные рентгеноструктурные исследования, выполненные методом скользящего пучка [11], параметры кристаллической решетки  $\alpha-Ti$  при имплантации алюминия в титан в поверхностном обработанном слое уменьшаются. Поэтому, основываясь на данных, представленных на рис.3, 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 первой

половине слоя 2 практически не образуются. Кроме того, из рис.3 также видно, что концентрация атомов Ti в первой половине слоя 2 несколько уменьшается, а во второй половине интенсивно увеличивается и к концу слоя 2 соответствует  $\sim 80-90$  ат. %. В это время начинается образование интерметаллидных фаз (см. Табл.3).

Из рис.3 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 вглубь материала и формирует оксиды титана и алюминия.

Таким образом, 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 (рис.3) концентрация атомов Ti близка к 90-100 ат. %, однако сохраняется некоторое количество атомов Al и O. Количественные оценки, выполненные с использованием объемной доли интерметаллидов  $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$  и их стехиометрического состава [17], показали, что именно такого количества Al достаточно для образования объемной доли интерметаллидов  $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$ , указанной в Табл.3. Это означает, что матрицей сплава в слое 3 является твердый раствор только на основе  $\alpha-Ti$ .

#### **Заключение**

Методами ПЭМ и ЭДС проведены исследования структуры после имплантации ионами алюминия технически чистого титана (сплав ВТ1-0) в трех состояниях: СМК, УМЗ и МЗ. Установлено, что независимо от состояния сплава (исходного размера зерна  $\alpha-Ti$ ) имплантация привела к формированию градиентной структуры, состоящей из 5 слоев различной толщины с различным средним размером зерна  $\alpha-Ti$ . Особое внимание уделено поверхностным слоям 1-3. Установлено, что толщина каждого слоя зависит от исходного размера зерна. Основу слоя 1 составляют оксиды алюминия и титана. Матрицей слоя 2 является пересыщенный атомами Al твердый раствор  $\alpha-Ti$ , в слое 3 – твердый раствор на основе  $\alpha-Ti$ . Установлено, что имплантация привела к образованию интерметаллидных фаз  $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$ . Фазовый состав, расположение частиц фаз в слоях 2 и 3, их форма не зависят от исходного размера зерна, объемные доли интерметаллидных фаз в слое 3 максимальны.

### Список литературы

1. Александров Д.А., Мубояджян С.А., Луценко А.Н., Журавлева П.Л. Упрочнение поверхности титановых сплавов методом ионной имплантации и ионного модифицирования // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2. С. 33–39.
2. Ryabchikov A.I., Shevelev A.E., Sivin D.O., Bozhko I.A., Kashkarov E.B., Bleykher G.A., Stepanov I.B., Ivanova A.I. Ultra high fluence implantation of aluminum ions into CP-Ti // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 793. P. 604–612.
3. Chen X., Zhang P., Wei D., Ding F., Soveja A., Chaussumier M. Effect of Mevva ion implantation on fatigue properties of TC18 titanium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2018. V. 344. P. 572–578.
4. Kar A., Kailas S.V., Suwas S. Formation sequence of intermetallics and kinetics of reaction layer growth during solid state reaction between titanium and aluminum // *Materialia*. 2020. V. 11. P. 100702.
5. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: Издательство НТЛ, 2004. 328 с.
6. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц: синтез, структура, свойства. Томск: Издательство НТЛ, 2013. 260 с.
7. Gleser A.M., Kozlov E.V., Koneva N.A., Popova N.A., Kurzina I.A. Plastic Deformation of Nanostructured Materials. London, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2017. 321 p.
8. Комаров Ф.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Минск: УП «Технопринт», 2001. 392 с.
9. Зацепин Д.А., Вайнштейн И.А., Чолах С.О. Ионная модификация функциональных материалов: учебное пособие. Екатеринбург: УрФУ, 2014. 104 с.
10. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Кукареко В.А., Белый А.В., Батаев В.А. Наноструктурированный титан. Применение, структура, свойства // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2012. № 8. С. 60–63.
11. Nikonenko A.V., Popova N.A., Nikonenko E.L., Kalashnikov M.P., Oks E.M., Kurzina I.A. Influence of the aluminum ion implantation dose on the phase composition of submicrocrystalline titanium // *Vacuum*. 2021. V. 189. P. 110230.
12. Никоненко А.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Калашников М.П., Курзина И.А.

Формирование градиентной структуры в сплаве ВТ1-0 под действием имплантации // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2021. Т. 23, № 4. С. 15–23.

13. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И., Коробицын Г.П., Данилов В.И. Структура и свойства объемного ультрамелкозернистого титана, полученного абс-прессованием и прокаткой // *Перспективные материалы*. 2009. № S7. С. 107–112.

14. Курзина И.А., Божко И.А., Калашников М.П., Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П. Эволюция структуры и механических свойств ультрамелкозернистого титана // *Материаловедение*. 2010. № 5. С. 48–55.

15. Gushenets V.I., Nikolaev A.G., Oks E.M., Vintzenko L.G., Yushkov G.Yu., Oztarhan A., Brown I.G. Simple and inexpensive time-of-flight charge-to-mass analyzer for ion beam source characterization // *Rev. Sci. Instrum.* 2006. V. 77, N 6. P. 063301.

16. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 1. Москва: Физматгиз, 1959. 755 с.

17. Гольдштейн М.И., Фарбер В.М. Дисперсионное упрочнение стали. Москва: Металлургия, 1979. 208 с.

### Информация об авторах

*А. В. Никоненко* – кандидат технических наук, ассистент кафедры физики Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

*Н. А. Попова* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории наноматериалов и нанотехнологий Томского государственного архитектурно-строительного университета.

*Е. Л. Никоненко* – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, химии, теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета, доцент отделения естественных наук Национального исследовательского Томского политехнического университета.

*И. А. Курзина* – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета.

### References

1. Aleksandrov, D. A., Muboyadzhyan, S. A., Lutsenko, A. N. & Zhuravleva, P. L. (2018). Surface hardening of titanium alloys by ion implanta-

- tion and ion modification. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii*, 2, 33–39. (In Russ.).
2. Ryabchikov, A. I., Shevelev, A. E., Sivin, D. O., Bozhko, I. A., Kashkarov, E. B., Bleykher, G. A., Stepanov, I. B. & Ivanova, A. I. (2019). Ultra high fluence implantation of aluminum ions into CP-Ti. *J. of Alloys and Compounds*, 793, 604–612.
  3. Chen, X., Zhang, P., Wei, D., Ding, F., Soveja, A. & Chaussumier, M. (2018). Effect of Mevva ion implantation on fatigue properties of TC18 titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 344, 572–578.
  4. Kar, A., Kailas, S. V. & Suwas, S. (2020). Formation sequence of intermetallics and kinetics of reaction layer growth during solid state reaction between titanium and aluminum. *Materialia*, 11, 100702.
  5. Didenko, A. N., Sharkeev, Yu. P., Kozlov, E. V. & Ryabchikov, A. I. (2004). Long-Range Effects in Ion-Implanted Metallic Materials. NTL, Tomsk. P. 328. (In Russ.).
  6. Kurzina, I. A., Kozlov, E. V. & Sharkeev, Yu. P. (2013). Gradient Surface Layers Based on Intermetallic Particles: Synthesis, Structure, Properties. NTL, Tomsk. P. 260. (In Russ.).
  7. Gleser, A. M., Kozlov, E. V., Koneva, N. A., Popova, N. A. & Kurzina, I. A. (2017). Plastic Deformation of Nanostructured Materials. CRC Press, Taylor & Francis Group, London, New York. P. 321.
  8. Komarov, F. F. (2001). Physical Processes During Ion Implantation Into Solids. Tekhnoprint, Minsk. P. 392. (In Russ.).
  9. Zatsepin, D. A., Vainshtein, I. A. & Cholakh, S. O. (2014). Ionic Modification of Functional Materials: Textbook. Ural. Fed. Univ., Yekaterinburg, P. 104. (In Russ.).
  10. Sharkeev, Yu. P., Eroshenko, A. Yu., Kukareko, V. A., Belyi, A. V. & Bataev, V. A. (2012). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metall.*, 60(8), 60–63. (In Russ.).
  11. Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L., Kalashnikov, M. P., Oks, E. M. & Kurzina, I. A. (2021). Influence of the aluminum ion implantation dose on the phase composition of submicrocrystalline titanium. *Vacuum*, 189, 110230.
  12. Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L., Kalashnikov, M. P. & Kurzina, I. A. (2021). Formation of a gradient structure in VT1-0 alloy under the influence of implantation. *Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie*, 23(4), 15–23. (In Russ.).
  13. Eroshenko, A. Yu., Sharkeev, Yu. P., Tolmachev, A. I., Korobitsyn, G. P. & Danilov, V. I. (2009). Structure and properties of bulk ultrafine-grained titanium produced by abc-pressing and rolling. *Perspektivnye Materialy*, S7, 107–112. (In Russ.).
  14. Kurzina, I. A., Bozhko, I. A., Kalashnikov, M. P., Eroshenko, A. Yu. & Sharkeev, Yu. P. (2010). *Materialovedenie*, 5, 48–55. (In Russ.).
  15. Gushenets, V. I., Nikolaev, A. G., Oks, E. M., Vintizenko, L. G., Yushkov, G. Yu., Oztarhan, A. & Brown, I. G. (2006). Simple and inexpensive time-of-flight charge-to-mass analyzer for ion beam source characterization. *Rev. Sci. Instrum.*, 77(6). 063301.
  16. Vol, A. E. (1959). Structure and Properties of Binary Metal Systems. Vol. 1. Fizmatgiz, Moscow. P. 755. (In Russ.).
  17. Gol'dshtein, M. I. & Farber, V. M. (1979). Dispersion Hardening of Steel. Metallurgiya, Moscow. P. 208. (In Russ.).

#### Information about the authors

A. V. Nikonenko – PhD, Assistant of the Department of Physics Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.

N. A. Popova – PhD, Senior Researcher of the Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnologies of Tomsk State University of Architecture and Building.

E. L. Nikonenko – PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor in the Department of Physics, Chemistry, Theoretical Mechanics, Tomsk State University of Architecture and Building, Associate Professor in the Department of Natural Sciences, National Research Tomsk Polytechnic University.

I. A. Kurzina – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Professor of the Physical and Colloidal Chemistry National Research Tomsk State University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 06.04.2023; одобрена после рецензирования 17.04.2023; принята к публикации 12.05.2023.

The article was received by the editorial board on 06 Apr. 23; approved after reviewing 17 Apr. 23; accepted for publication 12 May 23.