

Received: 11.04.2023

Revised: 01.06.2023











Accepted: 23.06.2023

DOI: 10.17804/2410-9908.2023.3.029-043

THE EFFECT OF THE CHEMICAL ACTIVITY OF THE IMPLANTED ELEMENT TO METAL ALLOY COMPONENTS ON THE FORMATION OF SURFACE LAYERS UNDER ION IRRADIATION

V. L. Vorobyev^{a), *}, P. V. Bykov^{b)}, S. G. Bystrov^{c)}, A. A. Kolotov^{d)}, and V. Ya. Bayankin^{e)}

*Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
34 Tatiany Baramzinoy St., Izhevsk, 426067, Russia*

- ^{a)}  <https://orcid.org/0000-0002-9401-0802>  vasily_1.84@udman.ru;
^{b)}  <https://orcid.org/0000-0003-2198-2886>  bykovpv@udman.ru;
^{c)}  <https://orcid.org/0000-0001-5666-0671>  bystrov@udman.ru;
^{d)}  <https://orcid.org/0000-0002-4189-8916>  ak611@udman.ru;
^{e)}  <https://orcid.org/0000-0002-0735-4077>  bayankinva@udman.ru

*Corresponding author. E-mail: vasily_1.84@udman.ru

Address for correspondence: ul. Tatiany Baramzinoy, 34, Izhevsk, 426067, Russia
Tel.: +7 (904) 830-3186

The paper comparatively studies the effect of implanting O^+ ions into the $Cu_{50}Ni_{50}$ and $Cu_{56}Mn_{44}$ alloys and M0 copper, as well as N^+ ions into the VT6 titanium alloy, the 03Kh17N12M2T stainless steel, and Armco iron, on the formation of the chemical composition and changes in the structural and phase state of the surface layers. It is shown that, under conditions of implantation of ions of chemically active elements, the accumulation of the implanted impurity, the formation of chemical compounds, and their precipitation in the form of phase inclusions are determined by the chemical activity of the implanted element to the alloy components. The results obtained will allow the further development of scientific foundations for the formation of the chemical and structural-phase state in materials under nonequilibrium conditions of ion implantation.

Keywords: ion implantation, chemical activity, X-ray photoelectron spectroscopy, chemical composition, surface layers

Acknowledgment

The work was performed under state assignment No. 121030100002-0 from the Russian Ministry of Science and Higher Education. The investigation by X-ray photoelectron spectroscopy was supported by the Russian Ministry of Science and Education under agreement N 075-15-2021-1351. The equipment of the Center for Physical and Physical-Chemical Analysis Methods and Studying the Properties and Characteristics of Surfaces, Nanostructures, Materials, and Products shared research facilities of the UdmFRC UB RAS was used in the study.

References

1. Kozlov, D.A., Krit, B.L., Stolyarov, V.V., and Ovchinnikov, V.V. Ion-beam modification of chromium steel tribological behavior. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2012, 3, 216–219. DOI: 10.1134/S2075113311030142.
2. Komarov, F.F. *Ionnaya Implantatsiya v Metally* [Ion Implantation into Metals]. Metallurgiya Publ., Moscow, 1990, 262 p. (In Russian).

3. Jin, J., Chen, Y., Gao, K., and Huang, X. The effect of ion implantation on tribology and hot rolling contact fatigue of Cr4Mo4Ni4V bearing steel. *Applied Surface Science*, 2014, 305, 93–100. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.174.
4. Sungatulin, A.R., Sergeev, V.P., Fedorishcheva, M.V., and Sergeev, O.V. The effect of ion beam treatment (Cr+B) of the surface layer on the wear resistance of the 38KhN3MFA steel. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta*, 2009, 315 (2), 134–137. (In Russian).
5. Bratushka, S.N. and Malikov, L.V. Ion-plasma modification of titanium alloys. *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, 2011, 6, 126–140. (In Russian).
6. Rautray, T.R., Narayanan, R., and Kim, K.-H. Ion implantation of titanium-based biomaterials. *Progress in Materials Science*, 2011, 56 (8), 1137–1177. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.002.
7. Höhl, F., Berndt, H., Mayr, P., and Stock, H.-R. Implantation of N₂⁺, O⁺ and CO⁺ ions into titanium and Ti–6Al–4V. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 74–75 (2), 765–769. DOI: 10.1016/0257-8972(95)08274-3.
8. Vorobyev, V.L., Bykov, P.V., Kolotov, A.A., Gilmutdinov, F.Z., Averkiev, I.K., and Bayankin, V.Ya. Formation of surface layers of stainless steel and titanium alloy by N⁺ ion implantation. *Physics of Metals and Metallography*, 2021, 122 (12), 1213–1219. DOI: 10.1134/S0031918X21120139.
9. Itoh, Y., Itoh, A., Azuma, H., and Hioki, T. Improving the tribological properties of Ti–6Al–4V alloy by nitrogen-ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 111 (2–3), 172–176. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00728-2.
10. Thair, L., Mudali, U.K., Rajagopalan, S., Asokamani, R., and Raj, B. Surface Characterization of Passive Film Formed on Nitrogen Ion Implanted Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb Alloys using SIMS. *Corrosion Science*, 2003, 45 (9), 1951–1967. DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00027-1.
11. Vorobyev, V.L., Gilmutdinov, F.Z., Bykov, P.B., Bayankin, V.Ya., and Kolotov, A.A. Effect of O⁺ ion implantation on the composition and chemical structure of nanosized surface layers of a copper–nickel alloy Cu50Ni50. *Physics of Metals and Metallography*, 2018, 119 (9), 852–857. DOI: 10.1134/S0031918X18090144.
12. Vorobyev, V.L., Gilmutdinov, F.Z., Bykov, P.V., Bayankin, V.Ya., Klimova, I.N., and Pospelova, I.G. The formation of nanosized layers on the surface of 3-D metals by implantation O⁺ ions. *Khimicheskaya Fizika i Mezoskopiya*, 2018, 20 (3), 354–364. (In Russian).
13. Behrisch, R., ed. *Sputtering by Particle Bombardment I. Physical Sputtering of Single-Element Solids, Ser. Topics in Applied Physics*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1981, vol. 87, 284 p.
14. Reshetnikov, S.M., Bakieva, O.R., Borisova, E.M., Vorobyev, V.L., Gilmutdinov, F.Z., Kartapova, T.S., and Bayankin, V.Ya. Effect of nitrogen ion implantation on corrosion-electrochemical and other properties of Armco-iron. Part II. Corrosion-electrochemical behavior of Armco-iron samples subjected to implantation of nitrogen ions. *Korroziya: Materialy, Zashchita*, 2018, 4, 1–8. (In Russian).
15. Bogomolov, D.B., Gorodetsky, A.E., and Alimov, V.Kh. Structure and phase transformations caused by oxygen ion implantation into titanium. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2012, 6, 578–586, 31–40. DOI: 10.1134/S1027451012070051.
16. Kurzina, I.A., Bozhko, I.A., Popova, N.A., Fedorishcheva, M.V., Kachaev, A.A., and Sizonenko, N.R. Features of the oxide phase formation in ion-irradiated titanium materials. *Izvestiya Rossiyskoy Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya*, 2013, 77 (9), 1271–1275. (In Russian). DOI: 10.7868/S0367676513090263.
17. Budzynski, P. Long-range effect in nitrogen ion-implanted AISI 316L stainless steel. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2015, 342, 1–6. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.09.004.
18. Figueroa, R., Abreu, C.M., Cristóbal, M.J., and Pena, G. Effect of nitrogen and molybdenum ion implantation in the tribological behavior of AA7075 aluminum alloy. *Wear*, 2012, 276–277, 53–60. DOI: 10.1016/j.wear.2011.12.005.

19. Jin, J., Chen, Y., Gao, K., and Huang, X. The effect of ion implantation on tribology and hot rolling contact fatigue of Cr4Mo4Ni4V bearing steel. *Applied Surface Science*, 2014, 305, 93–100. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2014.02.174.
20. Hug, E., Thibault, S., Chateigner, S. D., and Maunoury, L. Nitriding aluminum alloys by N-multicharged ions implantation: correlation between surface strengthening and microstructure modifications. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206 (24), 5028–5035. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.04.033.
21. Zhang, J., Peng, Sh., Zhang, A., Wen, J., Zhang, T., Xu, Y., Yan, Sh., and Ren, H. Nitrogen ion implantation on the mechanical properties of AISI 420 martensitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 305, 132–138. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.022.
22. Shelekhov, E.V. and Sviridova, T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Metal Science and Heat Treatment*, 2000, 42, 309–313. DOI: 10.1007/BF02471306.
23. Vorobyev, V.L., Bakieva, O.R., and Mukhgalin, V.V. Changes in the chemical composition and local atomic structure of the surface of Cu-Ni and Cu-Mn alloys after irradiation with argon and oxygen ions. In: *XIII Mezhdunarodny Seminar "Strukturnye Osnovy Modifitsirovaniya Materialov"*, MNT-XIII [The 13th International Workshop on the Structural Basics of Material Modification, Obninsk, June 29–July 2, 2015: Abstracts]. Laboratoriya Materialov IATE Publ., Obninsk, Russia, 50–51. (In Russian).
24. Rabinovich, V.A. and Havin, Z.Ya. *Kratkiy Khimicheskiy Spravochnik* [Brief Chemical Reference Book]. Khimiya Publ., Leningrad, 1978, 392 p. (In Russian).
25. Bolgar, A.S. and Litvinenko, V.F. *Termodinamicheskie Svoystva Nitridov* [Thermodynamic Properties of Nitrides]. Naukova Dumka Publ., Kiev, 1980, 282 p. (In Russian).
26. Available at: <https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx> (date of application: 18.01.2023).
27. Briggs, D. and Seah, M.P., eds. *Practical Surface Analysis: by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, Chichester, 1983, 533 p.
28. Nefedov, V.I. *Rentgenoelektronnaya Spektroskopiya Khimicheskikh Soedineniy* [X-Ray Electron Spectroscopy of Chemical Compounds: Handbook]. Khimiya Publ., Moscow, 1984, 256 p. (In Russian).

Подана в журнал: 11.04.2023











УДК 621.793, 539.211, 538.97

DOI: 10.17804/2410-9908.2023.3.029-049

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ИМПЛАНТИРУЕМОГО ЭЛЕМЕНТА К КОМПОНЕНТАМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

В. Л. Воробьев^{а), *}, П. В. Быков^{б)}, С. Г. Быстров^{в)}, А. А. Колотов^{г)}, В. Я. Баянкин^{д)}

*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
ул. им. Татьяны Барамзиной, 34, Ижевск, 426067, Россия*

- ^{а)}  <https://orcid.org/0000-0002-9401-0802>  vasily_1.84@udman.ru;
^{б)}  <https://orcid.org/0000-0003-2198-2886>  bykovpv@udman.ru;
^{в)}  <https://orcid.org/0000-0001-5666-0671>  bystrov@udman.ru;
^{г)}  <https://orcid.org/0000-0002-4189-8916>  ak611@udman.ru;
^{д)}  <https://orcid.org/0000-0002-0735-4077>  bayankinva@udman.ru

*Ответственный автор. Электронная почта: vasily_1.84@udman.ru
Адрес для переписки: ул. им. Татьяны Барамзиной, 34, 426067, Ижевск
Тел.: +7 (904) 830-31-86

Проведены сравнительные исследования влияния имплантации ионов O^+ в сплавы $Cu_{50}Ni_{50}$, $Cu_{56}Mn_{44}$, образцы меди марки М0 и ионов N^+ в титановый сплав ВТ6, нержавеющей сталь 03Х17Н12М2Т и армко-железо на формирование химического состава и изменение структурно-фазового состояния поверхностных слоев. Показано, что в условиях имплантации ионов химически-активных элементов накопление имплантируемой примеси, образование химических соединений и выделение их в виде фазовых включений определяются химической активностью имплантируемого элемента к компонентам сплава. Полученные результаты позволят продолжить развитие научных основ формирования химического и структурно-фазового состояния в материалах при неравновесных условиях ионной имплантации.

Ключевые слова: ионная имплантация, химическая активность, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, химический состав, поверхностные слои

1. Введение

Ионная имплантация – один из способов поверхностной обработки металлических материалов с целью повышения их физико-химических свойств [1–10]. По сравнению с традиционными способами обработки, ионная имплантация позволяет сократить в десятки раз температуру и время обработки. Эти преимущества обусловлены тем, что при ионном облучении легирующая примесь проникает в поверхностные слои не за счет градиентов концентраций и температур, как при традиционных способах химико-термической обработки, а за счет кинетической энергии. Бомбардирующие ионы, проникая в приповерхностные слои, способны создавать множество каскадов атомных столкновений, развитие и распространение которых сопровождается образованием различного рода радиационных дефектов (пар Френкеля, дислокационных структур и т. д.). Кроме этого, налетающие ионы могут отразиться от поверхности, а также привести к распылению атомов мишени. Указанные выше процессы изучены достаточно подробно, и их можно отнести к процессам физической природы [2, 11–13]. К процессам химической природы относятся, например, образование химических соединений имплантируемого иона с компонентами мишени или компонентов мишени между собой,

роль которых на сегодняшний день изучена недостаточно. Конечно, имеется множество исследований модификаций структуры и свойств поверхностных слоев имплантацией химически активных ионов разных металлических систем, начиная от самых простых и заканчивая легированными сталями и сплавами [1, 11, 16–21]. Однако нет исследований, которые бы показывали роль процессов химической природы в формировании поверхностных слоев металлических сплавов.

Таким образом, целью данной работы является исследование элементного состава, образования химических соединений и фазовых составляющих в зависимости от химической активности имплантируемого элемента (ионов O^+ и N^+) к компонентам металлических сплавов при ионном облучении.

2. Материал и методика

Для исследования использовались две серии образцов. В первой серии образцов использовались медно-марганцевый сплав $Cu_{56}Mn_{44}$, медно-никелевый сплав $Cu_{50}Ni_{50}$ и медь марки М0. Указанные образцы в тексте статьи относятся к системам $Cu-Mn$, $Cu-Ni$ и $Cu-Cu$ соответственно. Данные образцы подвергались облучению ионами O^+ в импульсно-периодическом режиме ($f = 100$ Гц, $t = 1$ мс) с энергией ионов 30 кэВ, дозой облучения 10^{18} ион/см² и средней плотностью тока ионного пучка 100 мкА/см². Вакуум в камере имплантера в процессе облучения составлял $\sim 10^{-2}$ Па. Температура образцов контролировалась с помощью термопары и не превышала 300 °С в процессе облучения. Во второй серии образцов использовались титановый сплав ВТ6, нержавеющая сталь 03X17H12M2Т и арможелезо. Данным образцам соответствуют системы Ti , $Fe-Cr-Ni$ и Fe . Образцы подвергались имплантации ионов N^+ с параметрами, идентичными имплантации ионов O^+ : энергия ионов 30 кэВ, доза облучения 10^{18} ион/см² и средняя плотность ионного тока 100 мкА/см². Все образцы как первой, так и второй серии представляли собой пластины длиной 10 мм и сечением 8×2 мм², вырезанные электроискровой резкой из листа в состоянии поставки. Перед ионной имплантацией поверхность образцов подвергалась механической шлифовке, полировке и очистке в органических растворителях.

Химический состав поверхностных слоев образцов был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ЭС-2401 с использованием $MgK\alpha$ -излучения (1253,6 эВ). Энергетическая шкала спектрометров откалибрована по энергиям связи $Au4f_{7/2}$ (84,0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932,8 эВ). Контроль зарядки образцов не использовался, так как они обладали достаточной проводимостью. Значение ширины на полувысоте (параметр FWHM) пика $Au4f_{7/2}$ составляло 1,0 эВ. Снимались спектры наиболее интенсивных линий внутренних уровней атомов компонентов сплавов, а также кислорода и углерода с шагом 0,2 эВ. Обработка рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС-спектров) и расчет концентраций проводили с помощью компьютерной программы CasaXPS. Послойный элементный анализ осуществлялся травлением поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 30 мкА/см². Скорость травления поверхности при данных параметрах ионного пучка была ~ 1 нм/мин. Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла ± 3 ат. % от измеряемой величины. Рентгеновские дифрактограммы снимались на $CoK\alpha$ -излучении с использованием дифрактометра MiniFlex 600. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием пакета программ [22].

3. Результаты и обсуждение

В работе [23] было показано, что в условиях поочередного облучения модельного сплава $Cu_{50}Ni_{50}$ ионами Ar^+ и O^+ накопление кислорода в приповерхностных слоях осуществляется до следовых количеств – не более 5 ат. %. Было высказано предположение, что незначительное накопление кислорода явилось следствием сегрегации к поверхности атомов

меди при предварительном облучении ионами Ag^+ . Атомы меди выступили в качестве «барьера» для накопления кислорода из-за их низкой химической активности к кислороду. Для подтверждения правильности высказанного предположения была проведена серия экспериментов по имплантации ионов O^+ в металлические системы Cu–Mn, Cu–Ni и Cu–Cu. Выбор данных металлических систем был обусловлен разной химической активностью их второго компонента к кислороду: химическая активность снижается от атомов марганца к атомам меди [24, 25]. Химическую активность имплантируемого кислорода ко второму компоненту исследуемых систем оценивали по энергии Гиббса ΔG° и стандартной энтальпии ΔH° образования соответствующих соединений (табл. 1) [24, 25]. Отрицательные значения энергий Гиббса ΔG° и стандартной энтальпии образования ΔH° свидетельствуют об образовании химических соединений при стандартных условиях. Чем меньше их значения, тем более вероятным является образование соответствующего химического соединения и тем выше химическая активность элементов этого соединения между собой. Таким образом, из табл. 1 следует, что самой высокой химической активностью к кислороду обладают атомы марганца, а самой низкой – атомы меди.

Таблица 1

Энергии Гиббса ΔG° и стандартные энтальпии ΔH° образования некоторых оксидов марганца, никеля и меди [24, 25]

Имплантируемый ион	Система	Образец	Химическое соединение	Энергии Гиббса ΔG° , кДж/моль	Стандартные энтальпии образования ΔH° , кДж/моль
O^+	Cu–Mn	Сплав $Cu_{56}Mn_{44}$	Mn_3O_4	–1282,9	–1387,6
			Mn_2O_3	–879,9	–957,7
			MnO_2	–466,7	–521,5
			MnO	–363,3	–385,1
	Cu–Ni	Сплав $Cu_{50}Ni_{50}$	NiO	–211,6	–239,7
			$Ni(OH)_2$	–458,3	–543,5
	Cu–Cu	Cu технической чистоты	Cu_2O	–150,5	–173,2
			CuO	–129,4	–162,0

Рассмотрим результаты экспериментов указанной серии, начиная с системы Cu–Mn (образец $Cu_{56}Mn_{44}$). Профили распределения элементов этой системы представлены на рис. 1. В поверхностных слоях системы Cu–Mn в исходном состоянии, наряду с основными компонентами системы (Cu, Mn), присутствуют, особенно ближе к поверхности, адсорбированные примеси O, C (рис. 1 а). В целом без учета адсорбированных примесей концентрация компонентов в поверхностных слоях соответствует их концентрации в объеме. После же облучения ионами O^+ весь анализируемый поверхностный слой оказывается занятым атомами кислорода и марганца. При этом анализ РФЭ-спектров, в частности спектров Mn2p, свидетельствует о том, что атомы марганца находятся в окисленном состоянии. Об этом свидетельствует положение максимумов спектров Mn2p_{3/2} (641,6 эВ) и его дуплета Mn2p_{1/2} (653,5 эВ), а также структура «shake-up» вблизи энергий 647–648 эВ (рис. 2 б) [26]. Структура «shake-up» на спектре Mn2p свидетельствует о состоянии атомов марганца со степенью окисления 2⁺ [27, 28]. Рентгеноструктурные анализы образцов исследуемой системы свидетельствуют о том, что после имплантации ионов O^+ наблюдается образование в поверхностных слоях фазы оксида марганца MnO (рис. 2). По всей видимости, в процессе облучения ионы O^+ ,

внедряясь в поверхностные слои, вступают в химическое взаимодействие с компонентами медно-марганцевого сплава, прежде всего с атомами марганца, с образованием оксидов марганца. Несмотря на процессы распыления, которые сопровождают облучение [2, 13], накопление кислорода происходит более или менее интенсивно, и выбранной дозы облучения оказывается достаточно, чтобы накопление кислорода осуществилось до концентрации, достаточной для образования фазы MnO.

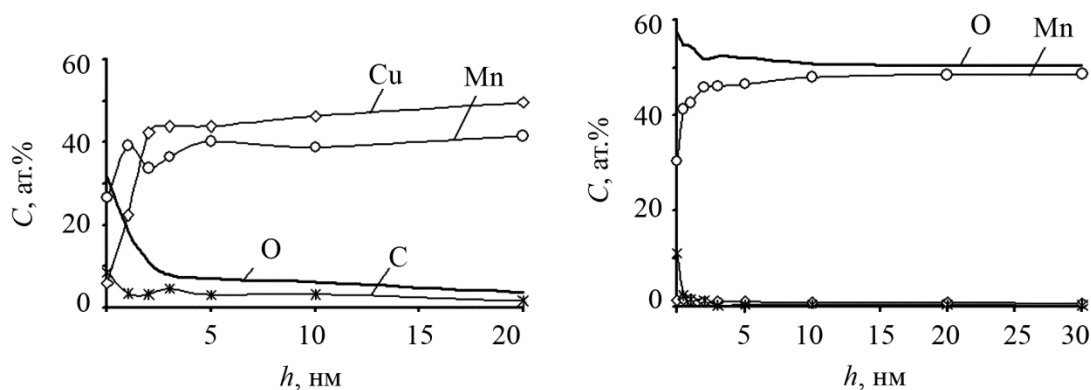


Рис. 1. Профили распределения элементов в поверхностных слоях образцов $\text{Cu}_{56}\text{Mn}_{44}$ в исходном состоянии (а) и после облучения ионами O^+ (б)

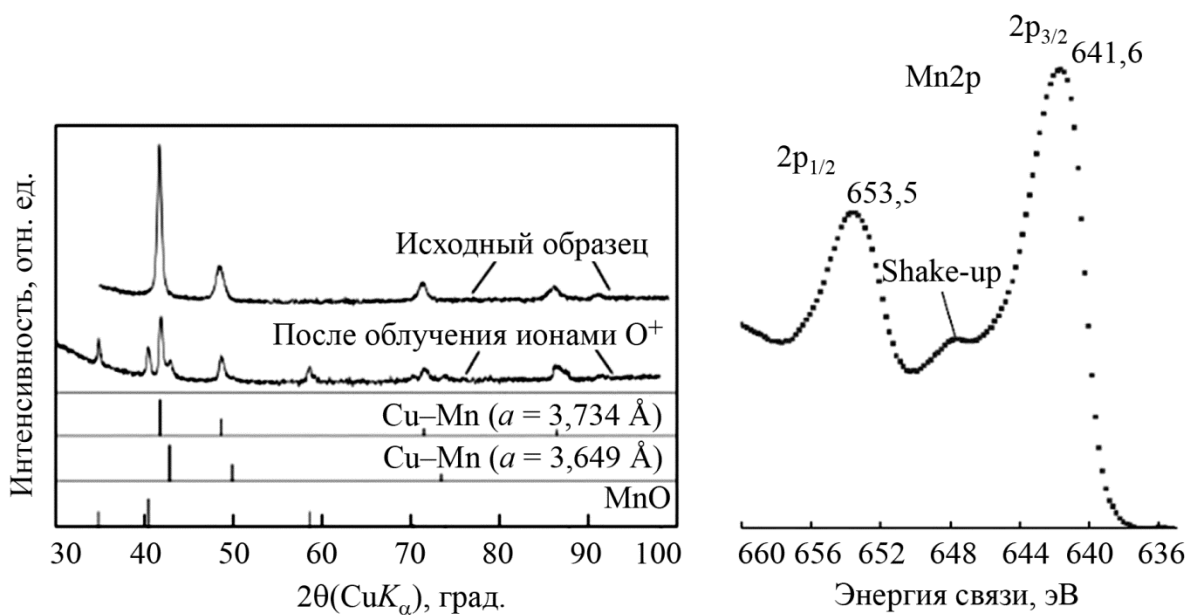


Рис. 2. Рентгенограмма образца $\text{Cu}_{56}\text{Mn}_{44}$ до и после облучения ионами O^+ (а) и РФЭ-спектр $\text{Mn}2p$ с глубины ~ 20 нм образца $\text{Cu}_{56}\text{Mn}_{44}$ после облучения ионами O^+ (б)

Рассмотрим вторую систему, Cu–Ni (образец $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$), – систему с меньшей химической активностью второго компонента (атомов никеля) к кислороду (табл. 1). Исходная поверхность этих образцов характеризуется тонким адсорбированным поверхностным слоем глубиной не более 5 нм (рис. 3 а). Далее концентрация компонентов сплава выравнивается, с глубиной не изменяется и примерно соответствует концентрации компонентов в объеме сплава: 50 ат.% меди и 50 ат.% никеля. Имплантация ионов O^+ приводит к накоплению в поверхностных слоях кислорода и одновременно к сегрегации атомов никеля к поверхности (рис. 3 б). При этом перераспределение атомов никеля и кислорода сопровождается обеднением приповерхностного слоя глубиной ~ 10 нм атомами меди. Профиль распределения ато-

мов меди оказывается сдвинутым в более глубокие поверхностные слои (рис. 3 б). Однако этот сдвиг происходит не так значительно, как в системе Cu–Mn (рис. 1 б). В системе Cu–Mn атомы меди из поверхностного слоя, соответствующего как минимум глубине РФЭС-анализа, «вытесняются» полностью (рис. 1 б). Анализ РФЭС-спектров Cu2p_{3/2}, Ni2p_{3/2} и O1s системы Cu–Ni позволяет выявить формирование в поверхностных слоях после облучения ионами O⁺ оксида никеля NiO, гидроксидов никеля Ni–OH и оксидов меди Cu₂O и CuO (рис. 4). Однако, если выделить концентрацию кислорода, расходуемую на образование каждого из указанных выше химических соединений, из общей его концентрации, что позволяет выполнить метод анализа РФЭС-спектров, то концентрация кислорода расходуется в основном на образование оксида никеля NiO (рис. 5). Очевидно, что такое поведение системы Cu–Ni в условиях облучения ионами O⁺ обусловлено более высокой химической активностью атомов никеля к кислороду по сравнению с атомами меди (табл. 1).

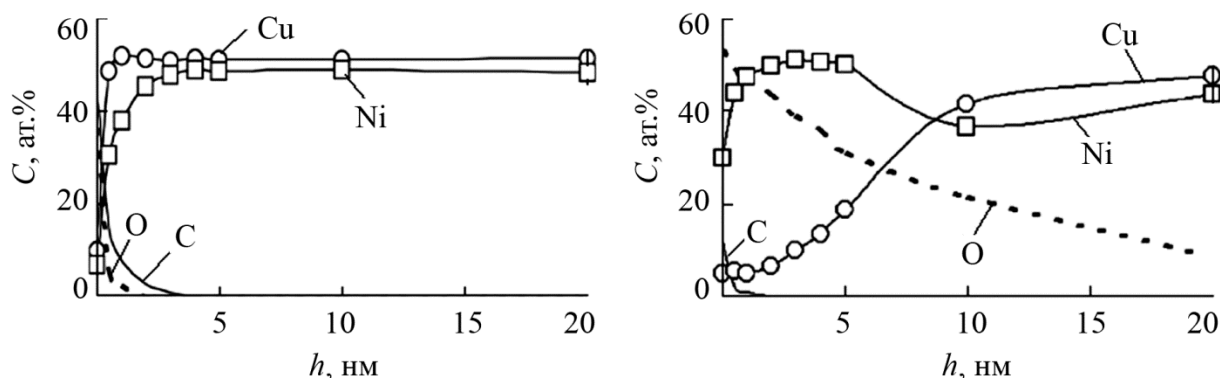


Рис. 3. Профили распределения элементов в поверхностных слоях образцов Cu₅₀Ni₅₀ в исходном состоянии (а) и после облучения ионами O⁺ (б)

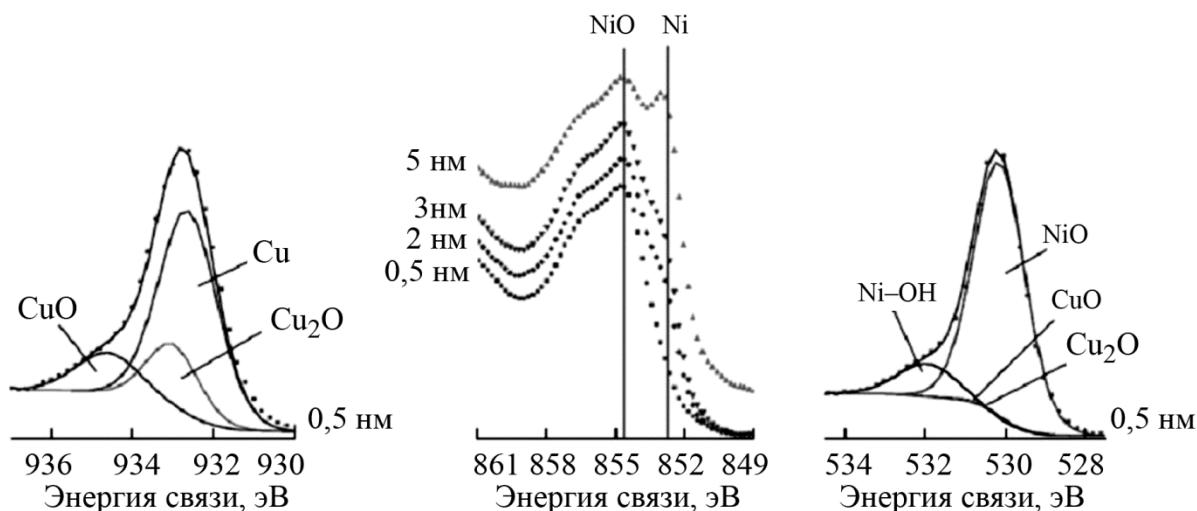


Рис. 4. РФЭС-спектры Cu2p_{3/2} (а), Ni2p_{3/2} (б) и O1s (в), полученные с поверхностных слоев образцов Cu₅₀Ni₅₀ после облучения ионами O⁺

Рассмотрим последнюю систему, Cu–Cu (образцы меди марки М0), – систему с самой низкой из рассматриваемых металлических систем химической активностью компонента к кислороду (табл. 1). РФЭС-исследования данной системы показали, что после облучения ионами O⁺ накопление кислорода в поверхностных слоях практически отсутствует (рис. 6). Концентрация кислорода находится на уровне, соответствующем пределу определения концентрации элемента в РФЭС-методе, т. е. около 3 ат.%.

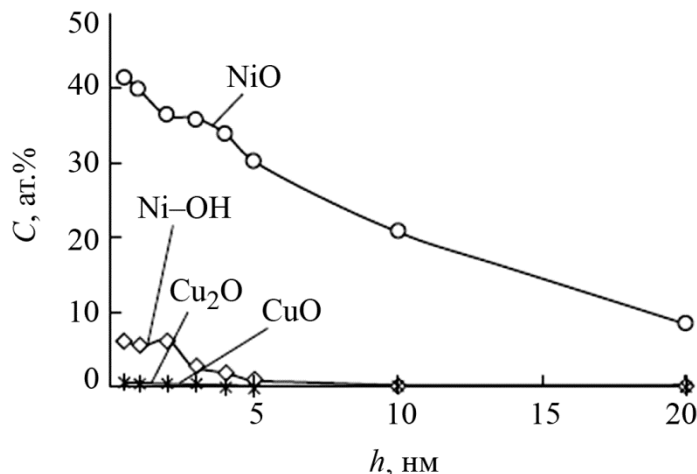


Рис. 5. Концентрация атомов кислорода, расходуемого на образование оксида никеля NiO, гидроксидов никеля Ni-OH и оксидов меди Cu₂O и CuO, в зависимости от глубины

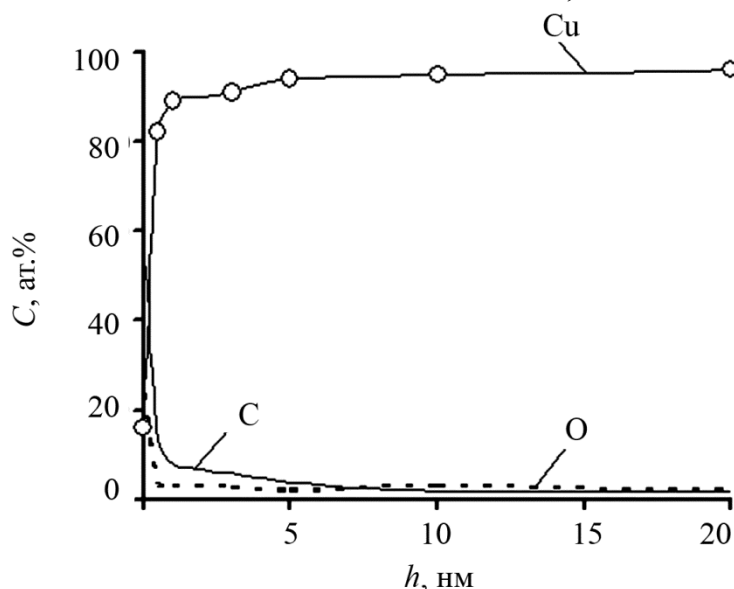


Рис. 6. Концентрационные профили распределения элементов в поверхностных слоях образца технической чистой меди марки М0, облученной ионами O⁺

Если совместить в один график концентрационные профили распределения кислорода в исследуемых системах, то можно наглядно продемонстрировать принципиально разное поведение кислорода в условиях облучения ионами O⁺ (рис. 7): очень сильное накопление кислорода в системе Cu-Mn с концентрацией до ~50 ат.% и, напротив, практически его отсутствие в системе Cu-Cu. Накопление кислорода при этом, как отмечалось выше, сопровождается образованием оксидов металлов и их выделением, как в случае системы Cu-Mn, в виде фазовых включений.

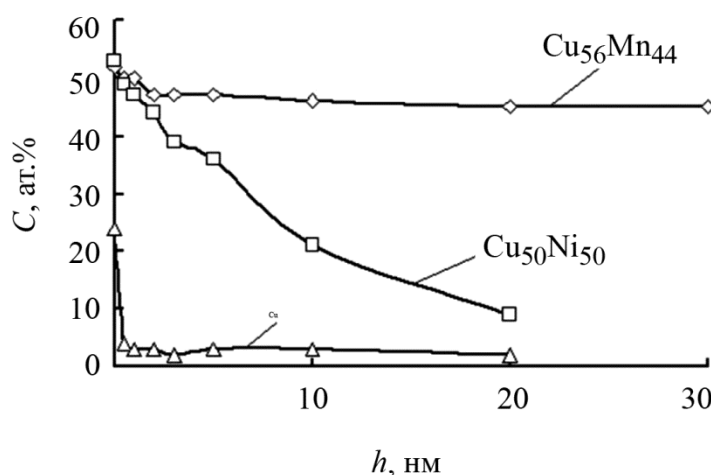


Рис. 7. Концентрационные профили распределения кислорода в поверхностных слоях образцов меди Cu, медно-никелевого сплава Cu₅₀Ni₅₀ и медно-марганцевого сплава Cu₅₆Mn₄₄ после облучения ионами O⁺

Вторая серия экспериментов заключалась в имплантации ионов N⁺ в системы Ti, Fe–Cr–Ni и Fe. Химические элементы данных систем являются основными компонентами титанового сплава ВТ6, нержавеющей стали 03Х17Н12М2Т и армко-железа соответственно. Значения энергий Гиббса ΔG° и стандартной энтальпии ΔH° образования нитридов металлов исследуемых систем представлены в табл. 2. Поскольку наименьшими значениями ΔG° и ΔH° обладает нитрид титана TiN, а самыми высокими значениями – нитриды железа Fe₂N и Fe₄N, то химическая активность к атомам азота в указанных металлических системах уменьшается от титана к железу. Исследования образцов методом РФЭС показали, что после облучения ионами N⁺ наибольшее накопление азота наблюдается в титановом сплаве ВТ6 (рис. 8 з). Если в образцах армко-железа и нержавеющей стали распределение азота представляется кривыми с максимумами ~10 и ~17 ат.% соответственно, схожими по виду с классической кривой гауссова распределения, то в титановом сплаве распределение азота имеет кривую с постепенным ростом концентрации азота в анализируемом слое до ~33 ат.% (рис. 8 з). При этом это не максимальное значение концентрации азота. Накопление азота и формирование его неклассического профиля распределения обусловлено высокой химической активностью атомов азота к атомам титана (табл. 2). По всей видимости, имплантируемый азот, внедряясь в поверхностные слои и оказываясь в окружении атомов титана, вступает с ними в химическое взаимодействие. Результат этого взаимодействия проявляется в формировании нитрида титана TiN и в накоплении азота до концентраций более 30 ат.%. Более того, это подтверждается одинаковым характером изменений профилей распределения азота и титана (рис. 8 а). Аналогичным образом ведут себя имплантируемый азот и атомы хрома в системе Fe–Cr–Ni нержавеющей стали – характеры их распределений одинаковы (рис. 8 б). Это также свидетельствует о влиянии атомов хрома на накопление азота и формирование его профиля распределения. Меньше всего, с максимумом концентрации 10 ат.% на глубине ~1–3 нм, накапливается азот в образцах армко-железа (рис. 8 в). В работе [8] было показано, что весь азот в титановом сплаве расходуется в основном на образование нитрида титана TiN с соотношением компонентов один к одному, а в образцах нержавеющей стали – на образование нитрида хрома CrN. В образцах армко-железа, наряду с нитридом железа Fe₄N, атомы азота располагаются в виде твердого раствора внедрения.

Рентгеноструктурные исследования указанных металлических систем выявили, что если в образцах армко-железа и нержавеющей стали рентгенограммы до и после облучений

не изменяются и представляются структурами на основе α -Fe и γ -Fe соответственно, то для титанового сплава к ГПУ-структуре α -Ti добавляются рефлексы фазы TiN после облучения (рис. 9).

Таким образом, выявленные из проведенных серий экспериментов закономерности формирования распределений имплантируемого иона и компонентов сплава, образования химических соединений и выделения их, как в случае титанового сплава и сплава системы Cu–Mn, в виде фазовых включений, свидетельствуют о существенной роли процессов химической природы.

Таблица 2

Энергии Гиббса ΔG° и стандартные энтальпии ΔH° образования некоторых нитридов титана, хрома и железа [24, 25]

Имплантируемый ион	Система	Образцы	Химическое соединение	Энергии Гиббса ΔG° , кДж/моль	Стандартные энтальпии образования ΔH° , кДж/моль
N ⁺	Ti	BT6	TiN	-294,4	-323
	Fe–Cr–Ni	03X17H12M2T	CrN	-103,5	-123,4
	Fe	армко-железо	Fe ₂ N	–	-3,8
			Fe ₄ N	–	-10,9

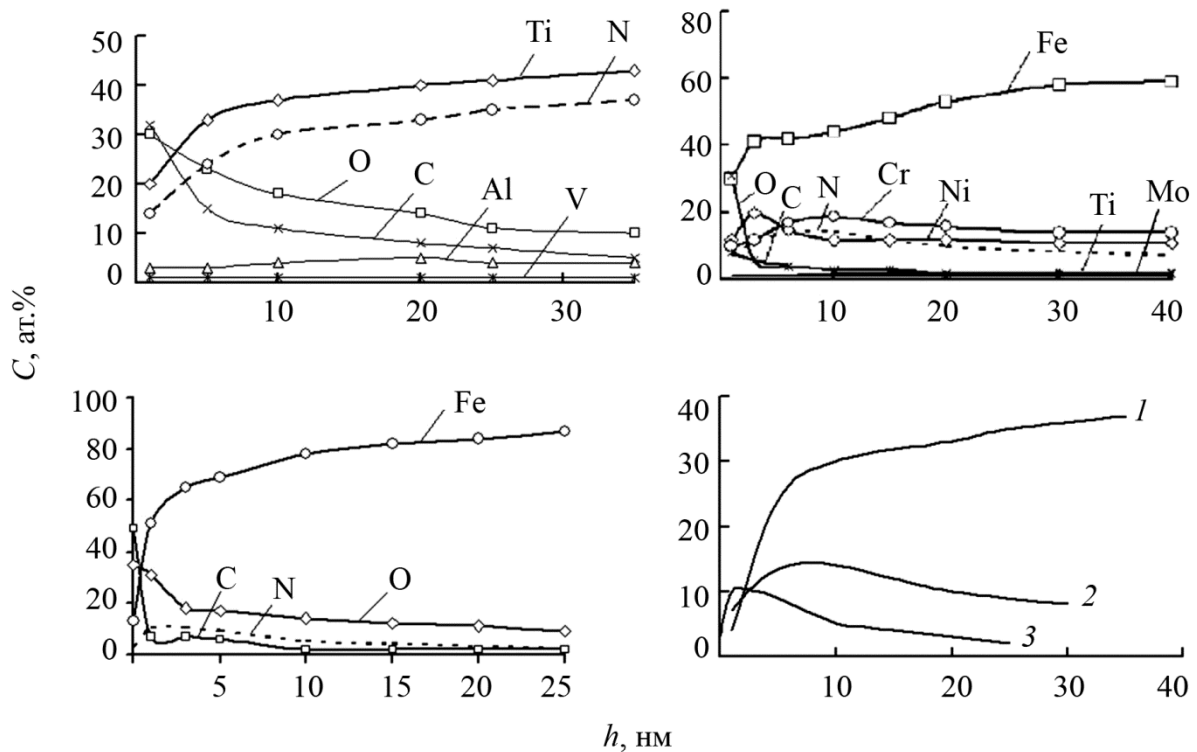


Рис. 8. Профили распределения элементов в образцах титанового сплава BT6 (а), нержавеющей стали 03X17H12M2T (б) и армко-железа (в) после имплантации ионов N⁺; профили распределения азота в образцах BT6, 03X17H12M2T и армко-железа, совмещенные в один график (г)

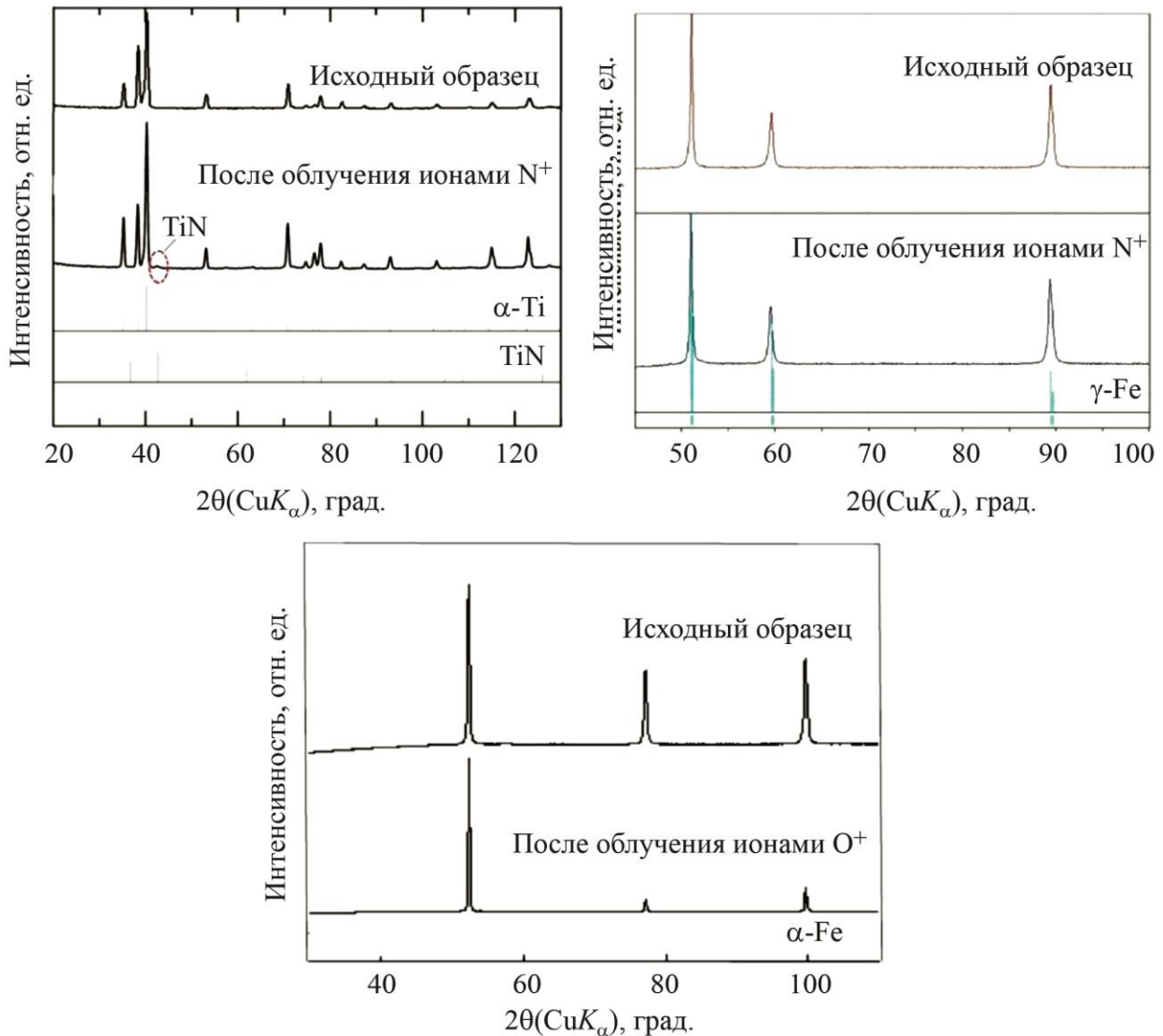


Рис. 9. Рентгенограммы образцов ВТ6 (а), 03Х17Н12М2Т (б) и армко-железа (в) до и после облучения ионами N⁺

Таким образом, резюмируя результаты проведенных исследований, можно предложить модель процессов, протекающих в поверхностных слоях в условиях ионного облучения с учетом химической активности имплантируемого элемента и компонентов металлической системы. Если при ионном облучении химическая активность имплантируемого элемента к компонентам сплава невысока, то внедренные в поверхностные слои за счет кинетической энергии ионы накапливаются до концентраций не более 5–10 ат.%, что является следствием распыления поверхности при облучении. Процессы распыления, относящиеся к процессам физической природы, в этом случае определяют формирование элементного состава поверхностных слоев сплавов. Если же химическая активность имплантируемых ионов и компонентов сплавов высока, как в случае систем O–Mn или N–Ti, то имплантируемые ионы, внедряясь в поверхностные слои, вступают в химическое взаимодействие с компонентами сплава с образованием соединений с прочной химической связью и выделением их в виде фазовых включений. Процессы распыления, которые в этом случае также сопровождают облучение, при этом либо протекают менее интенсивно, чем образование химических соединений, либо энергий облучения недостаточно, чтобы разрушить прочность связей образуемых химических соединений и распылить их. В этом случае наблюдается накопление имплантируемых

ионов до концентраций в десятки ат.%. Накопление ионов сопровождается образованием химических соединений и их выделением в виде фазовых составляющих.

4. Заключение

В работе показано, что в условиях имплантации ионов химически активных элементов в металлы и их сплавы накопление имплантируемой примеси, образование химических соединений и выделение их в виде фазовых включений определяются химической активностью имплантируемого элемента к компонентам сплава.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 121030100002-0. В части проведения исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения N 075-15-2021-1351.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН.

Литература

1. Ion-beam modification of chromium steel tribological behavior / D. A. Kozlov, B. L. Krit, V. V. Stolyarov, V. V. Ovchinnikov // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2012. – Vol. 3. – P. 216–219. – DOI: 10.1134/S2075113311030142.
2. Комаров Ф. Ф. Ионная имплантация в металлы. – М.: Энергоатомиздат., 1990. – 262 с.
3. The effect of ion implantation on tribology and hot rolling contact fatigue of Cr₄Mo₄Ni₄V bearing steel / J. Jin, Y. Chen, K. Gao, X. Huang // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 305. – P. 93–100. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.174.
4. Влияние обработки пучками ионов (Cr+V) поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА на износостойкость / А. Р. Сунгатулин, В. П. Сергеев, М. В. Федорищева, О. В. Сергеев // *Известия Томского политехнического университета*. – 2009. – Т. 315, № 2. – С. 134–137.
5. Братушка С. Н., Маликов Л. В. Ионно-плазменная модификация титановых сплавов // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2011. – № 6. – С. 126–140.
6. Rautray T. R., Narayanan R., Kim K. H. Ion implantation of titanium based biomaterials // *Progress in Materials Science*. – 2011. – Vol. 56. – P. 1137–1177. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.002.
7. Implantation of N₂⁺, O⁺ and CO⁺ ions into titanium and Ti-6Al-4V / F. Höhl, H. Berndt, P. Mayr, H.-R. Stock // *Surface and Coatings Technology*. – 1995. – Vols. 74–75 (2). – P. 765–769. – DOI: 10.1016/0257-8972(95)08274-3.
8. Formation of surface layers of stainless steel and titanium alloy by N⁺ ion implantation / V. L. Vorobyev, P. V. Bykov, A. A. Kolotov, F. Z. Gilmutdinov, I. K. Averkiev, V. Ya. Bayankin // *Physics of Metals and Metallography*. – 2021. – Vol. 122, No. 12. – P. 1213–1219. – DOI: 10.1134/S0031918X21120139.
9. Improving the tribological properties of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen-ion implantation / Y. Itoh, A. Itoh, H. Azuma, T. Hioki // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 111, No. 2. – P. 172–176. – DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00728-2.
10. Surface characterization of passive film formed on nitrogen ion implanted Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys using sims / L. Thair, U. K. Mudali, S. Rajagopalan, R. Asokamani, B. Raj // *Corrosion Science*. – 2003. – Vol. 45, No. 9. – P. 1951–1967. – DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00027-1.

11. Effect of O⁺ ion implantation on the composition and chemical structure of nanosized surface layers of a copper–nickel alloy Cu50Ni50 / V. L. Vorobyev, F. Z. Gilmutdinov, P. V. Bykov, V. Ya. Bayankin, A. A. Kolotov // *Physics of Metals and Metallography*. – 2018. – Vol. 119, No. 9. – P. 870–875. – DOI: 10.1134/S0031918X18090144.
12. Формирование наноразмерных слоев на поверхности 3D-металлов имплантацией ионов O⁺ / В. Л. Воробьев, Ф. З. Гильмутдинов, П. В. Быков, В. Я. Баянкин, И. Н. Климова, И. Г. Поспелова // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2018. – Т. 20, № 3. – С. 354–364.
13. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / под ред. Р. Бериша. – М. : Мир, 1984. – 336 с.
14. Влияние имплантации ионов азота на коррозионно-электрохимические и другие свойства армко-железа. Ч. II. Коррозионно-электрохимическое поведение образцов армко-железа, подвергнутых имплантации ионами азота / С. М. Решетников, О. Р. Бакиева, Е. М. Борисова, В. Л. Воробьев, Ф. З. Гильмутдинов, Т. С. Картапова, В. Я. Баянкин // *Коррозия: материалы, защита*. – 2018. – № 4. – С. 1–8.
15. Bogomolov D. V., Gorodetsky A. E., Alimov V. Kh. Structure and phase transformations caused by oxygen ion implantation into titanium // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2012. – No. 6. – P. 578–586. – DOI: 10.1134/S1027451012070051.
16. Особенности формирования оксидных фаз в условиях ионного облучения титановых материалов / И. А. Курзина, И. А. Божко, Н. А. Попова, М. В. Федорищева, А. А. Качаев, Н. Р. Сизоненко // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2013. – Т. 77, № 9. – С. 1271–1275. – DOI: 10.7868/S0367676513090263.
17. Budzynski P. Long-range effect in nitrogen ion-implanted AISI 316L stainless steel // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2015. – Vol. 342. – P. 1–6. – DOI: 10.1016/J.NIMB.2014.09.004.
18. Effect of nitrogen and molybdenum ion implantation in the tribological behavior of AA7075 aluminum alloy / R. Figueroa, C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, G. Pena // *Wear*. – 2012. – Vols. 276–277. – P. 53–60. – DOI: 10.1016/J.WEAR.2011.12.005.
19. The effect of ion implantation on tribology and hot rolling contact fatigue of Cr4Mo4Ni4V bearing steel / J. Jin, Y. Chen, K. Gao, X. Huang // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 305. – P. 93–100. – DOI: 10.1016/J.APSUSC.2014.02.174.
20. Nitriding aluminum alloys by N-multicharged ions implantation: correlation between surface strengthening and microstructure modifications / E. Hug, S. Thibault, D. Chateigner, L. Maunoury // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206, iss. 24. – P. 5028–5035. – DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2012.04.033.
21. Nitrogen ion implantation on the mechanical properties of AISI 420 martensitic stainless steel / J. Zhang, Sh. Peng, A. Zhang, J. Wen, T. Zhang, Y. Xu, Sh. Yan, H. Ren // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 305. – P. 132–138. – DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.022.
22. Shelekhov E. V., Sviridova T. A. Programs for X-ray analysis of polycrystals // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2000. – Vol. 42. – P. 309–313. – DOI: 10.1007/BF02471306.
23. Воробьев В. Л., Бакиева О. Р., Мухгалин В. В. Изменения в химическом составе и локальной атомной структуре поверхности сплавов Cu-Ni и Cu-Mn после облучения ионами аргона и кислорода // XIII международный семинар «Структурные основы модифицирования материалов», г. Обнинск, 29 июня–2 июля 2015 г. : тезисы. – Обнинск, 2015. – С. 50–51.
24. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. – 2-е изд., испр. и доп. – Ленинград : Химия, 1978. – 392 с.
25. Болгар А. С., Литвиненко В. Ф. Термодинамические свойства нитридов. – Киев: Наукова Думка, 1980. – 282 с.
26. URL: <https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx> (date of application: 18.01.2023).

27. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха; пер. с англ. – М. : Мир, 1987. – 598 с.
28. Нефёдов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений : справочник. – М. : Химия, 1984. – 256 с.