

# ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТИТАНА. ЧАСТЬ 2. МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА\*

*Е.Б. ФИРХОВА*<sup>1</sup>, аспирант  
*Н.А. ПОПОВА*<sup>2</sup>, канд. техн. наук, с.н.с.  
*Г.В. ЛЯМИНА*<sup>3</sup>, канд. хим. наук, доцент  
*М. ДАУЛЕТ*<sup>3</sup>, магистрант  
*А.И. СМIRHOV*<sup>4</sup>, канд. техн. наук, доцент  
*И.А. КУРЗИНА*<sup>1,3</sup>, канд. хим. наук, доцент  
<sup>1</sup>(ТГУ, г. Томск)  
<sup>2</sup>(ТГАСУ, г. Томск)  
<sup>3</sup>(ТПУ, г. Томск)  
<sup>4</sup>(НГТУ, г. Новосибирск)

Поступила 15 июня 2013 года  
 Рецензирование 15 августа 2013 года  
 Принята к печати 25 августа 2013 года

**Курзина И.А.** – 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36  
 Национальный исследовательский Томский государственный университет  
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 e-mail: kurzina99@mail.ru

Исследовано влияние структурно-фазового состояния поверхностного слоя титана в ультрамелкозернистом состоянии (средний размер зерна 0,3 мкм), ионно-легированного алюминием на источнике MEVVA V.RU на механические и коррозионные свойства. Установлено, что в результате ионного облучения образуются полифазные имплантированные слои на основе зерен  $\alpha$ -титана, содержащие интерметаллидную фазу  $Ti_3Al$  по границам зерен  $\alpha$ -титана. Модифицированные поверхностные слои характеризуются улучшенными механическими характеристиками и коррозионной устойчивостью.

**Ключевые слова:** ионная имплантация, ультрамелкозернистый титан, микроструктура, коррозионные свойства

## Введение

Применение титана как конструкционного материала обусловлено благоприятным сочетанием его высокой механической прочности, коррозионной стойкости, жаропрочности и малой плотности. Однако измельчение зерна в титановых сплавах может привести к существенному повышению предела текучести и прочности [1–4]. Кроме изменения зеренного состояния металла значительно улучшить механические и коррозионные свойства можно с помощью поверхностного ионного модифицирования [5]. Согласно диаграмме состояния Ti-Al [6] можно

прогнозировать необходимые в сплаве фазы для модификации поверхностных свойств. Ранее было показано, что введение алюминия в титан позволяет сформировать поверхностные слои, содержащие интерметаллидные, оксидные и карбидные фазы в наноструктурном состоянии. Формирование наночастиц в структуре титанового сплава приведет к значительному упрочнению этого материала, которое будет обусловлено структурным состоянием титановой мишени, формированием наночастиц (дисперсное упрочнение) и возникновением внутренних полей напряжений (упруго-дислокационное упроч-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 10-02-01012\_а проекта Минобрнауки РФ 3.2372.2011 и ГК № 02.740.11.0823 от 11.06.2010 г.



нение) после ионной имплантации [1, 5]. Поэтому исследования взаимосвязи структурно-фазового состояния и физико-химических характеристик поверхностных слоев титана в ультрамелкозернистом состоянии в условиях ионного облучения являются актуальными.

Цель данной работы предполагала исследование влияния структурно-фазового состояния титана в ультрамелкозернистом состоянии на механические и коррозионные характеристики материалов.

### Материал и методика эксперимента

В качестве исходного материала для имплантации ионами алюминия выбран титан марки ВТ1-0. Для формирования ультрамелкозернистого состояния в заготовках титана (УМЗ-титан) применяли метод многократного одноосного прессования (*abc*-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре и дорекристаллизационным отжигом [3, 4]. Зеренная структура сплава представляет собой зерна анизотропной формы, средний поперечный размер которых составляет 0,3 мкм.

Ионная имплантация титановых материалов проведена на ионном источнике MEVVA-V.RU при температуре 623 К, ускоряющем напряжении 50 кВ, плотности тока ионного пучка 6,5 мА/см<sup>2</sup>, расстоянии 60 см от ионно-оптической системы, времени имплантации 5,25 ч и дозе облучения 1·10<sup>18</sup> ион/см<sup>2</sup>.

Исследование микротвердости выполнялось в поверхностных слоях исследуемых образцов до и после ионной имплантации. Измерение микротвердости проводилось для исходных и имплантированных образцов на приборе ПМТ-3М по стандартной методике [7, 8]. Нагрузка на индентор (пирамидка Виккерса) соответствовала 0,98 Н.

Для установления влияния имплантации поверхности МЗ-титана на коррозионную устойчивость материала были проведены исследования образцов в различных средах при линейной развертке потенциала. Поляризационные кривые регистрировали на полярографе ПУ-1 со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с в трехэлектродной ячейке. В качестве противоиэлектрода и электрода сравнения использовали насыщенные хлоридсеребряные электроды. Площадь титановых электродов составляла 0,25 см<sup>2</sup>. Фоновые электролиты – 0,1 М HCl, 0,1 М NaNO<sub>3</sub> и NaOH – готовили с использованием бидистиллированной воды. Потенциалы и токи коррозии определяли графически [9]. Кроме этого были проведены исследования коррозионной устойчивости УМЗ-титана в смеси плавиковой и серной кислот в соотношении 1:1.

### Результаты и их обсуждение

Ранее было показано, что имплантация алюминия в ультрамелкозернистый титан привела к образованию упрочняющих фаз, таких как β-Ti, TiAl<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>Al, TiC и TiO<sub>2</sub>, суммарное количество которых в поверхностной области (до 200 нм) составило ~5 % от объема материала, а в области на глубине 200...500 нм ~10 %.

К настоящему времени установлено, что прочность любого металлического материала определяется многими факторами [10], основными из которых являются: 1) наличие границ зерен и других структурных образований; 2) высокая плотность дислокаций, образующихся при любом воздействии на материал; 3) наличие в материале карбидных, оксидных частиц и других вторичных фаз и др. Роль каждого из этих факторов в любом конкретном случае будет различной, и доля вклада отдельных механизмов упрочнения в общее упрочнение материала также неодинакова.

В настоящей работе согласно известным представлениям [10-12] расчет предела текучести проводился по формуле, где квадратично складываются вклады упрочнения дислокациями «леса» и внутренних полей, остальные вклады складываются аддитивно:

$$\sigma = \Delta\sigma_n + \Delta\sigma_{\text{ТВ}} + \Delta\sigma_3 + \Delta\sigma_{\text{ор}} + \sqrt{(\Delta\sigma_{\text{д}}^2 + \Delta\sigma_{\text{л}}^2)}. \quad (1)$$

Формула (1) охватывает практически все вклады сопротивлению деформирования. В этой формуле  $\Delta\sigma_n$  – напряжение трения дислокаций в кристаллической решетке α-Ti;  $\Delta\sigma_{\text{ТВ}}$  – упрочнение твердого раствора на основе α-Ti атомами легирующих элементов (Al, C, O);  $\Delta\sigma_{\text{л}}$  – упрочнение дислокациями «леса», которые перерезают скользящие дислокации;  $\Delta\sigma_{\text{д}}$  – упрочнение дальнедействующими полями напряжений;  $\Delta\sigma_{\text{ор}}$  – упрочнение материала некогерентными частицами при обходе их дислокациями по механизму Орована;  $\Delta\sigma_3$  – упрочнение за счет границ зерен. Имплантация алюминия привела к существенному упрочнению: микротвердость выросла практически в 3 раза. Вклады различных составляющих в общее упрочнение сплавов приведены в табл. 1. В сплаве

Таблица 1

Предел текучести и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после имплантации сплавов ВТ1-0 (σ, МПа)

Образец, средний размер зерна	Исходное состояние, σ	Имплантированное состояние				
		σ	Δσ <sub>3</sub>	Δσ <sub>л</sub>	Δσ <sub>д</sub>	Δσ <sub>ор</sub>
Ti (0,3 мкм)	400	1210	400	410	0	400

**Потенциалы и токи коррозии для титана в различных средах**

СК-титан	0,1 M HCl		0,1 M NaNO <sub>3</sub>		0,1 M NaOH	
	$E_{кор}$ , В	$I_{кор}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$E_{кор}$ , В	$I_{кор}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$E_{кор}$ , В	$I_{кор}$ , mA/cm <sup>2</sup>
Не имплантированный	0,070	0,08	-0,10	2,81	-0,176	3,0
Имплантированный ионами алюминия	-0,425	0,024	-0,720	0,020	-0,656	0,20

$E_{кор}$  – потенциал коррозии,  $I_{кор}$  – ток коррозии

все механизмы вносят в упрочнение практически одинаковый вклад.

С уменьшением размера зерна титановой мишени, т.е. с увеличением плотности границ в сплаве, происходит увеличение микротвердости исходных сплавов ВТ1-0. Например, для крупнокристаллического титана (средний размер зерна 17 мкм) микротвердость составляет 1,6 ГПа, в то время как для ультрамелкокристаллического микротвердость составляет 3 ГПа. В мелкозернистом титане, в котором плотность границ наибольшая, микротвердость имеет значение в два раза большее. После ионной имплантации наблюдается существенное увеличение микротвердости, для УМЗ-титана микротвердость составляет 3,6 ГПа. На величину микротвердости, которая обсуждается в настоящей работе, решающую роль оказывает плотность границ. В УМЗ-титане плотность границ определяется в основном поперечным размером зерен. Продольный размер зерен заметных изменений в величину плотности границ не вносит.

В титановом сплаве после имплантации и формирования наноразмерных частиц на границах зерен приводит к тому, что увеличение микротвердости имплантированных сплавов связано с уменьшением границ зерен металлической матрицы, формированием нанокристаллических оксидных и карбидных фаз в объеме зерна. Дополнительная стабилизация структуры материалов с параметрами зерен в микробласти происходит путем закрепления границ зерен и их стыков интерметаллидными фазами, что дает дополнительное упрочнение.

Нанокристаллические структуры, формируемые в условиях ионной имплантации, вносят вклад не только в модификацию механических свойств, но и оказывают существенное влияние на коррозионные характеристики. Для выявления роли имплантации в модификации коррозионных свойств было проведено сравнение рассчитанных потенциалов и токов коррозии для двух типов титановых сплавов: исходный титановый сплав и титановые образцы, имплантированные алюминием. В табл. 2 приведены потенциалы и токи коррозии, рассчитанные по кри-

вым, полученным в потенциодинамическом режиме (режим циклической вольтамперометрии). Видно, что потенциал коррозии смещается в отрицательную область для титана, подвергнутого ионной имплантации, при этом сила тока коррозии уменьшается. Эта закономерность характерна для всех изученных фоновых электролитов. Таким образом, имплантированные образцы проявляют большую коррозионную устойчивость, чем исходные образцы УМЗ-титана.

Имплантация поверхности титана ионами более активного металла – алюминия – по отношению к матрице при условии отсутствия образования интерметаллических соединений и процессов пассивации обычно приводит к снижению коррозионной устойчивости [13]. В данном случае механизм электрохимической коррозии более сложен, так как, во-первых, на поверхности титана образуются интерметаллические соединения, а во-вторых, и титан, и алюминий склонны к пассивации как на воздухе, так и во многих электролитах.

На рис. 1 представлены коррозионные диаграммы МЗ-титана, подвергнутого ионной имплантации, и исходного. Сравнивая электрохимическую устойчивость металлов в различных средах, можно отметить, что наиболее отрицательный потенциал для неимплантированного УМЗ-титана – в щелочной среде, а для имплантированного – в нейтральной. Тем не менее для всех трех сред характерно уменьшение тока коррозии для образцов имплантированного УМЗ-титана, что видно по расположению кривых относительно друг друга на графиках. Катодный процесс (восстановление водорода и воды) и анодный процесс (окисление металла) протекают со значительно большей скоростью для образцов исходного УМЗ-титана вне зависимости от среды. Таким образом, проведенные исследования показывают большую коррозионную устойчивость для образцов имплантированного ультрамелкозернистого титана.

Для изучения влияния процессов коррозии проведен ряд исследований коррозионной устойчивости титановых материалов в субмикрокристаллическом

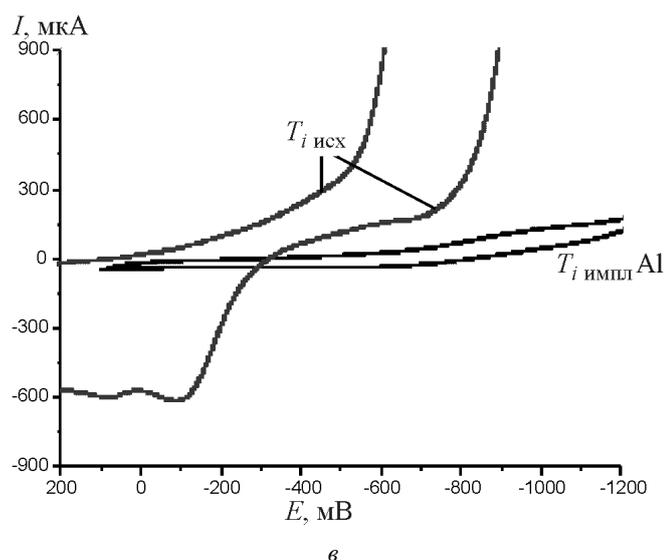
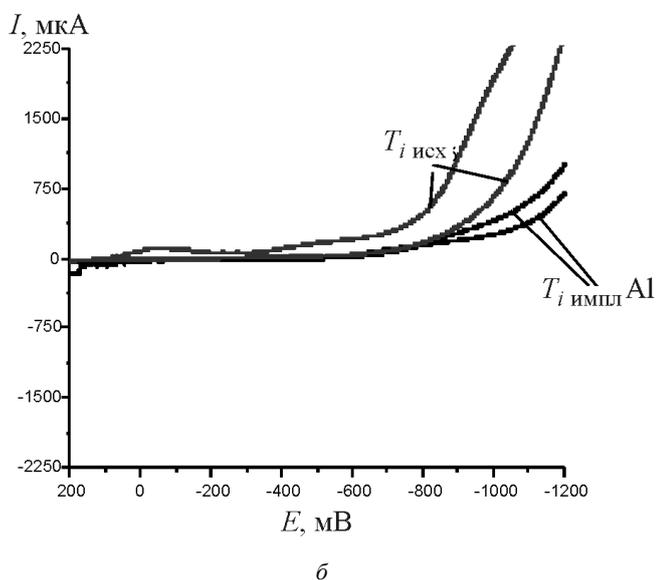
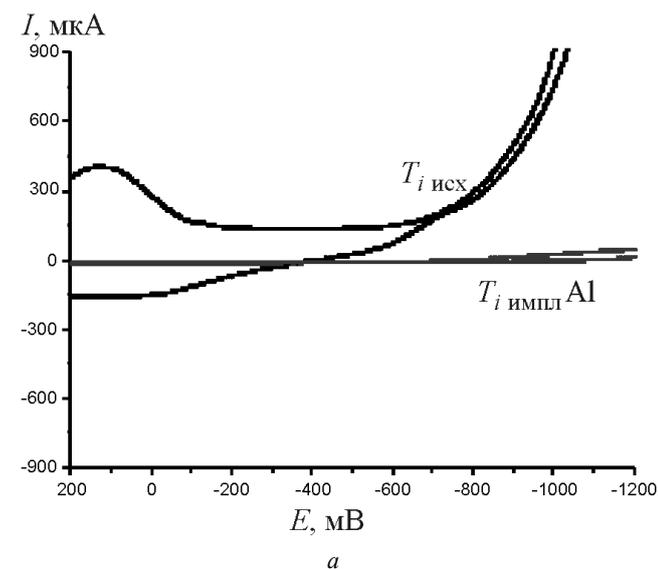


Рис. 1. Коррозионные диаграммы УМЗ-титана (исходного и имплантированного) в нейтральной (а), кислой (0,1М НСl) (б) и щелочной (в) средах

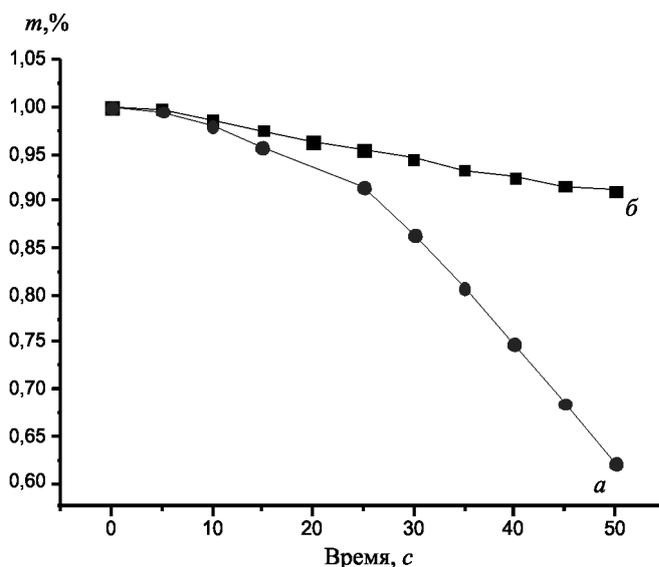


Рис. 2. Зависимость массы УМЗ-титана до (а) и после (б) ионной имплантации от времени контакта с коррозионной средой

состоянии до и после ионной имплантации ионами алюминия в кислой среде. Исследуемые образцы подвергались травлению в смеси концентрированных серной и плавиковой кислот в соотношении 1:1. Потеря массы образца не превышает 1-3 %. На рис. 2 представлена зависимость изменения массы имплантированного и неимплантированного образцов МЗ-титана от времени контакта с коррозионной средой. Видно, что неимплантированный образец теряет большую массу (в процентном отношении), чем имплантированный образец УМЗ-титана, за одинаковый промежуток времени. Так, через 50 с потеря массы для имплантированного образца составила 8,9 %, тогда как неимплантированный образец потерял 37,8 % от своей начальной массы. Полученные результаты подтверждают сделанные выше заключения о наибольшей коррозионной устойчивости имплантированных образцов УМЗ-титана.

### Заключение

Формирование модифицированного поверхностного слоя с уменьшением размером зерна мишени и с закрепленными границами частицами наноразмерных оксидных, карбидных интерметаллидных фаз приводит к увеличению прочности и микротвердости. Выполнено сравнительное электрохимическое исследование имплантированного и не имплантированного титана в кислой, нейтральной и щелочной средах. Показано, что имплантация матрицы титана ионами алюминия повышает коррозионную устойчивость образцов. Исследование коррозионной устойчивости в агрессивной среде подтверждает

данные, полученные при изучении поляризационных кривых.

Авторы выражают благодарность Ерошенко А.Ю., Шаркееву Ю.П., Никоненко Е.Л., Калашиникову М.П., Оксу Е.М., Савкину К.П. и Юшкову Г.К. за помощь в получении титановых образцов, в проведении экспериментов и полезные дискуссии.

#### Список литературы

1. Козлов Э.В., Конева Н.А., Попова Н.А. Зеренная структура, геометрически необходимые дислокации и частицы вторых фаз в поликристаллах микро- и мезоуровня // Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12. – № 4. – С. 93–106.
2. Кайбышев, О.А. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов / О.А. Кайбышев, Ф.З. Утяшев. – М.: Наука, 2002. – 438 с.
3. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Братчиков А.Д., Легостаева Е.В., Кукареко В.А. Структура и механические свойства наноструктурного титана после дорекристаллизационных отжигов // Физ. мезомех. – 2005. – Т. 8. – Спецвыпуск. – С. 91–94.
4. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И. и др. Структура и свойства объемного ультрамелкозернистого титана, полученного *abc*-прессованием и прокаткой // Перспективные материалы. – 2009. – № 7. – С. 107–112.

5. Курзина И.А. Наноразмерные интерметаллидные фазы, формирующиеся в условиях ионной имплантации // Материаловедение. – 2010. – № 2. – С. 49–64.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1–3.
7. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976. – 230 с.
8. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. и др. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-лучевом воздействии. – Томск: Изд-во НТЛ, 2008. – 324 с.
9. Скорчелетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – 264 с.
10. Козлов Э.В., Конева Н.А. Природа упрочнения металлических материалов // Изв. вузов. Физика. – 2002. – № 3(приложение). – С. 52–71.
11. Конева Н.А., Козлов Э.В. Дислокационная структура и физические механизмы упрочнения металлических материалов // Перспективные материалы: учеб. пособие / под ред. Д.Л. Мерсона. – Тула: Изд-во ТГУ, МИСиС, 2006. – С. 267–320.
12. Конева Н.А., Козлов Э.В. Закономерности субструктурного упрочнения // Изв. вузов. Физика. – 1991. – № 3. – С. 56–70.
13. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1990. – 400 с.

Obrabotka metallov

N 3 (60), July–September 2013, Pages 84–89

#### The effect of doping with aluminum ions on the structural-phase state and the corrosion properties of ultrafine titanium. Part 2. Mechanical and corrosion properties

<sup>1</sup>E.B. Firkhova, <sup>2</sup>N.A. Popova, <sup>3</sup>G.V. Lyamina, <sup>3</sup>M. Daulet, <sup>4</sup>A.I. Smirnov, <sup>1,3</sup>I.A. Kurzina

<sup>1</sup>Tomsk State University, Lenina Avenue, 36,  
Tomsk, 634050, Russia

<sup>2</sup>Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya sq., 2,  
Tomsk, 634003, Russia

<sup>3</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Avenue, 30,  
Tomsk, 634050, Russia

<sup>4</sup>Novosibirsk State Technical University, Prospekt K. Marksa, 20,  
Novosibirsk, 630073, Russia

E-mail: kurzina99@mail.ru

Abstract

The study examines the influence of structural-phase condition of surface layer ultrafine-grained titanium (the average grain size of 0.3 micron), doped with aluminum ions by the means of MEVVA V.RU on the mechanical and corrosion properties. The exposure to the ionizing radiation results in formation of polyphase implanted layers on the basis of  $\alpha$ -titanium grains containing  $Ti_3Al$  intermetallic phase on the surface of the  $\alpha$ -titanium grains. The modified surface layers are characterized by better mechanical properties and corrosion resistance. The formation of the modified surface layer with smaller target grain

and fixed crystal junction lines with the particles of nanosized oxide, carbide intermetallic phases leads to greater strength and microhardness. Implanted and non-implanted titanium samples have been compared in acid, neutral and alkaline media. The implantation of aluminum ions in the titanium matrix increases corrosion resistance of the samples. The examination of corrosion resistance in aggressive medium proves the data gained while the examination of the polarization curves.

Keywords: ion implantation, ultrafine-grain titanium, microstructure, corrosion properties.

### References

1. Kozlov E.V., Koneva N.A., Popova N.A. *Zerennaja struktura, geometricheski neobhodimye dislokacii i chasticy vtorih faz v polikristallah mikro- i mezourovnja* [Grain structure, geometrically necessary dislocations and second-phase particles in polycrystals of micro- and mesolevels]. *Fizicheskaja mezomehanika - Physical Mesomechanics*, 2009, Vol.12, no.4, pp. 93-106.
2. Kajbyshev O.A., Utjashev F.Z. *Sverhplastichnost', izmel'chenie struktury i obrabotka trudnodeformiruemih splavov* (Superplasticity, structure refinement and processing of hard-alloy). Moscow, Nauka, 2002. 438 p.
3. Sharkeev Yu.P., Eroshenko A.Yu., Bratchikov A.D., Legostaeva E.V., Kukareko V.A. *Struktura i mehanicheskie svoystva nanostrukturnogo titana posle dorekristallizacionnyh otzhigov* [Structure and mechanical properties of nanostructured titanium after prior-to-recrystallization annealing]. *Fizicheskaja mezomehanika - Physical Mesomechanics*, 2005, Vol. 8, no. Special issue, pp. 91-94
4. Eroshenko A.Yu., Sharkeev Yu.P., Tolmachev A.I., Korobicyn G.P., Danilov V.I. *Perspektivnye materialy*, 2009, no.7 (Special issue), pp.107-112.
5. Kurzina I.A. *Materialovedenie*, 2010, no.2, pp. 49-64.
6. *Diagrammy sostojanija dvojnih metallicheskih sistem* (Diagrams of binary metal systems). Pod red. N.P. Ljakisheva. Moscow, Mashinostroenie, 1996. Vol.1-3.
7. Grigorovich V.K. *Tverdost' i mikrotverdost' metallov* (The hardness and micro-hardness of metals). Moscow, Nauka, 1976. 230 p.
8. Kurzina I.A., Kozlov E.V., Sharkeev Yu.P. and al. *Nanokristallicheskie intermetallidnye i nitridnye struktury, formirujushiesja pri ionno-plazmennom vozdejstvii* (Nanocrystalline intermetallic and nitride structures formed by ion-plasma exposure). Tomsk, Nauchno-tehnicheskaja literatura, 2008. 324 p.
9. Skorcheletti V.V. *Teoreticheskie osnovy korrozii metallov* (Theoretical foundations of metal corrosion). Leningrad, Himija, 1973. 264 p.
10. Kozlov E.V., Koneva N.A. *Priroda uprochnenija metallicheskih materialov* [Nature of metallic materials hardening]. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika - Russian Physics Journal*, 2002, no. 3, appendix, pp.52-71.
11. Koneva N.A., Kozlov E.V. *Dislokacionnaja struktura i fizicheskie mehanizmy uprochnenija metallicheskih materialov* (The dislocation structure and the physical mechanisms of hardening of metallic materials). *Perspektivnye materialy. Struktura i metody issledovanija: Uchebnoe posobie dlja studentov vuzov napravlenij "Fizicheskoe materialovedenie" i "Metallurgija"* (Advanced materials. Structure and Methods: Tutorial for students of directions "Physical Materials" and "Metallurgy"). Pod red. D.L. Mersona. Moscow, MISiS; Togliatti, TSU, 2006. pp. 267-320.
12. Koneva N.A., Kozlov E.V. *Zakonomernosti substrukturnogo uprochnenija* [Regularities of substructural hardening]. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika - Soviet Physics Journal*, 1991, no.3, pp.56-70.
13. Gorynin I.V., Chechulin B.B. *Titan v mashinostroenii* (Titan in mechanical engineering). Moscow, Mashinostroenie, 1990. 400 p.