

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 546.82:539.4.019

ВЛИЯНИЕ ПООЧЕРЕДНОГО ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ O^+ И N^+ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ Ti–Al–V

© 2024 г. В. Л. Воробьев^{а, *}, В. С. Гладышева^а, П. В. Быков^а, С. Г. Быстров^а,
И. Н. Климова^а, А. В. Сюгаев^а, А. А. Колотов^а, В. Я. Баянкин^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: Vasily_L.84@udman.ru

Поступила в редакцию 02.11.2023 г.

После доработки 15.12.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2024 г.

Проведено исследование химического состава, морфологии поверхности и электрохимических свойств сплава системы Ti–Al–V в исходном состоянии, после облучения ионами O^+ и поочередных облучений ионами O^+ и N^+ с разными дозами облучения ионов N^+ . Показано, что в условиях облучения ионами O^+ происходит интенсивное окисление атомов титана, сопровождающееся образованием оксидов и гидрооксидов титана. Установлено, что при последующем облучении ионами N^+ накопление азота и образование нитрида титана TiN осуществляется до меньших концентраций, чем без предобработки облучением ионами O^+ . Предполагается, что это обусловлено более высокой, по сравнению с азотом, химической активностью кислорода по отношению к атомам титана.

Ключевые слова: нитриды и оксиды титана, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, химический состав, ионная имплантация, титановый сплав ВТ6, электрохимические испытания

DOI: 10.31857/S0015323024050127, EDN: XVPRJP

ВВЕДЕНИЕ

Ионная имплантация в металлы и их сплавы позволяет существенно изменить характеристики поверхностных слоев, повышая их твердость, прочность, износостойкость, коррозионную стойкость и другие свойства [1–7]. Облучение металлических материалов, в частности в режиме ионной имплантации, представляет собой сложные взаимосвязанные физико-химические процессы [8–14]. На сегодняшний день роль процессов физической и химической природы изучена недостаточно. Ранее [15] нами было показано, что накопление азота до концентраций 30–40 ат.% в поверхностных слоях титанового сплава ВТ6 при имплантации ионов N^+ определяется атомами титана. Проведенные сравнительные исследования позволили предположить о преобладающем влиянии процессов химической природы на формирование поверхностных слоев, в частности, химической активности атомов титана по отношению к имплантируемому элементу [16, 17]. Для подтверждения данного предположения в настоящей работе предлагается провести облучение титанового сплава ВТ6

поочередно вначале ионами O^+ , а затем ионами N^+ . Предварительное облучение ионами O^+ из-за более высокой химической активности кислорода по отношению к атомам титана должно привести к изменениям в процессах накопления имплантируемого элемента и формирования фазовых составляющих на поверхности сплава при последующем облучении ионами N^+ . В частности, атомы титана, связанные кислородом в оксиды в результате предварительного облучения ионами O^+ , будут в меньшей степени определять накопление азота и образование нитридных фаз, подтверждая, таким образом, существенную роль процессов химической природы в формировании поверхностных слоев.

Цель данной работы – исследование влияния поочередного облучения ионами O^+ и N^+ на морфологию поверхности, элементный и химический состав поверхностных слоев, а также электрохимические свойства титанового сплава ВТ6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы из сплава ВТ6 представляли собой пластины с размерами 10×10 мм и толщиной

Таблица 1. Режимы импульсного ($f=100$ Гц, $t=1$ мс) облучения ионами O^+ и поочередного облучения ионами O^+ и N^+ титанового сплава ВТ6

Режим	Ионы	Параметры облучения		
		Энергия ионов, кэВ	Доза облучения, ион/см ²	Плотность тока, мкА/см ²
№1	O^+	30	$3 \cdot 10^{18}$	100
№2	O^+	30	$3 \cdot 10^{18}$	100
	N^+	30	10^{18}	100
№3	O^+	30	$3 \cdot 10^{18}$	100
	N^+	30	$3 \cdot 10^{18}$	100
Дополнительно	N^+	30	$3 \cdot 10^{18}$	100

2 мм. Сплав ВТ6 системы Ti–Al–V относится к числу наиболее распространенных титановых сплавов. Поверхность образцов подвергали механической шлифовке и полировке. После этого образцы очищали в органических растворителях с применением ультразвука.

Перед ионной имплантацией образцы подвергали рекристаллизационному отжигу при температуре 800°C в течение 1 ч в высоком вакууме $\sim 10^{-5}$ Па. После отжига проводили финишную полировку поверхности на войлоке с использованием полирующих паст и промывку образцов в ультразвуковой ванне в различных растворителях. Цель финишной полировки – очистка от адсорбированных примесей, осажденных на поверхность из остаточной атмосферы вакуума в процессе отжига.

Облучение ионами O^+ и поочередное облучение ионами O^+ и N^+ проводили в импульсно-периодическом режиме с параметрами облучения, представленными в табл. 1. В табл. 1 также представлены параметры облучения образцов ионами N^+ . Вакуум в камере имплантера в процессе облучения составлял $\sim 10^{-2}$ Па. Температура образцов, контролируемая с помощью термпары, не превышала в процессе облучений 300°C. Величины проективных пробегов ионов N^+ и O^+ в титане при энергии ионов 30 кэВ, рассчитанная SRIM методом, составляет 53.9 и 48.9 нм соответственно [18].

Химический состав поверхностных слоев исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ESC2401 с использованием $MgK\alpha$ -излучения (1253.6 эВ). Энергетическая шкала спектрометра откалибрована по энергиям связи Au 4f_{7/2} (84.0 эВ) и Cu 2p_{3/2} (932.8 эВ). Контроль зарядки образцов не использовали, так как они обладали достаточной проводимостью. Значение полной ширины на полувысоте (параметр FWHM) пика Au 4f_{7/2} составляет 1.0 эВ. Получены спектры внутренних уровней Ti 2p, Al 2p,

V 2p_{3/2}, N 1s, O 1s, C 1s с шагом 0.2 эВ. Обработку спектральных данных и расчет концентраций проводили с помощью компьютерной программы Casa XPS. (Version 2.72-r22116). Первым этапом обработки являлось сглаживание пиков, позволяющее увеличить отношение сигнал–шум, далее проводили вычитание фона по методу Ширли и определение интегральной интенсивности сигнала (площадь под кривой). Определив интегральную интенсивность фотоэлектронных пиков, находили состав исследуемого сплава по формуле:

$$C = \frac{I_a/\sigma_a}{\sum (I_i/\sigma_i)},$$

где C – концентрация, I_a – интегральная интенсивность сигнала фотоэлектронной линии, σ_a – фактор относительной чувствительности в РФЭС для данного вещества; $\sum I_i/\sigma_i$ – сумма отношений интегральных интенсивностей к факторам относительной чувствительности для всех элементов, входящих в состав твердого тела. 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 составляет ~ 1 нм/мин. Относительная погрешность определения концентрации элементов – 3 ат.% от измеряемой величины.

Химическую активность имплантируемых элементов по отношению к атомам титана оценивали по значениям энергии Гиббса ΔG° и стандартной энтальпии ΔH° образования соединений (табл. 2) [19, 20]. Отрицательные значения ΔG° и ΔH° свидетельствуют об образовании соединений при нормальных условиях. Чем ниже эти значения, тем наиболее вероятным является образование соответствующих соединений, и тем более высока химическая активность компонентов соединения между собой. Таким образом, из данных табл. 2 следует, что химическая

Таблица 2. Энергии Гиббса ΔG° и стандартные энтальпии ΔH° образования нитрида титана TiN и некоторых оксидов титана [19, 20]

Химическое соединение	Энергия Гиббса ΔG° , кДж/моль	Стандартные энтальпии образования ΔH° , кДж/моль
TiN	-294.4	-323
Ti ₂ O ₃	-1431.0	-1518
TiO ₂ (рутил)	-888.6	-943.9

активность азота по отношению к атомам титана ниже, чем у кислорода.

Исследования топографии образцов проводили на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 PRO в контактном режиме.

Среднюю арифметическую шероховатость (R_a) поверхности рассчитывали по изображениям 9 участков с базовым размером 2×2 мкм для каждого образца с помощью программы Image Analysis 3.5.0.

Рассчитаны средние размеры зерен на поверхности образцов с помощью подпрограммы Grain Watershed (рисунки boundaries of grains и average size) для кадров 5×5 мкм.

Получены рисунки с профилями поверхности образцов вдоль выбранной линии (рисунки section analysis и height profile) для кадров 5×5 мкм.

Электрохимические измерения выполнены на потенциостате Р-45Х со встроенным модулем измерения импеданса (ООО Electrochemical Instruments, г. Черноголовка). Модельной средой служил раствор хлорида натрия (3.5 %), деаэрированный высокочистым аргонном.

Измерения проводили в стеклянной ячейке с разделенными пространствами для рабочего, вспомогательного (Pt) и электрода сравнения (Ag/AgCl). Все результаты приведены относительно Ag/AgCl электрода сравнения. Расстояние между образцом и капилляром Луггина составляло 1 мм. Токосъемники прикрепляли к обратной стороне образцов с помощью проводящего клея и тщательно изолировали с помощью парафина.

Образцы выдерживали в электролите в течение часа для достижения стационарного состояния. После этого записывали вольтамперную кривую образцов со скоростью 1 мВ/с от потенциала, который был на 300 мВ меньше потенциала разомкнутой цепи, и до 5000 мВ относительно Ag/AgCl. Все результаты приведены к 1 см^2 площади поверхности образцов. Моделирование экспериментальных данных проводили с помощью программы ZView.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены профили распределения элементов в поверхностных слоях образцов титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии (рис. 1а) и после облучения ионами N^+ (рис. 1б), полученные методом РФЭС.

Из представленных данных следует, что исходная поверхность характеризуется достаточно глубоким до ~ 20 нм адсорбированным слоем, состоящим, в основном, из атомов титана и кислорода. По всей видимости, такую глубину имеет естественная пленка из оксидов титана на поверхности сплава, что является следствием высокой химической активности ее компонентов между собой. Облучение ионами N^+ приводит к накоплению азота в приповерхностных слоях образцов (рис. 1б). Накопление азота осуществляется до концентраций более 30 ат. %. При этом характер изменений в профилях распределений атомов азота и титана совпадают. Это свидетельствует о влиянии атомов титана на накопление азота. Следует отметить, что ни при каких параметрах об-

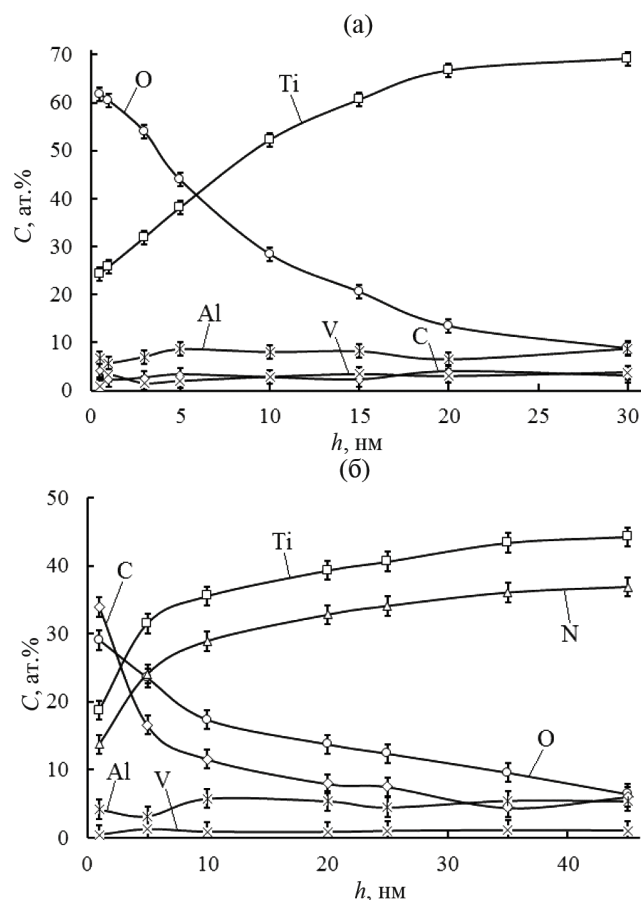


Рис. 1. Профили распределения в образцах титанового сплава ВТ6 до имплантации (а) и после имплантации ионов N^+ (б).

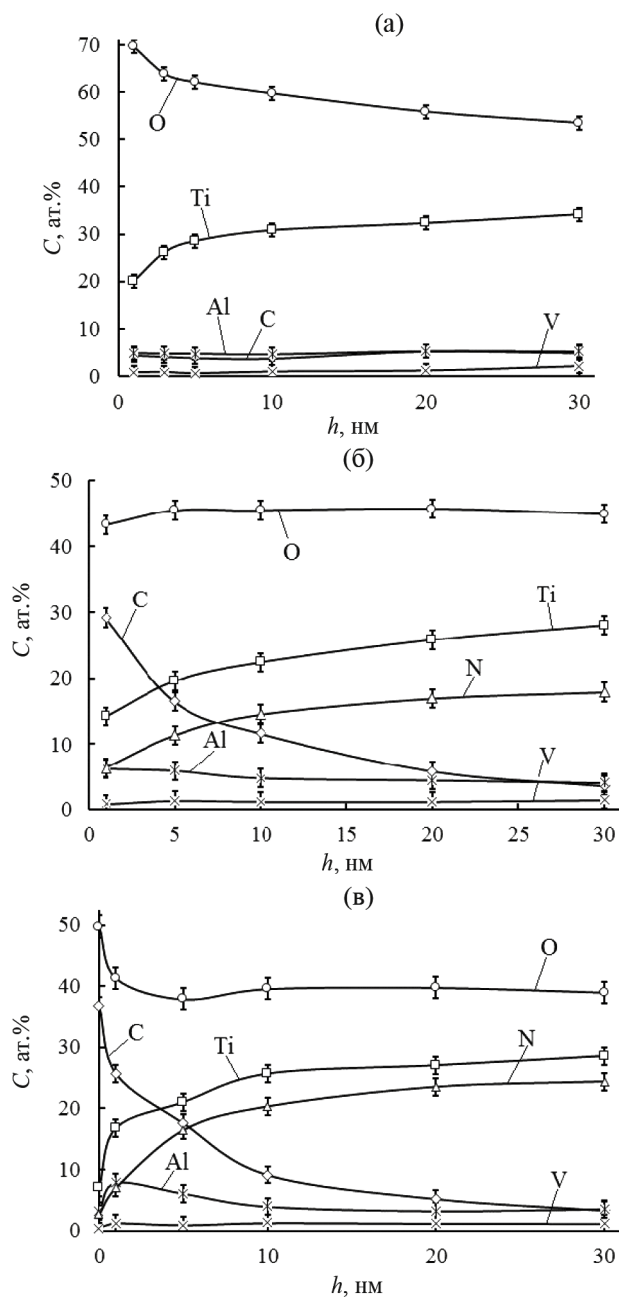


Рис. 2. Профили распределения элементов в образцах сплава ВТ6 после имплантации ионов O^+ (а), после поочередного облучения ионами O^+ и N^+ с дозой ионов N^+ 10^{18} ион/см² (б) и после поочередного облучения ионами O^+ и N^+ с дозой ионов N^+ $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² (в).

лучения ионами N^+ образцов нержавеющей стали [21], образцов углеродистой стали марки Ст3 [22] и образцов армко-железа [23] не удастся накопить азот до столь высоких концентраций. Это может косвенно свидетельствовать о существенной роли химической активности атомов титана и азота в формировании поверхностного слоя.

Облучение ионами O^+ приводит к тому, что накопление имплантируемого элемента осу-

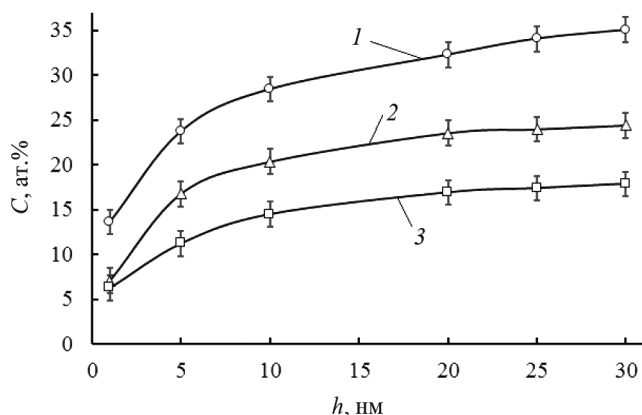


Рис. 3. Профили распределения азота в образцах ВТ6, совмещенные в один график: 1 – имплантация ионов N^+ , 2 – имплантация ионов O^+ и N^+ с дозой ионов N^+ $3 \cdot 10^{18}$ ион/см², 3 – имплантация ионов O^+ и N^+ с дозой ионов N^+ 10^{18} ион/см².

ществляется еще до более высоких концентраций (рис. 2а). Максимальное значение концентрации кислорода 70 ат.% приходится на поверхность сплава и далее с увеличением глубины снижается до примерно 60 ат.%. Подобное поведение кислорода, вероятнее всего, является следствием еще более высокой химической активности атомов кислорода по отношению к атомам титана. Концентрация атомов титана составляет около 30 ат.%. Соотношение концентраций атомов титана и кислорода близкое 2 к 1 позволяет предполагать об образовании оксида титана TiO_2 .

После поочередных облучений ионами O^+ и N^+ как с дозой облучения ионов N^+ 10^{18} ион/см², так и с дозой облучения $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² к профилям распределений элементов добавляется азот (рис. 2б и в). Его накопление осуществляется до значительно меньших концентраций, чем в случае облучения ионами N^+ без предобработки (рис. 1б). Особенно наглядно это можно продемонстрировать, если совместить профили распределения азота при всех режимах облучения в один график (рис. 3).

Из рис. 3 следует, что накопление азота после поочередного облучения с дозой ионов N^+ 10^{18} ион/см² снижается примерно в 2 раза (рис. 3, профиль 3). После поочередного облучения с дозой ионов N^+ $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² снижение концентрации происходит приблизительно в 1.5 раза (рис. 3, профиль 2). Также следует обратить внимание, что и в случае поочередных облучений поведение профилей распределения атомов титана и азота совпадают. Это, опять же косвенно, свидетельствует о влиянии на накопление азота атомов титана, но, как показано выше, до меньших концентраций. По всей видимости, атомы титана в результате предварительного облучения

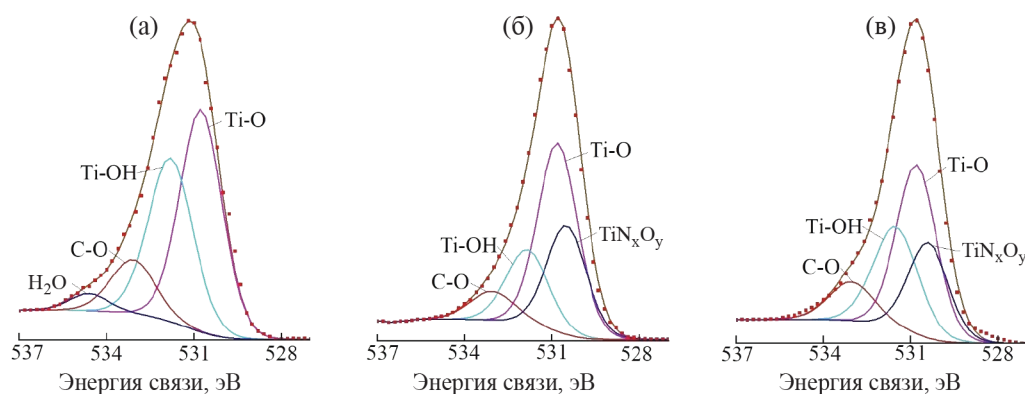


Рис. 4. РФЭ-спектр $O\ 1s$, полученный с глубины ~ 20 нм, в образце BT6 после имплантации N^+ (а), после поочередного облучения ионами O^+ и N^+ с дозой ионов $N^+ 10^{18}$ ион/см 2 (б), после поочередного облучения ионами O^+ и N^+ с дозой ионов $N^+ 3 \cdot 10^{18}$ ион/см 2 (в).

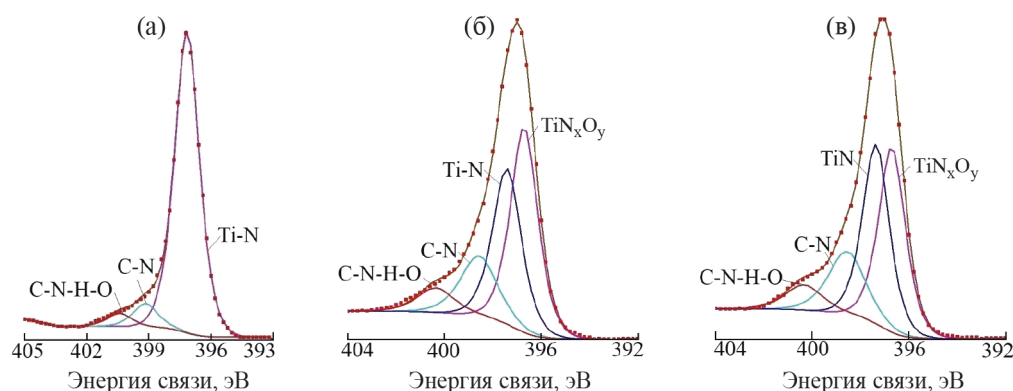


Рис. 5. РФЭ-спектр $N\ 1s$, полученный с глубины ~ 20 нм, в образце BT6 после имплантации N^+ (а), после поочередного облучения ионами O^+ и N^+ с дозой ионов $N^+ 10^{18}$ ион/см 2 (б), после поочередного облучения ионами O^+ и N^+ с дозой ионов $N^+ 3 \cdot 10^{18}$ ион/см 2 (в).

ионами O^+ оказываются связанными кислородом в оксиды титана и поэтому в меньшей степени оказывают влияние на накопление азота при последующем облучении ионами N^+ .

Данное предположение подтверждается и анализом РФЭ-спектров $O\ 1s$ и $N\ 1s$ (рис. 4 и 5 соответственно).

Из данных РФЭ-спектров $O\ 1s$ следует, что, хотя величина полной ширины спектра на его полувысоте для всех образцов имеет приблизительно одинаковые значение — около 2 эВ (табл. 3), однако вид спектров изменяется (рис. 4). Это проявляется в небольшом смещении правого крыла спектра в сторону меньших энергий в образцах после поочередных облучений.

Анализ спектров $O\ 1s$ с использованием методики разложения спектров позволяет выявить, что причиной такого сдвига является появление в спектре составляющей, соответствующей оксинитриду титана TiN_xO_y . Кроме этого, наряду

Таблица 3. Значения полной ширины на полувысоте FWHM спектра $O\ 1s$, полученные с глубины примерно 20 нм, образцов до и после облучений

Образец	FWHM, эВ
Исх. BT6	2.05
$O^+ \rightarrow$ BT6	2.06
$O^+ + N^+ (10^{18} \text{ ион/см}^2) \rightarrow$ BT6	1.94
$O^+ + N^+ (3 \cdot 10^{18} \text{ ион/см}^2) \rightarrow$ BT6	1.96

с оксинитридом титана в спектре $O\ 1s$ имеются составляющие от оксидов титана $Ti-O$, гидроксидов титана $Ti-OH$ и незначительной доли компоненты с $C-O$ -связями. Компонента от $Ti-O$ -связей во всех спектрах является преобладающей. Отличительной особенностью в спектре $O\ 1s$ образца, облученного ионами N^+ без предобработки, является отсутствие в спектре компоненты от оксинитрида титана TiN_xO_y . Полученные ре-

Таблица 4. Значения полной ширины на полувысоте FWHM спектра N 1s, полученные с глубины ~20 нм, образцов до и после облучений

Образец	FWHM, эВ
$N^+ \rightarrow VT6$	1.43
$O^+ + N^+ (10^{18} \text{ ион/см}^2) \rightarrow VT6$	1.92
$O^+ + N^+ (3 \cdot 10^{18} \text{ ион/см}^2) \rightarrow VT6$	1.89

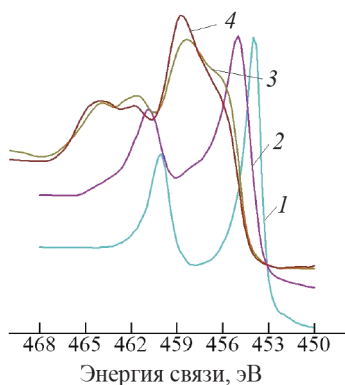


Рис. 6. РФЭ-спектр Ti 2p, полученный с глубины ~20 нм, в исходном образце VT6 (1), в образце VT6 после имплантации ионов N^+ (2), после поочередного облучения с дозой ионов $N^+ 10^{18}$ ион/см² (3), после поочередного облучения с дозой ионов $N^+ 3 \cdot 10^{18}$ ион/см² (4).

зультаты свидетельствуют об интенсивном окислении атомов титана в условиях облучения ионами O^+ , что, очевидно, обусловлено высокой химической активностью атомов титана и кислорода [19, 20].

Анализ РФЭ-спектров N 1s в образцах после облучения ионами N^+ и поочередных облучений ионами O^+ и N^+ представлен на рис. 5 и в табл. 4.

Отличие в спектрах N 1s проявляется, прежде всего, в их уширении после поочередных облучений (табл. 4). Величина параметра FWHM увеличивается от 1.43 эВ до приблизительно 1.9 эВ. Рост величины параметра FWHM свидетельствует о появлении в поверхностных слоях образцов дополнительного химического состояния атомов азота. В образце после облучения ионами N^+ атомы азота находятся, в основном, в нитриде титана TiN со степенью окисления атомов титана Ti^{2+} (рис. 5а) [24]. Кроме этого, имеется незначительная доля соединений с C—N и C—N—N—O-связями (рис. 5а). После поочередных облучений к спектру N 1s добавляется компонента от оксинитрида титана TiN_xO_y (рис. 5б и в) [24]. Таким образом, из представленных данных следует, что в результате поочередных облучений ионами O^+ и N^+ происходит формирование в поверхностных слоях образцов сплава VT6 наряду с нитридом титана TiN оксинитрида титана TiN_xO_y .

Образование указанных выше соединений подтверждается и данными спектров Ti 2p (рис. 6). В исходном состоянии спектр Ti 2p представлен линией Ti 2p_{3/2} с энергией связи 454 эВ и отстоящим от нее дуплетом Ti 2p_{1/2} на 6.15 эВ (рис. 6, спектр 1). Это свидетельствует о металлическом состоянии атомов титана со степенью окисления Ti^0 . Это атомы титана, находящиеся в узлах кристаллической решетки сплава VT6. После имплантации ионов N^+ спектр Ti 2p трансформируется. Это проявляется, во-первых, в сдвиге максимумов спектров в сторону больших энергий примерно на 1 эВ, в уменьшении расстояния между дуплетами примерно до 6 эВ и в уширении спектров (рис. 6, спектр 2). Полученные данные свидетельствуют о преобладающем состоянии атомов титана в этом случае со степенью окисления Ti^{2+} , что является следствием образования нитрида титана TiN. Спектры Ti 2p после поочередных облучений ионами O^+ и N^+ имеют более сложный вид (рис. 6, спектр 3 и 4). Вид спектров Ti 2p свидетельствует о том, что в поверхностных слоях этих образцов имеются атомы титана со степенями окисления — Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} . При этом состояние атомов со степенью окисления Ti^{4+} является преобладающим. Об этом свидетельствует самый интенсивный пик с энергией связи 458.3 эВ (рис. 6, спектр 3 и 4). Данное состояние соответствует оксиду титана с соотношением компонентов TiO_2 [24]. Отметим, что состояние с Ti—O-связями, характерное для оксидов титана и, в частности, для TiO_2 , является преобладающим и на O 1s спектрах (рис. 4).

Интересными и косвенно подтверждающими приведенные выше предположения являются результаты атомно-силовой микроскопии. В исходном состоянии морфология поверхности образцов не имеет каких-либо особенностей и представляет собой морфологию поверхности, полученную в результате механической шлифовки и полировки. После облучений наблюдаются отличительные особенности. Прежде чем рассмотреть эти особенности, отметим, что параметр шероховатости поверхности R_a образцов в исходном состоянии составляет 3.4 нм и соответствует 14 классу шероховатости поверхности (табл. 5).

Особенностями в морфологии поверхности образцов после облучений являются появление по всей площади обособленных пиков округлой формы (рис. 7). Вероятнее всего, судя по представленным выше РФЭС данным, эти пики являются включениями оксидов, гидрооксидов и оксинитридов титана. Подпрограмма Grain Watershed программы обработки изображений Image Analysis 3.5.0 атомно-силового микроско-

па (АСМ) позволяет разбить поверхность образца на блоки, соответствующие размеру включений, и приблизительно оценить их размер и количество. Эти данные представлены на рис. 8. Проведенный таким образом анализ показал, что наибольшее количество включений в образце, облученном ионами O^+ , имеют размер от 100 до 200 нм.

После поочередного облучения с дозой имплантации ионов $N^+ 10^{18}$ ион/см² заметных изменений по сравнению с морфологией поверхности после облучения ионами O^+ не наблюдается. Максимальное количество включений также имеет размер 100–200 нм. После поочередного облучения с применением дозы имплантации ионов $N^+ 3 \cdot 10^{18}$ ион/см² количество пиков на поверхности, образующих максимум на распределении по размерам, возрастает до 500 пиков на квадрат 5×5 мкм и их размер уменьшается до 50 нм.

На рис. 9 приведены вольтамперные кривые, полученные с образцов до и после облучений. Потенциал разомкнутой цепи ($E_{p.c.}$) для исходного образца титанового сплава ВТ6 составляет ~ -450 мВ (рис. 9, кривая 1). После обработки облучением ионами O^+ (рис. 9, кривая 2) и поочередно облучением ионами O^+ и N^+ с дозой облучения ионов $N^+ 3 \cdot 10^{18}$ ион/см² (рис. 9, кривая 4) он возрастает до ~ -250 мВ, а для образца, поочередно облученного ионами O^+ и N^+ с дозой

облучения ионов $N^+ 10^{18}$ ион/см², до ~ -120 мВ (рис. 9, кривая 3).

Вблизи $E_{p.c.}$ скорость анодного окисления модифицированных облучением образцов приблизительно на порядок меньше, чем у необработанного образца, что может свидетельствовать о повышении коррозионных свойств. В диапазоне от $E_{p.c.}$ до 500 мВ по скорости окисления образца можно расположить следующим образом. Максимальная скорость окисления соответствует исходному образцу, а минимальная скорость окисления наблюдается в образце, облученном ионами O^+ и N^+ с дозой имплантации ионов $N^+ 10^{18}$ ион/см².

В диапазоне 500–1500 мВ максимальная скорость окисления наблюдается в образцах, поочередно облученных ионами O^+ и N^+ (рис. 9). Затем следует исходный образец и наименьшая скорость окисления наблюдается в образце, облученном ионами O^+ (рис. 9). Для образцов,

Таблица 5. Значения параметра шероховатости образцов до и после облучений с разными режимами

Режимы	R_a , нм	СКО, нм
—	3.4	0.8
O^+	4.5	0.9
$O^+ + N^+ (10^{18} \text{ ион/см}^2)$	5.8	0.6
$O^+ + N^+ (3 \cdot 10^{18} \text{ ион/см}^2)$	4.5	0.8

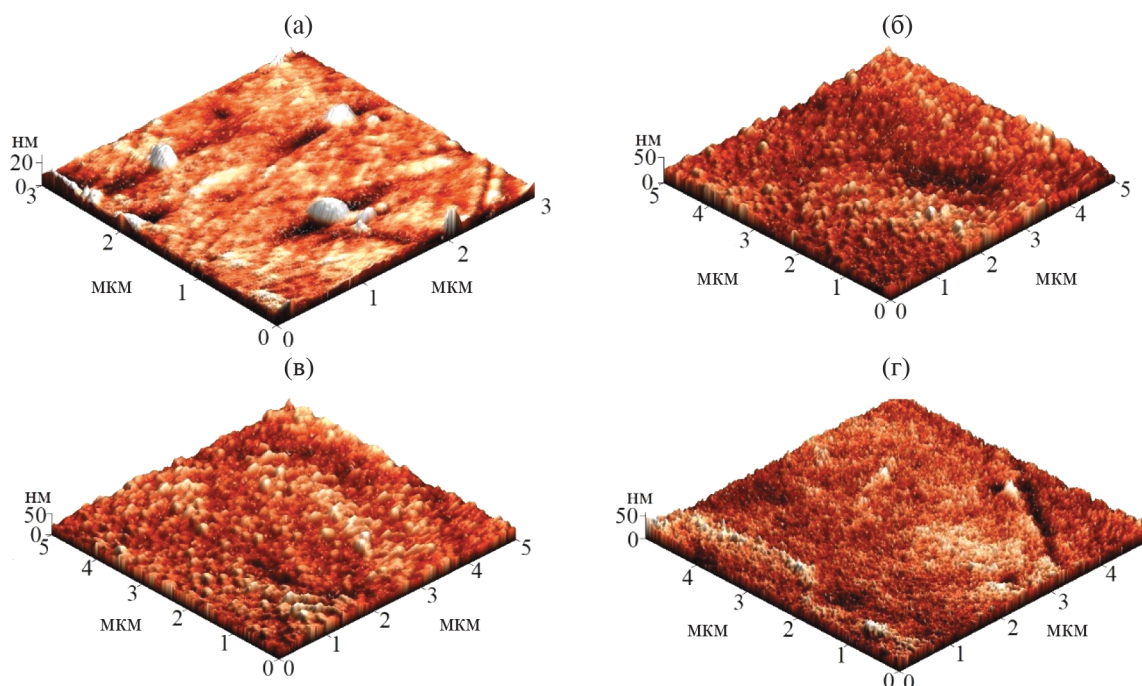


Рис. 7. АСМ-изображения поверхности образца титанового сплава ВТ6 до имплантации (а), после имплантации ионов O^+ (б), после поочередного облучения с дозой ионов $N^+ 10^{18}$ ион/см² (в) и после поочередного облучения с дозой ионов $N^+ 3 \cdot 10^{18}$ ион/см² (г).

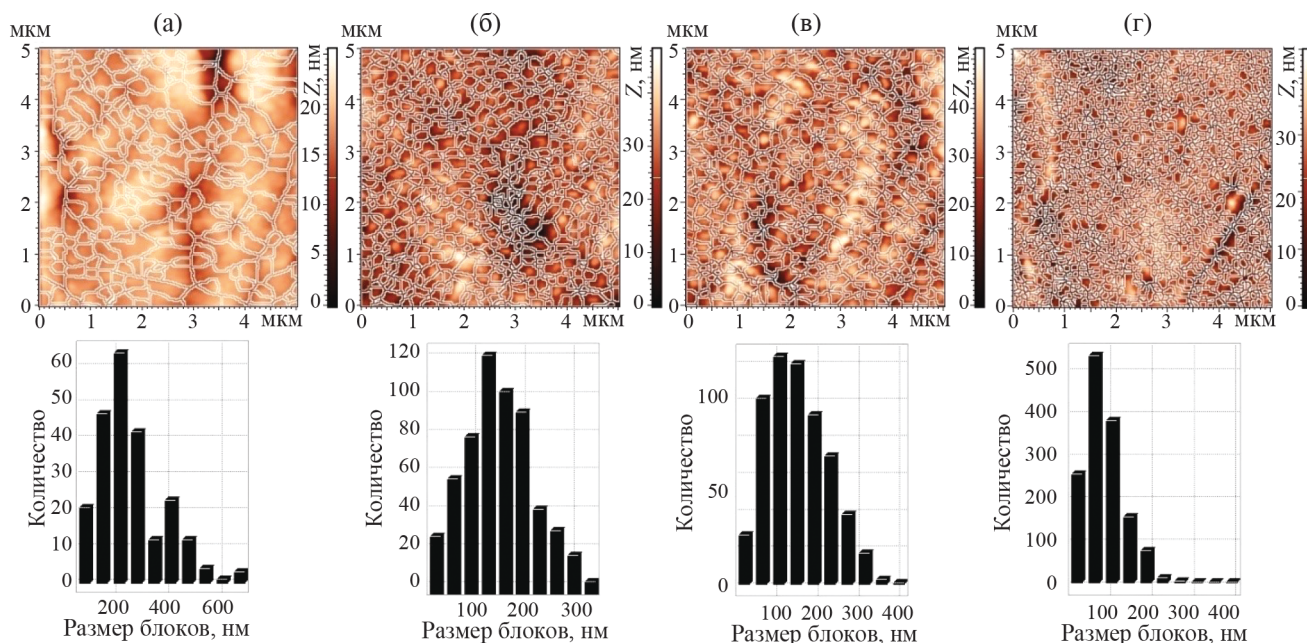


Рис. 8. Распределения по размерам блоков на поверхности образцов титанового сплава ВТ6 до имплантации (а), после имплантации ионов O^+ (б), после поочередного облучения ионами O^+ и N^+ с дозой ионов N^+ 10^{18} ион/см² (в), после поочередного облучения ионами O^+ и N^+ с дозой ионов N^+ $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² (г).

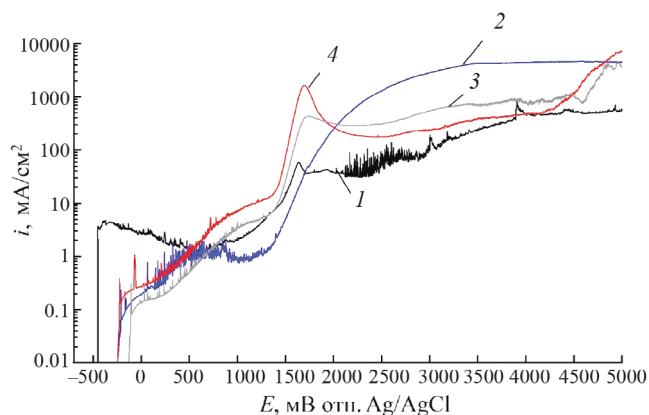


Рис. 9. Вольтамперные кривые, полученные с образцов в 3.5% растворе NaCl, в логарифмическом масштабе: 1 – исходный образец, 2 – после облучения ионами O^+ , 3 – после поочередного облучения ионами O^+ и N^+ с дозой ионов N^+ 10^{18} ион/см², 4 – после поочередного облучения ионами O^+ и N^+ с дозой ионов N^+ $3 \cdot 10^{18}$ ион/см².

поочередно облученных ионами O^+ и N^+ , это можно объяснить началом окисления фазы нитрида титана TiN. Пик окисления фазы нитрида титана наблюдается при потенциале 1700 мВ. При $E > 2000$ мВ наибольшая величина анодного тока наблюдается в образце, облученном ионами O^+ . Для этой области потенциалов характерно одновременное протекание процессов выделения кислорода, хлора и локального анодного растворения образца. Кроме этого, повышенные токи могут быть связаны с ускорением ано-

дного выделения кислорода и хлора вследствие повышенной электрокаталитической активности модифицированной поверхности.

На основании полученных результатов можно предположить о следующих процессах формирования поверхностных слоев титанового сплава ВТ6 при поочередной имплантации ионов O^+ и N^+ . Имплантация ионов O^+ приводит к интенсивному окислению атомов титана, накоплению кислорода до концентраций 60–70 ат.%, образованию оксидов титана TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 , а также гидрооксидов титана. Данные соединения выделяются в виде фазовых включений с размерами от 100 до 200 нм по всей поверхности. Накопление кислорода и образование оксидов и гидрооксидов титана является следствием высокой химической активности атомов титана по отношению к кислороду и свидетельствует о преобладающей роли процессов химической природы в формировании поверхностных слоев в данном случае. При последующей имплантации ионов N^+ накопление азота также определяется атомами титана, но, поскольку его химическая активность по отношению к азоту ниже, чем к кислороду, то накопление осуществляется до меньших концентраций ~20–22 ат.% [16]. Предполагается, что это обусловлено тем, что атомы титана, определяющие накопление азота, оказываются связанными кислородом в оксиды и гидрооксиды титана. Кроме указанных соединений в поверхностных слоях формируются нитрид тита-

на TiN и оксинитрид титана TiN_xO_y . Облучение с дозой имплантации ионов N^+ 10^{18} ион/см² не приводит к изменению морфологии поверхности. Очевидно, что формирование морфологии поверхности определяется двумя конкурирующими процессами. С одной стороны, процессами распыления, а, с другой стороны, образованием химических соединений и выделением их в виде включений. По всей видимости, эффекта от процессов распыления и образования химических соединений TiN и TiN_xO_y при облучении ионами N^+ с дозой 10^{18} ион/см² недостаточно для заметных изменений морфологии поверхности. Облучение ионами N^+ с дозой $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² приводит к изменению морфологии поверхности. Это проявляется в наличии на поверхности сплава включений с размерами приблизительно в 2 раза меньшими, чем при имплантации ионов O^+ . По всей видимости, процессы химической природы в данном случае сказываются в меньшей степени, а процессы распыления, относящиеся к процессам физической природы, напротив, в большей степени. При имплантации ионов N^+ , с одной стороны, оксиды и гидрооксиды титана, сформированные в условиях предварительного облучения ионами O^+ , подвергаются распылению и, как следствие, к видимому уменьшению размеров включений. С другой стороны, происходит образование нитрида титана TiN и оксинитрида титана TiN_xO_y , включения которых, из-за более низкой химической активности азота по отношению к титану, формируются также с более маленькими размерами. Поэтому в целом, вид морфологии поверхности формируется из включений с меньшими размерами, но с гораздо большим их количеством на единицу поверхности. Ионы O^+ и N^+ имеют приблизительно одинаковые атомные массы (масса кислорода даже чуть выше), а значит эффекты от процессов распыления при бомбардировке этими ионами поверхности должны быть приблизительно одинаковыми. Однако размер частиц в случае ионов O^+ больше примерно в 2 раза. Это означает, что процессы распыления в какой-то мере не успевают за процессами образования химических соединений. Поэтому накопление имплантируемого элемента осуществляется до больших концентраций и сформированные включения имеют большие размеры. Образование указанных выше соединений приводит к улучшению коррозионных свойств в диапазоне потенциалов от потенциала разомкнутой цепи до 500 мВ. С увеличением потенциалов электрохимических испытаний рост анодного тока модифицированных образцов обусловлен разложением фаз оксидов, нитридов и оксинитридов

титана и повышением электрокаталитической активности модифицированных образцов.

ВЫВОДЫ

Выявлено, что в условиях облучения ионами O^+ происходит интенсивное окисление атомов титана, сопровождающееся образованием оксидов и гидрооксидов титана с размерами частиц от 100 до 200 нм.

При последующем облучении ионами N^+ накопление азота и образование нитрида титана TiN осуществляется до меньших концентраций, чем без предобработки облучением ионами O^+ .

С увеличением дозы последующего облучения ионами N^+ от 10^{18} до $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² размер включений из нитридов, оксидов и оксинитридов титана уменьшается от ~100–200 нм до ~50 нм, что является следствием конкурирующих процессов распыления и синтеза химических соединений.

Показано, что при электрохимических испытаниях в диапазоне от потенциала разомкнутой цепи до 500 мВ наблюдается снижение на порядок скорости окисления модифицированных образцов, что может свидетельствовать об улучшении коррозионных свойств.

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 № 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.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Д.А., Крит Б.А., Столяров В.В., Овчинников В.В. Ионно-лучевое модифицирование трибологических свойств хромистой стали // Физика и химия обр. материалов. 2010. № 1. С. 50–54.
2. Zhang J., Peng S., Zhang A., Wen J., Zhang T., Xu Y., Yan S., Ren H. Nitrogen ion implantation on the mechanical properties of AISI 420 martensitic stainless steel // Surface & Coatings Technology. 2016. V. 305. P. 132–138. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.022
3. Hug E., Thibault S., Chateigner D., Maunoury L. Nitriding aluminum alloys by N-multicharged ions implantation: Correlation between surface strengthening

- and microstructure modifications // *Surface & Coatings Technology*. 2012. V. 206. P. 5028–5035. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2012.04.033
4. *Thair L., Mudali U.K., Rajagopalan S., Asokamani R., 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. V. 45. № 9. P. 1951–1967. DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00027-1
 5. *Figueroa R., Abreu C.M., Cristybal M.J., Pena G.* Effect of nitrogen and molybdenum ion implantation in the tribological behavior of AA7075 aluminum alloy // *Wear*. 2012. V. 276. P. 53–60. DOI: 10.1016/J.WEAR.2011.12.005
 6. *Jin J., Chen Y., Gao K., Huang X.* The effect of ion implantation on tribology and hot rolling contact fatigue of Cr4Mo4Ni4V bearing steel // *Appl. Surface Sci.* 2014. V. 305. P. 93–100. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.174
 7. *Rautray T.R., Narayanan R., Kim K.H.* Ion implantation of titanium based biomaterials // *Progress Mater. Sci.* 2011. V. 56. P. 1137–1177. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.002
 8. *Комаров Ф.Ф.* Ионная имплантация в металлы. Металлургия: Энергоатомиздат, 1990. 262 с.
 9. *Овчинников В.В.* Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // *Успехи физических наук*. 2008. Т. 178. № 9. С. 992–1001.
 10. *Овчинников В.В., Макаров Е.В., Гущина Н.В.* Образование аустенита в α -сплаве Fe–Mn после холодной пластической деформации в условиях быстрого нагрева пучком ионов Ag^+ до 299°C // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 12. С. 1307–1313.
 11. *Сунгатулин А.Р., Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сергеев О.В.* Влияние обработки пучками ионов (Cr+V) поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА на износостойкость // *Известия Томского политехнического ун-та*. 2009. Т. 315. № 2. С. 134–137.
 12. *Budzynski P.* Long-range effect in nitrogen ion-implanted AISI 316L stainless steel // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2015. V. 342. P. 1–6. DOI: 10.1016/J.NIMB.2014.09.004
 13. *Богомолов Д.Б., Городецкий А.Е., Алимов В.Х.* Структурно-фазовые превращения при ионной имплантации кислорода в титан // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2012. № 7. С. 31–40.
 14. *Братушка С.Н., Маликов Л.В.* Ионно-плазменная модификация титановых сплавов // *Вопр. атомной науки и техники*. 2011. № 6. С. 126–140.
 15. *Воробьёв В.Л., Быков П.В., Колотов А.А., Гильмутдинов Ф.З., Аверкиев И.К., Баянкин В.Я.* Особенности формирования поверхностных слоев нержавеющей стали и титанового сплава имплантацией ионов N^+ // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 12. С. 1302–1308.
 16. *Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Быков П.В., Баянкин В.Я., Колотов А.А.* Влияние имплантации ионов O^+ на состав и химическое строение наноразмерных поверхностных слоев медно-никелевого сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 9. С. 903–908.
 17. *Vorobyev V.L., Bykov P.V., Bystrov S.G., Kolotov A.A., and Bayankin V. Ya.* The effect of the chemical activity of the implanted element to metal alloy components on the formation of surface layers under ion irradiation // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2023. № 3. P. 29–43. DOI: 10.17804/2410-9908.2023.3.029-043
 18. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D.* SRIM – The Stopping and Ranges of Ions in Solids (SRIM Co., Chester, 2008), <http://www.srim.org> (дата обращения 27.09.2023).
 19. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Издание 2-е, исправленное и дополненное. Ленинград: Химия, 1978. 392 с.
 20. *Болгар А.С., Литвиенко В.Ф.* Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наук. Думка, 1980. 282 с.
 21. *Воробьев В.Л., Быков П.В., Баянкин В.Я., Гильмутдинов Ф.З.* Формирование наноразмерных поверхностных слоев нержавеющей стали 03X17N12M2 имплантацией ионов N^+ // *Журнал технической физики*. 2019. Т. 89. Вып. 8. С. 1248–1253.
 22. *Воробьев В.Л., Быков П.В., Баянкин В.Я., Шушков А.А., Вахрушев А.В.* Изменение механических свойств углеродистой стали в зависимости от скорости набора дозы ионов азота и аргона // *ФММ*. 2014. Т. 115. № 8. С. 853–857.
 23. *Решетников С.М., Бакиева О.Р., Борисова Е.М., Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Картапова Т.С., Баянкин В.Я.* Влияние имплантации ионов азота на коррозионно-электрохимические и другие свойства армко-железа. Ч. II. Коррозионно-электрохимическое поведение образцов армко-железа, подвергнутых имплантации ионами азота // *Коррозия: материалы, защита*. 2018. № 4. С. 1–8.
 24. NIST XPS database, spectrum search menu [Electronic resource]. URL: <https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx> (дата обращения 27.09.2023).

EFFECT OF ALTERNATE IRRADIATION WITH O^+ AND N^+ IONS ON THE COMPOSITION, STRUCTURE, AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF A Ti–Al–V ALLOY

V. L. Vorob'ev^{1,*}, V. S. Gladysheva¹, P. V. Bykov¹, S. G. Bystrov¹, I. N. Klimova¹, A. V. Syugaev¹,
A. A. Kolotov¹, V. Ya. Bayankin¹

¹*Udmurt Federal Research Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067 Russia*

**e-mail: Vasily_L.84@udman.ru*

The chemical composition, surface morphology and electrochemical properties of the Ti–Al–V alloy in the initial state and after irradiation with O^+ ions and alternating irradiation with O^+ and N^+ ions with different doses of irradiation dose of N^+ ions are studied. Under irradiation with O^+ ions, the active oxidation of Ti atoms is shown to occurs, which is accompanied by the formation of titanium oxides and hydroxides. In the course of subsequent irradiation with N^+ ions, the accumulation of nitrogen and formation of titanium nitride TiN are found to occur to lower concentrations as compared to those observed without the preliminary irradiation with O^+ ions. It is assumed that this is due to the higher chemical activity of oxygen with respect to titanium atoms, as compared to that of nitrogen.

Keywords: titanium nitrides and oxides, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy, chemical composition, ion implantation, VT6 titanium alloy, electrochemical tests