

Высокоинтенсивная имплантация алюминия в титан с использованием импульсно-периодических пучков высокой плотности мощности

А.И. Рябчиков, Д.Д. Зайцев, И.А. Божко, О.С. Корнева, А.И. Иванова, С.В. Дектярев, А.В. Гурулев*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
ddz5@tpu.ru

Аннотация. В работе изучено влияние высокоинтенсивной имплантации ионов алюминия в сочетании с энергетическим воздействием мощного импульсно-периодического пучка субмиллисекундной длительности на изменение элементного состава, микроструктуры и свойств титана. Эксперименты проводились при энергиях ионов алюминия до 60 кэВ. Образцы титана имплантировались в течение часа при средней температуре поверхности до 750 °С и флюенсе облучения до $5 \cdot 10^{19}$ ион/см². Энергетическое воздействие осуществлялось мощным ионным пучком с плотностью мощности 33 кВт/см². В работе представлены данные об изменении элементного состава, морфологии поверхности и микроструктуры ионно-легированных и энергомодифицированных слоев. Установлено, что синергия высокоинтенсивной имплантации ионов алюминия и энергетического воздействия импульсного пучка позволяет формировать глубокие ионно-легированные слои толщиной более чем на два порядка превышающие проективный пробег ионов в облученный материал.

Ключевые слова: высокоинтенсивная ионная имплантация, титан, пучки субмиллисекундной длительности, энергетическое воздействие, пучок высокой плотности мощности.

1. Введение

Методы модификации поверхностных слоев пучками заряженных частиц, лазерным излучением и потоками плазмы широко используются во многих областях науки и техники для направленного изменения физико-механических свойств различных материалов [1–10]. Одним из наиболее значимых и распространенных подходов является метод ионной имплантации, поскольку в процессе радиационного воздействия на материал можно не только модифицировать его структурные и фазовые свойства, но и существенно изменить элементный состав поверхности и приповерхностных слоев. Основная проблема ионной имплантации, ограничивающая ее широкое применение, связана с малым пробегом ионов в твердом теле [11]. Тем не менее, при имплантации ионов газовой плазмы в стали возможно достигнуть увеличения глубины ионно-легированного слоя за счет усиления диффузии примеси с увеличением плотности ионного тока [12], что сделало метод ионной имплантации средством улучшения эксплуатационных свойств металлов и сплавов более привлекательным. Вместе с этим, при ионной обработке различных сплавов для сверхглубокого легирования имеет место значительный нагрев, который может привести к ухудшению микроструктуры всего образца. С целью нивелировать данное ограничение был предложен новый метод синергии высокоинтенсивной имплантации ионов с одновременным энергетическим воздействием этого же пучка с высокой импульсной плотностью мощности на облучаемую поверхность [13]. Исключительная особенность данного метода заключается в том, что он позволяет изменять микроструктуру и свойства глубоких ионно-легированных приповерхностных слоев без ухудшения матричного материала. Импульсное воздействие на поверхность энергетическими потоками значительной плотности мощности приводит к изменению микроструктуры за счет эффекта нагрева и сверхбыстрого охлаждения приповерхностного слоя. Цель данной работы заключается в изучении влияния высокоинтенсивной имплантации ионов алюминия, совмещенной с одновременным импульсно-периодическим воздействием на поверхность этого же ионного пучка с высокой плотностью мощности на структурно-фазовый и элементный состав сплава титана ВТ1-0.

2. Методы исследования

Импульсно-периодические пучки ионов алюминия формировались с помощью модернизированного источника ионов и плазменных потоков «Радуга-5М» [14]. Основными особенностями данной установки является возможность формирования ионных пучков с длительностью импульса до 450 мкс. Плазменный поток формировался непрерывным вакуумно-дуговым разрядом с током 170 А. Очистка плазмы от капельной фракции осуществлялась с помощью системы «солнечное затмение» вместо фильтра жалюзийного типа, первоначально предложенного в работе [15]. Ионная имплантация алюминия в сплав ВТ1-0 проведена при ускоряющем напряжении до 32 кВ, плотности ионного тока на уровне 1100 мА/см². При этом флюенс составлял $5 \cdot 10^{19}$ ион/см². Для контроля температурного режима образца применялась термопара хромель-алюмель тип К, установленная на глубине 1 мм от поверхности.

Микрофотографии поверхности исходного и модифицированных образцов были получены с помощью растрового электронного микроскопа «Hitachi S-3400 N». Анализ элементного состава модифицированного приповерхностного слоя и определение глубинны распределения алюминия в поперечных шлифах образцов осуществлялось рентгеноспектральным методом на энергодисперсионной приставке «Bruker XFlash 4010» к электронному микроскопу «Hitachi S-3400 N». Анализ фазового состава исследуемых образцов выполняли методом рентгенофазового анализа (РФА) на основании дифрактограмм, полученных с помощью дифрактометра ДРОН-7. Микроструктуру изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100F. Фольги были приготовлены с использованием системы ионного утонения JEOL Ion Slicer EM09100IS, предназначенной для подготовки образцов для исследований в сканирующих и просвечивающих электронных микроскопах.

3. Исследование закономерностей высокоинтенсивной имплантации алюминия в титан с энергетическим воздействием на поверхность

Была проведена серия экспериментов по имплантации ионов алюминия в титановый сплав в течение одного часа при различных параметрах ионной обработки. Режимы облучения указаны в таблице 1.

Таблица 1. Параметры ионной имплантации в титановый сплав ВТ1-0.

№	Частота, имп./с.	$U_{\text{уск}}$, кВ	T , °С
1	4-5	30	345
2	6-7	30	500
3	8	30	665
4	8-9	32	740

Образцы облучались при различном предварительном нагреве самим ионным пучком до температур, приведенных в таб. 1. После достижения указанных температур их поддержание в течение всего процесса имплантации осуществлялось за счет варьирования частотой импульсов.

Процесс ионной имплантации сопровождался импульсно-периодическим воздействием самого пучка высокой плотности мощности на облучаемую поверхность. В результате воздействия имело место модифицирование поверхности образцов. Изменение суммарной температуры, определяемой прогревом всего образца и дополнительным импульсным воздействием пучка, приводило к изменению морфологии и структуры поверхности. На рис. 1 представлены микрофотографии как исходной, так и облученных в режимах 2–4 поверхностей.

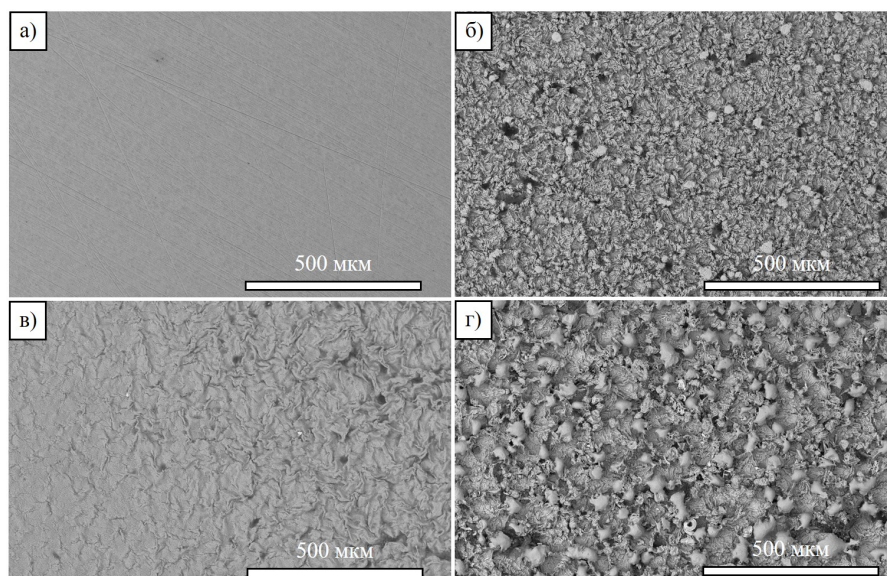


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности титанового сплава BT1-0: а) исходный образец, б) модифицированный в режиме 2, в) модифицированный в режиме 3, г) в режиме 4.

Из рис. 1 видно, что имеет место значительное энергетическое воздействие пучка на поверхность в сравнении с исходным образцом.

Было проведено исследование элементного состава образцов методом СЭМ, который показал наличие имплантируемой примеси в образцах 1–2 на уровне 2–3 ат. %. Малая концентрация алюминия может означать, что глубина ионного легирования титана алюминием многократно меньше, чем глубина анализа элементного состава электронным пучком с энергией 20 кэВ по поверхности образца. Это связано с тем, что не было достигнуто оптимальных параметров суммарного нагрева приповерхностного слоя образца, в связи с чем диффузионные процессы происходили недостаточно интенсивно и глубина проникновения имплантированной примеси соответствует классической теории диффузии (100–200 нм) [16]. При значительном увеличении общей температуры образца №4 дополнительное импульсное воздействие приводило к локальному расплавлению поверхности (рис. 1г). На образце №3 были проведены детальные исследования с целью выявления влияния различного импульсного энергетического воздействия пучка при одинаковом общем прогреве образца. Для этого использовалась зависимость плотности ионного тока по диаметру пучка, полученная по методике, описанной в работе [17]. Распределение плотности тока по сечению пучка представлено на рис. 2.

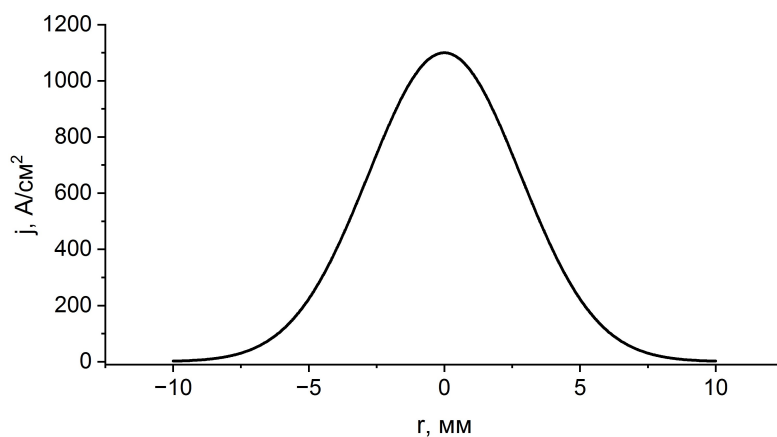


Рис. 2. Пространственное распределение плотности ионного тока по сечению пучка.

Из рис. 2 следует, что максимальная плотность тока около 1100 mA/cm^2 имеет место в центре пучка. На радиусе 2 мм плотность тока уменьшается до 850 mA/cm^2 . На радиусах 4 и 6 мм плотность ионного тока уменьшалась до 400 и 110 mA/cm^2 , соответственно. В целом, уменьшение плотности ионного тока по сечению пучка приводило к снижению импульсной плотности мощности от 33 до 3.3 кВт/см^2 и, соответственно, импульсного энергетического воздействия.

График и карта распределения имплантированной примеси по глубине в образце №3 на разных радиусах пучка приведены на рис. 3 и 4.

Помимо этого, было проведено численное моделирование импульсного нагрева титана пучком ионов алюминия субмиллисекундной длительности с учетом нелинейных термомеханических свойств. Моделировалось воздействие пучка ионов алюминия на титановую мишень толщиной 3 мм и диаметром 20 мм, установленную на массивный подложкодержатель из стали. Расчеты показали, что импульсно-периодический пучок ионов алюминия длительностью 450 мкс при частоте импульсов 8 имп./с. и импульсной плотности мощности 33 кВт/см^2 обеспечивает нагрев облучаемой мишени в установившемся режиме до температуры $735 \text{ }^\circ\text{C}$. Импульсное воздействие каждого следующего ионного пучка повышает температуру приповерхностного слоя до $1620 \text{ }^\circ\text{C}$. При плотности мощности импульсного пучка более чем 35 кВт/см^2 максимальная температура достигает $1670 \text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует плавлению поверхности. На рис. 5 приведен численный расчет градиента температуры при плотности мощности 33 кВт/см^2 в конце импульсного воздействия ионного пучка.

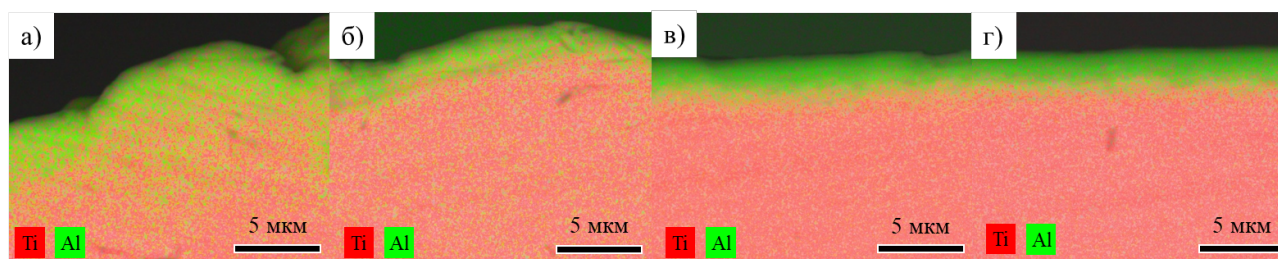


Рис. 3. Картирование на поперечном сечении после импульсно-периодической обработки в режиме 4: а) $r = 0 \text{ мм}$, б) $r = 2 \text{ мм}$, в) $r = 4 \text{ мм}$, г) $r = 6 \text{ мм}$.

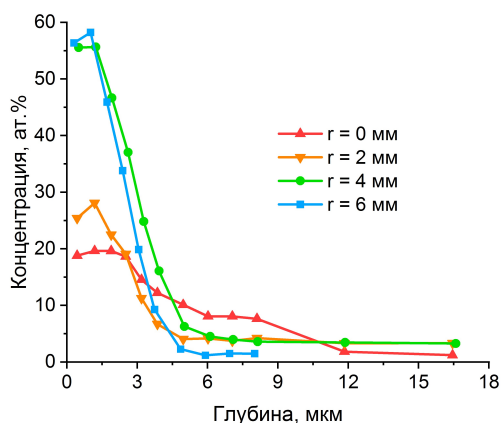


Рис. 4. Распределение концентрации алюминия по глубине легированного слоя по мере отдаления от центра пучка.

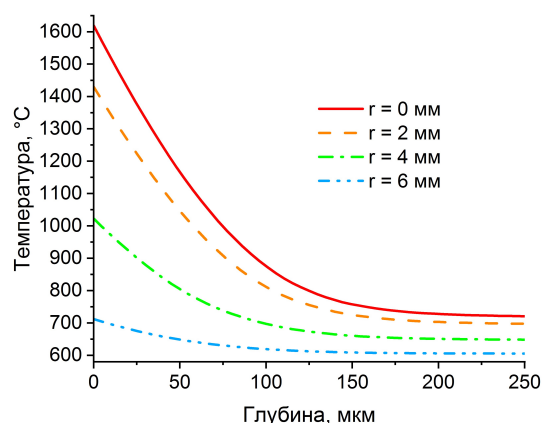


Рис. 5. Численный расчет градиента температуры при плотности мощности 33 кВт/см^2 в конце импульса.

Из рис. 4 видно, что графики распределения примеси в мишени, соответствующие центру и периферии пучка существенно отличается как по глубине, так и по максимальной концентрации алюминия. Согласно картированию (рис. 3), формируются слои с

различающимся пространственным распределением алюминия по поверхности образца. Вместе с этим имеет место неоднородное содержание примеси по глубине мишени. В области, соответствующей центру пучка (рис. 3а), имеет место широкий диффузионный слой. По мере снижения плотности тока и, соответственно, импульсной плотности мощности, при энергетическом воздействии пучка уменьшается толщина ионно-модифицированного слоя. В тоже время, как видно из рис. 4, возрастает максимальная концентрация внедренного алюминия. Обращает на себя внимание тот факт, что увеличение диффузии и формирования глубокого ионно-легированного слоя сопровождается значительным уменьшением концентрации имплантируемой примеси (до 20 ат. %).

С помощью численного моделирования было показано, что средняя температура мишени не достигает значений, при которых имеет место значительный рост зерна (750–1200 °С) [18]. Также наличие разных профилей распределения примеси по глубине в центре и на периферии пучка, вероятно, связано с различным градиентом температуры (рис. 5).

По данным рентгенофазового анализа установлено, что в образце №3 формируются алюминиды титана $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ и $\gamma\text{-TiAl}$, а также твердый раствор $\alpha\text{-Ti}$. Согласно фазовой диаграмме Ti-Al [19] ранее упомянутые фазовые состояния могут формироваться в данном образце, что подтверждается процентным содержанием имплантируемой примеси в различных областях модифицированного слоя титана. Так в центре пучка (при максимальной плотности тока) наиболее вероятно формируется γ -фаза титана, а на периферии пучка (при низкой плотности тока) α_2 -фаза.

На рис. 6 приведена микрофотография поперечного сечения модифицированного слоя образца №3 после обработки ионным пучком, полученная методом ПЭМ.

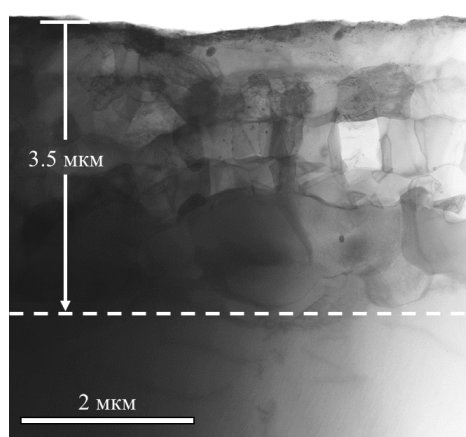


Рис. 6. Светлопольное изображение поперечного сечения титана после высокоинтенсивной имплантации ионами алюминия.

Из рис. 6 видно, что толщина ионно-модифицированного слоя имеет хорошее соответствие по глубине с ранее приведенным распределением имплантируемой примеси $j = 110 \text{ мА/см}^2$ (рис. 4). Обращает на себя внимание несколько важных факторов. Во-первых, ионно-легированный слой имеет толщину примерно на два порядка больше, чем проективный пробег ионов алюминия с энергией 60 кэВ в титане. Во-вторых, сформированный слой имеет сверхмелкозернистую структуру. Размер зерна в слое варьируется в пределах от 50 до 500 нм. Особенно важно, как показали исследования микроструктуры по глубине методом ПЭМ, в результате импульсно-периодического энергетического нагрева и сверхбыстрого охлаждения имеет место модификация приповерхностного слоя и, в тоже время, сохраняется микроструктура образца за пределами ионно-легированного слоя.

4. Заключение

В настоящей работе впервые было показано, что импульсно-периодическое воздействие ионного пучка алюминия с плотностью мощности 33 кВт/см^2 позволяет формировать глубокие ионно-легированные слои, толщина которых более чем на два порядка превышает проективный пробег ионов в титановой мишени. Установлено, что профиль распределения имплантируемой примеси по глубине напрямую зависит от пространственного распределения плотности тока ионного пучка. Характерно, что с возрастанием плотности тока и, соответственно, плотности мощности ионного пучка увеличивается глубина залегания примеси, но снижается максимальная концентрация внедренного алюминия. Численным моделированием подтверждено существенное влияние распределения плотности мощности ионного пучка на пространственное распределение температурных полей.

Методом рентгенофазового анализа подтверждено формирование фаз алюминидов титана в твердом растворе $\alpha\text{-Ti}$: в центре пучка $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, а на периферии $\gamma\text{-TiAl}$ согласно процентному содержанию имплантируемой примеси. Исследования микроструктуры методом ПЭМ показали, что высокоинтенсивная имплантация ионов с импульсно-периодическим воздействием этого пучка высокой плотности мощности обеспечило формирование ионно-модифицированного слоя с толщиной около 10 мкм , имеющего сверхмелкозернистую структуру с размером зерна в диапазоне от 50 до 500 нм . Такая структура зерна позволяет значительно улучшить эксплуатационные характеристики материала. Импульсно-периодическое увеличение температурных полей в приповерхностной области обеспечивает сохранность микроструктура матричного материала за пределами ионно-легированного слоя.

Благодарности

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00051), <https://rscf.ru/project/22-19-00051/>.

5. Список литературы

- [1] L.C. Zhang, L.Y. Chen, L. Wang, Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: technologies, developments, and future interests, *Adv. Eng. Mater.*, **5**(22), 1901258, 2020, doi: 10.1002/adem.201901258
- [2] A. Metel, S. Grigoriev, Y. Melnik, M. Volosova, E. Mustafaev, Surface hardening of machine parts using nitriding and TiN coating deposition in glow discharge, *Machines*, **8**(3), 42, 2020, doi: 10.3390/MACHINES8030042
- [3] A. Shanaghi, P.K. Chu, Enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of NiTi alloy by carbon plasma immersion ion implantation, *Surf. Coat. Technol.*, **365**, 52, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.04.027
- [4] A. Kozlovskiy, D. Shlimas, I. Kenzhina, O. Boretskiy, M. Zdorovets, Study of the effect of low-energy irradiation with O^{2+} ions on radiation hardening and modification of the properties of thin TiO_2 films, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **31**(2), 790, 2021, doi: 10.1007/s10904-020-01787-0
- [5] X. Xie, C. Chen, J. Luo, J. Xu, The microstructure and tribological properties of M50 steel surface after titanium ion implantation, *Appl. Surf. Sci.*, **564**, 150349, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150349
- [6] P. Rajput, M. Kumar Singh U.B., S. Potdar, A. Gome, V.R. Reddy, D. Bhattacharyya, S.N. Jha, S.A. Khan, F. Singh, The Preparation of Amorphous ZrC/Nanocrystalline Ni Multilayers and the Resistance to He^+ Irradiation, *Materials*, **26**, 101431, 2021, doi: 10.3390/ma15093059

- [7] Г.Е. Ремнев, В.А. Тарбоков, С.К. Павлов, Модифицирование материалов при воздействии мощных ионных пучков, *ФизХОМ*, **2**, 5–26, 2021, doi: 10.30791/0015-3214-2021-2-5-26
- [8] V.V. Shugurov, N.N. Koval, O.V. Krygina, N.A. Prokopenko, QUINTA equipment for ion-plasma modification of materials and products surface and vacuum arc plasma-assisted deposition of coatings, *In Journal of Physics: Conference Series*, **1393**, 012131 November 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1393/1/012131
- [9] J.M. Poate, G. Foti, D.C. Jacobson, *Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams*. Berlin: Springer, 1983.
- [10] A.I. Ryabchikov, D.O. Sivin, O.S. Korneva, P.S. Ananyin, A.I. Ivanova, I.B. Stepanov, Plasma-immersion formation of high-intensity gaseous ion beams, *Vacuum*, **165**, 127–133, 2019, doi:10.1016/j.vacuum.2019.04.024
- [11] А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М.Темкин, *Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей*, г. Минск: Белорусский го, 1980.
- [12] R. Wei, Low energy, high current density ion implantation of materials at elevated temperatures for tribological applications, *Surf. Coat. Technol.*: **83**, 218, 1996.
- [13] A.I. Ryabchikov, High-Intensity Implantation With an Ion Beam's Energy Impact on Materials, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **49**(9), 2529–2534, 2021, doi:10.1109/TPS.2021.3073942
- [14] A.I. Ryabchikov, D.O. Vakhrushev, S.V. Dektyarev, Features of the formation and diagnostics of powerful metal ion beams with submillisecond duration, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A*, **1057**, 168711, 2023, doi:10.1016/j.nima.2023.168711
- [15] A.I. Ryabchikov, P.S. Ananin, S.V. Dektyarev, D.O. Sivin, A.E. Shevelev, High intensity metal ion beam generation, *Vacuum*: **143**, 447, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.03.011
- [16] Б.С. Бокштейн, *Диффузия в металлах*. Москва: Металлургия, 1978.
- [17] A.I. Ryabchikov, D.O. Vakhrushev, S.V. Dektyarev, Features of the formation and diagnostics of powerful metal ion beams with submillisecond duration, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A*, **1057**, 168711, 2023, doi:10.1016/j.nima.2023.168711
- [18] А.Г. Илларионов, А.А. Попов, *Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие*. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014.
- [19] Лякишев Н.П. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник*. Москва: Машиностроение, 1996–2001.