
**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.295:539.216.2

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ
ТИТАНОВОГО СПЛАВА ИОННО-ЛУЧЕВЫМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ
УГЛЕРОДА ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ N⁺**

© 2020 г. В. Л. Воробьев^a, *, Ф. З. Гильмутдинов^a, А. В. Сюгаев^a,
П. В. Быков^a, В. Я. Баянкин^a

^aУдмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН,
ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: vasily_1.84@mail.ru

Поступила в редакцию 13.08.2019 г.

После доработки 26.11.2019 г.

Принята к публикации 18.12.2019 г.

Исследовано формирование наноразмерных слоев на поверхности титанового сплава ВТ6 методом ионно-лучевого перемешивания углерода имплантацией ионов N⁺. Выявлено, что в переходном слое системы пленка углерода на поверхности титанового сплава ВТ6 создают условия для образования карбидов и нитридов титана. Тонкий поверхностный слой (~10–20 нм) как после нанесения пленки углерода, так и после ее ионно-лучевого перемешивания состоит в основном из углерода, находящегося в разупорядоченном состоянии с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией связей С–С. Формирование нитридов и карбидов титана в переходном слое и разупорядоченной структуры углерода в тонком поверхностном слое обуславливает увеличение коррозионной стойкости исследуемого сплава в 10 раз.

Ключевые слова: ионно-лучевое перемешивание, нанопленки углерода, карбиды и нитриды титана, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0015323020050149

ВВЕДЕНИЕ

Пленки и покрытия на основе карбидов и нитридов переходных металлов широко используются в машиностроении, микроэлектронике, медицине и других областях для повышения прочностных характеристик материалов, защиты поверхности от коррозии, улучшения дизайна изделий и так далее [1–8]. Перспективным методом формирования покрытий и пленок с заданными свойствами является метод магнетронного напыления совместно с ионно-лучевой обработкой [4, 6]. Воздействие потоком высокоэнергетических ионов на предварительно нанесенные слои легирующего вещества позволяет формировать наноразмерные покрытия с высокой адгезией к подложке. Несмотря на многочисленные исследования в этом направлении, процессы формирования наноразмерных углеродных, карбидных и карбонитридных покрытий на металлических поверхностях при ионно-лучевом перемешивании изучены недостаточно. В связи с этим целью настоящей работы было исследование элементного состава, межатомных химических связей, атомной структуры и коррозионных свойств поверхностных слоев титанового сплава ВТ6, сформированных

методом ионно-лучевого перемешивания углерода имплантацией ионов N⁺.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Титановые образцы ВТ6 представляли собой пластины размером 10 × 10 мм и толщиной 2 мм. Поверхность образцов подвергали механической шлифовке, полировке и очистке в органических растворителях. Перед нанесением пленки углерода проводили рекристаллизационный отжиг образцов при температуре 800°C в течение 1 ч в высоком вакууме (~10⁻⁵ Па) и чистку поверхности ионами аргона с энергией 1.8 кэВ, ток пучка 100 мА, время травления 20 мин. Пленку углерода напыляли магнетронным способом с использованием графитовых мишеней на установке “Катод-1М” в среде аргона при постоянном токе и температуре подложки 523 К. Толщина напыленной пленки составила 30–35 нм. Ионно-лучевое перемешивание углерода осуществляли в ходе облучения ионами N⁺ с энергией 30 кэВ в импульсно-периодическом режиме (100 Гц, 1 мс), плотность тока ионов в импульсе 3 мА/см², дозы облучения 5 × 10¹⁶

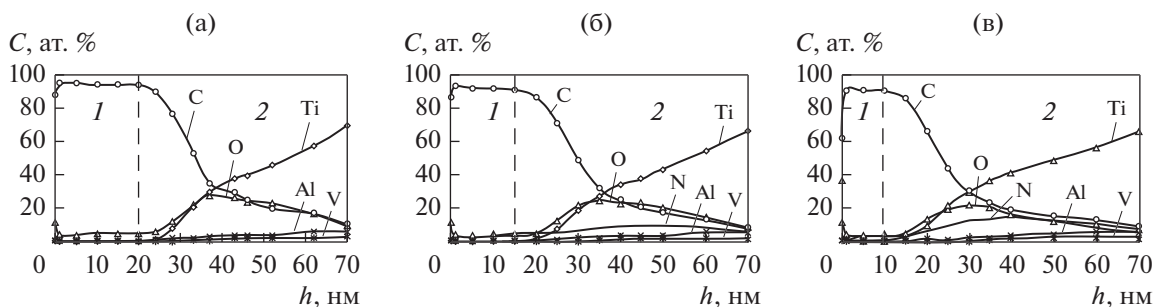


Рис. 1. Профили распределения элементов в наноразмерных поверхностных слоях образцов с исходно-напыленной пленкой (а) и после ее ионно-лучевого перемешивания имплантацией ионов N^+ с дозами облучения 5×10^{16} (б) и 10^{17} ион/см² (в).

и 10^{17} ион/см². Расчетные значения проективных пробегов ионов N^+ в графите и титане при энергии 30 кэВ составляют ~ 61.9 нм и ~ 49.5 нм [9] соответственно. Дополнительно, для сравнения, несколько образцов титанового сплава (без пленки углерода) были облучены ионами N^+ с параметрами, идентичными тем, что использовали при ионно-лучевом перемешивании. Исследования химического состава поверхностных слоев образцов выполняли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ЭС-2401 с MgK_{α} -возбуждением спектра фотоэлектронов ($E = 1253.6$ эВ). Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла 3%. Послойный РФЭС-анализ проведен с помощью распыления поверхности ионами аргона со скоростью травления поверхности ~ 1 нм/мин. Анализ химического состояния элементов проводили с использованием эталонных спектров, справочных данных [10, 11] и электронной базы данных [12]. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) пленок углерода после ионно-лучевого перемешивания снимали на спектрометре HORIBA Jobin Yvon HR800 с использованием гелий-неонового лазера ($\lambda_{\text{ex}} = 632.8$ нм) и объектива со 100-кратным увеличением ($100\times$). Диаметр лазерного пучка 5 мкм, время экспозиции 5 с.

Поляризационные кривые получены на потенциостате ПИ-50-ПРО (Элинс) в стеклянной трехэлектродной ячейке. В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод, электрода сравнения — хлоридсеребряный электрод. Образцы выдерживали в растворе не менее 15 мин, после чего поляризовали в потенциодинамическом режиме со скоростью 1 мВ/с. Поляризацию проводили от потенциала, который был на 300 мВ меньше потенциала разомкнутой цепи образца (потенциала коррозии), в анодном направлении до потенциала около 2500 мВ отн. Ag/AgCl электрода сравнения. Во всех случаях для образцов характерны колебания потенциала

коррозии и токов на поляризационных кривых, что, вероятнее всего, связано с наличием на поверхности плохопроводящей оксидной пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования методом РФЭС показали, что после напыления пленка углерода имела толщину порядка 30–35 нм (рис. 1а). При этом поверхностный слой, содержащий углерод, можно разделить на два слоя: 1 — слой, преимущественно состоящий из углерода и 2 — переходной слой (рис. 1а). За начало переходного слоя примем глубину, начиная с которой концентрация углерода начинает снижаться, а концентрация титана возрастать. К концу переходного слоя начинают проявляться основные легирующие элементы данного титанового сплава — алюминий и ванадий (рис. 1). Однако их максимальная концентрация не превышает 6 и 4 ат. % соответственно. Поэтому предполагается, что основное влияние на модифицирование наноразмерного поверхностного слоя при ионно-лучевом перемешивании оказывает титан. Глубина 1 слоя для исходной пленки составляет около 20 нм, 2 слоя около 50 нм (см. рис. 1а). В результате перемешивания пленки углерода имплантацией ионов N^+ происходит уменьшение толщины слоя с преимущественной концентрацией углерода и увеличение толщины переходного слоя (см. рис. 1б, 1в). Это особенно наглядно демонстрирует рис. 2. На данном рисунке отображены только профили распределения углерода и титана в образцах до и после перемешивания. Это обусловлено, с одной стороны, распылением пленки углерода при облучении, а, с другой стороны, взаимным проникновением углерода в мишень и атомов мишени, в основном титана, в углеродную пленку. Расчетные значения проективного пробега ионов N^+ в графите при энергии 30 кэВ составляет около 61.9 нм, что значительно превышает толщину напыленной пленки. Это означает, что ионы N^+ насквозь “пробивают”

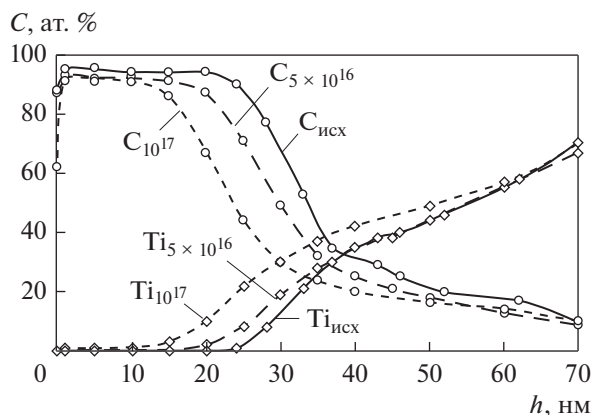


Рис. 2. Профили распределения углерода и титана для образцов с исходно-напыленной пленкой углерода и после ее ионно-лучевого перемешивания имплантацией ионов N^+ с дозами 5×10^{16} и 10^{17} ион/см².

пленку углерода. Встречая на своем пути атомы мишени, они передают им импульс и выбивают их из узлов решетки. Атомы мишени в свою очередь смещают другие атомы и т.д. Таким образом, порождаются каскады атомных столкновений, обуславливающие генерацию процессов радиационно-динамической природы и баллистического перемешивания [6, 13, 14]. Однако есть основание полагать, что данные процессы являются не основополагающими при формировании наноразмерных слоев на поверхности титанового сплава в результате ионно-лучевого перемешивания углерода имплантацией ионов N^+ .

Если отдельно рассмотреть профили распределений азота в образцах после ионно-лучевого перемешивания, то можно видеть, что основное накопление азота происходит в переходном слое (рис. 3). Концентрация азота с ростом дозы облучения увеличивается от ~10 до ~15 ат. %. При этом в тонком поверхностном слое, состоящем из углерода, концентрация азота не превышает 4–5 ат. %. Как будто из-за пленки углерода концентрация азота в этой области не становится выше. Если на пути ионов N^+ “убрать” пленку углерода, то есть осуществить просто имплантацию ионов N^+ в титановый сплав, то накопление азота начинается сразу с поверхности образца, не считая сверхтонкий адсорбированный слой в ~5 нм (рис. 4). Накопление азота осуществляется до ~35 ат. %. При этом, как можно видеть из рис. 4, характер распределения титана и азота совпадает. Это позволяет полагать, что накопление азота определяется атомами титана.

Ионы N^+ , проникая в приповерхностные слои при имплантации, “захватываются” атомами титана и образуют химические соединения $Ti-N$, характерные для нитридов титана. Естественно

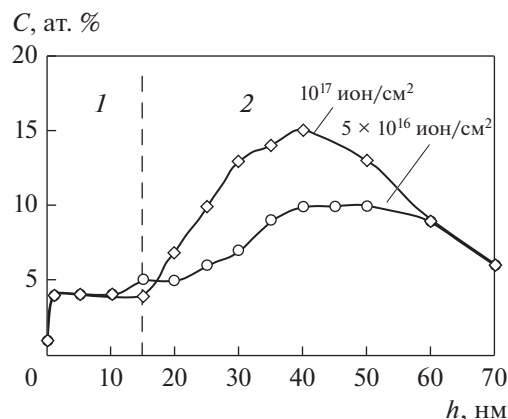


Рис. 3. Концентрационные профили распределений азота в наноразмерных поверхностных слоях образцов после ионно-лучевого перемешивания углерода имплантацией ионов N^+ с разными дозами.

предположить, что это обусловлено высокой химической активностью титана к азоту. Это предположение подтверждается и видом РФЭ-спектра $N1s$. Например, в переходном слое образца после перемешивания с наибольшей дозой (как, в общем, и после просто имплантации ионов N^+) атомы азота преимущественно находятся в состоянии с энергией связи 397.2 эВ (рис. 5). Это значение энергии характерно для $Ti-N$ связей в нитридах титана [10–12], то есть практически весь азот расходуется на образование нитридов титана. Два других слабоинтенсивных пика с энергиями связи 398.3 и 399.7 эВ соответствуют химической связи $C-N$ с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией валентных электронов (рис. 5). Отметим, что ни при каких параметрах имплантации ионов N^+ в армко-железо [15], низкоуглеродистую сталь [16] и даже нержавеющую сталь [17] не происходит накопление азота до столь высоких концентраций.

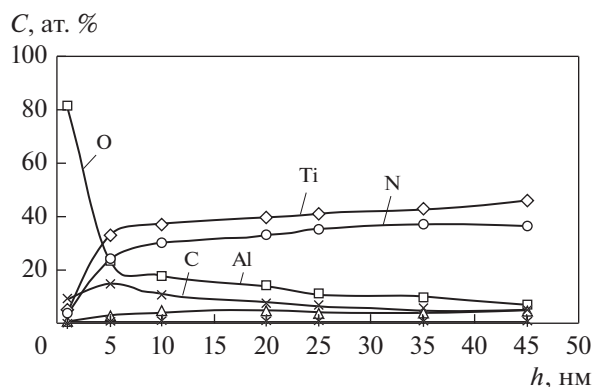


Рис. 4. Концентрационные профили распределения элементов сплава ВТ6 после имплантации ионов N^+ с дозой 10^{18} ион/см².

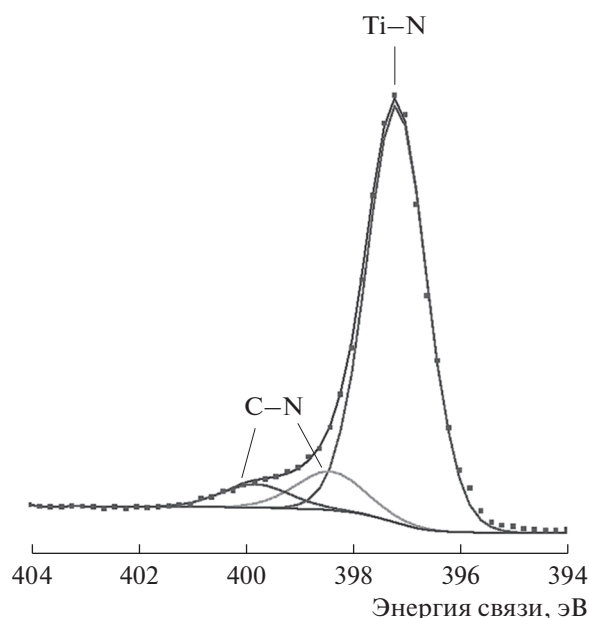


Рис. 5. Спектр N1s образца после перемешивания углерода имплантацией ионов N^+ с дозой 10^{17} ион/см² с переходного слоя с глубины 40 нм.

Максимум, что удавалось получить — 14 ат. % [17] и это из-за того, что в нержавеющей стали имелся хром с более высокой химической активностью к азоту, чем у железа.

Таким образом, из выше изложенного, предполагается, что существенную роль в формировании наноразмерных поверхностных слоев титанового сплава при перемешивании пленки углерода имплантацией ионов N^+ оказывают процессы химической природы.

Анализируя РФЭ-спектры C1s, было выявлено, что углерод в слое 1 после перемешивания находится в состоянии с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией C—C-связей (284.5 и 286 эВ) и в формах углерода с C—O—H и C—O—N-связями (рис. 6а). В переходном слое 2 к этим состояниям добавляются состояния углерода с энергией связи 282 и 283.2 эВ, характерные для Ti—C связей (рис. 6б). По литературным данным значение 282 эВ может быть отнесено к углероду в карбиде титана TiC [11, 12]. Пик с энергией связи 283.2 эВ, сдвинутый в сторону меньшей энергии связи относительно углерода с sp^2 -гибридизацией C—C-связей на 1.3 эВ и свидетельствующий об отрицательном эффективном заряде на атомах углерода, также предполагает связь между углеродом и титаном. Эффективный отрицательный заряд на атомах углерода появляется за счет сокращения числа связей C—Ti в пользу связей C—C. Это предполагает, что в переходном слое присутствуют кластеры карбидов титана промежуточного состава, например, тита-

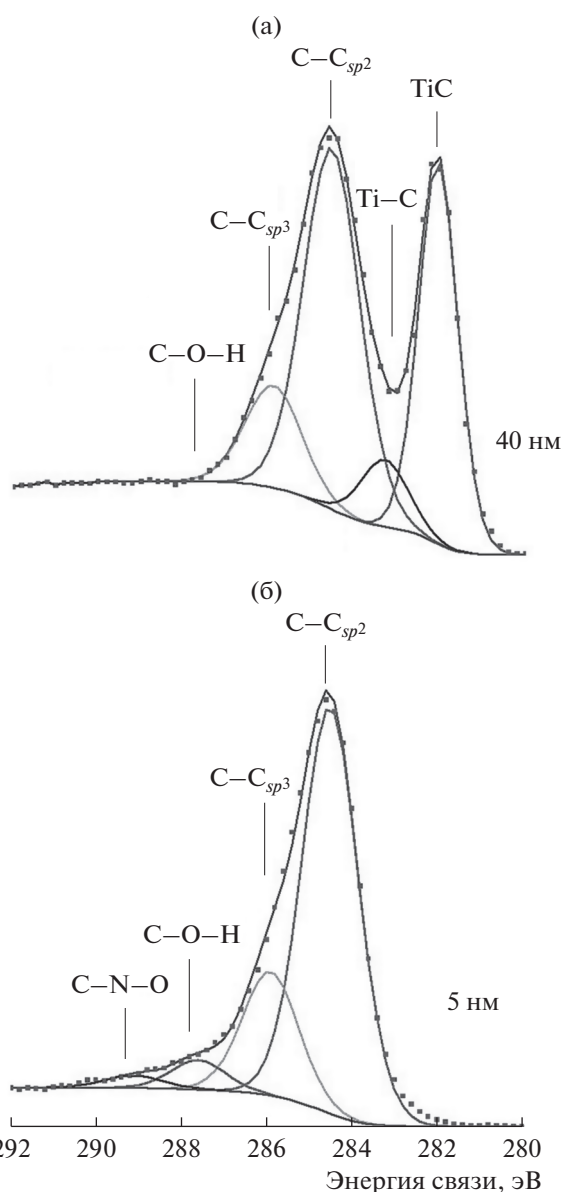


Рис. 6. РФЭ-спектр C1s с глубин 5 (а) и 40 нм (б) образца после перемешивания с дозой облучения 5×10^{16} ион/см².

нокарбоздрена Ti_8C_{12} , или карбиды титана с нестехиометрическим соотношением компонентов.

Разложение спектра углерода на составляющие позволяет на качественном уровне рассчитать концентрацию углерода, которая расходуется на образование карбидов титана. Иными словами, можно оценить концентрацию карбидов титана в переходном слое. Подобный расчет в работе был произведен и его результаты отображены на рис. 7. Из рисунка видно, что после ионно-лучевого перемешивания содержание карбидов титана возрастает от 5–6 до 8–9 ат. %. Это свидетельствует о том, что в условиях ионно-лучевого

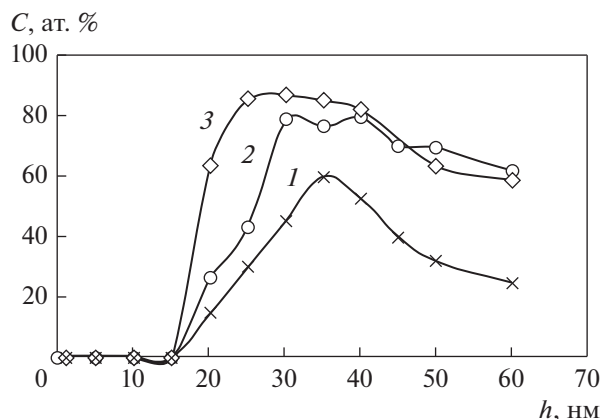


Рис. 7. Концентрационные профили распределения углерода с Ti–C связями в исходной пленке (1), после ее ионно-лучевого перемешивания имплантацией ионов N^+ с дозами 5×10^{16} (2) и 10^{17} ион/см² (3).

перемешивания углерода имплантацией ионов N^+ в переходном слое создаются условия для образования карбидов титана. Причем с увеличением дозы облучения концентрация карбидов титана увеличивается.

Таким образом, в переходном слое помимо нитридов титана происходит образование и карбидов титана.

Исследования, проведенные методом КРС, показали, что спектр КРС пленки после перемешивания с дозой облучения 10^{17} ион/см² состоит из двух сильно размытых пиков, соизмеримых по интенсивности D ($\Delta\nu \sim 1370$ см⁻¹) и G ($\Delta\nu \sim 1600$ см⁻¹) (рис. 8). Кроме этого, имеется третий пик – Т-пик, но с меньшей интенсивностью (1120 см⁻¹) (см. рис. 8). По литературным данным пик G соответствует углероду со структурой графита (то есть углероду с sp^2 -гибридизацией валентных электронов) [18]. Пик D соответствует разупорядоченному состоянию углерода и углероду с sp^3 гибридной С–С-связей [19]. Пик Т в литературе объясняется неоднозначно – аморфное состояние, наличие sp^3 -гибридизованного углерода, деформация графеновых плоскостей и др. Это позволяет предположить, что пленка углерода после ионно-лучевого перемешивания находится в разупорядоченном состоянии как с sp^2 , так и с sp^3 -гибридизацией С–С-связей. Это предположение подтверждается данными РФЭС, представленными выше.

Данные по электрохимическому поведению образцов представлены в табл. 1 и на рис. 9. Для образцов после ионно-лучевого перемешивания характерны более низкие токи растворения в диапазоне до 1000 мВ (см. табл. 1, столбец 4). Плотность тока растворения уменьшается приблизительно на порядок от ~ 1 до ~ 0.1 мкА/см². С увеличением потенциала поляризации от 1400–1500 мВ

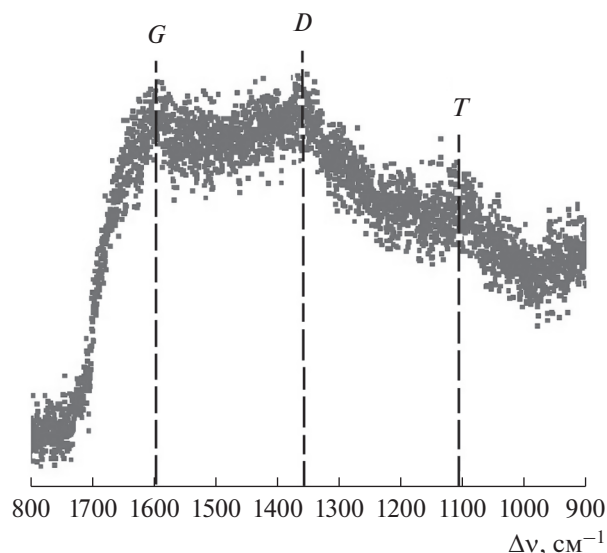


Рис. 8. КРС-спектр пленки углерода, облученной ионами N^+ с $E = 30$ кэВ, $D = 10^{17}$ ион/см².

и более наблюдается рост плотности тока (см. рис. 9). Рост плотности тока связан как с началом более интенсивного выделения кислорода из воды, так и с более интенсивным окислением поверхности металла, сопровождающегося электрохимическим разложением фаз в поверхностном слое и увеличением толщины оксидной пленки на поверхности. Из рис. 9 видно, что на поляризационных кривых для образцов после перемешивания наблюдаются интенсивные пики растворения. Причем интенсивность пика растворения для образца после перемешивания с дозой

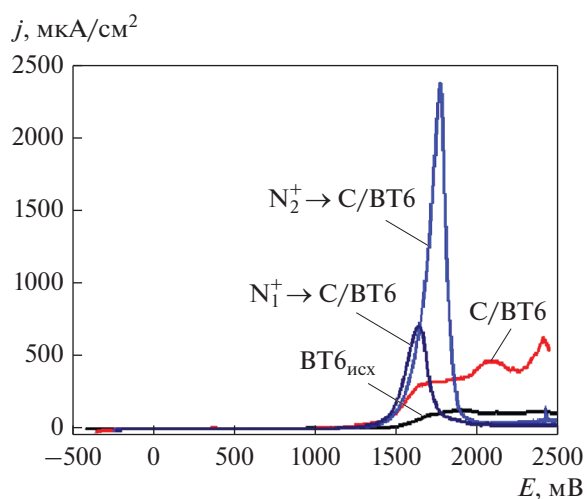


Рис. 9. Сравнение поляризационных кривых образцов титанового сплава в исходном состоянии, после напыления пленки углерода и после ее ионно-лучевого перемешивания имплантацией ионов N^+ .

Таблица 1. Параметры электрохимического поведения образцов

Образец	$E_{\text{кор}}$ (потенциал коррозии), мВ	Диапазон колебаний $E_{\text{кор}}$, мВ	Среднее значение плотности тока анодного растворения в диапазоне 0–1000 мВ, мкА/см ²	Плотность тока анодного пика, мкА/см ²	Среднее значение плотности тока анодного растворения в диапазоне 2000–2500 мВ, мкА/см ²
ВТ6 _{исх}	–120	–100...–400	~1	–	~120
С/ВТ6	–55	–50...–140	~1	–	400–650
N ₁ ⁺ → С/ВТ6	65	–35–100	~0.1	700	~25
N ₂ ⁺ → С/ВТ6	40	–180–100	~0.1	2350	~50

10¹⁷ ион/см² выше, чем после перемешивания с дозой 5 × 10¹⁶ ион/см². Появление на анодных кривых интенсивных пиков растворения можно отнести к окислительному разложению новой фазы.

Согласно данным РФЭС можно предполагать, что этой новой фазой являются карбиды и нитриды титана. Поскольку их в образце после перемешивания с дозой 10¹⁷ ион/см² больше, то и пик анодного растворения выше. После окисления новой фазы на поверхности формируется оксидная пленка с повышенными защитными свойствами (см. табл. 1, столбец 6), поскольку токи окисления образца значительно снижены. По-видимому, формирующаяся на этих образцах оксидная пленка обладает относительно хорошей электронной проводимостью, поскольку анодные токи для этих образцов в диапазоне 2000–25000 мВ стабильны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате ионно-лучевого перемешивания в тонком поверхностном слое, состоящем только из атомов углерода, формируется разупорядоченная структура углерода, находящегося преимущественно в *sp*²-гибридизированном состоянии. В переходной области системы нанопленка углерода на поверхности титанового сплава при ионно-лучевом перемешивании создаются условия для формирования нитридов и карбидов титана. Накопление азота в переходном слое при перемешивании происходит до 15 ат. %, а при ионной имплантации до 35 ат. %. Показано, что практически весь азот расходуется на образование нитридов титана. Это свидетельствует о существенной роли процессов химической природы в формировании поверхностных слоев, как при перемешивании, так и при ионной имплантации. Образование карбидов и нитридов титана в переходном слое, а также разупорядоченной структуры углерода в тонком поверхностном слое обуславливает повыше-

ние защитных коррозионных свойств титанового сплава.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ АААА-А17-117022250040-0.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Поверхность и новые материалы” УдмФИЦ УрО РАН, поддержанного Минобрнауки в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajabi A., Ghazali M.J., Daud A.R.* Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet – A Review // *Material. Design.* 2015. V. 67. P. 46–95.
2. *Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Кульчин Ю.Н., Субботин Е.П., Ярусова С.Б., Голуб А.В.* Влияние легирования композитных Ti–TiC-покрытий переходными и вентильными металлами на их структуру и механические свойства // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 1. С. 27–33.
3. *Сивков А.А., Герасимов Д.Ю.* Нанесение плазменных Ti–C покрытий на воздухе // *Физика и химия обработки материалов.* 2017. № 3. С. 33–37.
4. *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 Ar⁺ до 299°C // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 12. С. 1307–1313.
5. *Андреевский Р.А.* Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. В. 12. С. 1163–1175.
6. *Калин Б.А., Волков Н.В., Олейников И.В.* Перемешивание в многослойных пленках и легирование приповерхностных слоев поликристаллических подложек под воздействием пучков ионов с широким энергетическим спектром // *Известия РАН. Серия физическая.* 2012. Т. 76. № 6. С. 771–776.
7. *Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Захаренков А.В., Зилова О.С., Слива А.П., Терентьев Е.В., Федорович С.Д.,*

- Чурилов Г.Н. Оптимизация упрочнения стальной поверхности углеродными наноструктурами с последующей обработкой высокоинтенсивными источниками // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 1. С. 33–40.
8. Komarov F.F., Konstantinov V.M., Kovalchuk A.V., Konstantinov S.V., Tkachenko H.A. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings // Wear. 2016. V. 352–353. P. 92–101.
 9. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. Таблица параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. Минск: Изд-во БГУ, 1980. 352 с.
 10. Нефёдов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с.
 11. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 600 с.
 12. <https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx>.
 13. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // УФН. 2008. Т. 178. № 9. С. 992–1001.
 14. Бедин С.А., Овчинников В.В., Ремнев Г.Е., Махинько Ф.Ф., Павлов С.К., Гущина Н.В., Загорский Д.Л. Оценка радиационной стабильности нанопроволок сплава $\text{Fe}_{0.56}\text{Ni}_{0.44}$ под воздействием мощных импульсных пучков ионов // ФММ. 2018. Т. 119. № 1. С. 45–53.
 15. Решетников С.М., Бакиева О.Р., Борисова Е.М., Быстров С.Г., Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Картапова Т.С., Колотов А.А., Сурнин Д.В., Баянкин В.Я. Влияние имплантации ионов азота на коррозионно-электрохимические и другие свойства армко-железа. Часть I. Получение и аттестация образцов // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 12. С. 1–10.
 16. 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.
 17. Воробьев В.Л., Быков П.В., Баянкин В.Я., Гильмутдинов Ф.З. Формирование наноразмерных поверхностных слоев нержавеющей стали 03X17H12M2 имплантацией ионов N^+ // Журн. технической физики. 2019. Т. 89. Вып. 8. С. 1248–1253.
 18. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 2004. V. 362. P. 2477–2512.
 19. Hauert R., Patscheider J. From alloying to nanocomposites – improved performance of hard coatings // Adv. Engin. Mater. 2000. V. 2. Iss. 5. P. 247–259.