06.5

Формирование карбида титана в технически чистом титане под действием мощного ионного пучка

© А.М. Бадамшин¹, Д.В. Постников¹, В.С. Ковивчак^{2,3}, С.Н. Несов^{1,2}

¹ Омский государственный технический университет, Омск, Россия

² Омский научный центр СО РАН, Омск, Россия

³ Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

E-mail: Artembadamschin@mail.ru Поступило в Редакцию 11 октября 2023 г.

В окончательной редакцию 11 октяоря 2023г. В окончательной редакции 22 декабря 2023г. Принято к публикации 22 декабря 2023г.

С использованием методов растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано влияние воздействия мощного ионного пучка наносекундной длительности на морфологию и химическое состояние поверхностного слоя технически чистого титана. Установлено, что при плотности тока пучка 150 A/cm² происходит плавление поверхностного слоя толщиной до $\sim 1.5 \,\mu$ m, что подтверждает результаты теоретических расчетов. Взаимодействие титана с углеродом, присутствующим на поверхности в виде адсорбированных загрязнений, а также имплантированным в поверхностный слой, приводит к формированию карбида титана.

Ключевые слова: титан, карбид титана, импульсный ионный пучок, ионная модификация.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.08.57511.19764

Титан и сплавы на его основе благодаря высокому значению удельной прочности и хорошей коррозионной стойкости широко применяются в авиа- и ракетостроении. Перспективной группой методов улучшения поверхностных свойств титана и его сплавов является их модификация пучками заряженных частиц: ионами или электронами [1–3]. Как правило, при данных видах модификации наиболее значительные изменения химического состава, морфологии и кристаллической структуры облучаемых материалов происходят в тонких поверхностных слоях толщиной от сотен нанометров до единиц микрометров. При этом в случае воздействия наносекундных (~ 10-100 ns) мощных ионных пучков (МИП) в поверхностном слое могут происходить процессы плавления, частичного испарения, последующего быстрого затвердевания расплава и изменения химического и фазового состояния поверхностного слоя [4,5]. Традиционные методы исследования материалов, к которым относятся рентгеноструктурный и энергодисперсионный анализ, не позволяют в полной мере исследовать изменения химического состава поверхностного слоя, происходящие при обработке материалов пучками заряженных частиц. В настоящей работе с применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследовано изменение морфологии и химического состояния поверхности технически чистого титана марки BT1-0, обработанного мощным ионным пучком наносекундной длительности.

Облучение технически чистого титана марки ВТ1-0 проводилось на ускорителе ионов "ТЕМП" (ОмГУ им. Ф.М. Достоевского). Состав пучка $30\% \text{ H}^+ + 70\% \text{ C}^+$. Среднее значение энергии частиц

составляло $\sim 250 \, \mathrm{keV}$, длительность импульса облучения ~ 60 ns, плотность тока ионного пучка ~ 150 A/cm². Образцы перед облучением были отполированы до зеркального блеска с последующей ультразвуковой промывкой в этиловом спирте. Анализ химического состояния исходного и облученного образцов проводился методом РФЭС с применением немонохроматического АІК_а-излучения. РФЭС-спектры были получены в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-7}$ Pa). Разрешение по энергии при регистрации спектров составляло 0.2 eV. Удаление поверхностных загрязнений перед измерением спектров производилось с использованием пучка ионов аргона с энергией 3 keV в режиме сканирования ионного пучка по поверхности образца в течение 10 min. Анализ морфологии и толщины оплавленного слоя модифицированных образцов был выполнен на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6610 LV при ускоряющем напряжении 20 kV. Для интерпретации полученных экспериментальных данных проводилось моделирование линейных потерь энергии ионов пучка, распределения температурных полей и пространственного распределения углерода в титане под воздействием МИП. Для этого были использованы уравнение теплопроводности и кинетическое уравнение диффузии [6].

На рис. 1 представлены РФЭС-спектры С 1*s* и Ті 2*p* исходного и модифицированного МИП сплава ВТ1-0. Спектр С 1*s* исходного образца (кривая *I* на рис. 1,*a*) аппроксимируется тремя компонентами. Высокоэнергетические компоненты (энергии связи ~ 287.3 и ~ 289.0 eV) соответствуют углероду, химически связанному с кислородом в одинарных (С–О) и двойных (С=О) связях соответственно [7,8]. Основной максимум при энергии связи ~ 285.0 eV отвечает



Рис. 1. РФЭС-спектры исходного (1) и облученного МИП (2) технически чистого титана марки ВТ1-0. а — С 1s, b — Ті 2p.

состояниям углерода в связях С-С/С=С. Высокая интенсивность данной компоненты обусловлена, вероятно, неполным удалением поверхностных загрязнений в процессе ионной отчистки. В спектре облученного образца (кривая 2 на рис. 1, а) присутствует дополнительный максимум при энергии связи ~ 281.7 eV, который соответствует соединениям углерода, химически связанного с титаном (С-Ті) [9]. Относительная интегральная интенсивность данной компоненты составляет 11.4%, что позволяет говорить о формировании достаточно большого количества карбидных соединений. При этом флюенс мощного ионного пучка составляет $\sim 10^{13}\,{
m cm}^{-2}$ за один импульс. Очевидно, что формирование карбидных соединений обеспечивается не только углеродом, входящим в состав пучка, но и, по-видимому, реализуется с участием углерода, присутствующего на поверхности образца в виде углеводородов, которые адсорбируются в процессе хранения образцов на атмосфере, а также в камере ускорителя ионов в процессе ее откачки с применением паромасляного насоса.

В спектре Ті 2*p* исходного образца (кривая *1* на рис. 1, *b*) титан находится в трех химически неэквивалентных состояниях. Дублетная компонента с максимумами при энергиях связи ~ 458.6 и 464.0 eV соответствует диоксиду титана TiO₂ [10], формирование которого происходит при хранении образцов. Низкоэнергетическая компонента (энергии связи ~ 454.1 и ~ 460.0 eV) отвечает титану в металлическом состоянии

 ${
m Ti}^0$ [11]. Помимо этого также присутствует компонента, максимумы которой локализованы при энергиях связи ~ 456.5 и 462.0 eV, что соответствует субоксиду ${
m TiO}_{2-x}$. Форма спектра образца, облученного МИП (кривая 2 на рис. 1, *b*), значительно отличается от формы исходного. Наблюдается заметное увеличение интенсивности спектра в высокоэнергетической области, что указывает на снижение относительной доли оксидов титана на поверхности облученного образца. Результаты разложения показывают, что в спектре облученного образца присутствует дополнительная компонента с максимумами 455.1 и 461.0 eV, которая в соответствии с литературными данными [12], а также с результатами разложения спектра С 1*s* отвечает состояниям титана, химически связанного с углеродом.

Ранее образование ТіС наблюдали при многократном (\geq 100 импульсов) облучении титана МИП [13]. По мнению авторов этой работы, формирование ТіС происходит в результате взаимодействия расплавленного титана с поверхностными углеродсодержащими загрязнениями. Однако происходящее при многократном облучении гидродинамическое перемешивание расплава поверхностного слоя, а также используемый в работе метод рентгеноструктурного анализа позволяет получить лишь усредненные данные по толщине титана, сопоставимой с толщиной слоя половинного ослабления рентгеновского излучения ($\sim 8 \, \mu$ m), что многократно превышает глубину пробега ионов при воздействии



Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности титана ВТ1-0. *а* — исходная поверхность; *b*, *с* — поверхность и торцевой скол образца, облученного МИП, соответственно.

МИП. Использование для анализа такого поверхностночувствительного метода, как РФЭС, позволило получить данные о химическом состоянии титана в области пробега ионов пучка при однократном облучении.

Формирование карбидных соединений на поверхности облученных образцов может происходить различным образом. Например, при взаимодействии тонкого слоя естественного оксида титана с углеродом, входящим в состав пучка, а также с углеродными загрязнениями, адсорбированными на поверхности образца по реакции TiO₂+3C→TiC+2CO [14]. Температура протекания данной реакции составляет $\sim 1473~{\rm K}$ и снижается при изменении стехиометрии оксида титана (в сторону уменьшения содержания кислорода). Достижение данных температур под воздействием МИП подтверждается плавлением поверхности титана (рис. 2, a, b), что сопровождается сглаживанием краев и уменьшением ширины царапин, образующихся на этапе пробоподготовки (температура плавления титана (*T_m*) ~ 1943 К). РЭМ-изображение торцевого скола облученного образца (рис. 2, c) свидетельствует о том, что толщина модифицированного слоя достигает 1.4 µm. Учитывая плавление поверхности образца при воздействии МИП, можно предположить, что формирование карбида титана также может происходить при прямом взаимодействии Ті и адсорбированного на поверхности углерода под воздействием пучка, когда температура поверхности достигнет ~ 1873 К, т.е. величины, требуемой для протекания данной реакции.

Для оценки распределения температуры в приповерхностной области титана под воздействием МИП было проведено моделирование распределения температуры на основе линейных потерь энергии ионов углерода и протонов, вклад которых в функцию распределения объемных источников теплоты учитывал их долю в ионном пучке. Полученное распределение объемной мощности пучка использовалось в уравнении теплопроводности. В качестве начальных условий принята комнатная температура образца. В качестве границы (поверхность образца) — теплоотвод излучением, правая граница решение для полубесконечной среды. Результаты расчетов представлены на рис. 3. При расчете учитывались энергии фазовых переходов: плавления и кипения. Для решения использовалась неявная конечно-разностная схема. Распределение температуры показывает, что температура плавления достигается на глубинах до 1 μ m, глубина термического влияния (~ 0.5 T_m) в этом случае составляет 1.4 μ m, что сопоставимо с данными РЭМ (рис. 2, c).

Для анализа распределения концентрации углерода в поверхностных слоях проведен расчет распределения имплантированного углерода (не представлен на рисунках). Максимум имплантированного углерода находится на глубине $0.4\,\mu$ m и в соответствии с используемым режимом облучения отвечает $\sim 10^{-3}$ at.%. Столь низкая рассчитанная концентрация подтверждает предположение, что источником углерода для образования карбидов является главным образом слой адсорбированных углеродных загрязнений. Полученные результаты не противоречат экспериментальным данным о концентрации углерода на поверхности исходного и облученного МИП титана.

Проведенные исследования показали, что в результате однократного облучения МИП с плотностью тока $j \sim 150 \text{ A/cm}^2$ технически чистого титана происходит формирование карбида титана при участии главным образом углеродных загрязнений, адсорбированных на поверхности образцов. Данные электронной микроскопии, а также результаты моделирования распределения температуры свидетельствуют об изменении структу-



Рис. 3. Распределение температуры (1 — после окончания импульса, 2 — спустя 10⁻⁶ s после облучения) и линейных потерь энергии ионов (3 — ионы углерода, 4 — протоны) при однократном облучении МИП с плотностью тока ~ 150 A/cm².

ры приповерхностного слоя материала толщиной более $1\,\mu$ m, обусловленном в том числе плавлением и быстрым затвердеванием. Сделано предположение, что наиболее вероятным механизмом образования карбида титана является взаимодействие титана с углеродом при возникающих в поверхностном слое высоких температурах.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания ОНЦ СО РАН (номер гос. регистрации проектов 121021600004-7 и 124022500291-6).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- V. Lavrentiev, C. Hammerl, B. Rauschenbach, O. Kukharenko, Scripta Mater., 44 (4), 625 (2001).
 DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00603-5
- Yu.F. Ivanov, A.D. Teresov, E.A. Petrikova, O.V. Ivanova,
 I.A. Ikonnikova, J. Phys.: Conf. Ser., 652, 012014 (2015).
 DOI: 10.1088/1742-6596/652/1/012014
- [3] И.П. Чернов, П.А. Белоглазова, Е.В. Березнеева, И.В. Киреева, Н.С. Пушилина, Г.Е. Ремнёв, Е.Н. Степанова, ЖТФ, 85 (7), 95 (2015). [I.P. Chernov, P.A. Beloglazova, E.V. Berezneeva, I.V. Kireeva, N.S. Pushilina, G.E. Remnev, E.N. Stepanova, Tech. Phys., 60 (7), 1039 (2015). DOI: 10.1134/S1063784215070099].
- [4] В.И. Бойко, А.Н. Валяев, А.Д. Погребняк, УФН, 169 (11), 1243 (1999).

DOI: 10.3367/UFNr.0169.199911d.1243 [V.I. Boiko, A.N. Valyaev, A.D. Pogrebnyak, Phys. Usp., **42** (11), 1139 (1999). DOI: 10.1070/PU1999v042n11ABEH000471].

- [5] S.N. Nesov, V.S. Kovivchak, A.M. Badamshin, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **531**, 74 (2021).
 DOI: 10.1016/j.nimb.2022.09.025
- [6] Н.Н. Коваль, Т.В. Коваль, О.В. Крысина, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов, П.В. Москвин, М.К.А. Tran, Н.А. Прокопенко, Е.А. Петрикова, in *Proc. of 8th Int. Congress on energy fluxes and radiation effects (EFRE-2022)*, ed. by D. Sorokin, A. Grishkov (TPU Publ. House, Tomsk, 2022), p. 837–850. DOI: 10.56761/EFRE2022.C2-P-936201
- [7] C. Ocal, F. Salvador, J. Chem. Phys., 84 (11), 6474 (1986).
 DOI: 10.1063/1.450743
- [8] A. Kuznetsova, I. Popova, J.T. Yates, M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu, J.G. Chen, J. Am. Chem. Soc., 123 (43), 10699 (2001). DOI: 10.1021/ja011021b
- [9] Q. Zhang, Z. Zhang, Y. Liu, Z. Wang, Coatings, 12 (8), 1144 (2022). DOI: 10.3390/coatings12081144
- [10] П.В. Орлов, Д.Н. Коротаев, С.Н. Несов, П.М. Корусенко, С.Н. Поворознюк, Конденсированные среды и межфазные границы, **20** (4), 630 (2018). DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/638
- [11] D. Ramírez-Ortega, P. Acevedo-Peña, F. Tzompantzi, R. Arroyo, F. González, I. González, J. Mater. Sci., 52 (1), 260 (2017). DOI: 10.1007/s10853-016-0328-3
- [12] A.M. Бадамшин, C.H. Несов, B.C. Ковивчак, С.Н. Поворознюк, В.В. Акимов, Письма в ЖТФ, 47 (15), 19 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.15.51228.18783 S.N. A M Badamshin, Nesov, VS Kovivchak. S.N. Povoroznyuk, V.V. Akimov, Tech. Phys. Lett., 47, 737 (2021). DOI: 10.1134/S1063785021080022].
- [13] G.E. Remnev, V.V. Uglov, V.I. Shimanski, S.K. Pavlov, A.K. Kuleshov, Appl. Surf. Sci., **310**, 204 (2014). DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.068
- [14] A. Maitre, D. Tetard, P. Lefort, J. Eur. Ceram. Soc., 20 (1), 15 (2000). DOI: 10.1016/s0955-2219(99)00074-6