

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.22/23

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.003

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОДИФИЦИРОВАННОМ СЛОЕ УМЗ-СПЛАВА ВТ1-0 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ

Елена Леонидовна Никоненко¹, Наталья Анатольевна Попова²,
Алиса Владимировна Никоненко³

^{1,2} Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия

³ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, пр. Ленина, 40, 634050, Томск, Россия

¹vilatomsk@mail.ru⁺, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541>

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

³aliska-nik@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7254-1098>

Аннотация. Проведено исследование градиентной структуры, возникающей при имплантации ионами алюминия сплава ВТ1-0 (технически чистого титана) в ультрамелкозернистом состоянии. Для формирования ультрамелкозернистого состояния был применен комбинированный метод многократного одноосного прессования (abc-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре и последующим отжигом 673 К, 1 час. Ионная имплантация проводилась при дозах облучения: 1×10^{17} , 5×10^{17} и 10×10^{17} ион/см². Исследование выполнено методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на фольгах, вырезанных перпендикулярно обработанной поверхности образца. Установлено, что сформированная имплантацией градиентная структура, состоит из 5 слоев: 1 – оксидный слой; 2 – ионно-имплантированный слой; 3 – слой с разрушенной зеренной структурой; 4 – слой остаточного влияния имплантации; 5 – слой, соответствующий не имплантированному состоянию сплава. В каждом слое определен фазовый состав, форма и расположение частиц вторых фаз, измерены размеры зерен α -Ti, размеры, плотность распределения и объемные доли выделившихся частиц, проанализировано состояние твердого раствора. При каждой дозе облучения исследовано распределение алюминия по глубине модифицированных слоев. Установлено, что в слое 2 независимо от дозы облучения алюминий преимущественно участвует в образовании твердого раствора, оставшийся алюминий – 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.

Ключевые слова: ионная имплантация, просвечивающая электронная дифракционная микроскопия, модифицированный слой, градиентная структура, легирование, слой, зерно, фаза, частица, твердый раствор, объемная доля

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003). Авторы выражают благодарность д-ру физ.-мат. наук Ю. П. Шаркееву за предоставленные образцы и М. П. Калашникову за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований в Наноцентре Национального Исследовательского Томского политехнического университета.

Для цитирования: Никоненко Е. Л., Попова Н. А., Никоненко А. В., Распределение химических элементов в модифицированном слое УМЗ-сплава ВТ1-0 под действием имплантации ионами алюминия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 2. С. 153-163. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.003.

Original article

DISTRIBUTION OF CHEMICAL ELEMENTS IN THE MODIFIED LAYER OF UFG-ALLOY WT1-0 UNDER THE ACTION OF IMPLANTATION WITH ALUMINUM IONS**Elena L. Nikonenko¹⁺, Natalia A. Popova², Alisa V. Nikonenko³**^{1,2}Tomsk State University of Architecture and Building, sq. Solyanaya, 2, Tomsk, 634003, Russia³Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, ave. Lenin, 40, Tomsk, 634050, Russia¹vilatomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541>²natalya-popova-44@mail.ru†, <https://orcid.org/0000-0001-8823-4562>³aliska-nik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7254-1098>

Abstract. A study of the gradient structure arising from aluminum ion implantation of VT1-0 alloy (technically pure titanium) in the ultrafine-grained state has been carried out. To form the ultrafine-grained state, a combined method of multiple uniaxial pressing (abc-pressing) followed by multi-pass rolling in stream rolls at room temperature and subsequent annealing at 673 K, 1 h was applied. Ion implantation was carried out at irradiation doses: 1×10^{17} , 5×10^{17} and 10×10^{17} ion/cm². The study was carried out by transmission electron diffraction microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy on foils cut perpendicular to the treated surface of the sample. It is established that the gradient structure formed by implantation consists of 5 layers: 1 – oxide layer; 2 – ion-implanted layer; 3 – layer with destroyed grain structure; 4 – layer of residual influence of implantation; 5 – layer corresponding to the non-implanted state of the alloy. In each layer, the phase composition, shape and location of particles of second phases were determined, the grain sizes of α -Ti, the sizes, distribution density and volume fractions of released particles were measured, and the state of the solid solution was analyzed. At each irradiation dose, the aluminum distribution along the depth of the modified layers was investigated. It was found that in layer 2, irrespective of the irradiation dose, aluminum is mainly involved in the formation of solid solution, the remaining aluminum – in the formation of intermetallic phases. In layer 3 all embedded aluminum is in intermetallic phases. The aluminum content decreases with distance from the treated surface of the sample, which leads to a decrease in the volume fractions of intermetallic phases.

Keywords: ion implantation, transmission electron diffraction microscopy, modified layer, gradient structure, alloying, layer, grain, phase, particle, solid solution, 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 authors would like to thank Dr. Phys.-Mat. Scie. Y. P. Sharkeyev for providing the samples and M. P. Kalashnikov for his assistance in electron microscopic studies at the Nanocenter of the National Research Tomsk Polytechnic University.

For citation: Nikonenko, E. L., Popova, N. A. & Nikonenko A. V. (2025). Distribution of chemical elements in the modified layer of UFG-alloy WT1-0 under the action of implantation with aluminum ions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(2), 153-163. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.003.

Введение

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 [1–6]. В этом направлении в последние годы ведутся интенсивные исследования, включающие методы и тенденции

развития в области формирования поверхностного слоя: воздействие лазерным лучом, облучение высокоэнергетическими электронными пучками, обработка мощными импульсными ионными пучками и модификация поверхности изделий с помощью высокоэнергетических плазменных струй, что позволяет управлять некоторыми свойствами твердых тел [2, 4]. При обработке высокоэнергетическими методами были обнаружены эффекты поверхностного и глубинного упрочнения металлов.

Одним из важнейших стратегических направлений по улучшению физико-химических и эксплуатационных свойств титана и его сплавов является применение методов поверхностного упрочнения [7–9]. Наука и тех-

ника 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 (выше 15–20 кэВ). При этом имеет место внедрение 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 твердый раствор внедрения, меняется параметр кристаллической решетки и образуются новые фазы на основе материала мишени [10, 11]. 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) [10]. Интерес обусловлен тем, что метод ионной имплантации позволяет существенно повысить такие характеристики металлических материалов, как прочность, износостойкость, коррозионная стойкость, микротвердость и др.

Для практического применения ионной имплантации получают в поверхностном слое мишени концентрацию внедряемого элемента не менее 10 % [12]. 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.

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 получать при использовании источников на основе вакуумной дуги, которые

позволяют реализовывать метод ионной имплантации в интервале энергии для высокоинтенсивной ионной имплантации, что приводит к увеличению концентрации и глубины проникновения легирующего элемента в поверхность мишени. Одним из таких источников являются MEVVA [13]. 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 [13].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния имплантации на элементный и фазовый состав имплантированного сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемого материала был выбран технически чистый титан марки ВТ1-0 в УМЗ-состоянии, имплантированный ионами алюминия при дозах облучения: 1×10^{17} , 5×10^{17} и 10×10^{17} ион/см². Для формирования УМЗ-состояния к заготовкам титана применяли комбинированный метод многократного одноосного прессования (abc-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре [14] и затем отжигом при температуре 673 К в течение 1 ч. В результате средний размер зерна составил величину, равную 0.45×0.15 мкм.

Ионная имплантация проведена на ионном источнике MEVVA-V.RU при температуре 623 К, ускоряющем напряжении 50 кВ, плотности тока ионного пучка 6.5 мА/см², расстоянии 60 см от ионно-оптической системы. Согласно плотности ионного тока и средней зарядности ионов алюминия, скорость набора дозы составляла $3.36 \cdot 10^{13}$ (см²·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.

Фазовый анализ выполнен методами рентгеноструктурного анализа (РСА) с помощью автоматического рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в фильтрованном Co-K_α излучении методом скользящего пучка (под углом скольжения 3° в диапазоне $2\theta = 30-160^\circ$ с шагом сканирования 0,1° и временем экспозиции 10 с), растровой электронной микроскопии на

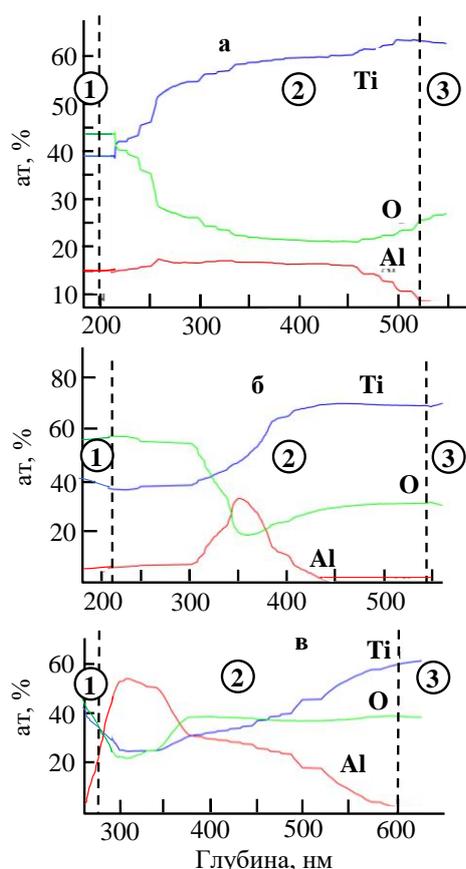


Рис.1. ОЖЭ-профили распределения химических элементов (Ti, O, Al) по глубине после имплантации УМЗ-сплава VT1-0: а – 1×10^{17} ион/см²; б – 5×10^{17} ион/см²; в – 10×10^{17} ион/см² (1-3 – номера слоев градиентной структуры) исследуемого сплава VT1-0

Fig. 1. AES-profiles of chemical elements (Ti, O, Al) distribution by depth after implantation of the UFG-alloy VT1-0: а – 1×10^{17} ion/cm²; б – 5×10^{17} ion/cm²; в – 10×10^{17} ion/cm² (1-3 - numbers of layers of the gradient structure) of the investigated alloy VT1-0

электронном микроскопе QUANTA 200 3D FEI с энергодисперсионным анализатором INCA SDD X-MAX (ЭДС) и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2001. Для анализа химического состава имплантированного титана использован ОЖЭ-электронный спектрометр 09ИОС.

Изучение образцов проводилось в четырех состояниях: 1) до имплантации (образцы, отожженные при 673 К, 1 час) – исходное состояние (ИС); 2) ИС+ имплантация ионами алюминия дозой 1×10^{17} ион/см²; 3) ИС+ им-

плантация ионами алюминия дозой 5×10^{17} ион/см²; 4) ИС+ имплантация ионами алюминия дозой 10×10^{17} ион/см².

Результаты и их обсуждение

Влияние имплантации на элементный состав сплава VT1-0

Используя метод скользящего пучка (метод PCA), был определен фазовый состав сплава VT1-0, имплантированного ионами алюминия, находящегося в УМЗ-состоянии. Установлено, что, во-первых, фазовый состав сплава не зависит от дозы имплантации, и, во-вторых, матрицей сплава является фаза α -Ti, а также присутствуют фазы: интерметаллид Ti_3Al и оксид TiO_2 .

Для определения элементного состава в имплантированном слое, как отмечалось выше, было использовано два метода: метод электронной ОЖЭ-спектроскопии и метод ЭДС. На рис. 1 представлены концентрационные профили легирующих элементов в имплантированных слоях.

Из рис. 1 видно, что концентрационный профиль алюминия независимо от дозы имплантации имеет один максимум. Также видно, что, во-первых, концентрация алюминия при имплантации с малой дозой (рис.1, а) 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). Это полностью подтверждается литературными данными [15].

Во-вторых, увеличение дозы имплантации приводит к увеличению максимальной концентрации алюминия.

В-третьих, увеличение дозы имплантации приводит к смещению максимума концентрации алюминия к верхней границе ионно-легированного слоя. Это также хорошо согласуется с данными, полученными ранее [16].

В-четвертых, вследствие высокой концентрации границ зерен в УМЗ-титане должна наблюдаться повышенная диффузия имплантируемого элемента по глубине материала. Поэтому, в отличие от поликристаллических материалов [15, 16, 17], дополнительная ускоренная диффузия алюминия по глубине и приводит к повышению толщины имплантированного слоя. Сравнивая теоретически рассчитанные значения [18] с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе методом

ОЖЕ-спектроскопии, можно сказать, что наблюдается хорошее соответствие.

В-пятых, из данных ОЖЕ-спектроскопии следует, что независимо от дозы имплантации даже на глубине 1–2 мкм концентрация алюминия может составлять до 2 ат. %, что значительно превышает проективный пробег алюминия в титане [15]. Можно заключить, что проявляется эффект «дальнодействия» [15], связанный с присутствием внедренной примеси на большую глубину вследствие радиационно-стимулированной диффузии.

Необходимо также отметить, и это хорошо видно из рис. 1, что увеличение дозы имплантации приводит к сложному изменению как концентрации кислорода, так и концентрации титана.

Влияние дозы имплантации на фазовое состояние градиентной структуры

Ранее [19, 20] было установлено, что имплантация ионами алюминия УМЗ-сплава VT1-0 приводит к формированию градиентной структуры, состоящей из 5 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 (ПЭМ-изображение представлено на рис. 2). Как видно из рис. 1, в оксидной пленке (слой 1) 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 на рис.1 значения концентраций элементов являются относительными величинами, так как учитываются только основные элементы (титан, алюминий и кислород). Из рис. 1 следует, что в оксидной пленке присутствует преимущественно кислород, находящийся, как было установлено в [19, 20], в оксидах алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO , TiO_2). Проведенные исследования показали, что толщина оксидного слоя в исследуемом сплаве при дозе 1×10^{17} ион/см² составила ~ 200 нм (см. рис. 2). Увеличение дозы имплантации приводит к увеличению толщины пленки, а именно, при дозе 5×10^{17} ион/см² толщина пленки составляет 210 нм, при 10×10^{17} ион/см² – 280 нм.

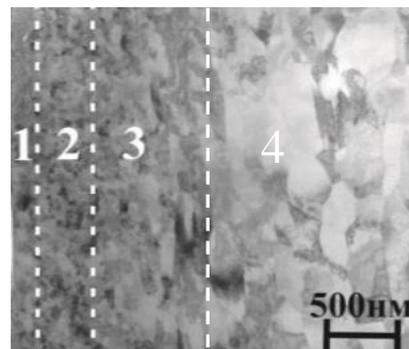


Рис.2. ПЭМ-изображение сплава VT1-0 в УМЗ-состоянии после имплантации (1-4 – номера слоев градиентной структуры)

Fig. 2. TEM image of VT1-0 alloy in the UFG state after implantation (1-4 - numbers of layers of the gradient structure)

Из рис.1 следует также, что на поверхности имплантированного слоя максимум концентрации алюминия составляет (8–16) ат. %. По мере удаления от поверхности образца в глубь материала при имплантации с любой дозой концентрация алюминия не выходит на ноль, а только к нему приближается.

Отметим, и это также хорошо видно из рис. 2, что имплантация приводит к разрушению зеренной структуры. Это объясняется тем, что 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 [21]. Первичные границы зерен больше не идентифицируются. Подобные процессы, связанные с появлением субграниц, расположенных поперек и вдоль направления анизотропных кристаллов (зерен), наблюдаются и при имплантации ионами алюминия в титан [19, 20, 22, 23]. 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 по мере приближения к поверхности образца подтверждает и рис.2.

Как отмечалось выше, а также как следует из рис.2, за слоем 1 – оксидным слоем (оксид-

ной пленкой) следует ионно-легированный слой (слой 2).

Из рис. 1 также видно, что увеличение дозы имплантации приводит к увеличению толщины ионно-легированного слоя. Это связано с тем, что ионная имплантация способствует процессу распыления поверхности мишени [24], 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) [15].

Известно, что алюминий интенсивно растворяется в твердом растворе на базе α -Ti, что приводит уменьшению параметров кристаллической решетки α -Ti [25]. Рентгеноструктурные исследования, выполненные методом скользящего пучка [19], показали, что параметры кристаллической решетки α -Ti при имплантации алюминия в титан в поверхностном обработанном слое уменьшаются. Поэтому можно утверждать, что в первой половине слоя 2 происходит интенсивное насыщение твердого раствора атомами алюминия, и в центральной части слоя 2 твердый раствор оказывается пересыщенным. Пока происходит интенсивное насыщение твердого раствора атомами алюминия, интерметаллидные фазы в первой половине слоя 2 образуются слабо (рис.3). Кроме того, установлено [19], что концентрация атомов титана в первой половине слоя 2 несколько уменьшается, а во второй половине интенсивно увеличивается и концу слоя 2 в зависимости от дозы облучения соответствует ~ 80 – 90 ат.% (рис. 1). В это время начинается интенсивное образование интерметаллидных фаз (рис.3)

Таким образом, в первой половине слоя 2 практически весь алюминий находится в твердом растворе, к концу слоя 2 – как в твердом растворе, так и в интерметаллидах Ti_3Al и $TiAl_3$.

Проведенные исследования показали, что толщина ионно-легированного слоя (слоя 2) не зависит от дозы имплантации и составляет 350 нм.

Методы ОЖЭ и ЭДС позволили спрогнозировать увеличение доли интерметаллидных фаз в слое 2, а метод ПЭМ подтвердил данный прогноз. 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.

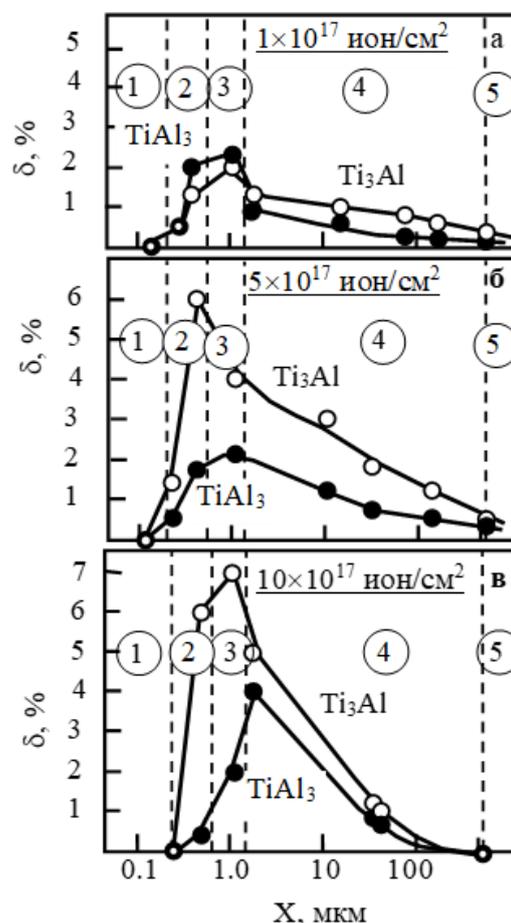


Рис. 3. Изменения объемных долей интерметаллидных фаз по мере удаления от имплантированной с разными дозами поверхности в глубь образца УМЗ-сплава VT1-0 (1-5 – номера слоев градиентной структуры)

Fig. 3. Changes in the volume fractions of intermetallic phases as they move away from the surface implanted with different doses into the depth of the sample of VT1-0 UFG-alloy (1-5 – numbers of layers of the gradient structure)

Второй тип – зерна α -Ti, внутри которых присутствуют частицы интерметаллида Ti_3Al , обладающие пластинчатой формой.

В работе также установлено, что средние размеры зерен (α -Ti + Ti_3Al) в слое 2 с увеличением дозы ионной имплантации увеличиваются. Увеличиваются и их объемные доли (табл.1).

Таблица 1. Влияние дозы ионной имплантации на размер и объемную долю зерен (α -Ti + Ti₃Al) в слоях 2 и 3 в исследуемом УМЗ-сплаве VT1-0

Table 1. Influence of ion implantation dose on the size and volume fraction of grains (α -Ti + Ti₃Al) in layers 2 and 3 in the studied UFG-alloy VT1-0

Доза, 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}	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 Ti₃Al, находящихся внутри зерен α -Ti, в слое 2, как показали исследования, проведенные ранее [19, 20], присутствуют частицы еще одного интерметаллида – упорядоченная фаза TiAl₃. Частицы фазы TiAl₃ в этом слое имеют форму, близкую к округлой, и располагаются случайным образом.

Количественные оценки показали, что в слое 2 средний размер частиц фазы TiAl₃ зависит от дозы ионной имплантации – с увеличением дозы уменьшается диаметр частиц (от 40 нм до 20 нм).

Изменение дозы имплантации приводит к изменению объемных долей интерметаллидных фаз, которые уже в слое 2 изменяются сложным образом (рис.3).

Кроме интерметаллидных фаз Ti₃Al и TiAl₃ в слое 2 присутствуют оксиды – фазы Al₂O₃ и TiO₂, а также 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, а именно, если в исходном состоянии (до имплантации) средний размер частиц составлял величину равную 15 нм, то после имплантации размер частиц в слое 2 резко уменьшился и составляет величину ~8 нм, при-

чем, доза имплантации не оказывает никакого влияния.

Также установлено, что в слое 2 объемная доля фазы TiO₂ оказывается меньше исходного значения, причем, чем больше доза имплантации, тем меньше объемная доля фазы TiO₂.

Выше мы отмечали, что в слое 2 кроме частиц фазы TiO₂ присутствуют частицы еще одного оксида – Al₂O₃, обладающих округлой формой. Средний размер этих частиц независимо от дозы имплантации составляет 3–5 нм, а их объемная доля мала и слабо зависит от дозы имплантации.

Выше также отмечалось, что в слое 2 имплантированного УМЗ-сплава VT1-0 присутствуют частицы оксида Al₂TiO₅. Это – частицы округлой формы, их средний размер ~5 нм, объемная доля составляет 0.7 об. %.

Слой с измельченной зеренной структурой (слой 3) подобен слою 2, но если на толщину слоя 2 увеличение дозы имплантации не оказывало никакого влияния, то в слое 3 увеличение дозы приводит к уменьшению толщины этого слоя (от ~0.8 мкм до 0.7 мкм). Слой 3 подобен слою 2 и морфологически. А именно, ионная имплантация при всех дозах приводит к измельчению зеренной структуры, однако в этом слое средний размер зерна всегда выше, чем в слое 2.

Следует отметить, что 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, 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: зерна α -Ti, практически свободные от дислокаций, и зерна α -Ti, внутри которых присутствуют частицы Ti₃Al пластинчатой формы. Установлено, что независимо от дозы имплантации средние размеры зерен второго типа и их объемные доли в слое 3 больше, чем в слое 2 (см. данные табл.1).

Исследования показали, что объемные доли пластинчатых частиц Ti₃Al, находящиеся внутри зерен α -Ti в слоях 2 и 3, при увеличении дозы имплантации несколько увеличиваются, увеличиваются и продольные размеры частиц, в то время как поперечные размеры незначительно уменьшаются.

Кроме частиц интерметаллида Ti₃Al, находящихся внутри зерен α -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 от дозы имплантации. Кроме того, следует отметить, что частицы интерметаллидных фаз (Ti_3Al и $TiAl_3$) практически равномерно располагаются в слоях 2 и 3 (рис.3). При этом имплантация с дозой 1×10^{17} ион/см² приводит к тому, что объемная доля фазы $TiAl_3$ в слоях 2 и 3 постоянно превалирует над Ti_3Al .

Увеличение дозы имплантации до 5×10^{17} ион/см² изменяет соотношение долей интерметаллидных фаз – теперь превалирует фаза Ti_3Al , а объемная доля фазы $TiAl_3$ становится в 2 раза меньше. Дальнейшее увеличение дозы имплантации до 10×10^{17} ион/см² приводит к еще большему увеличению объемных долей интерметаллидных фаз.

В слое 3 концентрация атомов титана близка к 90–100 ат.%, но некоторое количество атомов алюминия и кислорода сохраняется [19]. Количественные оценки, выполненные с использованием объемных долей интерметаллидов Ti_3Al и $TiAl_3$ и их стехиометрического состава [26], показали, что именно такого количества алюминия достаточно для образования объемной доли интерметаллидов Ti_3Al и $TiAl_3$, соответствующей рис. 3. Это означает, что в твердом растворе полностью отсутствует Al, и матрицей сплава в слое 3 является твердый раствор только $\alpha-Ti$.

В слое 3, как и в слое 2, кроме интерметаллидных фаз Ti_3Al и $TiAl_3$ также присутствуют оксиды – фазы Al_2O_3 , TiO_2 и Al_2TiO_5 .

Исследования слоя 4 (слой остаточного влияния имплантации) показали, что увеличение дозы имплантации не меняют толщину слоя. А 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. рис. 4).

Фазовый состав по всей глубине слоев 4 и 5 (слой с исходной зеренной структурой) независимо от дозы имплантации содержит интерметаллиды (Ti_3Al и $TiAl_3$) и оксидные фазы, в основном оксиды титана TiO_2 . Независимо от дозы имплантации интерметаллид Ti_3Al присутствует на всем протяжении слоя 4 и в начале слоя 5 (см. рис.3),

при этом частицы фазы Ti_3Al располагаются по границам зерен $\alpha-Ti$ в виде прослоек.

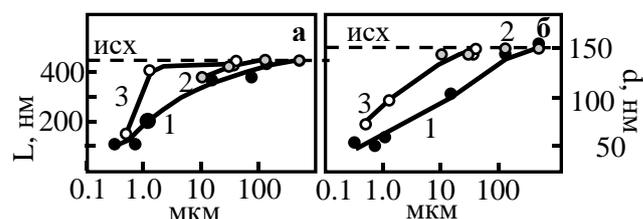


Рис. 4. Влияние дозы имплантации на изменение средних размеров зерен $\alpha-Ti$ по мере удаления от поверхности образца: 1 – 1×10^{17} ион/см²; 2 – 5×10^{17} ион/см²; 3 – 10×10^{17} ион/см²

Fig. 4. Effect of implantation dose on the change in the average grain size of $\alpha-Ti$ grains as they move away from the sample surface: 1 – 1×10^{17} ion/cm²; 2 – 5×10^{17} ion/cm²; 3 – 10×10^{17} ion/cm²

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 увеличиваются и приближаются к исходному значению.

Закключение

Проведенные исследования сплава ВТ1-0, находящегося в УМЗ-состоянии, выполненные методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что независимо от дозы облучения сформированная имплантацией градиентная структура состоит из 5 слоев: 1 – оксидный слой; 2 – ионно-имплантированный слой; 3 – слой с разрушенной зеренной структурой; 4 – слой остаточного влияния имплантации; 5 – слой, соответствующий не имплантированному состоянию сплава.

Установлено, что оксидный слой (слой 1) в образцах УМЗ-титана 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 от 200 нм до 280 нм.

Установлено, что энергетическое воздействие ионами алюминия на сплав VT1-0 приводит к реструктуризации сплава с уменьшением как продольного, так и поперечного размеров матричных зерен α -Ti. Средний поперечный размер зерен уменьшился в ~ 3 раза, продольный – в ~ 4 раза.

Изучено распределение атомов алюминия по глубине исследованных образцов. Установлено, что в слое 2 алюминий преимущественно участвует в образовании твердого раствора, оставшийся алюминий – 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.

Список литературы

1. Konovalov S., Komissarova I., Chen X., Ivanov Yu., Gromov V., Kosinov D. Gradient structure formed in commercially pure titanium irradiated with a pulsed electron beam // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1909. No. 1. P. 020095.
2. Ryabchikov A.I., Kashkarov E.B., Shevelev A.E., Obrosova A., Sivin D.O. Surface modification of Al by high-intensity low-energy Ti-ion implantation: Microstructure, mechanical and tribological properties // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 372. P. 1–8.
3. Zhang L.-H., Chen L.-Yu., Wang L. Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: Technologies, Developments and Future Interests // Advanced Engineering Materials. 2020. Vol. 22. No. 5. P. 1901258.
4. Rius-Ayra O., Llorca-Isern N. Special Issue “Surface Modification of Metals and Alloys” // Coatings. 2021. Vol. 11. No. 2. P. 260.
5. Xie B., Gao K. Research Progress of Surface Treatment Technologies on Titanium Alloys: A Mini Review // Coatings. 2023. Vol. 13. No. 9. P. 1486.
6. Gao K., Zhang Yu., Yi J., Dong F., Chen P. Overview of Surface Modification Techniques for Titanium Alloys in Modern Material Science: A Comprehensive Analysis // Coatings. 2024. T. 14. № 1. С.148.
7. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Импульсно-плазменная модификация свойств поверхности и нанесение покрытий // Успехи физики металлов. 2003. Т. 4. № 1. С. 1–66.
8. Погребняк А.Д., Базыль Е.А., Свириденко Н.В. Влияние облучения электронными и ионными пучками на физико-механические свойства титановых сплавов // Успехи физики металлов. 2004. Т. 5. № 2. С. 257–281.
9. Kang L., Yang C. A review on high-strength titanium alloys: microstructure, strengthening, and properties // Advanced Engineering Materials. 2019. Vol. 21. No. 8. P. 1801359.
10. Быковский Ю.А., Неволин Ю.А., Фоминский В.Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. М: «Энергоиздат», 1991. 240 с.
11. 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(51). С. 33–39.
12. Белый А.В., Макушок Е.М., Поболь И.Л. Поверхностная упрочняющая обработка с применением концентрированных потоков энергии. Минск: Наука и техника, 1990. 78 с.
13. Kulevoy T., Kuibeda R., Kropachev G., Kozlov A., Ghalyh B., Aleev A., Fertman A., Nikitin A., Rogozhkin S. ITER MEVVA ion beam for reactor material investigation // Review of Scientific Instruments. 2010. Vol. 81. No. 2. P. 02B906.
14. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И., Коробицын Г.П., Данилов В.И. Структура и свойства объемного ультрамелкозернистого титана, полученного абсорбционным и прокаткой // Перспективные материалы. 2009. № S7. С. 107–112.
15. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. 328 с.
16. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц: синтез, структура, свойства. Томск: Изд-во НТЛ, 2013. 260 с.
17. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П., Фортуна С.В., Конева Н.А. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-лучевом воздействии. Томск: Изд-во НТЛ, 2008. 324 с.
18. Струнин Б.Н. О распределении внутренних напряжений при случайном расположении дислокаций // ФТТ. 1967. Т. 9. № 3. С 805–812.
19. Nikonenko A.V., Popova N.A., Nikonenko E.L., Kurzina I.A. Grain-Size Effect on the Structural-Phase State of the Surface Layer of VT1-0 Alloy Implanted with Aluminum Ions // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2022, Vol. 16. No. 6. P. 1280–1290.

20. Никоненко А.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Курзина И.А. Влияние размера зерна на структуру и фазовый состав сплава ВТ1-0, имплантированного ионами алюминия // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2023. Т. 20. № 2. С. 157–167.

21. Козлов Э.В., Глезер А.М., Конева Н.А., Попова Н.А., Курзина И.А. Основы пластической деформации наноструктурных материалов / Под ред. А.М. Глезера. М: ФИЗМАТЛИТ, 2016. 304 с.

22. 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.

23. 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.

24. Никоненко А.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Калашников М.П., Курзина И.А., Окс Е.М. Влияние дозы имплантации на фазовый состав УМЗ-титана // *Современные наноматериалы*. Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2020. С. 223–237.

25. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: ИФМН, 1959. Т. 1. 991 с.

26. Гольдштейн М.И., Фарбер В.М. Дисперсное упрочнение стали. М.: Металлургия, 1979. 208 с.

Информация об авторах

Е. Л. Никоненко – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, химии, теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета.

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

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

References

1. Konovalov, S., Komissarova, I., Chen, X., Ivanov, Yu., Gromov, V. & Kosinov, D. (2017). Gradient structure formed in commercially pure titanium irradiated with a pulsed electron beam. *AIP Conference Proceedings*, 1909(1), 020095.

2. Ryabchikov, A. I., Kashkarov, E. B., Shevelev, A. E., Obrosof, A. & Sivin, D. O. (2019). Surface modification of Al by high-intensity low-energy Ti-ion implantation: Microstructure, mechanical and tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, 372, 1–8.

3. Zhang, L.-H., Chen, L.-Yu., & Wang, L. (2020). Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: Technologies, Developments and Future Interests. *Advanced Engineering Materials*. 22(5). 1901258.

4. Rius-Ayra, O., Llorca-Isern, N. (2021). Special Issue “Surface Modification of Metals and Alloys”. *Coatings*, 11(2), 260.

5. Xie, B., & Gao, K. (2023). Research Progress of Surface Treatment Technologies on Titanium Alloys: A Mini Review. *Coatings*, 13(9), 1486.

6. Gao, K., Zhang, Yu., Yi, J., Dong, F., & Chen, P. (2024). Overview of Surface Modification Techniques for Titanium Alloys in Modern Material Science: A Comprehensive Analysis. *Coatings*, 14(1), 148.

7. Pogrebnyak, A. D. & Tyurin, Yu. N. (2003). Pulse-plasma modification of surface properties and coating. *Uspekhi fiziki metallov*, 4(1), 1–66. (In Russ.).

8. Pogrebnyak, A. D., Bazyl, E. A. & Sviridenko, N. V. (2004). Influence of irradiation by electron and ion beams on physical and mechanical properties of titanium alloys. *Uspekhi fiziki metallov*, 5(2), 257–281. (In Russ.).

9. Kang, L. & Yang, C. (2019). A review on high-strength titanium alloys: microstructure, strengthening, and properties. *Advanced Engineering Materials*, 21(8), 1801359.

10. Bykovskiy, Yu. A., Nevolin, Yu. A. & Fominsky, V. Yu. (1991). Ion and laser implantation of metallic materials. “Energoizdat”, Moscow. P. 240. (In Russ.).

11. Alexandrov, D. A., Muboyadzhyan, S. A., Lutsenko, A. N. & Zhuravleva, P. L. (2018). Surface hardening of titanium alloys by ion implantation and ion modification. *Aviation Materials and Technologies*, 2(51), 33–39. (In Russ.).

12. Belyi, A. V., Makushok, E. M. & Pobol, I. L. (1990). Surface hardening treatment with application of concentrated energy flows. *Science and Technology*, Minsk. P. 78. (In Russ.).

13. Kulevoy, T., Kuibeda, R., Kropachev, G., Kozlov, A., Ghalyh, B., Aleev, A., Fertman, A.,

- Nikitin, A. & Rogozhkin, S. (2010). ITP MEVVA ion beam for reactor material investigation. *Review of Scientific Instruments*, 81(2), 02B906.
14. Eroshenko, A. Yu., Sharkeyev, Yu. P., Tolmachev, A. I., Korobitsyn, G. P. & Danilov, V. I. (2009). Structure and properties of bulk ultrafine-grained titanium obtained by abc-pressing and rolling. *Advanced Materials*, S7, 107–12. (In Russ.).
15. 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.).
16. 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.).
17. Kurzina, I. A., Kozlov, E. V., Sharkeyev, Yu. P., Fortuna, S. V. & Koneva, N. A. (2008). Nanocrystalline intermetallide and nitride structures formed under ion-beam impact. NTL Publishing House, Tomsk. P. 324. (In Russ.).
18. Strunin, B. N. (1967). On the distribution of internal stresses at a random arrangement of dislocations. *Physics of Solid State*. 9(3), 805–812.
19. Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L. & Kurzina, I. A. (2022). Grain-Size Effect on the Structural-Phase State of the Surface Layer of VT1-0 Alloy Implanted with Aluminum Ions. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 16(6), 1280–1290.
20. Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L. & Kurzina, I. A. (2023). Effect of grain size on the structure and phase composition of alloy VT1-0, implanted with aluminum ions. *Fundamental'nye problemy sovremenno materialovedeniya*, 20(2), 157–167.
21. 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.
22. 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.
23. 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.).
24. Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L., Kalashnikov, M. P., Oks, E. M. & Kurzina, I. A. (2020). Influence of implantation dose on the phase composition of UFG-titanium. *Modern Nanomaterials*. Siberian State Industrial University, Novokuznetsk. P. 223–237. (In Russ.).
25. Vol, A. E. (1959). Structure and Properties of Binary Metal Systems. Vol. 1. Fizmatgiz, Moscow. P. 755. (In Russ.).
26. Gol'dshtein, M. I. & Farber, V. M. (1979). Dispersion Hardening of Steel. Metallurgiya, Moscow. P. 208. (In Russ.).

Information about the authors

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.

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

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

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

Статья поступила в редакцию 03.02.2025; одобрена после рецензирования 22.04.2025; принята к публикации 05.05.2025.

The article was received by the editorial board on 03 Feb. 2025; approved after reviewing 22 Apr. 2025; accepted for publication 05 May 2025.