

## Состав поверхностных слоев металлов и сплавов, облученных мощным ионным пучком

*Т.В. Панова<sup>1,\*</sup>, В.С. Ковивчак<sup>1</sup>, С.Н. Несов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия*

<sup>2</sup>*Омский государственный технический университет, Омск, Россия*

*\*panovatv@omsu.ru*

**Аннотация.** Определение изменения состава поверхностных слоев металлов и сплавов при воздействии мощным ионным пучком наносекундной длительности является важным для выяснения механизма модификации их свойств. Рассмотрены основные аналитические методы, традиционно используемые для проведения таких исследований. Комплексное применение этих методов продемонстрировано на исследовании поверхностных слоев магния (исходного и облученного мощным ионным пучком) после длительного (8 лет) хранения в окружающей атмосфере. С помощью энергодисперсионного анализа показано значительное (~90 раз) увеличение содержания кислорода при длительном хранении на исходных (необлученных) образцах. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал структурные изменения в поверхностном слое облученного магния, связанные с кристаллизацией расплава и уменьшением содержания MgO. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано изменение химического состава поверхностного слоя исходного и облученного магния при его длительном хранении.

**Ключевые слова:** мощный ионный пучок, металлы, сплавы, поверхностная модификация, методы исследования, магний, длительное хранение.

### 1. Введение

Традиционно для исследования поверхностных слоев металлов и сплавов после воздействия мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности используются: рентгеноструктурный (РСА), энергодисперсионный анализы (ЭДА). При анализе данных, полученных этими методами при исследовании модифицированного МИП тонкого поверхностного слоя металла или сплава, следует учитывать толщину поверхностного слоя, в котором формируется сигнал, регистрируемый детектором. Для РСА таким характерным параметром является толщина слоя половинного поглощения [1]. Для большинства металлов она находится в диапазоне 5–20 мкм. Однако для легких металлов она существенно больше. Так для магния она составляет 98 мкм. Если толщина модифицированного ионным пучком поверхностного слоя материала составит единицы микрометров, то его вклад в общий сигнал будет небольшой. В целом данные усредняются по объему материала, определяемому толщиной области половинного поглощения и поперечным размером падающего рентгеновского излучения. Увеличить вклад тонкого поверхностного слоя можно за счет использования т.н. метода скользящего пучка [2], однако такая приставка не входит в стандартную комплектацию большинства дифрактометров. Метод является неразрушающим.

Определение элементного состава материала с помощью энергодисперсионного анализа основано на регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого электронным пучком в области взаимодействия пучка с материалом [3]. При этом получаемые данные будут соответствовать усредненным значениям по области генерации рентгеновского излучения (особенно это важно при интерпретации данных для сплавов). Толщина анализируемого слоя не превышает единиц микрометров и зависит как от параметров материала, так и от энергии возбуждающего электронного пучка. Этот метод является неразрушающим и довольно оперативным.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при исследовании воздействия МИП на металлы и сплавы используется довольно редко. Метод основан на измерении энергии фотоэлектронов, выбитых с различных энергетических уровней атомов при

облучении вещества рентгеновским излучением, по которым определяется энергия связи электрона [4]. РФЭС используется для установления химического состава поверхностных слоев и тонких пленок [5]. Глубина анализируемого слоя 3–5 нм. При использовании ионного распыления можно получить изменение химического состава по глубине материала.

В настоящей работе, на примере исследования магния, облученного МИП будет продемонстрировано комплексное применение всех перечисленных методов для получения данных об изменениях, происходящих в поверхностном слое магния при его длительном хранении в окружающей атмосфере (с 2015 по 2023 гг.).

## 2. Материалы и методы

Диски магния (~ 99.8%) диаметром 12 мм и толщиной 2 мм механически шлифовали, полировали (алмазной пастой), затем промывали в этаноле с использованием ультразвука. Эти образцы облучали протон-углеродным пучком наносекундной длительности (30%  $H^+$  +70%  $C^+$ ,  $E \sim 250$  кэВ,  $j = 150$  А/см<sup>2</sup>,  $\tau = 60$  нс) на ускорителе "Темп" [6]. Исследование морфологии поверхности и элементный анализ производили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV, "JEOL" с энергодисперсионным анализатором Inca-350. Структурно-фазовое состояние оценивалось из дифрактограмм, снятых на дифрактометре ДРОН-3М на медном  $K\alpha$ -излучении. РФЭС анализ был выполнен с использованием Surface Science Center (RIBER, France).

## 3. Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлен элементный состав магния (исходного и облученного) после хранения в течении 8 лет в окружающей атмосфере. Видно, что при хранении наблюдается увеличение содержания углерода (во всех образцах) и кислорода в исходном (необлученном) образце. Это свидетельствует о подавление процессов окисления и коррозии магния при облучении МИП. Дифрактограммы этих образцов приведены на рис. 1а, рис. 1б).

Таблица 1. Элементный состав поверхностных слоев магния (ат.%) по данным ЭДА.

Образец	C	O	Mg
Исходный (2015)	14.5	0.3	85.2
Облученный, 1 импульс (2015)	12.2	0.2	87.6
Исходный (2023)	37.2	27.4	35.4
Облученный, 1 импульс (2023)	32.3	3.4	64.3

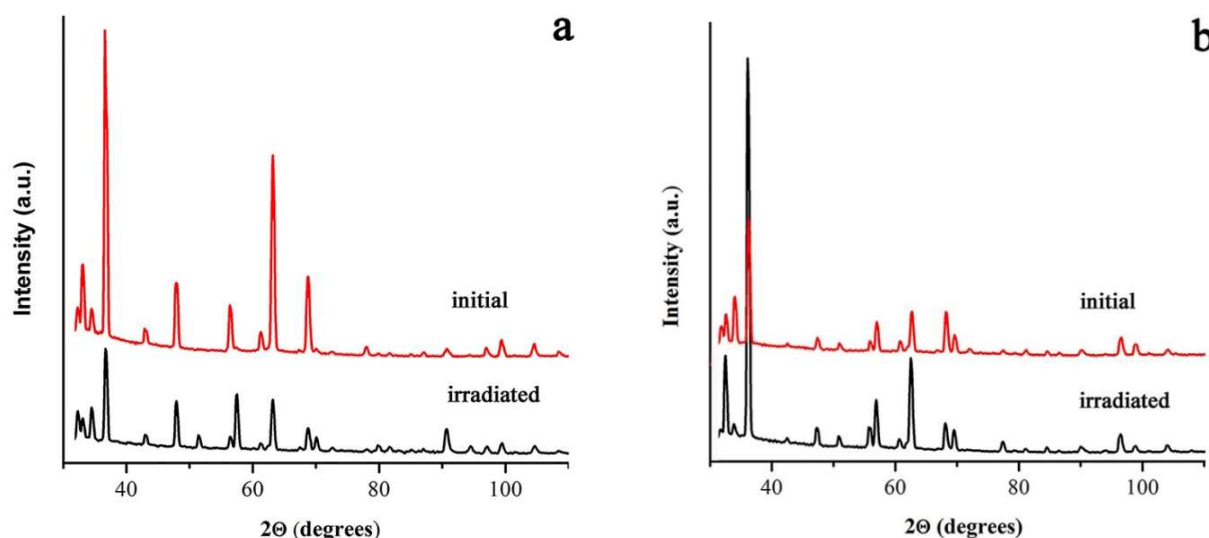


Рис. 1. Дифрактограммы исходного и облученного магния: 2015 (а) и 2023 (б).

В исходном образце (2015 г. облучения) наблюдается перераспределение интенсивностей пиков Mg и снижение пика (200) MgO при  $2\theta = 42.9^\circ$ . Для дифрактограмм образцов после 8 лет хранения характерны более высокая интенсивность основных пиков магния в облученном образце по сравнению с исходным образцом. Интенсивность пика MgO (200) при  $2\theta = 42.9^\circ$  сопоставима в обоих случаях.

Полученных данных недостаточно, чтобы корректно описать процессы, протекающие в поверхностном слое магния (исходного и облученного) при его длительном хранении в атмосфере. РФЭС исследования позволяют более детально определить химический состав тонкого поверхностного слоя образцов. Поскольку наиболее существенные различия между исходным и облученным образцами магния (по данным ЭДА) наблюдаются после длительного хранения, то целесообразно, прежде всего, исследовать химический состав поверхностного слоя этих образцов. На рис. 2 и рис. 3 показаны РФЭС спектры магния после 8 лет хранения до и после ионного травления, соответственно.

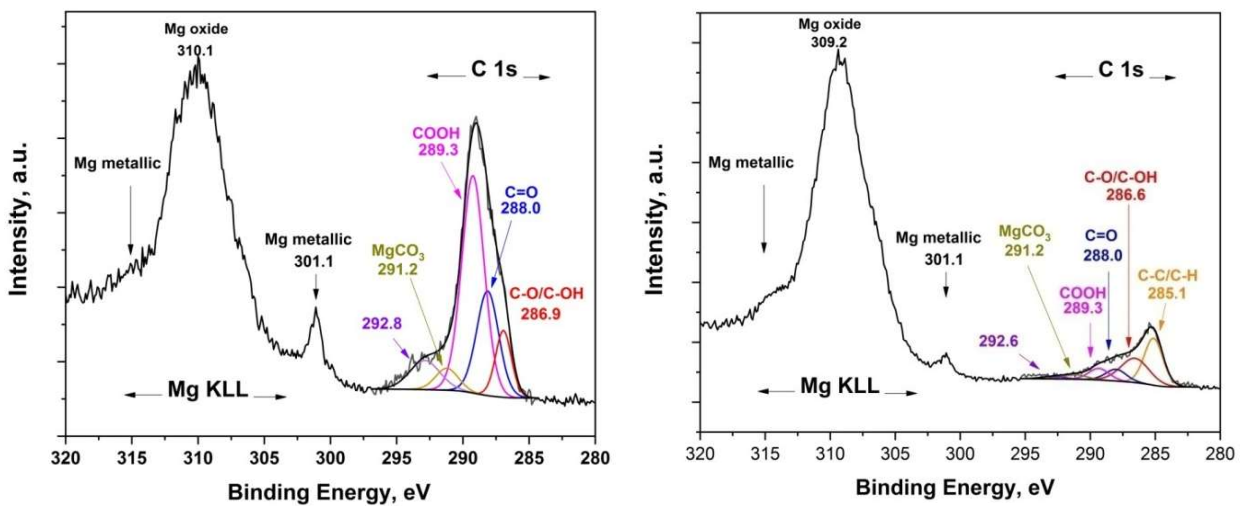


Рис. 2. РФЭС спектры исходного (слева) и облученного (справа) образца (через 8 лет) – Mg KLL + C1s (до ионного травления).

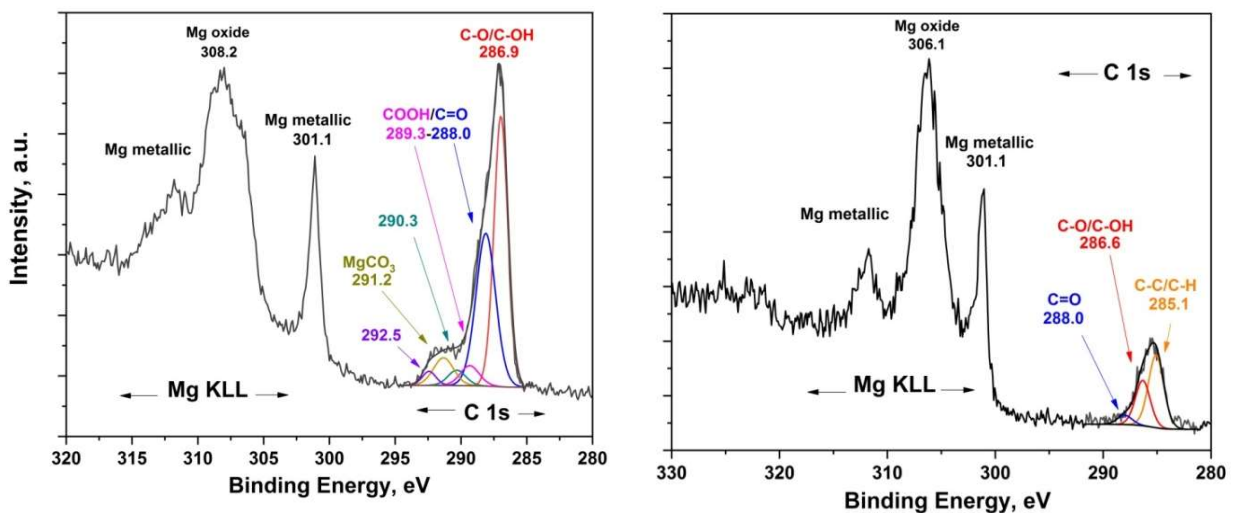


Рис. 3. РФЭС спектры исходного (слева) и облученного (справа) образца (через 8 лет) – Mg KLL + C1s (после ионного травления).

Один из основных продуктов коррозии магния –  $MgCO_3$  присутствует в поверхностном слое, как исходного, так и облученного магния, но в меньшем количестве. Однако после ионного травления в облученном образце он отсутствует, что свидетельствует о торможении процесса коррозии на облученной поверхности. С учетом анализа спектров  $O 1s$  исходного и облученного магния была установлена повышенная концентрация углерода в поверхностном слое облученного МИП магния и образование связи  $Mg-O-C$ , которая, вероятно, играет существенную роль в процессе коррозии [7]. В случае облучения МИП конструкционных материалов (сплавов сложного состава) использование РФЭС позволяет получить данные о взаимодействии компонентов сплавов как с остаточной атмосферой во время облучения, так и с окружающей средой во время хранения. Подобные данные не могут быть получены ни с помощью ЭДА, ни РСА.

#### 4. Заключение

Сочетание различных аналитических методов (РСА, ЭДА, РФЭС) при сравнительном исследовании поверхностных слоев магния (исходного и облученного МИП) при их длительном хранении в окружающей атмосфере позволило впервые оценить влияние химического состава поверхностного слоя облученного магния на его атмосферную коррозию.

Улучшение коррозионной стойкости облученного магния связывается с повышенной концентрацией углерода в поверхностном слое и образованием связей  $Mg-O-C$ . Полученные результаты важны для создания экологически чистых технологий повышения коррозионной стойкости различных изделий из магния.

#### Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Омской области № 23-22-10022, (<https://rscf.ru/project/23-22-10022/>).

При проведении исследований использовалось оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

#### 5. Литература

- [1] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of Diffraction. In: Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Boston, MA: Springer, 2005, doi:10.1007/0-387-24567-7\_2
- [2] T. Li, A.J. Senesi, B. Lee, Small angle X-ray scattering for nanoparticle research, *Chem. Rev.*, vol. **116**, 11128, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00690
- [3] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, third ed.*, New York: Springer, US, 2003.
- [4] C.D. Wanger, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp, 1986.
- [5] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy., A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp., 1992.
- [6] А.И. Пушкарев, Ю.И. Егорова, А.И. Прима, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, *Генерация, диагностика и применение мощных ионных пучков с высокой плотностью энергии*. Новосибирск: АНС СибАК, 2019.

- [7] V.S. Kovivchak, S.N. Nesov, T.V. Panova, P.M. Korusenko, Effect of irradiation with a high-power ion beam of nanosecond duration on the composition of magnesium surface layers during long-term atmospheric corrosion, *Applied Surface Science*, vol. **654**, 159491, 2024, doi: 10.1016/j.apsusc.2024.159491