

01,08

Влияние режимов облучения мощным ионным пучком магния на химический состав поверхностных слоев при длительном хранении в окружающей атмосфере

© В.С. Ковивчак¹, С.Н. Несов², Т.В. Панова¹

¹ Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

² Омский государственный технический университет, Омск, Россия

E-mail: kvs_docent@mail.ru

Поступила в Редакцию 5 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 11 декабря 2024 г.

Принята к публикации 12 декабря 2024 г.

Исследован состав поверхностных слоев магния, облученного (2015 г.) мощным ионным пучком наносекундной длительности при различных режимах и после длительного хранения в окружающей атмосфере (2023 г.). Обнаружено, что многократное облучение магния, приводящее к увеличению рельефа поверхности, не приводит к заметному увеличению концентрации кислорода и продуктов атмосферной коррозии в поверхностном слое по сравнению с однократно облученным образцом. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено повышенное содержание углерода в поверхностном слое магния после облучения, а также образование связи Mg–O–C. Рассмотрены возможные механизмы влияния состава облученного поверхностного слоя магния на замедление его атмосферной коррозии.

Ключевые слова: мощный ионный пучок, магний, атмосферная коррозия, механизмы.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59768.293

1. Введение

Магний (Mg) и его сплавы, несмотря на хорошую обрабатываемость и адекватные механические свойства, имеют ограниченное применение в аэрокосмической, автомобильной промышленности, медицине из-за их невысокой коррозионной стойкости [1,2].

В последние годы проводятся интенсивные исследования, направленные на разработку новых составов магниевых сплавов с улучшенными коррозионными характеристиками [3,4], на создание технологий модификации магния и его сплавов, которые повышают коррозионные свойства [5,6].

Наиболее перспективными методами повышения коррозионной стойкости магния и его сплавов (в том числе и для медицинского применения) является их поверхностная модификация. Она может быть реализована путем нанесения на поверхность различных защитных тонких покрытий, ионной имплантации поверхностного слоя и поверхностной обработки различными импульсными потоками энергии. В последнем случае, может одновременно происходить легирование поверхностного слоя и изменение его микроструктуры за счет высоких скоростей нагрева и охлаждения поверхностного слоя, которое увеличивает коррозионную стойкость.

Повышение коррозионной стойкости чистого магния [7] и магниевых сплавов AM60, AZ91D [8,9] было достигнуто за счет имплантации в него ионов углерода. Такое воздействие приводит к образованию вблизи поверхности тонкого обогащенного углеродом слоя.

Обработка магния мощным протон-углеродным пучком наносекундной длительности существенно повышает стойкость магния к атмосферной коррозии [10]. Наблюдаемое повышение коррозионной стойкости нами было связано с изменением химического состава поверхностного слоя магния после воздействия такого пучка, в том числе с обогащением углеродом тонкого поверхностного слоя магния и образованием связи Mg–O–C. В указанной работе нами исследован химический состав поверхностных слоев магния, однократно облученного мощным ионным пучком. Такой режим является наиболее простым для интерпретации наблюдаемых изменений состава, по сравнению с неоднократным облучением. В тоже время многократное облучение должно способствовать увеличению содержания углерода в поверхностном слое и таким образом улучшать стойкость магния к атмосферной коррозии. Однако, следует отметить, что многократное облучение может приводить к увеличению шероховатости поверхности, что может негативно сказаться на коррозионной стойкости магния [11–14].

Целью настоящей работы является исследование изменения химического состава многократно облученного мощным ионным пучком магния при его длительном хранении в окружающей атмосфере.

2. Экспериментальная часть

Диски коммерческого магния (с содержанием Mg ~ 99.7 wt.%) диаметром 12 mm и толщиной 2 mm были

механически отполированы (алмазной пастой), и затем промыты в этаноле с использованием ультразвука. Эти образцы были использованы в качестве объекта исследования. Образцы облучали (апрель 2015 г.) на ускорителе „Темп“ (Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского, Омск, Россия) протонно-углеродным пучком ($30\% \text{H}^+ + 70\% \text{C}^+$) с энергией ионов $\sim 250 \text{ keV}$, длительностью импульса 60 ns . Остаточное давление в камере ускорителя составляло $5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$. Образцы облучались при плотности тока $\sim 150 \text{ A/cm}^2$ и числе импульсов облучения 1 и 3. Временной интервал между последовательными импульсами составляет $\sim 10 \text{ sec}$. Оценочные значения пробега ионов в магнии составляют $\sim 0.5 \mu\text{m}$ для ионов углерода и $\sim 3 \mu\text{m}$ для протонов. Исходные и облученные образцы хранились на атмосфере в течение 8 лет (ежегодная температура (зима-лето) варьировалась в диапазоне $15\text{--}25^\circ\text{C}$, влажность $45\text{--}70\%$).

Для исследования морфологии и элементного состава облученных образцов Mg использовалась растровая электронная микроскопия (РЭМ, JSM-6610LV JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Для анализа химического состояния образцов применялась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Измерения спектров образцов (2023 г.) проводились на лабораторном спектрометре Specs (Германия, GmbH), входящем в состав станции NANOPEX источника синхротронного излучения „КИСИ–Курчатов“ (Москва). Фотоэлектронные спектры возбуждались фотонами с энергией $h\nu = 1487 \text{ eV}$ с помощью монохроматического источника AlK_α . Значение энергии пропускания при измерении обзорных спектров составляло 100 eV , в случае измерения спектров основных уровней и линии оже-перехода $\text{MgKLL} - 30 \text{ eV}$. Шкала энергии связи была откалибрована по спектрам $\text{Au } 4f_{7/2}$ при 84.0 eV и спектру валентной полосы (уровню Ферми), измеренных на фольге из чистого золота. Разложение спектров на компоненты проводилось с помощью смешанной функции Гаусса–Лоренца. Количественный анализ проводился по обзорным спектрам с учетом коэффициентов элементной чувствительности. Для анализа изменения химического состояния элементов по глубине в поверхностном слое образцов использовалось распыление пучком ионов аргона с энергией 3 keV . Скорость распыления оценивалась в $\sim 0.4 \text{ nm/min}$.

3. Результаты и их обсуждение

Образцы магния были облучены мощным ионным пучком (МИП) с плотностью тока 150 A/cm^2 в апреле 2015 г. Выбор такой плотности тока был обусловлен необходимостью получения модифицированного слоя магния, который бы обеспечивал значимые и достоверно регистрируемые изменения в поверхностном слое уже при однократном облучении. Заметим, что облучение магния МИП с такой плотностью тока приводило к формированию развитой морфологии поверхности, вероятно, из-за гидродинамического движения расплава

Таблица 1. Элементный состав (at.%) поверхности образцов исходного и облученных МИП (2015 г.) по данным ЭДА (2023 г.)

Образец	C	O	Mg
Исходный (2023)	37.2	27.4	35.4
Облученный, 150 A/cm^2 , 1 pulse (2023)	32.3	3.4	64.3
Облученный, 150 A/cm^2 , 3 pulses (2023)	45.9	3.6	50.5

(рис. 1, *a*). Увеличение числа импульсов облучения до 3 существенно увеличивает высоту рельефа поверхности (рис. 1, *b*). Более развитый рельеф поверхности для 3-хкратно облученного образца может негативно сказываться на коррозионной стойкости магния. Поверхностная морфология этих образцов после 8 лет хранения в окружающей атмосфере при температуре $15\text{--}25^\circ\text{C}$ и влажности $45\text{--}70\%$ представлена на рис. 1, *c* и 1, *d*, соответственно. По данным энергодисперсионного анализа (ЭДА) после такого длительного хранения содержание кислорода в поверхностном слое облученных образцов не менее, чем в 7 раз меньше, чем на исходном (необлученном) образце (табл. 1). Содержание углерода в образце, облученном 3 импульсами в 1.4 раза больше, чем для 1 импульса. Вероятно, это связано как с внедрением ионов углерода пучка, так и возможным осаждением углеродсодержащих загрязнений (из-за используемой масляной системы откачки) между импульсами облучения. Так как энергодисперсионный анализ не позволяет установить в составе каких химических соединений находится кислород (что важно для понимания механизма атмосферной коррозии магния) дальнейшее исследование поверхностных слоев проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Ранее в работе [10] по данным РФЭС было показано, что поверхность исходных и облученных образцов до хранения (2015 г.) имеет следующие различия: поверхность „свежеоблученного“ образца является более окисленной по сравнению с исходным слоем, однако, после 10-минутного ионного травления отношение O/Mg для исходного и облученного образцов различалось незначительно (с немного более высоким значением для облученного образца). При этом было установлено, что отношения C/Mg для облученного образца более двух раз выше как до, так и после ионного травления, по сравнению с исходным образцом. Анализ химического состояния указал на формирование Mg-O-C связей под воздействием МИП.

В табл. 2 представлены результаты количественного анализа исходного и облученного образцов после длительной атмосферной коррозии, проведенного с применением обзорных РФЭС спектров (не представлены на рисунках). Результаты показывают, что для исходной поверхности образцов (до ионного травления) количество

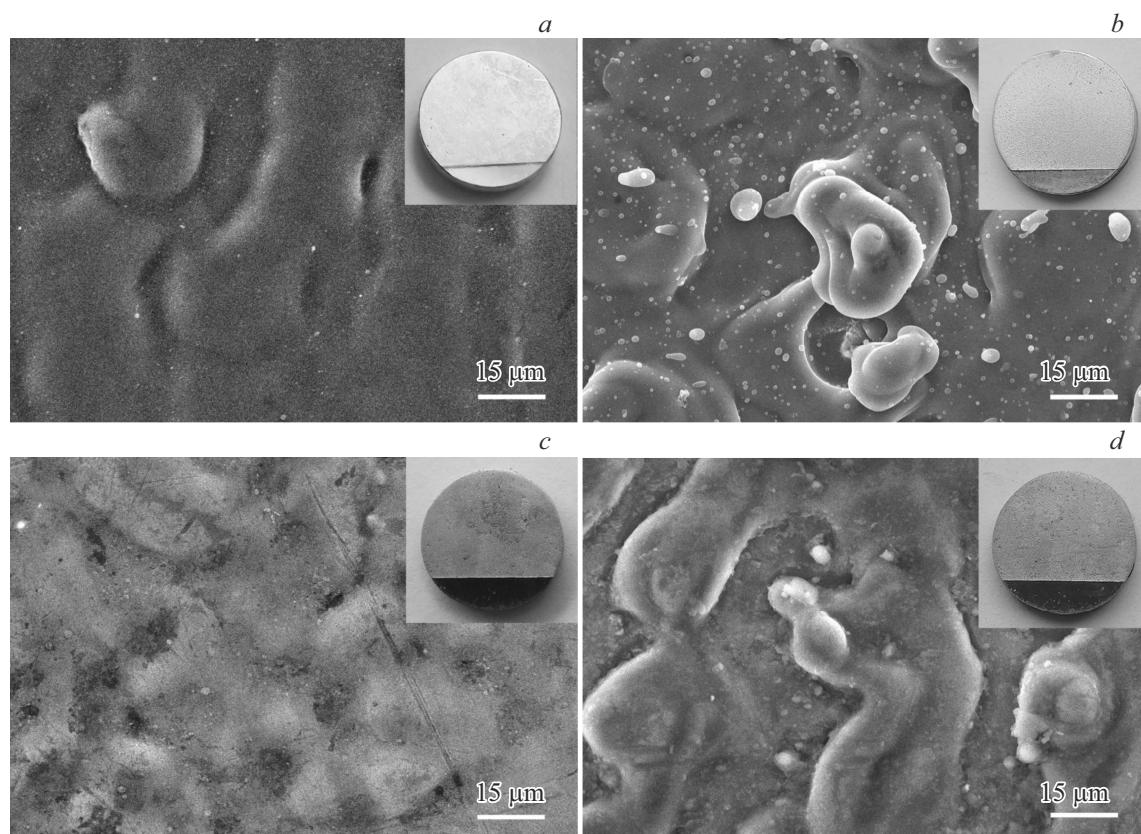


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности магния после облучения МИП с плотностью тока 150 A/cm^2 : *a, c* — 1 импульс; *b, d* — 3 импульса; *a* и *b* — 2015 г.; *c* и *d* — 2023 г. На вставках показаны соответствующие оптические изображения образцов.

Таблица 2. Элементный состав поверхности образцов (2023 г.) по данным РФЭС

Время травления, min	Концентрация, at. %			[O]/[Mg]	[C]/[Mg]
	Mg2s	O1s	C1s		
Исходный образец					
0	9.8	35.0	55.2	3.57	5.63
10	23.7	46.1	30.2	1.95	1.27
Облученный образец, 1 импульс					
0	10.8	31.5	57.7	2.92	5.34
10	23.1	29.8	47.1	1.29	2.04
Облученный образец, 3 импульса					
0	7.9	21.0	71.1	2.65	9.00
10	21.7	18.3	59.6	0.84	2.75

кислорода (как и отношение O/Mg) заметно убывает в ряду: исходный образец, 1-, 3-кратно облученный образец. Та же тенденция наблюдается и после ионного травления. Это может указывать на более высокое со-

держание магнийсодержащих соединений, являющихся продуктами атмосферной коррозии магния (оксида, гидроксида, карбоната и гидрокарбоната). Также, в облученных образцах наблюдается значительно более высокая концентрация углерода, которая растет с увеличением количества импульсов облучения.

Анализ химического состояния образцов проводился с использованием РФЭС спектров фотоэлектронной линии углерода (C1s) и линии оже-перехода магния (Mg KLL), расположенных в близких энергетических диапазонах, (а также спектров линии кислорода O1s). Разложение линии C1s в спектре необлученного образца до травления (рис. 2, *a*, кривая 1) показывает, что максимальную относительную интенсивность имеет компонент с максимумом на энергии связи $\sim 289.3 \text{ eV}$, который соответствует состояниям углерода в составе карбонильных групп $\text{O}=\text{C}-\text{O}$. Относительная интенсивность компонентов, отвечающих углероду в составе $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ связей (энергии связи ~ 288 и 286.9 eV , соответственно), значительно ниже по сравнению с компонентом $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ (особенно в случае компонента $\text{C}-\text{O}$). В высокоэнергетической области спектра наблюдаются компоненты с максимумами на энергиях связи 291.2 и 292.8 eV, отвечающие углероду в составе карбоната магния и гидратированного карбоната магния, соответственно. Присутствие последних подтверждается резуль-

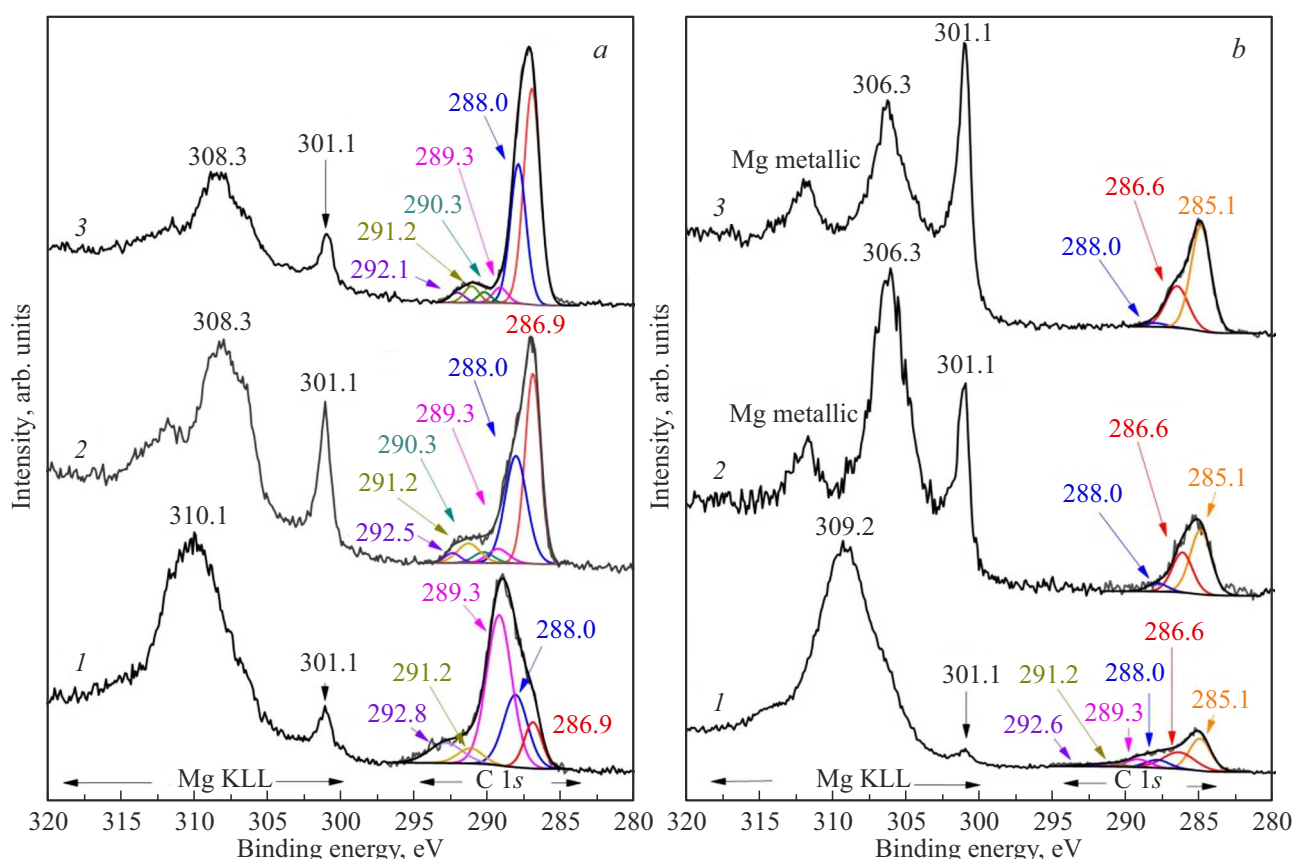


Рис. 2. РФЭС спектры (Mg KLL + C1s) исходной (a) и травленной (b) поверхности образцов Mg: 1 — необлученный; 2 — 1 импульс; 3 — 3 импульса.

татами разложения спектра O1s для данного образца (рис. 3, a, кривая 1) — компоненты, соответствующие кислороду в составе H—O—H и $\text{MgCO}_3/\text{C—O}$, занимают порядка 60% общей площади пика. Форма и положение основного максимума оже-перехода Mg KLL (310.1 eV) указывает на его окисленное состояние.

После ионного травления относительная интенсивность линии C1s в спектре необлученного образца заметно падает (рис. 2, b, кривая 1), а ее основной максимум расположен на энергии связи ~ 285.1 eV, что соответствует углероду в составе C—C/C—H связей. При этом, в спектре наблюдаются все компоненты, присутствующие в спектре исходной поверхности, суммарная относительная интенсивность которых составляет около 60% всей площади линии C1s. Это указывает о наличии на поверхности необлученного образца достаточно массивного корродированного слоя, содержащего карбонаты и гидрокарбонаты магния. Наличие воды и карбонатов на поверхности необлученного образца после ионного травления подтверждается результатами анализа спектра O1s (рис. 3, b, кривая 1). Наличие воды на достаточно большой глубине от поверхности (около 10 nm) позволяет говорить о высокой пористости корродированного слоя. При этом после ионного травления в спектре кислорода наблюдается заметный рост относительной интенсивности компонента, связанного с

оксидом магния (рис. 3, b, кривая 2) по сравнению со спектром исходного образца до травления (рис. 3, b, кривая 1).

Спектры Mg KLL + C1s облученных образцов до ионного травления (рис. 2, a, кривые 2 и 3) заметно отличаются от спектров необлученного образца. Основной максимум линии C1s в данном случае расположен на энергии связи 286.9 eV, что соответствует состояниям углерода в составе C—O связей. Относительная интенсивность компонентов, отвечающих карбонатам и гидрокарбонатам магния, заметно ниже, по сравнению со спектром исходного образца, а максимум компонента, отвечающего гидрокарбонатам, с увеличением числа импульсов сдвигается в сторону низких энергий связи (292.8, 292.5, и 292.1 eV для исходного, 1- и 3-хкратно облученных образцов, соответственно). Это по нашим предположениям связано со снижением степени гидрирования. Последние два факта (снижение доли гидрокарбонатов и карбонатов магния, а также снижение количества воды на поверхности облученных образцов) подтверждаются результатами разложения спектров O1s (см. рис. 3, a). Относительная интенсивность компонентов, отвечающих кислороду в составе воды и карбоната магния, в спектрах облученных образцов заметно ниже по сравнению со спектром исходного образца и снижается с увеличением количества импульсов облучения.

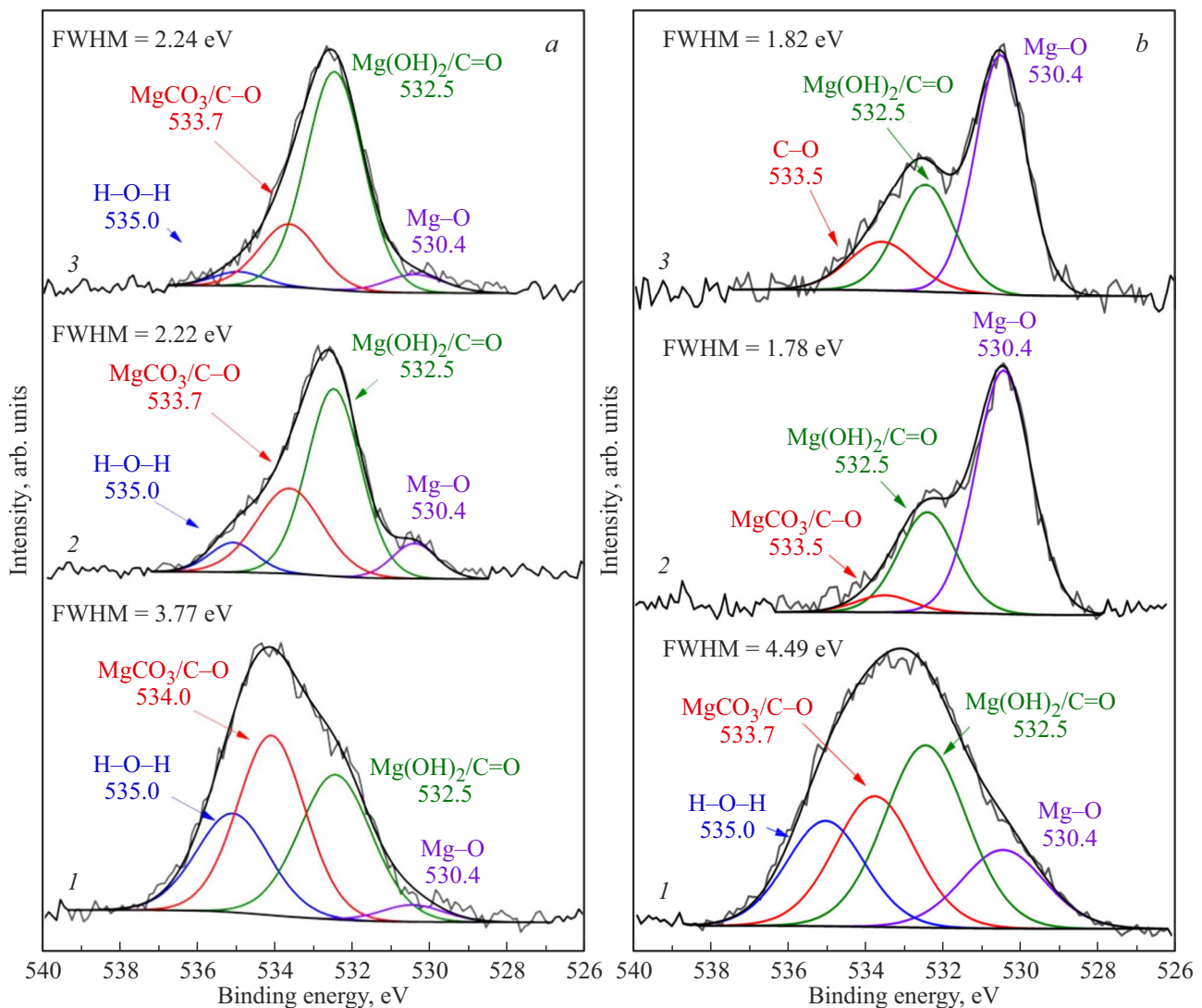


Рис. 3. РФЭС-спектры O1s исходной (a) и травленной (b) поверхности Mg: 1 — необлученный; 2 — 1 импульс; 3 — 3 импульса.

При этом максимальную относительную интенсивность в спектрах O1s облученных образцов имеет компонент, отвечающий кислороду в составе гидроксида магния. Кроме этого, в C1s спектрах облученных образцов (рис. 2, a, кривые 2 и 3) присутствует компонент на энергии связи 290.3 eV, который может быть связан с наличием углерода в составе Mg–O–C связей, сформированных под воздействием МИП. Возможно, такие соединения являются причиной замедления атмосферной коррозии магния [10].

Форма линии оже-перехода Mg KLL для облученных образцов до ионного травления также заметно отличается от случая спектра необлученного образца (рис. 2, a). Наблюдается интенсивный максимум на энергии связи 301.1 eV, указывающий на наличие магния в металлическом состоянии [10]. Основной максимум оже-перехода смещен в низкие энергии связи (308.3 eV), что указывает на менее окисленное состояние магния в облученных образцах. Можно отметить, что меньшая интенсивность

пиков на 301.1 eV и 308.3 eV связана с более высоким содержанием углерода на поверхности данного образца.

Основной максимум Mg KLL в спектрах облученных образцов после ионного травления (рис. 2, b, кривые 2 и 3) расположен на ~306.3 eV. Отмечается более высокая интенсивность „металлического“ максимума на 301.1 eV, причем с увеличением количества импульсов до 3 эта тенденция значительно более заметна. Это свидетельствует о более высоком содержании металлического магния в приповерхностной области облученных образцов, что указывает на снижение атмосферной коррозии для облученных образцов. Линия C1s, в спектрах облученных образцов, после ионного травления (рис. 2, b, кривые 2 и 3) содержит 2 интенсивных компонента, отвечающих состояниям углерода в составе C–C/C–H (285.1 eV), а также C–O связей (286.6 eV). Сдвиг последнего компонента относительно спектров нетравленных образцов (–0.3 eV), вероятно, обусловлен различным химическим окружением. Компо-

нент, связанный с C=O-группами, имеет минимальную интенсивность (особенно в спектре 3-хкратно облученного образца). Компоненты, отвечающие состояниям углерода в составе O=C—O-групп, а также карбоната и гидрокарбоната, и магния отсутствуют. В спектре 3-хкратно облученного образца относительная интенсивность углеродной линии несколько выше, чем в спектре однократно облученного образца, что согласуется с результатами количественного анализа (см. табл. 1 и 2). Так же стоит отметить, что в спектре 3-хкратно облученного образца (рис. 2, *b*, кривая 3) относительная интенсивность компонента, отвечающего „свободному“ углероду (C—C/C—H) значительно выше по сравнению с интенсивностью компонента, отвечающего углероду в составе C—O.

В спектрах O1s образцов после травления наиболее высокую интенсивность имеет компонент, отвечающий кислороду в составе оксида магния (рис. 3, *b*, кривые 2 и 3). Присутствует также компонент на энергии связи 532.5 eV, который в данном случае в основном отвечает гидроксиду магния, так как по результатам анализа углеродной линии группы C=O практически отсутствуют. Компонент на энергии связи 535.5 eV в спектрах облученных образцов полностью связан с C—O группами, поскольку результаты анализа спектров C1s показали полное отсутствие карбоната магния на поверхности облученных образцов после ионного травления.

4. Заключение

В результате исследования элементного и химического состава поверхностных слоев магния после различных режимов облучения мощным ионным пучком (2015 г.) и после длительного хранения в окружающей атмосфере (2023 г.) было установлено, что увеличение рельефа (шероховатости) поверхности, характерного для многократного облучения незначительно влияет на его атмосферную коррозию. В исходном (необлученном) магнии присутствуют в основном карбонаты и гидрокарбонаты магния, а в облученных — оксиды и гидроксиды магния. Причем концентрация последних при 3х импульсном облучении ниже. Обнаружено также повышенное содержание углерода в поверхностном слое магния после облучения, которое, по-видимому, связано с внедрением ионов углерода при воздействии мощного ионного пучка. Сделано предположение, что повышенное содержание углерода, а также образование связи Mg—O—C в поверхностном слое магния существенно замедляет атмосферную коррозию магния при длительном хранении в окружающей атмосфере.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Омской области № 23-22-10022 (<https://rscf.ru/project/23-22-10022>). В работе использовано оборудование Омского регионально-го центра коллективного пользования СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Jayasathyakawin, M. Ravichandran, N. Baskar, C.A. Chairman, R. Balasundaram. *Mater. Today* **27**, 909 (2020).
- [2] J. Chen, L. Tan, X. Yu, I.P. Etim, M. Ibrahim, K. Yang. *J. Mech.* **87**, 68 (2018).
- [3] L. Wei, Z. Gao. *RSC Adv.* **13**, 8427 (2023).
- [4] A. Atrens, X. Chen, Z. Shi. *Mater. Degrad.* **3**, 566 (2022).
- [5] C. Liu, J. Liang, J. Zhou, L. Wang, Q. Li. *Appl. Surf. Sci.* **343**, 133 (2015).
- [6] Y.R. Liu, K.M. Zhang, J.X. Zou, D.K. Liu, T.C. Zhang. *J. Alloy. Compd.* **741**, 65 (2018).
- [7] R. Xu, X. Yang, P. Li, K.W. Suen, G. Wu, P.K. Chu. *Corros. Sci.* **82**, 173 (2014).
- [8] B. Yu, J. Dai, Q. Ruan, Z. Liu, P.K. Chu. **10**, 734 (2020).
- [9] M.K. Mumtaz, G. Murtaza. *J. Mater. Phys. Sci.* **2**, 1 (2021).
- [10] V.S. Kovivchak, S.N. Nesov, T.V. Panova, P.M. Korusenko. *Appl. Surf. Sci.* **654**, 159491 (2024).
- [11] A. Leon, E. Aghion. *Materials characterization* **131**, 188 (2017).
- [12] Guang-Ling Song, Zhen Qing Xu. *Electrochimica Acta* **55**, 4148 (2010).
- [13] R. Walter, M.B. Kannan. *Materials and Design* **32**, 2350 (2011).
- [14] U. Reddy, D. Dubey, S.S. Panda, N. Ireddy, J. Jain, K. Mondal, S.S. Singh. *J. of Mater. Eng. and Perform.* **30**, 7354 (2021).

Редактор А.Н. Смирнов