

06.5

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

© А.М. Бадамшин<sup>1</sup>, Д.В. Постников<sup>1</sup>, В.С. Ковивчак<sup>2,3</sup>, С.Н. Несов<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Омский государственный технический университет, Омск, Россия<sup>2</sup> Омский научный центр СО РАН, Омск, Россия<sup>3</sup> Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

E-mail: Artembadamschin@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 октября 2023 г.

В окончательной редакции 22 декабря 2023 г.

Принято к публикации 22 декабря 2023 г.

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  $150 \text{ A/cm}^2$  происходит плавление поверхностного слоя толщиной до  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ , 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 ( $\sim 10$ – $100 \text{ ns}$ ) 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 VT1-0, обработанного мощным ионным пучком наносекундной длительности.

Облучение технически чистого титана марки VT1-0 проводилось на ускорителе ионов „ТЕМП“ (ОмГУ им. Ф.М. Достоевского). Состав пучка  $30\% \text{ H}^+ + 70\% \text{ C}^+$ . Среднее значение энергии частиц

составляло  $\sim 250 \text{ keV}$ , длительность импульса облучения  $\sim 60 \text{ ns}$ , плотность тока ионного пучка  $\sim 150 \text{ A/cm}^2$ . 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  $\text{AlK}_\alpha$ -излучения. РФЭС-спектры были получены в условиях сверхвысокого вакуума ( $\sim 10^{-7} \text{ Pa}$ ). Разрешение по энергии при регистрации спектров составляло  $0.2 \text{ eV}$ . Удаление поверхностных загрязнений перед измерением спектров производилось с использованием пучка ионов аргона с энергией  $3 \text{ keV}$  в режиме сканирования ионного пучка по поверхности образца в течение  $10 \text{ min}$ . Анализ морфологии и толщины оплавленного слоя модифицированных образцов был выполнен на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6610 LV при ускоряющем напряжении  $20 \text{ kV}$ . 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  $\text{C } 1s$  и  $\text{Ti } 2p$  исходного и модифицированного МИП сплава VT1-0. Спектр  $\text{C } 1s$  исходного образца (кривая 1 на рис. 1, а) аппроксимируется тремя компонентами. Высокоэнергетические компоненты (энергии связи  $\sim 287.3$  и  $\sim 289.0 \text{ eV}$ ) соответствуют углероду, химически связанному с кислородом в одинарных ( $\text{C}-\text{O}$ ) и двойных ( $\text{C}=\text{O}$ ) связях соответственно [7,8]. Основной максимум при энергии связи  $\sim 285.0 \text{ eV}$  отвечает

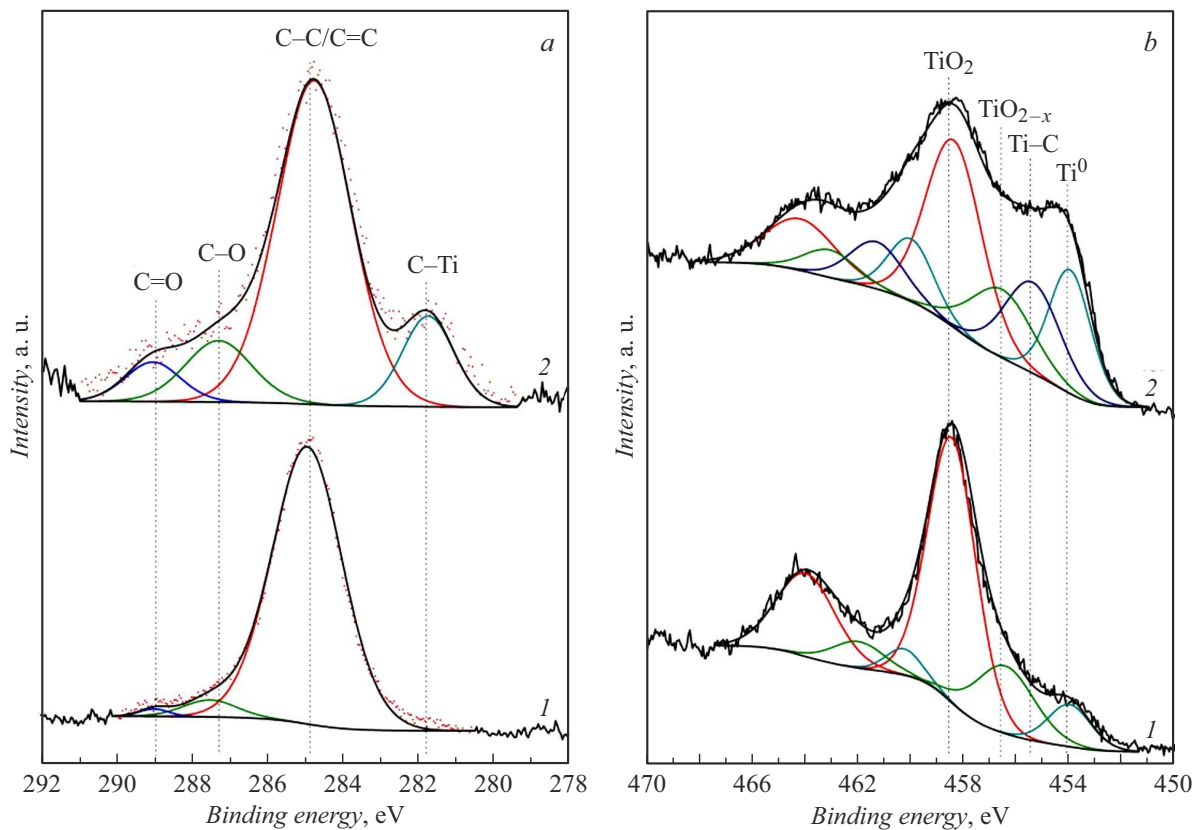


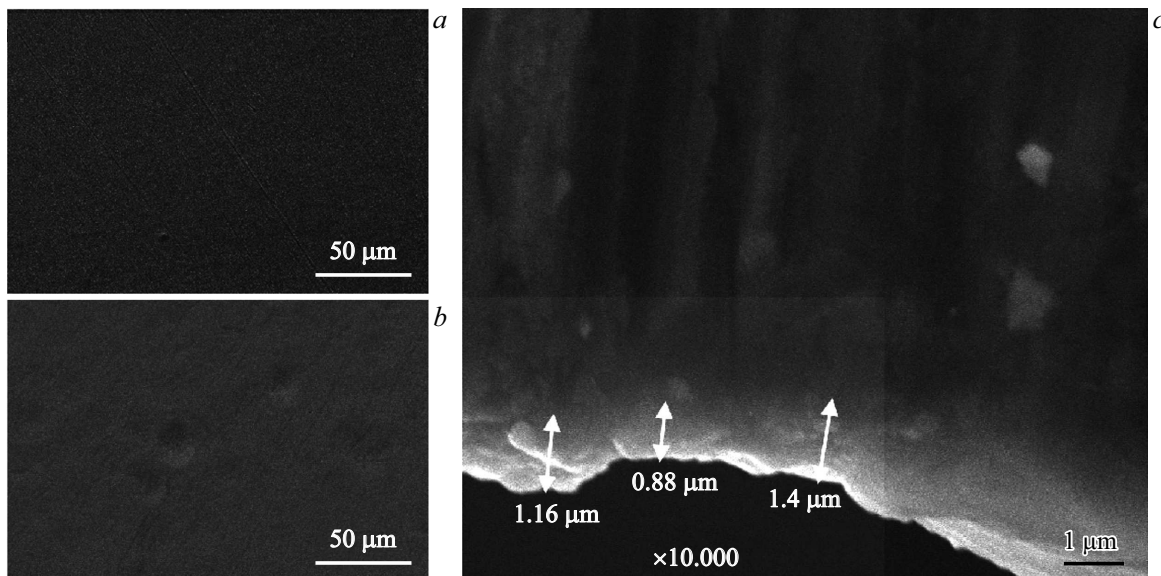
Рис. 1. РФЭС-спектры исходного (1) и облученного МИП (2) технически чистого титана марки ВТ1-0. *a* — C 1s, *b* — Ti 2p.

состояниям углерода в связях C–C/C=C. Высокая интенсивность данной компоненты обусловлена, вероятно, неполным удалением поверхностных загрязнений в процессе ионной отчистки. В спектре облученного образца (кривая 2 на рис. 1, *a*) присутствует дополнительный максимум при энергии связи  $\sim 281.7$  eV, который соответствует соединениям углерода, химически связанного с титаном (C–Ti) [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  $\sim 10^{13}$  см<sup>-2</sup> 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 Ti 2p исходного образца (кривая 1 на рис. 1, *b*) титан находится в трех химически неэквивалентных состояниях. Дублетная компонента с максимумами при энергиях связи  $\sim 458.6$  и  $464.0$  eV соответствует диоксиду титана TiO<sub>2</sub> [10], формирование которого происходит при хранении образцов. Низкоэнергетическая компонента (энергии связи  $\sim 454.1$  и  $\sim 460.0$  eV) отвечает титану в металлическом состоянии

Ti<sup>0</sup> [11]. Помимо этого также присутствует компонента, максимумы которой локализованы при энергиях связи  $\sim 456.5$  и  $462.0$  eV, что соответствует субоксиду TiO<sub>2-x</sub>. 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 C 1s отвечает состояниям титана, химически связанного с углеродом.

Ранее образование TiC наблюдали при многократном ( $\geq 100$  импульсов) облучении титана МИП [13]. По мнению авторов этой работы, формирование TiC 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 ( $\sim 8$  μm), что многократно превышает глубину пробега ионов при воздействии



**Рис. 2.** РЭМ-изображения поверхности титана VT1-0. *a* — исходная поверхность; *b, c* — поверхность и торцевой скол образца, облученного МИП, соответственно.

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

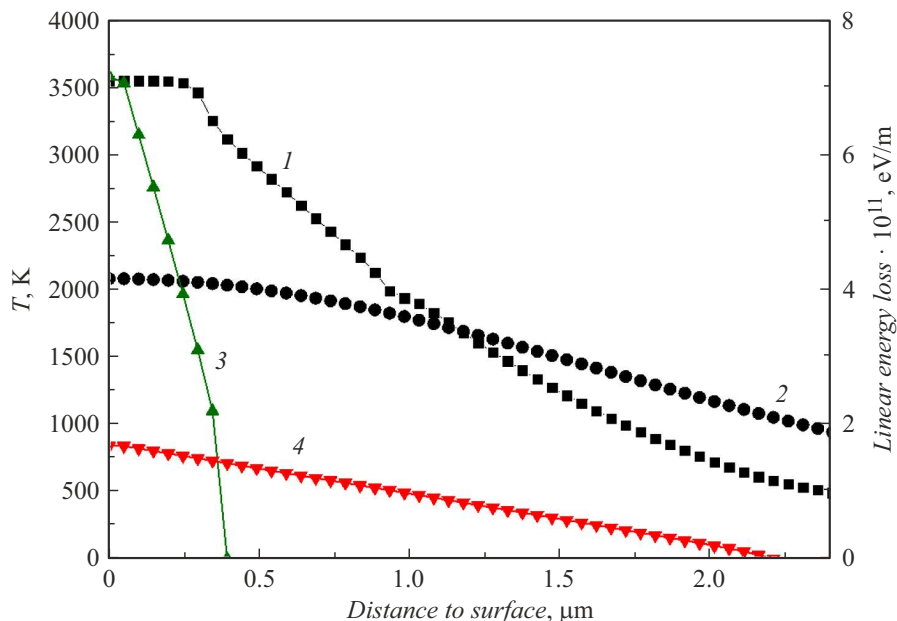
Формирование карбидных соединений на поверхности облученных образцов может происходить различным образом. Например, при взаимодействии тонкого слоя естественного оксида титана с углеродом, входящим в состав пучка, а также с углеродными загрязнениями, адсорбированными на поверхности образца по реакции  $\text{TiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{TiC} + 2\text{CO}$  [14]. Температура протекания данной реакции составляет  $\sim 1473$  К 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 ( $T_m$ )  $\sim 1943$  К). РЭМ-изображение торцевого скола облученного образца (рис. 2, *c*) свидетельствует о том, что толщина модифицированного слоя достигает  $1.4 \mu\text{m}$ . Учитывая плавление поверхности образца при воздействии МИП, можно предположить, что формирование карбида титана также может происходить при прямом взаимодействии Ti и адсорбированного на поверхности углерода под воздействием пучка, когда температура поверхности достигнет  $\sim 1873$  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 мощно-

сти пучка использовалось в уравнении теплопроводности. В качестве начальных условий принята комнатная температура образца. В качестве граничных условий использованы следующие: левая граница (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  $1 \mu\text{m}$ , глубина термического влияния ( $\sim 0.5T_m$ ) в этом случае составляет  $1.4 \mu\text{m}$ , 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  $0.4 \mu\text{m}$  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  $\sim 150$  A/cm<sup>2</sup>.

ры приповерхностного слоя материала толщиной более  $1 \mu\text{m}$ , 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

- [1] V. Lavrentiev, C. Hammerl, B. Rauschenbach, O. Kukharensko, *Scripta Mater.*, **44** (4), 625 (2001). DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00603-5
- [2] 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/UFN.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. Тран, 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] А.М. Бадамшин, С.Н. Несов, В.С. Ковивчак, С.Н. Поворознюк, В.В. Акимов, *Письма в ЖТФ*, **47** (15), 19 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.15.51228.18783 [A.M. Badamshin, S.N. Nesov, V.S. 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