

Исследование поверхностных слоев титанового сплава ВТ6 с нанесенной пленкой углерода при ионно-лучевом перемешивании

Н. М. СОЗОНОВА¹, канд. техн. наук, В. Л. ВОРОБЬЕВ¹, канд. физ.-мат. наук, Ф. З. ГИЛЬМУТДИНОВ¹,
М. И. КАЗАНБАЕВ², д-р техн. наук, В. Я. БАЯНКИН¹, канд. физ.-мат. наук, А. Л. УЛЬЯНОВ¹

¹ Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, г. Ижевск, Россия (sozonova@udman.ru)

² Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия

Исследован поверхностный слой, полученный путем ионно-лучевого перемешивания тонкой пленки углерода, нанесенной на титановый сплав ВТ6. Определен состав и химическое состояние элементов в поверхностном слое. Обнаружено формирование разупорядоченной структуры углерода в тонком поверхностном слое (20 – 40 нм) и карбидов титана в переходном слое. Разработана модель формирования структуры в образцах во время облучения. Показано, что образование разупорядоченной структуры углерода, карбидов титана и дислокационных субструктур обуславливает увеличение микротвердости образцов после ионно-лучевого перемешивания.

Ключевые слова: ионно-лучевое перемешивание; карбиды титана; разупорядоченный углерод; титановый сплав ВТ6; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование материалов путем ионно-лучевого перемешивания является эффективным методом изменения структуры и свойств металлов и сплавов [1, 2]. Большое значение имеют свойства поверхностных слоев, так как от них зависят многие характеристики материалов, такие как износостойкость, коррозионная стойкость, сопротивление усталости и др. [3, 4].

Нанесение поверхностных слоев на основе карбидов переходных металлов, в частности карбидов титана, используется в машиностроении для улучшения характеристик материалов, преобразования внешнего вида изделий и др. [5, 6]. Создание многослойных покрытий способствует получению поверхностных слоев с различными свойствами и хорошей адгезией к материалу подложки.

Цель настоящей работы — комплексное исследование особенностей и механизмов формирования поверхностного углеродного слоя на сплаве ВТ6, полученного с использованием ионно-лучевой обработки.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований изготавливали образцы титанового сплава ВТ6 в виде пластин размерами $2 \times 10 \times 10$ мм. Сплав ВТ6 системы Ti – Al – V относится к числу наиболее распространенных титановых сплавов [7]. Алюминий в этих сплавах повыша-

ет прочностные и жаропрочные свойства, а ванадий — прочностные свойства и пластичность. Перед напылением углеродной пленки проводили рекристаллизационный отжиг образцов при 800 °С, 1 ч, а также ионную “очистку” поверхности аргоном с энергией пучка 1,8 кэВ, током пучка 100 мА и временем травления 20 мин. Атомы углерода осаждались магнетронным способом с использованием графитовых мишеней в среде аргона на установке “Катод-1М” при температуре подложки 250 °С. Толщина получившейся пленки составила 60 – 70 нм.

Перемешивание пленки углерода и титанового сплава проводилось имплантацией ионов Ar^+ в импульсно-периодическом режиме с частотой 100 Гц, длительностью импульса 1 мс, начальной энергией ионов 30 кэВ, плотностью тока в импульсе 3 мА/см², дозами облучения $1 \cdot 10^{17}$ и $4 \cdot 10^{17}$ ион/см². Несколько образцов титанового сплава подвергали облучению ионами Ar^+ без нанесения углеродной пленки. При этом параметры облучения были идентичны тем, что использовались при перемешивании пленки углерода с дозой облучения $1 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Для удобства изложения результатов исследования были введены следующие обозначения образцов: ВТ6 — исходный образец; $Ar_1^+ \rightarrow$ ВТ6 — образец титанового сплава после облучения ионами Ar^+ с дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/см²; С/ВТ6 — образец титанового сплава с нанесенной пленкой углерода;

$Ag_1^+ \rightarrow C/VT6$ и $Ag_2^+ \rightarrow C/VT6$ — образцы титанового сплава с нанесенной углеродной пленкой после перемешивания ионами Ag^+ с дозами $1 \cdot 10^{17}$ и $4 \cdot 10^{17}$ ион/см² соответственно.

Микротвердость образцов измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3М согласно ГОСТ 2999–75 при нагрузке на индентор 0,2 Н и продолжительности выдержки под нагрузкой 10 с. Глубина отпечатка индентора изменялась в пределах 2,2–3,0 мкм. С целью повышения достоверности получаемых данных проводили не менее двадцати измерений микротвердости для каждого исследуемого состояния. Затем рассчитывали среднее значение микротвердости и ее среднеквадратичное отклонение.

Элементный состав и химическое состояние элементов в поверхностных слоях образцов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS с использованием магниевого K_{α} -излучения (1253,6 эВ). Пойслайный элементный анализ проводили травлением поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 30 мкА/см². Скорость травления поверхности составляла ~ 1 нм/мин. Относительная погрешность определения концентрации элементов $\pm 3\%$ (ат.) от измеряемой величины.

Спектры комбинационного рассеяния (КРС) света пленок получали с помощью спектрометра HORIBA Jobyn Yvon HR800 с использованием гелий-неонового лазера ($\lambda_{ex} = 632,8$ нм) и объектива со 100-кратным увеличением. Диаметр лазерного пучка 5 мкм, время экспозиции 5 с. Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном медном K_{α} -излучении. Рентгенофазовый анализ, а также прецизионное определение параметров решетки проводили с использованием пакета программ полнопрофильного анализа [8]. При этом в расчете учитывали все рефлексы в интервале углов 2θ от 20 до 130°. Для определения размера зерен и величины микроискажений применяли модифицированный метод гармонического анализа Уоррена и Авербаха с аппроксимацией формы линии дифрактограммы функцией Фойгта [9]. Данный метод позволяет использовать для анализа один рефлекс дифрактограмм образца и эталона.

Моделирование проводили на программном пакете LAMMPS [10] для классической молекулярной динамики. Молекулярная динамика позволяет проследить эволюцию взаимодействующих атомов во времени с помощью интегрирования уравнений движения. Для изучения поверхностного слоя создавали разупорядоченную систему с линейными размерами $3,5 \times 3,5 \times 60$ нм, содержащую не более 60000 атомов. Задавали периодические граничные условия по трем направлениям. Для стабилизации полученную

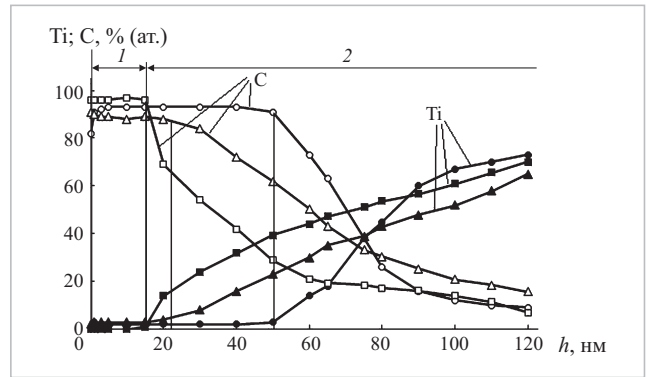


Рис. 1. Распределение элементов в поверхностных слоях образцов титанового сплава VT6:

O, ● — после напыления пленки углерода (C/VT6); □, ■ — после ионно-лучевого перемешивания дозами облучения $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² ($Ag_1^+ \rightarrow C/VT6$); Δ, ▲ — после ионно-лучевого перемешивания дозами облучения $4 \cdot 10^{17}$ ион/см² ($Ag_2^+ \rightarrow C/VT6$)

систему подвергали выдержке с использованием NPT ансамбля в течение 0,5 нс при температуре 27 °С. Затем задавали условия для релаксации системы в виде NVE ансамбля без контроля температуры и система релаксировала в течение 1 пс.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в исходном состоянии образцы имеют микротвердость ~ 320 МПа (см. таблицу).

После нанесения углеродной пленки микротвердость образцов не изменяется в пределах погрешности измерений. Ионно-лучевое перемешивание пленки углерода с дозами облучения $1 \cdot 10^{17}$ и $4 \cdot 10^{17}$ ион/см² способствует увеличению микротвердости на 137 и 198 % соответственно.

Исследования образцов методом РФЭС до и после ионно-лучевого перемешивания показали, что поверхностный слой, в котором содержится углерод, можно разделить на два слоя (рис. 1). Слой 1 преимущественно состоит из углерода, а слой 2 является переходным между углеродным слоем и основой. В переходном слое концентрация углерода начинает снижаться, а титана и легирующих элементов — возрастать. При этом содержание легирующих элементов (Al и V) в переходном слое не превышает их концен-

Таблица. Средняя микротвердость (HV) поверхностных слоев, ее среднеквадратичное отклонение (Δ) и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) образцов сплава VT6 в различных состояниях

Образец	HV, МПа	Δ, МПа	ОКР, нм
VT6	320	32	48
C/VT6	288	40	48
$Ag_1^+ \rightarrow C/VT6$	684	62	35
$Ag_2^+ \rightarrow C/VT6$	860	58	36

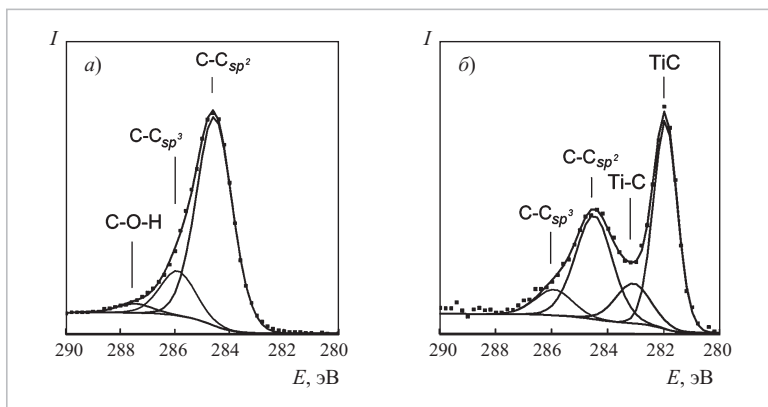


Рис. 2. Спектры C1s на расстоянии от поверхности ~ 30 нм (а) и ~ 90 нм (б) сплава ВТ6 с напыленной пленкой углерода после ионно-лучевого перемешивания (образец $Ar_1^+ \rightarrow C/VT6$)

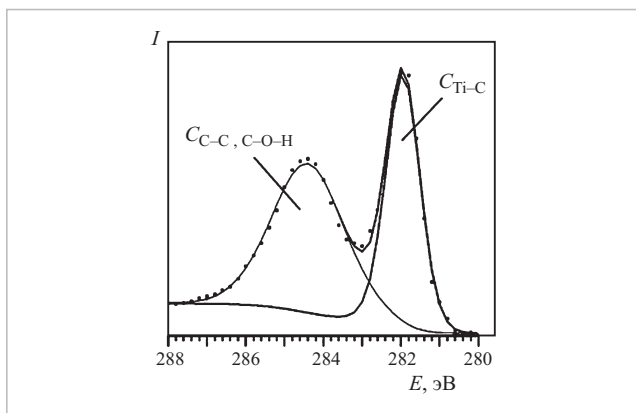


Рис. 3. Спектр C1s, полученный от образца $Ar_1^+ \rightarrow C/VT6$ из сплава ВТ6 с напыленной пленкой углерода после ионно-лучевого перемешивания с дозой облучения $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² на расстоянии от поверхности ~ 90 нм и разложенный на две составляющие

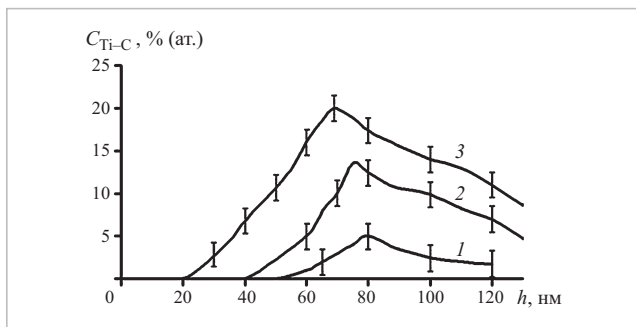


Рис. 4. Концентрационные профили распределения углерода с Ti-C-связями по толщине образцов (h — расстояние от поверхности) в исходной пленке (1) и после перемешивания с дозами облучения $1 \cdot 10^{17}$ (2) и $4 \cdot 10^{17}$ ион/см² (3)

трации в объеме. Различие в распределении элементов в образцах после перемешивания и напыления пленки углерода заключается в том, что толщина слоя 1 уменьшается, а слоя 2 — увеличивается (рис. 1). Например, для образца $Ar_2^+ \rightarrow C/VT6$ толщина слоя 1 уменьшилась от 50 до 20 нм, а толщина

переходного слоя возросла от 70 до 120 нм и более. Это может быть обусловлено распылением пленки углерода при бомбардировке ионами Ar^+ и перемешиванием напыленного углерода с атомами мишени за счет формирования каскадов атомных столкновений.

Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров C1s показал, что в слое 1 как после напыления, так и после ионно-лучевого перемешивания углерод находится в трех состояниях (рис. 2, а). Первое состояние (преимущественное) — C-C-связи с sp^2 -гибридизации валентных электронов ($E_{cb} = 284,6$ эВ). Второе состояние — C-C-связи с sp^3 -гибридизацией валентных электронов ($E_{cb} = 286$ эВ) и третье состояние — углерод с C-O-H-связями ($E_{cb} = 287 - 289$ эВ). При ионном облучении предполагается разупорядочение структуры углерода, но выявить различие по РФЭ спектрам C1s в первом слое образцов до и после перемешивания не представлялось возможным. В переходном слое к отмеченным выше трем состояниям добавляется состояние углерода с энергией связи 282 эВ и 283,1 эВ (рис. 2, б). Оба эти состояния, вероятнее всего, соответствуют углероду в Ti-C-связях [11]. Возможно образование карбида титана TiC, а также карбидов титана промежуточного состава, например Ti_8C_{12} , или с нестехиометрическим соотношением компонентов.

Если спектр C1s в переходном слое описать только двумя составляющими, как показано на рис. 3, то можно качественно оценить концентрацию углерода, расходуемую на образование карбидов титана. Это означает, что можно качественно определить содержание карбидов титана в переходном слое образцов. Результаты такого расчета представлены на рис. 4. Оказалось, что содержание карбидов титана в переходном слое после ионно-лучевого перемешивания достигает 20 % (ат.) (рис. 4, кривая 3), в то время как в исходно-напыленной пленке оно не превышает 5 % (ат.) (рис. 4, кривая 1). Это свидетельствует о том, что при ионно-лучевом перемешивании углерода на поверхности титанового сплава в переходном слое между пленкой и подложкой создаются условия

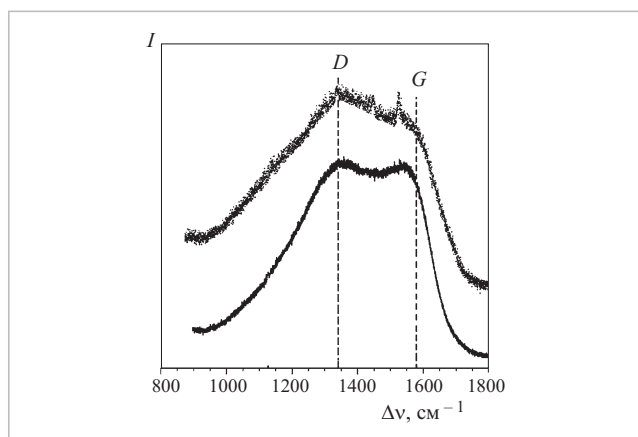


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния исходной пленки углерода (1) и пленки после ее ионно-лучевого перемешивания с дозой облучения $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² (2)

для формирования карбидов титана. Предполагается, что образование карбидов титана в переходном слое образцов после ионно-лучевого перемешивания является одной из причин повышения микротвердости сплава.

Исследования, проведенные методом КРС, показали, что спектр КРС исходно-напыленной пленки состоит из двух сильно размытых полос *D* с $\Delta\nu \sim 1375 \text{ см}^{-1}$ и *G* с $\Delta\nu \sim 1582 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5). По данным [12], пик *G* соответствует углероду со структурой графита, т.е. углероду с sp^2 -гибридизацией валентных электронов, а наличие пика *D* соответствует разупорядоченному состоянию углерода. Из рис. 5 видно, что после напыления пленки углерода пики *G* и *D* соизмеримы по интенсивности. Это свидетельствует о том, что структура углерода в исходно-напыленной пленке является разупорядоченной. После ионно-лучевого перемешивания пик *D* по отношению к пику *G* становится более интенсивным. При этом практически отсутствует провал между пиками (рис. 5). Анализ результатов исследований показывает, что после перемешивания углерод становится более разупорядоченным, что может косвенно свидетельствовать об образовании карбидов титана в переходном слое.

Исследования методом РСА не выявили различий в фазовом составе образцов до и после ионно-лучевого перемешивания: в основном, это α -Ti с ГПУ-решеткой. Вместе с тем, расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) показал, что в образцах после ионно-лучевого перемешивания углерода наблюдается уменьшение ОКР (см. таблицу) от 48 нм для исходного образца до 35 – 38 нм после перемешивания. Возможно, это связано с генерацией дислокаций и образованием дислокационных субструктур в условиях ионно-лучевого перемешивания [13, 14]. В работах [13, 14] показано, что в отожженных металлах при ионном облучении изменения структур-

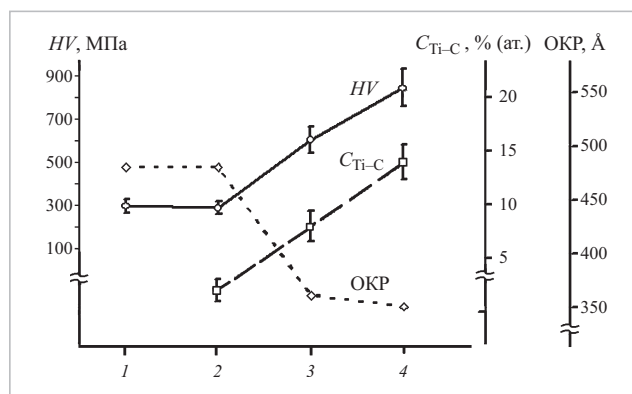


Рис. 6. Сводный график изменения микротвердости (*HV*), концентрации углерода, участвующего в связях Ti–C ($C_{\text{Ti-C}}$), и ОКР на разных этапах формирования углеродного слоя в сплаве VT6:

1 — VT6; 2 — C/VT6; 3 — $\text{Ar}_1^+ \rightarrow \text{C}/\text{VT6}$; 4 — $\text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{C}/\text{VT6}$

но-фазового состояния поверхностного слоя происходят из-за генерации дислокаций и, как следствие, образования дислокационных субструктур. Возможно, что уменьшение ОКР при ионно-лучевом перемешивании углерода также связано именно с этим процессом.

Если на одном графике отобразить результаты исследований, полученные методами РФЭС, РСА и измерений микротвердости, то наблюдается их корреляция (рис. 6): увеличение микротвердости образцов после ионно-лучевого перемешивания углерода сопровождается увеличением концентрации карбидов титана в переходном слое и уменьшением ОКР. Увеличение микротвердости свидетельствует об упрочнении поверхностного слоя. Упрочнение поверхности, в свою очередь, обусловлено образованием карбидов титана в переходном слое и дислокационных субструктур за пределами проникновения легирующей примеси.

Изменения структуры исходного сплава методом ионно-лучевого перемешивания требуют детального исследования на различных масштабных уровнях. Компьютерное моделирование является эффективным подходом к изучению разнообразных изменений в веществе. Теоретический подход позволяет провести анализ атомных структур и закономерностей их пространственно-временных преобразований.

Результаты расчета с помощью молекулярной динамики достаточно точно воспроизводят основные свойства материалов, но существенно зависят от выбора потенциала, описывающего взаимодействие между частицами. Для создания стабильной разупорядоченной системы использовали потенциал Терсоффа для углерода [15]. Рассчитана плотность полученной структуры, равная $2,13 \text{ г/см}^3$. Визуализацию структур проводили с использованием программного обеспечения OVITO [16], которое предназначено для

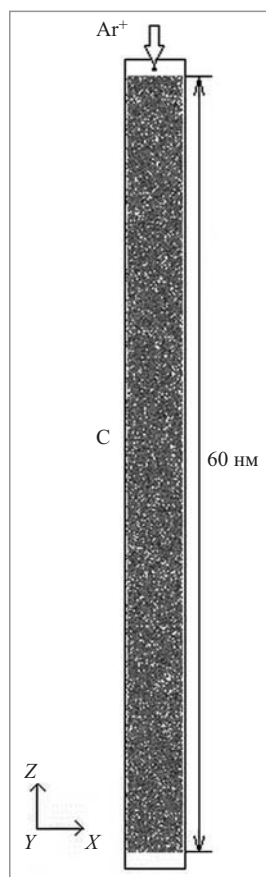


Рис. 7. Модель разупорядоченного слоя углерода (C) с начальным положением иона аргона (Ar^+). Стрелкой показано направление движения иона аргона. Толщина углеродной пленки 60 нм

Для моделирования облучения ионом аргона разупорядоченного углерода использовали гибридный потенциал, состоящий из потенциала Терсоффа для углерода [10] и универсального отталкивающего потенциала Циглера-Бирсака-Литмарка (ZBL) [17]. Для вычисления потенциальной энергии взаимодействия между атомами углерода и ионом аргона применяли потенциал ZBL, который по своему виду представляет собой экранированное кулоновское взаимодействие и характеризует отталкивание положительно заряженного иона от атомов углерода.

Для интегрирования уравнений движения использовали скоростной алгоритм Верле [10], поэтому для устойчивости решения уравнений динамики выбран постоянный шаг по времени $dt = 5 \cdot 10^{-15}$ с.

На рис. 7 показано начальное состояние моделирования. Ион аргона располагался на расстоянии 0,5 нм от центра поверхности образца, что превышает радиус обрезания используемого потенциала. Угол влета иона в образец равен 90° . Начальная энергия налетающего иона аргона, согласно экспериментальному значению, выбрана равной 30 кэВ.

Ионно-лучевое перемешивание наблюдается при многократных смещениях атомов образца, вызываемых одним ионом. При этом первично выбитый атом продолжает сталкиваться с другими атомами, приводя к вторичным столкновениям. Такие многократные смещения называют каскадом атомных столкновений [18].

анализа структуры и построения графиков при молекулярно-динамическом моделировании.

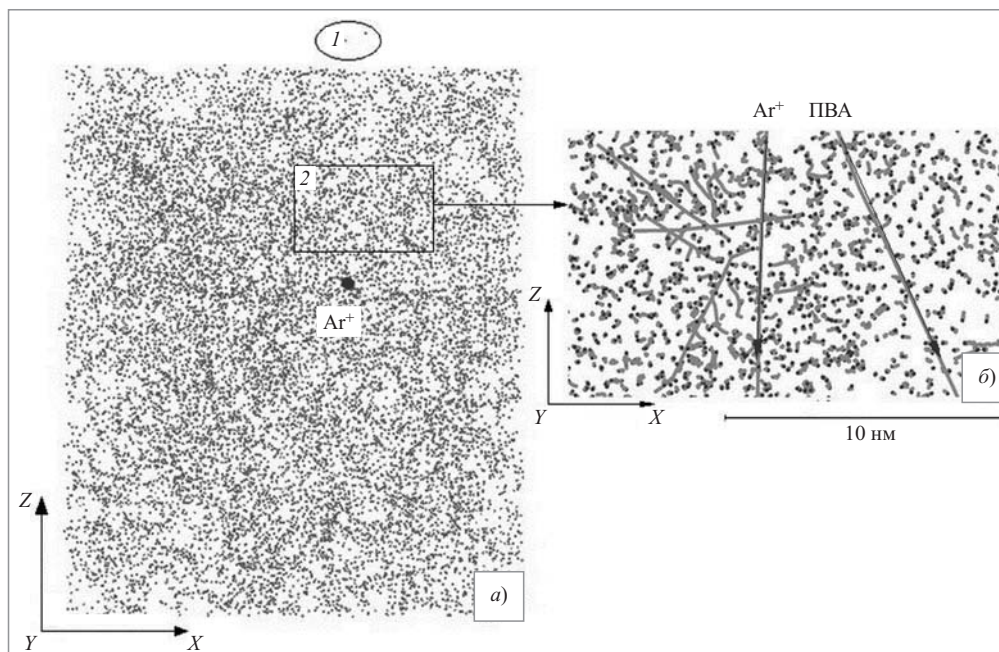


Рис. 8. Результаты моделирования системы разупорядоченной углеродной пленки при облучении ионом аргона:

a — общий вид (в области 1 выделены атомы, расплывшие с поверхности пленки); *б* — увеличенная область 2 с траекториями каждого атома (линии серого цвета); стрелками показаны траектории движения иона аргона (Ar) и первично выбитого атома (ПВА) с поверхности

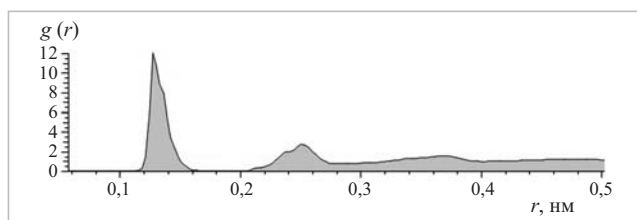


Рис. 9. Функция $g(r)$ радиального распределения атомов углерода после облучения ионом аргона

При обработке результатов моделирования выявлено выбивание атомов с поверхности (рис. 8, а) и начало образования каскада атомных соударений в объеме углерода (рис. 8, б). Вычислена глубина проникновения иона аргона в образец, равная ~ 35 нм. Это свидетельствует о том, что ионы долетают до переходной области и за счет образования каскадов атомных столкновений способны формировать условия для образования карбидов титана. На рис. 8, а в области I отмечены атомы, распыляющиеся с поверхности материала.

На рис. 9 показана функция радиального распределения атомов углеродного слоя после облучения. Анализ изменения функции радиального распределения атомов углерода в исходной и облученной пленке показывает, что структура пленки существенно не изменяется. Пленка сохраняет структуру разупорядоченного состояния вещества, о чем свидетельствует расщепление второго максимума функции радиального распределения [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в результате ионно-лучевого перемешивания углерода на поверхности титанового сплава ВТ6 происходит формирование разупорядоченной структуры углерода преимущественно с sp^2 -гибридизацией C–C-связей, карбидов титана в переходном слое и дислокационных субструктур. С помощью компьютерного моделирования показано, что происходит выбивание атомов углерода с поверхности пленки, образование каскадов атомных столкновений и проникновение ионов аргона на глубину до ~ 35 нм. Образование разупорядоченной структуры углерода, карбидов титана и дислокационных субструктур обуславливает увеличение микротвердости образцов после ионно-лучевого перемешивания.

Продолжением данной работы будет изучение процессов ионно-лучевого перемешивания на границе раздела пленка — титановый сплав методом молекулярной динамики.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характери-

стик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. регистрации АААА-А17-117022250040-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинин Б. А., Волков Н. В., Олейников И. В. Перемешивание в многослойных пленках и легирование приповерхностных слоев поликристаллических подложек под воздействием пучков ионов с широким энергетическим спектром // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76, № 6. С. 771 – 776.
2. Komarov F. F., Konstantinov V. M., Kovalchuk A. V. et al. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings // Wear. 2016. V. 352 – 353. P. 92 – 101.
3. Иванов И. В., Теммес А., Скиба В. Ю. и др. Влияние плотности мощности электронного пучка на структуру титана при вневакуумной электронно-лучевой обработке // МитОМ. 2018. № 10. С. 10 – 17.
4. Mackerle J. Coatings and surface modification technologies: a finite element bibliography (1995 – 2005) // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2005. No. 13. P. 935 – 979 (doi: 10.1088/0965-0393/13/6/011).
5. Калита В. И., Комлев Д. И., Прибытков Г. А. и др. Структура, фазовый состав и микротвердость плазменного керметного покрытия TiC – Ti // Физика и химия обработки материалов, 2018. № 3. С. 16 – 28.
6. Rajabi A., Ghazali M. J., Daud A. R. Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet — A Review // Material. Design. 2015. V. 67. P. 46 – 95.
7. Hauert R., Patscheider J. From alloying to nanocomposites — improved performance of hard coatings // Advanced Engineering Materials. 2000. V. 2, Iss. 5. P. 247 – 259.
8. Дьяконова Н. П., Шелехов Е. В., Свиридова Т. А., Резникова А. А. Количественный рентгеновский фазовый анализ слаботекстурированных объектов // Заводская лаборатория. 1997. Т. 63, № 10. С. 17 – 24.
9. Дорофеев Г. А., Стрелецкий А. Н., Повстугар И. В. и др. Определение размеров наночастиц рентгеновской дифракции // Коллоидный журнал, 2012. Т. 74. С. 710 – 720.
10. URL: <http://lammps.sandia.gov/>.
11. Wagner C. D., Rigus W. M., Davis L. E. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. Physical Electronics div., Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie. 1979.
12. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. Phil. Trans. R. Soc. Lond. 2004. A 362. P. 2477 – 2512.
13. Гуляев А. П. Металловедение / Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
14. Курзина И. А., Козлов Э. В., Шаркеев Ю. П. Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц. Томск: Изд-во НТЛ. 2013. 260 с.
15. Lindsay L., Broido D. A. Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene // Physical Review B. 2010. V. 81. P. 205441.
16. URL: <https://ovito.org/index.php/>.
17. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon. 1985. 321 p.
18. Комаров Ф. Ф., Новиков А. П., Буренков А. Ф. Ионная имплантация / Под ред. Ф. Ф. Комарова. Минск: Изд-во "Университетское". 1994. 303 с.
19. Волошин В. П., Наберухин Ю. И. О происхождении расщепления второго максимума в радиальной функции распределения аморфных твердых тел // Журнал структурной химии. 1997. Т. 38, № 1. С. 78 – 88.