© И.В. Перинская, И.В. Родионов, Л.Е. Куц[¶], О.Д. Тищенко

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Саратов, Россия [¶] E-mail: kuts70@yandex.ru

Поступило в Редакцию 6 сентября 2017 г.

Исследовано влияние имплантации ионов аргона при ускоряющем напряжении $40-130 \, \mathrm{kV}$ в диапазоне доз $(1-4) \cdot 10^{16} \, \mathrm{ion/cm^2}$ на морфологию, микротвердость и усталостную прочность титана. Предложен способ упрочнения и модификации поверхности титана ионами аргона $(\mathrm{Ar^+})$, открывающий новые возможности его применения в электротехнических устройствах энергетического, химического и металлургического машиностроения.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.10.46104.17030

Проблемы науки и технологии, связанные с методами поверхностной обработки конструкционных материалов, в частности титановых сплавов, подвергающихся воздействию агрессивных сред и применяемых в энергетическом, химическом и металлургическом машиностроении, стимулируют экспериментальные и теоретические исследования физических процессов, моделирование физических явлений при разработке новых технологических методик [1].

Для улучшения механических характеристик конструкционных материалов используется группа технологических методов: вакуумно-конденсационное напыление, микродуговое и термическое оксидирование, цементация, азотирование и другие методы формирования покрытий и функциональных слоев [2–6]. Однако каждый из этих методов недостаточно эффективен для изменения структуры поверхности, придания высокой усталостной прочности и коррозионной стойкости.

Одним из перспективных методов поверхностной обработки материалов, расширяющих возможности влияния на характеристики поверхности и приповерхностного слоя (глубиной до 100 nm), является ионная имплантация. При этом актуальной научной задачей является

96



Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности титана, модифицированного ионами аргона ($U_{acc} = 75 \text{ kV}$). $F = 1.25 \cdot 10^{16}$ (*a*) и $3.2 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ (*b*).

экспериментальное исследование и моделирование физических явлений, сопровождающих ионно-лучевую обработку поверхности титана ионами аргона (Ar⁺) в углеродсодержащей среде с целью создания на поверхности титана углеродсодержащего покрытия с повышенными механическими характеристиками. Таким образом, цель настоящей работы заключается в исследовании влияния процесса имплантации аргона на механические свойства поверхности титана в зависимости от ускоряющего напряжения и дозы ионов.

Экспериментальные образцы титана марки ВТ1-0 (ГОСТ 19807–91) представляли собой пластины размером 25×20 mm с толщиной 2 mm. Механически обработанная, полированная и химически отчищенная поверхность титановых образцов подвергалась ионно-лучевой обработке ионами аргона в среде углекислого газа при пониженном давлении ($\sim 10^{-3}$ Ра) на установке ионного легирования "Везувий-5" при различных режимах ускоряющего напряжения U_{acc} и дозах имплантации ионов F.

Микротвердость поверхности измерялась методом вдавливания алмазного индентора на твердомере HVS-1000В при нагрузке 20 gf в течение 15 s (ГОСТ 2999–75). Испытания на усталостную прочность проводились по схеме консольного изгиба до разрушения. При этом максимальное изгибающее напряжение по сечению образца находилось

Таблица 1. Данные ВИМС по количественному содержанию углерода и углеродсодержащих фаз в модифицированном слое титана

| Элемент, соединение | Macca, u | Содержание, rel. un. | | |
|------------------------|----------|----------------------|------------------------------|--|
| | | Исходная поверхность | Модифицированная поверхность | |
| С | 12 | 500 | 600 | |
| СН | 13 | $5\cdot 10^4$ | $5\cdot 10^4$ | |
| CH ₂ | 14 | 190 | 230 | |
| CH_4 | 16 | 180 | 220 | |
| CO | 28 | 1600 | 4700 | |
| CO_2 | 44 | 250 | 750 | |

в интервале значений 240–450 MPa при частоте цикла нагрузки 22.5 Hz (ГОСТ 25.502–79).

Морфологические изменения фиксировались с помощью растрового электронного микроскопа с холоднополевой эмиссией JSM-6701F (ускоряющее напряжение 0.5–30 kV).

Электронно-микроскопические исследования показали, что при дозах ~ $1.25 \cdot 10^{16}$ ion/cm² поверхность титана сохраняет вид, характерный для необлученных образцов (рис. 1, *a*). При дозе $3.2 \cdot 10^{16}$ ion/cm², соответствующей химической пассивации, на его поверхности возникали вытянутые ориентированные образования, система которых схожа с дендритной (рис. 1, *b*).

Исследование химического состава поверхностных слоев методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) показывает повышение концентрации углерода на поверхности и в приповерхностном слое титана (табл. 1).

Изменение морфологии и химического состава поверхности титановых образцов после модифицирующей обработки в среде углекислого газа при пониженном давлении в диапазоне экспериментально полученных доз ионов $\operatorname{Ar}^+(1.25-3.2)\cdot 10^{16}$ ion/cm² с ускоряющим напряжением 40–130 kV свидетельствует о формировании на ней углеродсодержащей беспористой пленки.

Предлагаемый механизм формирования на титановой поверхности углеродсодержащей беспористой пленки связан с полимеризацией ато-



Рис. 2. Профиль распределения имплантируемых ионов Ar^+ в слое металла. R_p — проецируемый пробег ионов.

мов углерода углекислого газа, дозированно вводимого в приемную камеру.

При энергетическом воздействии имплантируемых ионов аргона в углеродсодержащей среде в поверхностном слое адсорбированных фрагментов происходят процессы диссоциации и ионизации молекул. Это приводит к возникновению заряженных радикалов, синтез которых стимулируется энергетическим воздействием внедряемых ионов аргона с характерным профилем распределения и контролируется поступлением электронов из нижележащего металла (рис. 2). По мере увеличения толщины синтезируемого слоя поступление электронов к поверхности затрудняется, и при достижении толщины порядка длины туннелирования электронов рост углеродсодержащей пленки прекращается (рис. 3).

Наиболее интенсивно процесс синтеза протекает на участках слоя с меньшей толщиной и порами, что обеспечивает высокую равномерность беспористой пленки.

Одновременно с формированием углеродсодержащей беспористой пленки повышается структурная равномерность имплантированной ионами аргона поверхности титана. Структура исходных слоев титана в виде разупорядоченных поликристаллов в процессе ионно-лучевой обработки проходит стадии уменьшения размера зерна вплоть до воз-



Рис. 3. Схема формирования на поверхности титана углеродсодержащей беспористой пленки в процессе ионно-лучевого модифицирования: 1 — титан, 2 — углеродные адсорбированные фрагменты, 3 — ионы аргона, 4 — сшивка мономеров (адсорбированных фрагментов), 5 — электроны; 6 — углеродсодержащая беспористая пленка; 7 — область объемных структурных изменений в титане.

никновения аморфной фазы, последующего зарождения поликристаллических включений, увеличения их концентрации. Ионы аргона, образуя с дефектами устойчивые кластеры, стабилизируют метастабильную фазу [7].

Изменение прочностных характеристик модифицированных аргоном образцов титана имеет зависимость от дозы при ионно-лучевой обработке. Установлено, что при дозах ионов аргона менее $1.25 \cdot 10^{16}$ ion/cm² и более $3.2 \cdot 10^{16}$ ion/cm² не происходит формирования углеродсодержащей беспористой пленки на поверхности титановой основы образцов, снижаются микротвердость и усталостная прочность имплантированного ионами аргона титана в среде углекислого газа, что подтверждается результатами исследования (табл. 2).

| № п/п | Ускоряющее напряжение ионов Ar ⁺ , kV | Доза ионов Ar ⁺ , 10 ¹⁶ ion/cm ² | Микротвердость <i>H</i> , kgf/mm ² | Усталостная прочность σ_{\max} , MPa |
|----------|--|---|---|---|
| 1 | _ | _ | 230 | 350 |
| 2 | 40 | 0.18 | 260 | 350 |
| 3 | 40 | 1.25 | 310 | 400 |
| 4 | 40 | 2 | 335 | 450 |
| 5 | 40 | 2.5 | 330 | 450 |
| 6 | 40 | 3.2 | 310 | 450 |
| 7 | 40 | 4 | 250 | 420 |
| 8 | 130 | 1.8 | 260 | 400 |
| 9 | 130 | 1.25 | 325 | 450 |
| 10 | 130 | 2 | 340 | 450 |
| 11 | 130 | 2.5 | 340 | 450 |
| 12 | 130 | 3.2 | 325 | 450 |
| 13 | 130 | 4 | 265 | 440 |

Таблица 2. Зависимость значений микротвердости и усталостной прочности поверхности титана от ускоряющего напряжения и дозы имплантированных ионов аргона

Максимальное увеличение микротвердости поверхности титана марки ВТ1-0 на 25–30% наблюдается при дозе имплантируемых ионов аргона $(1.25-3.2) \cdot 10^{16}$ ion/cm², что может быть связано с образованием радиационных дефектов. Максимальное повышение усталостной прочности достигается при той же дозе имплантации ионов Ar⁺, при которой имеет место максимум зависимости микротвердости от дозы, и практически не зависит от ускоряющего напряжения ионов apгона Ar⁺ в исследуемом диапазоне (табл. 2).

Таким образом, установлено, что применение ионной имплантации аргона (Ar⁺) позволяет повысить микротвердость и усталостную прочность титана. Установлен эффект формирования углеродсодержащей беспористой пленки на поверхности титана при имплантации ионов аргона с ускоряющим напряжением $U_{acc} = 40-130 \text{ kV}$ и дозой $F = (1-4) \cdot 10^{16}$ ion/cm² в среде углекислого газа. Ионная имплантация аргона в среде углекислого газа приводит к увеличению микротвердости поверхности титана BT1-0 на 25–30%, причем максимум достигается в

диапазоне доз ионов $(1.25-3.2) \cdot 10^{16}$ ion/cm². Усталостная прочность образцов титана зависит от дозы имплантированных ионов аргона в среде углекислого газа и имеет наибольшее значение при дозах облучения $(2.0-3.2) \cdot 10^{16}$ ion/cm² с $U_{acc} = 40$ kV и $(1.25-3.2) \cdot 10^{16}$ ion/cm² с $U_{acc} = 130$ kV.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания образовательным организациям высшего образования, подведомственным Минобрнауки РФ (проект 11.1943.2017/4.6).

Список литературы

- [1] Калита В.И., Бочарова М.А., Трушникова А.С., Шатерников Б.Н. // Металлы. 2005. № 3. С. 105–110.
- [2] Нечаев Г.Г., Кошуро В.А. // Физика и химия обраб. материалов. 2015. № 5. С. 29–34.
- [3] Fomin A.A., Dorozhkin S.V., Fomina M.A., Koshuro V.A., Rodionov I.V., Zakharevich A.M., Petrova N., Skaptsov A.A. // Ceram. Int. 2016. V. 42. N 9. P. 10838–10846.
- [4] Pham V.-H., Lee S.-H., Li Y., Kim H.-E., Shin K.-H., Koh Y.-H. // Thin Solid Films. 2013. V. 536. P. 269–274.
- [5] Rodionov I.V. // Met. Sci. Heat Treatment. 2014. V. 55. N 11-12. P. 599-602.
- [6] Фомин А.А., Фомина М.А., Родионов И.В., Кошуро В.А., Пошивалова Е.Ю., Щелкунов А.Ю., Скапцов А.А., Захаревич А.М., Аткин В.С. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 18. С. 89–95.
- [7] *Перинская И.В., Лясников В.Н.* // Перспективные материалы. 2009. № 5. С. 45–49.