

УДК 620.193:539.21

## ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ КИСЛОРОДА НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ И КОРРОЗИОННО- ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$

© 2020 г. Ф. З. Гильмутдинов<sup>а</sup>, Т. С. Картапова<sup>а</sup>, О. Р. Бакиева<sup>а, б, \*</sup>, В. Л. Воробьев<sup>а</sup>,  
А. А. Колотов<sup>а</sup>, Е. М. Борисова<sup>б</sup>, С. М. Решетников<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, 426000 Россия

<sup>б</sup>Удмуртский государственный университет, Ижевск, 426034 Россия

\*e-mail: ftiran@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2019 г.

После доработки 15.05.2019 г.

Принята к публикации 20.05.2019 г.

Изучено влияние имплантации ионов кислорода на состав и некоторые свойства слоя, образующегося на поверхности сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ . Показано, что облучение ионами кислорода приводит к преимущественному окислению никеля – компонента с большей электроотрицательностью. Оксидные формы никеля сегрегируются в основном на поверхности сплава. Образующиеся слои оксида способствуют улучшению пассивации сплава и уменьшению анодных токов растворения в щелочной среде. В кислой и нейтральных средах влияние имплантации кислорода менее заметно. Имплантация кислорода приводит к повышению электрохимической активности сплава в реакции электровосстановления кислорода.

**Ключевые слова:** поверхность, электрохимическая коррозия, оксиды, ионная имплантация, сплав  $\text{Cu-Ni}$ , химическая связь.

**DOI:** 10.31857/S1028096020020089

### ВВЕДЕНИЕ

Коррозионно-электрохимические, адсорбционные, каталитические свойства металлических материалов во многом определяются составом и свойствами поверхностных слоев [1]. Среди различных методов модификации поверхности металлов и сплавов можно выделить различные технологии высокоэнергетического воздействия на эти материалы [2, 3]. Повышение коррозионной стойкости исследуемых объектов происходит, в частности, при имплантации ионов кислорода. Такая ионная модификация различных металлов и сплавов приводит к созданию поверхностных оксидных/гидроксидных слоев, способствующих переходу поверхности в пассивное состояние и повышению коррозионной стойкости. Отметим, что наряду с образованием различных по составу неравновесных поверхностных структур в ходе имплантации может происходить разрыхление поверхности, изменение ее энергетического состояния, что дополнительно приводит к изменению свойств материалов.

Для изучения влияния различных видов поверхностной обработки определенным интерес представляют сплавы меди, широко используе-

мые как конструкционные материалы. Наиболее хорошо изучены коррозионно-электрохимические свойства сплавов  $\text{Cu-Zn}$ , т.е. латуней различного состава [4–6]. Латуни, как и большинство других технически важных сплавов меди, состоят из собственно меди, т.е. электроположительного<sup>1</sup> металла, для которого стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $E_0$   $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.34$  В и который не растворяется в кислотах и самопроизвольно не окисляется в водных средах, не содержащих окислителей. Вторым компонентом, в частности, в составе латуни является электроотрицательный металл цинк, для которого стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $E_0$   $(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76$  В, что свидетельствует о его химической неустойчивости и склонности к самопроизвольному окислению, т.е. коррозии. Тем не менее, в определенных условиях (нейтральная среда, способствующая переходу цинка в пассивное состояние, отсут-

<sup>1</sup> В тексте термины “электроположительный компонент” и “электроотрицательный компонент” используются только для характеристики термодинамической вероятности окисления металлов, за основу взяты знаки их стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

стве хлорид-ионов как депассиваторов) латуни обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем чистая медь [7–10].

Аналогичные выводы могут быть сделаны и относительно сплавов Cu–Ni [7–10]. Никель по сравнению с медью – металл, характеризующийся большей электроотрицательностью ( $E_0 \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0.25 \text{ В}$ ), т.е. больше склонен к окислению. В связи с этим атомы никеля на поверхности сплава окисляются в первую очередь с образованием оксидной (гидроксидной) пленки, что и приводит к пассивации и уменьшению анодных (коррозионных) токов. С учетом результатов [6, 11, 12] можно полагать, что пассивации подвергается также и та часть поверхности, которая занята атомами меди. Вполне вероятно, что в области потенциалов полной пассивации сплава образуются смешанные оксиды (гидроксиды) меди и никеля. Следует отметить, то наиболее изучен состав поверхностных соединений и их влияние на коррозионно-электрохимические свойства латуни [4, 6], тогда как в этом отношении сплав Cu–Ni остается малоизученным. Сравнительно простой механизм равномерного перехода в раствор ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  наблюдается только в нейтральной среде в отсутствие ионов-депассиваторов. В кислых хлоридных растворах никелевый компонент сплава Cu–Ni растворяется с большей скоростью [13–16].

В настоящей работе исследованы состав и структура поверхностных слоев сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  до и после облучения ионами кислорода. Изучена также ионная модификация коррозионно-электрохимических свойств сплава. Согласно данным [9, 10] медно-никелевый сплав эквивалентного состава, т.е.  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ , оказался наиболее коррозионно-стойким, что являлось решающим фактором в выборе объекта исследования.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В ходе выполнения работы проведено исследование химического состава и атомной структуры сплава Cu–Ni при имплантации ионов кислорода в различных режимах облучения. Образцы представляли собой пластины площадью  $1 \text{ см}^2$  и толщиной 2 мм, поверхность которых подвергали механической шлифовке, полировке, последующей промывке и обезжириванию этиловым спиртом в ультразвуковой ванне. Сплав Cu–Ni был получен в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона без гомогенизирующего отжига. Состав по данным рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр Inrov-X,  $\alpha$ -2000) соответствует формуле  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ . Облучение ионами кислорода проводили в ионно-лучевой установке с источником ПИОН-1М в импульсно-периодическом режиме ( $\tau = 1 \text{ мс}$ ,  $\nu = 200 \text{ Гц}$ ). При функционировании

установки могут образоваться атомарные, молекулярные и многозарядные ионы. Образцы облучали однозарядными ионами  $\text{O}^+$ , их сепарацию в приборе осуществляли с помощью фильтров Вина в скрещенных электрическом и магнитном полях при подобранных параметрах. В этом случае только ионы с определенной массой и зарядом движутся в ионном источнике по прямолинейной траектории, и их извлекают через соосные диафрагмы в электродах ионной оптики, что обеспечивает однородность пучка, в том числе одинаковое зарядовое состояние.

В результате предварительных опытов было установлено, что максимально высокая для данной установки доза ионов облучения при максимальной энергии потока ионов приводит к созданию достаточно плотных поверхностных слоев. При низкой дозе ( $10^{15}$ – $10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и при малой энергии (менее 10 кэВ) образуются сверхтонкие слои, в которых кислород находится преимущественно в адсорбированном (хемосорбированном) состоянии. Как было показано в ходе дальнейших исследований, некоторые средние режимы оказались оптимальными для создания поверхностных слоев оксида. Для ионной модификации образцов далее был выбран следующий режим облучения: доза  $D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , энергия ионов  $E = 10 \text{ кэВ}$ , плотность тока облучения  $J = 0.1 \text{ мА/см}^2$ .

#### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РФЭС-ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический состав поверхностных слоев медно-никелевого сплава до и после облучения исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS ( $\text{MgK}\alpha$ -излучение для возбуждения спектра фотоэлектронов). Снимали РФЭС-спектры Ni, Cu,  $\text{O}1s_{1/2}$  и  $\text{C}1s_{1/2}$ . Обработку спектральных данных проводили с помощью программы Casa XPS.

Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла  $\pm 3\%$ . Послойный РФЭС-анализ проведен с помощью распыления (травления) поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока  $30 \text{ мкА/см}^2$ . Скорость травления при используемых параметрах ионной пушки (энергия ионов, плотность тока) определяли экспериментально, измеряя толщину распыленного слоя методом атомно-силовой микроскопии. Измеренная таким образом скорость травления составила  $\sim 1 \text{ нм/мин}$ . Анализ химического состояния элементов проводили с использованием справочных данных [17], эталонных спектров металлов и их оксидов с применением совместного анализа РФЭС-спектров остав-

ных электронных уровней и оже-спектров *LMM* металлов [18].

На рис. 1а представлено распределение элементов в поверхностных слоях сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  до облучения ионами кислорода. Можно видеть, что поверхностный сверхтонкий слой толщиной не более 2–3 нм обогащен атомами меди. Далее по глубине поверхностного слоя концентрации меди и никеля выравниваются и соответствуют эквивалентному составу сплава. После облучения ионами кислорода в указанном выше режиме (рис. 1б) наблюдается обогащение никелем поверхностного слоя толщиной до 5 нм. Одновременно с этим растет в поверхностном слое и концентрация кислорода. Известно, что сродство к кислороду можно оценить по убыли свободной энергии ( $-\Delta G$ ) образования соответствующих оксидов. Согласно справочным данным [19, 20] величина  $\Delta G$  равна для  $\text{CuO}$  – 127.1, для  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 146.2, для  $\text{NiO}$  – 216.1 кДж/м. Можно видеть, что при прочих равных условиях при облучении ионами кислорода термодинамически наиболее вероятно образование оксидных форм никеля, что и будет в дальнейшем показано на основании анализа спектров РФЭ. Можно отметить, что при облучении аргоном с теми же параметрами потока, что и при облучении кислородом, в поверхностных слоях происходит увеличение концентрации меди (рис. 1в). Это подтверждает гипотезу о том, что сегрегация атомов меди в данном сплаве может наблюдаться при энергетическом воздействии на поверхность сплава в отсутствие кислорода, т.е. когда исключен процесс окисления никеля. В слоях толщиной более 5 нм концентрации меди и никеля выравниваются.

На рис. 2 представлены оже-спектры образцов меди *LIV* и  $2p_{3/2}$  на нулевой глубине и 0.5 нм, полученные до ионного облучения. Анализ спектра  $\text{Cu}2p_{3/2}$  показал, что атомы меди на исходной поверхности сплава не окислены. Это же подтверждают оже-спектры *LIV*, которые однозначно соответствуют металлическому (нуль-валентному) состоянию меди.

На рис. 3 представлены РФЭ-спектры  $\text{Ni}2p_{3/2}$  и  $\text{O}1s$  сплава  $\text{Cu-Ni}$  до облучения на поверхности и глубине 0.5 нм. В спектре никеля до ионного травления наблюдается интенсивная компонента 852.8 эВ металлического  $\text{Ni}$ . Слева в области 855–856 эВ имеется широкий пик, соответствующий слою оксида  $\text{Ni-O}$  толщиной один–два атомных слоя с хемосорбированным кислородом, который взаимодействует преимущественно с никелем. Не исключено, что здесь может быть тонкий слой гидроксида никеля, так как основной пик кислорода соответствует энергии связи  $E_{\text{св}} = 531.6$  эВ, что более характерно для  $\text{OH}$ -группы или хемосорбированного кислорода. Слабое плечо при 529.7 эВ – характерное положение линии кисло-

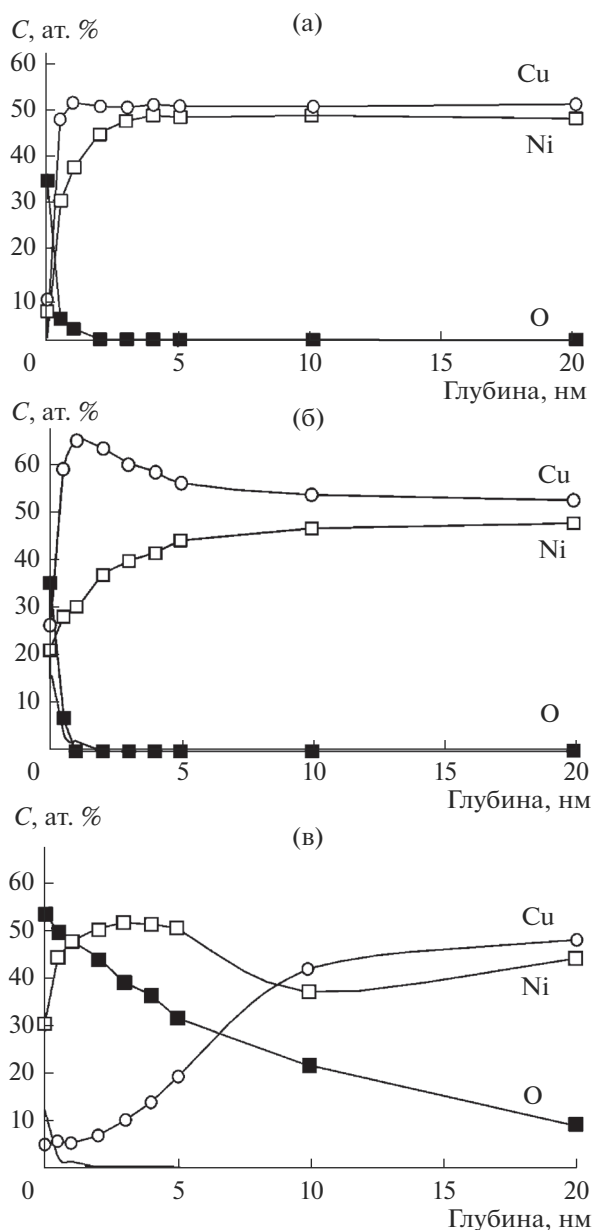


Рис. 1. Распределение элементов в поверхностных слоях сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ : а – в исходном состоянии; б – после облучения ионами  $\text{O}^+$ ; в – после облучения ионами  $\text{Ar}^+$ .

рода  $\text{O}1s$  для связи  $\text{Ni-O}$ . Таким образом, на поверхности сплава имеется сверхтонкая (1–2 нм) оксидная пленка, под которой неокисленный металл. После кратковременного травления в течение 0.5 мин следы окисленного металла исчезают, а интенсивность пика кислорода спадает до уровня шума.

На рис. 4 представлены спектры  $\text{Ni}2p_{3/2}$  и  $\text{O}1s$  сплава  $\text{Cu-Ni}$  после облучения ионами кислорода. На поверхности ионно-модифицированного образца спектр никеля соответствует  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}$  (на-

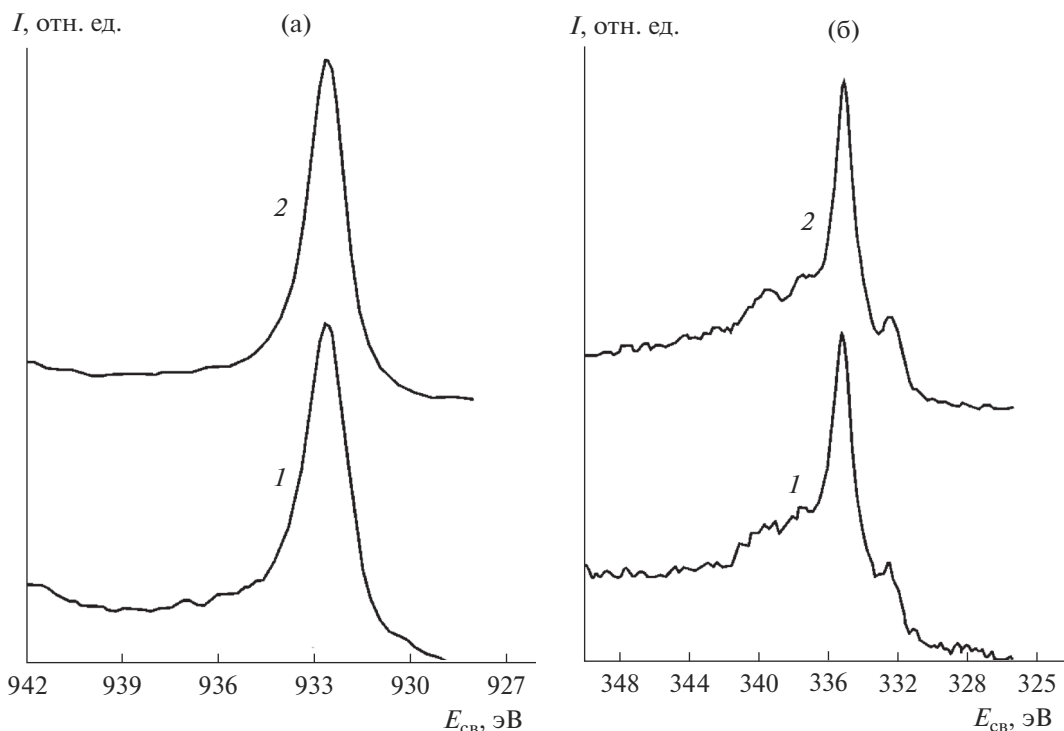


Рис. 2. РФЭ-спектры меди  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (а) и оже-спектры  $\text{Cu}LVV$  (б) на поверхности (1) и глубине 0.5 нм (2).

личие сателлита при 861 эВ и характерное мультиплетное расщепление основного пика 854.4–856.6 эВ). Спектр близок по своим параметрам к аналогичному спектру монооксида никеля. Отлично значение энергии связи  $E_{\text{св}}$  основного пика (854.3 эВ), которое меньше значения эталонного стехиометрического  $\text{NiO}$  (854.6 эВ). Получен характерный двухкомпонентный спектр кислорода, в котором есть основной пик 529.7 эВ (табличное значение  $\text{NiO}$ ) и второй, слабоинтенсивный, при  $E_{\text{св}} = 531.4$  эВ. Можно предположить, что второй пик связан либо с наличием на поверхности адсорбированного кислорода, либо хемосорбированных и/или химически связанных групп  $\text{OH}$ . При ионном травлении интенсивность пика при  $E_{\text{св}} = 531.4$  эВ уменьшается. После травления в спектре наблюдается смещение пика влево к значению 530.2 эВ, нетипичному для объемных оксидов никеля  $\text{NiO}$  (529.7 эВ). Можно предположить, что при имплантации кислорода формируется модифицированный слой, структура и состав которого отличны от стандартного монооксида никеля.

На рис. 5 представлены спектры  $\text{Cu}2p_{3/2}$  и  $\text{Cu}LVV$  после модификации поверхности сплава ионами кислорода. Изначально в спектре  $\text{Cu}2p_{3/2}$  наблюдаются два состояния меди:  $\text{Cu}^{2+}$  (934.3 эВ, которое отличается от стандартного 933.7 эВ для чистого  $\text{CuO}$  на +0.6 эВ) и  $\text{Cu}^+$ . На глубине 0.5 нм

в основном остается только пик при  $E_{\text{св}} = 932.8$  эВ. Далее на глубинах 3–7 нм медь постепенно переходит в неокисленное состояние. Соответственно, оже-спектры на поверхности и глубине 0.5 нм также соответствуют окисленной меди, а на глубине 5 нм спектр близок к спектру металлической меди.

Таким образом, из рис. 4, 5 видно, что при имплантации кислорода окисляется преимущественно никель. Имплантация кислорода вызывает обогащение поверхностных слоев никелем – элементом с наибольшим сродством к кислороду. По сравнению с медью никель окисляется до более глубоких слоев. В поверхностных слоях окисленные никель и медь, вероятнее всего, образуют единую структуру  $\text{Ni-Cu-O}$ , в которую входят катионы обоих металлов. Именно с этим можно связать отличие спектра окисленного никеля от стандартного  $\text{NiO}$ , а также сдвиг спектра  $\text{O}1s$  до 530.2 эВ вместо 529.7 эВ. Значение  $E_{\text{св}} \text{O}1s$  530.2 эВ не является характерным для объемных стехиометрических оксидов никеля и меди. Таким образом, приведенные данные позволяют утверждать, что облучение ионами кислорода сплава  $\text{Cu-Ni}$  формирует на его поверхности смешанные слои оксидов меди и никеля. Глубина окисления никеля и концентрация его оксидных форм в поверхностных слоях значительно выше, как и ожидалось, чем в случае меди.

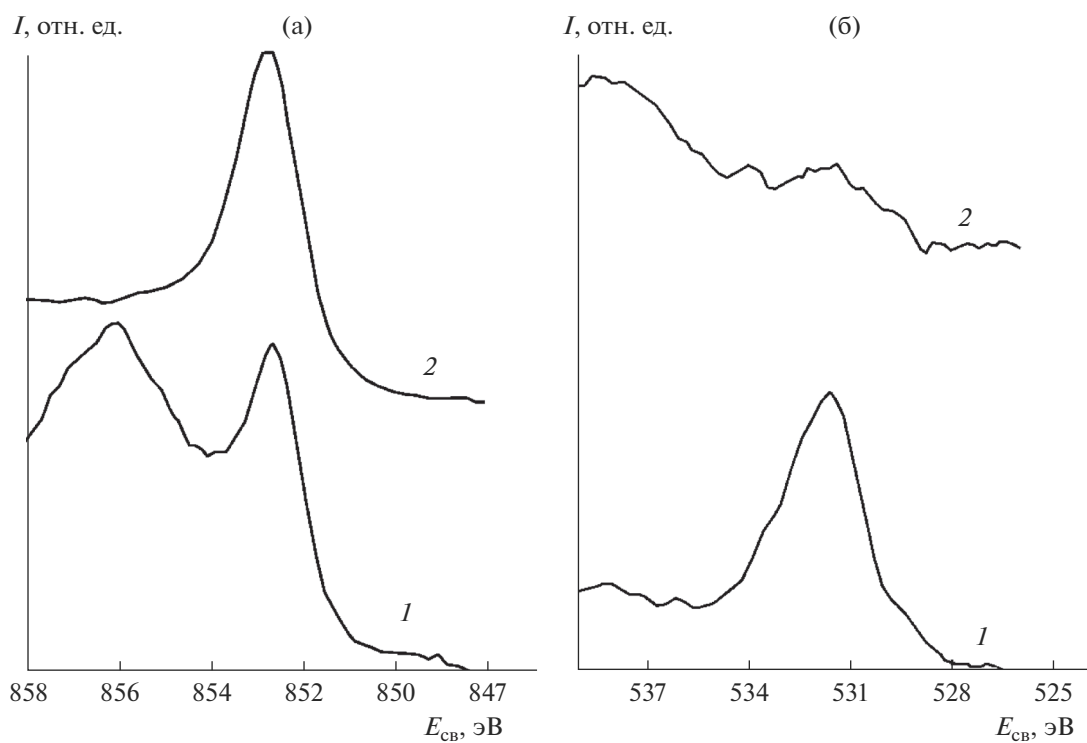


Рис. 3. РФЭ-спектры  $Ni2p_{3/2}$  (а) и  $O1s$  (б) сплава  $CuNi$  в исходном состоянии на поверхности (1) и глубине 0.5 нм (2).

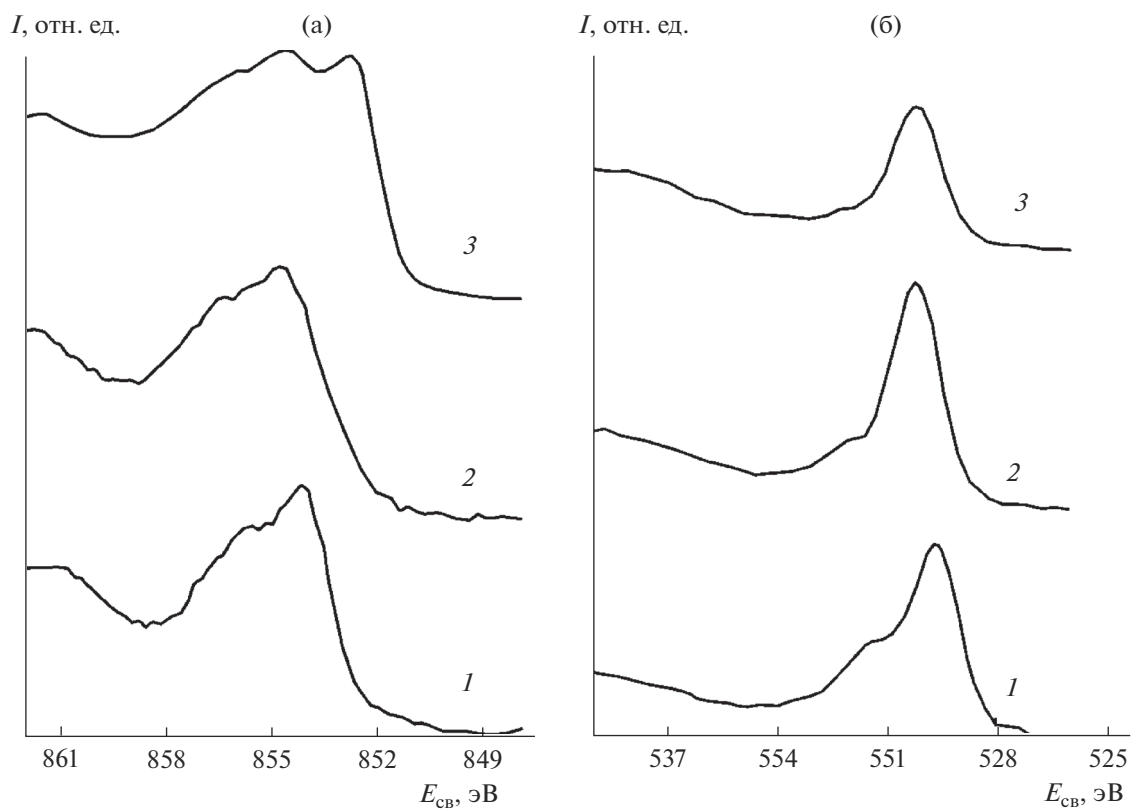


Рис. 4. РФЭ-спектры  $Ni2p_{3/2}$  (а) и  $O1s$  (б) сплава  $CuNi$  после имплантации ионов кислорода на глубине: 0 (1); 0.5 (2), 5 нм (3).

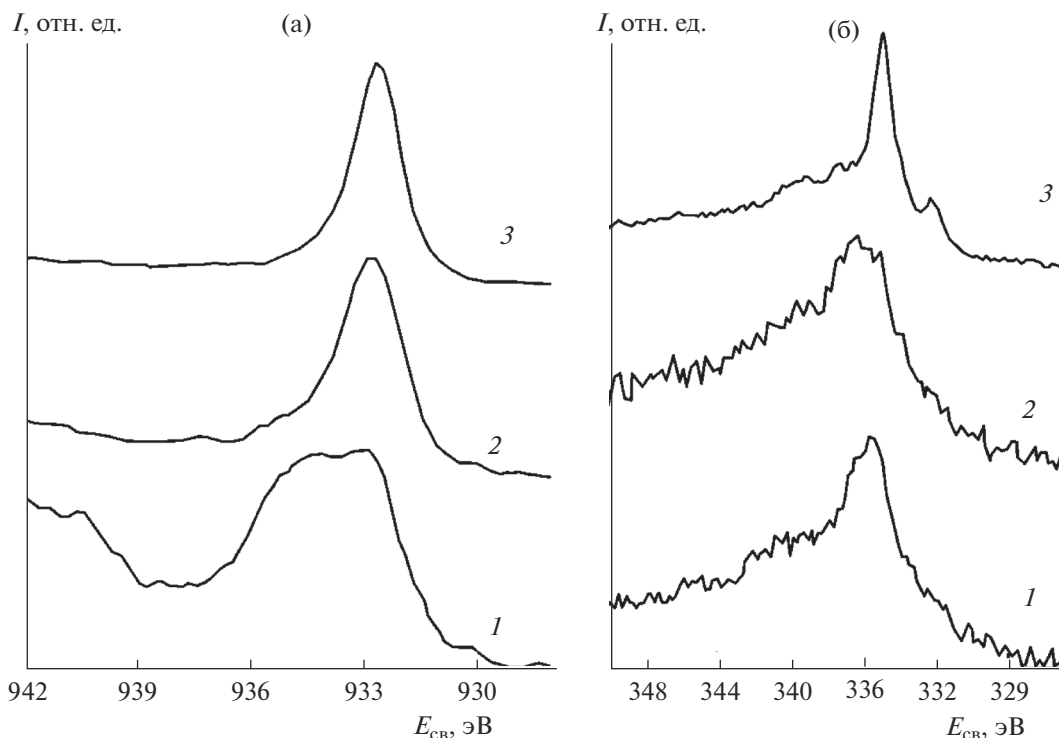


Рис. 5. Спектры  $Cu_{2p_{3/2}}$  (а) и  $CuL_{VV}$  (б) образца CuNi после имплантации ионов кислорода на глубине: 0 (1); 0.5 (2), 5 нм (3).

### КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы до и после ионной модификации исследовали путем снятия анодных и катодных потенциодинамических кривых в нейтральной среде боратного буферного раствора при pH 7.4, а также в растворах соляной кислоты и гидроксида калия концентрацией 0.1 М. Использовали потенциостат Eсо-Lab 2А-100 производства малого инновационного предприятия при Удмуртском государственном университете. Растворы готовили на основе дистиллированной воды. Аэрация растворов естественная, температура  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Использовали стандартную электрохимическую ячейку ЯСЭ-2. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, относительно которого и приведены далее электродные потенциалы в тексте и на рисунках. Скорость сканирования потенциала при снятии потенциодинамических кривых 2 мВ/с.

Рисунки представляют собой вольт-амперные характеристики сплава Cu–Ni до и после облучения ионами кислорода. Перед снятием анодных потенциодинамических кривых электроды после погружения в растворы соответствующих электролитов подвергали катодной поляризации в течение 15 мин при отрицательных потенциалах на 400 мВ ниже, чем стационарный (коррозионный) потенциал в данной среде. Такая катодная “тре-

нировка” образцов, по-видимому, несколько снижала общую концентрацию оксидных форм на поверхности, ответственных за переход образцов в пассивное состояние. Однако было замечено, что именно после такой катодной предварительной обработки анодные участки кривых лучше воспроизводились. В нейтральной и щелочной среде наблюдались участки так называемого “предпассивного” состояния.

Перед снятием катодных поляризационных кривых на электродах задавали отрицательный потенциал на 800 мВ ниже, чем стационарный (коррозионный) потенциал. Далее включали анодную поляризацию, и катодные кривые, таким образом, снимали при изменении отрицательных электродных потенциалов от более низких значений до более высоких. Для удобства обсуждения кривые на графиках строили в традиционной полулогарифмической системе координат, где логарифмы катодных токов, имеющие по физическому смыслу отрицательные значения, определяли без учета знака, т.е. по модулю величины. На рис. 6 представлены анодные поляризационные кривые исходного и облученного ионами кислорода сплава  $Cu_{50}Ni_{50}$  в боратном буферном растворе с pH 7.4. Как уже отмечалось, анодные поляризационные кривые снимали, начиная со значений отрицательных потенциалов более низких, чем коррозионный (бестоковый)

потенциал в данных условиях. В связи с этим на рис. 6 приведены также фрагменты катодных участков поляризационных кривых. Экстраполяция линейных участков катодных и анодных кривых до пересечения дает возможность оценить ток и потенциал коррозии [7, 8]. Как показано на рис. 6, коррозионный (бестоковый) потенциал облученного образца смещен приблизительно на 120 мВ в область больших положительных значений, чем потенциал необлученного образца. Одновременно с этим из рисунка следует, что ток коррозии облученного образца уменьшился почти в пять раз. Таким образом, смещение потенциала коррозии облученного образца в положительном направлении свидетельствует о замедлении процесса растворения. Необлученный образец после небольшого участка “предпассивного” растворения сразу же переходит в область пассивации. После облучения область “предпассивного” состояния более протяженная, однако следующий за ним переход в область пассивации демонстрирует несколько меньшие анодные токи. Потенциалы перепассивации поверхности сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  до и после ионной модификации практически одинаковы.

Таким образом, несмотря на то, что в ходе имплантации ионов кислорода изменился состав слоя на поверхности сплава (увеличилась доля оксидно-никелевого компонента), заметного улучшения антикоррозионных свойств сплава достигнуто не было. Тем не менее, можно утверждать, что в условиях самопроизвольной коррозии, благодаря тому, что его исходный бестоковый потенциал находится в области пассивации, ионно-модифицированная поверхность сплава будет проявлять более высокую коррозионную стойкость, чем исходная поверхность.

На рис. 7 представлены катодные поляризационные кривые, полученные с использованием боратного буферного раствора. Учитывая, что этот раствор имел естественную аэрацию, катодный процесс на электродах можно связать с реакцией электровосстановления кислорода:



Из представленных данных следует, что на облученной поверхности сплава  $\text{Cu-Ni}$  скорость этого процесса значительно выше, чем на исходной поверхности. Так, например, при потенциале  $E = -400$  мВ скорость процесса электровосстановления кислорода составляет около  $7.5$  мкА/см<sup>2</sup>, тогда как на необлученной поверхности – около  $4.5$  мкА/см<sup>2</sup>. Можно полагать, что оксидные составляющие на поверхности сплава, формирующиеся в ходе имплантации ионов кислорода, усиливают активность поверхности, создают дополнительные активные центры, ускоряющие процесс электровосстановления кислорода. От-

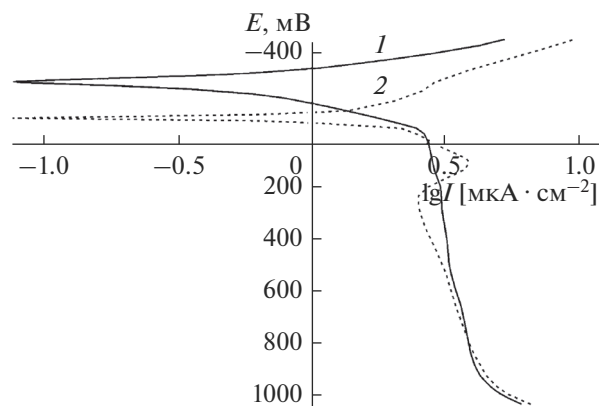
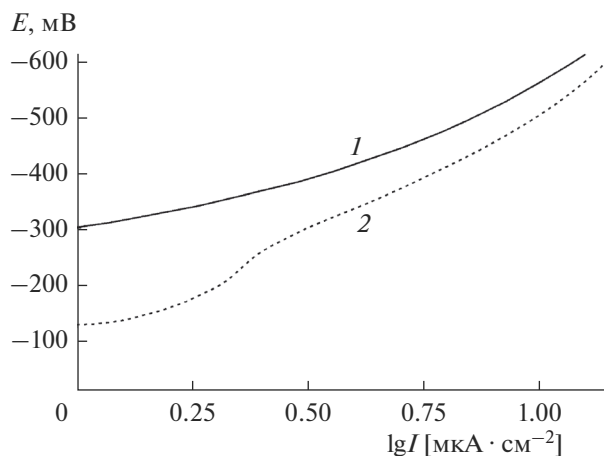
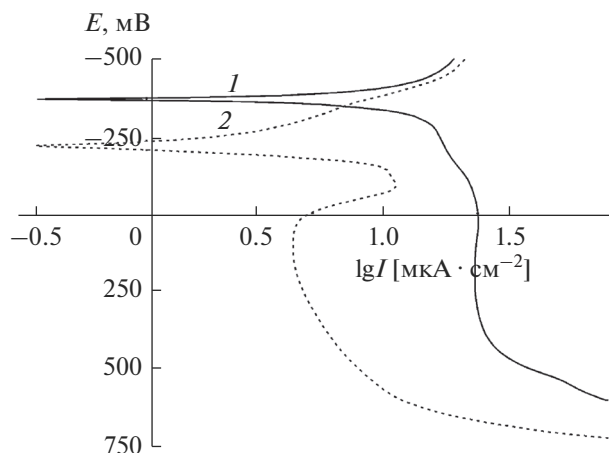


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые образцов сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  в боратном буферном растворе с pH 7.46: 1 – исходная поверхность; 2 – после облучения ионами кислорода.

метим, что согласно [7, 8], электровосстановление молекулярного кислорода протекает через адсорбционные стадии с участием кислорода на поверхности. Представленные на рис. 7 катодные поляризационные кривые находятся в области потенциалов, далекой от предельного диффузионного тока кислорода. Это дает основание считать, что полученные результаты соответствуют протеканию процесса в кинетической области. При переходе к щелочной среде для облученного образца также наблюдается смещение коррозионного потенциала в положительном направлении (рис. 8). Это свидетельствует о суммарном торможении коррозионного процесса в отсутствие поляризации электрода. Как видно из рис. 8, в этом случае более заметно влияние облучения на поведение анода в сплаве. Как и ожидалось, медно-никелевый сплав в исходном состоянии в щелочной среде находится в пассивном состоянии. Оно может быть связано с наличием поверхностных оксидных или гидроксидных слоев. После облучения ионами кислорода медно-никелевый сплав приобретает еще большую способность к переходу в пассивное состояние. Так, при потенциале 200 мВ анодный ток на поверхности облученного образца почти на порядок меньше, чем на поверхности необлученного. Более того, в случае облученного образца переход в состояние перепассивации также характеризуется более высокими потенциалами на аноде. Все это говорит о том, что в ходе облучения ионами кислорода на поверхности медно-никелевого сплава создаются адсорбционные или химически связанные слои оксида, способствующие резкому замедлению процесса на аноде и повышению коррозионной стойкости этого сплава. В данном случае рост концентрации гидроксид-ионов при переходе в щелочной раствор и наличие сформированных оксидных (гидроксидных) слоев действуют в на-



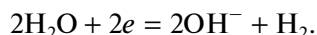
**Рис. 7.** Катодные поляризационные кривые образцов сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  в боратном буферном растворе с pH 7.46: 1 – исходная поверхность; 2 – после облучения ионами кислорода.



**Рис. 8.** Анодные поляризационные кривые образцов сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  в растворе KOH концентрацией 0.1 М: 1 – исходная поверхность; 2 – после облучения ионами кислорода.

правлении повышения коррозионной стойкости сплава.

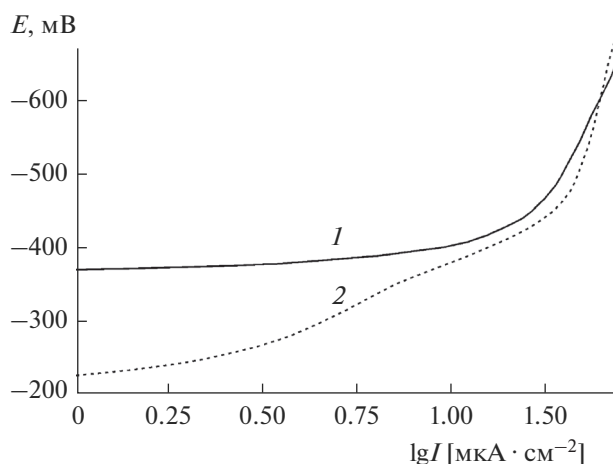
На рис. 9 представлены катодные поляризационные кривые в щелочной среде. В данных условиях реакция на катоде может преимущественно проходить по механизму восстановления молекул воды [7, 8]:



Из рис. 9 видно, что перенапряжение данной реакции на поверхности сплава после ионной модификации значительно ниже. Так, например, катодный ток плотностью  $4.6 \text{ мкА/см}^2$  на необлученном образце наблюдается при  $E = -380 \text{ мВ}$ , тогда как на облученном при заметно меньшем потенциале на катоде  $E = -295 \text{ мВ}$ . Учитывая благоприятное действие имплантации ионов кислорода на скорость данного процесса, можно считать, что это связано с улучшением адсорбции и активации молекул воды, участвующих в разряде, на оксидных (гидроксидных) активных центрах.

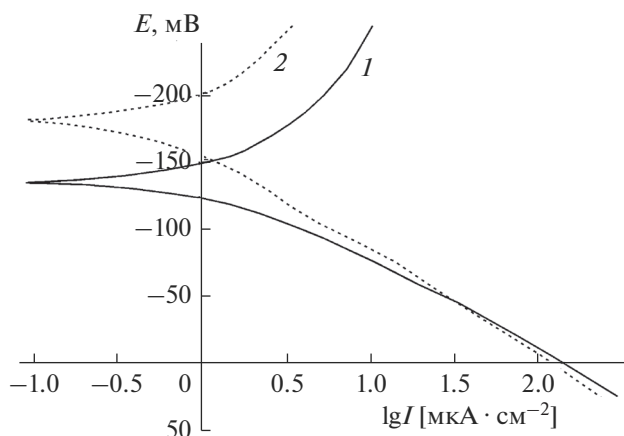
На рис. 10 показаны кривые поляризации анода в растворе HCl концентрацией 0.1 М для сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  до и после облучения. Кислая среда при наличии депассивирующих ионов хлорида препятствует переходу сплава Cu–Ni как в исходном состоянии, так и после имплантации ионов кислорода в пассивное состояние. При изучении анодного растворения сплава  $\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{70}$  [11, 12] в кислых хлоридных растворах было показано, что никелевая и медная составляющие этого сплава растворяются с одинаковой скоростью. Иначе говоря, под влиянием анионов хлорида скорость окисления электроположительного компонента (Cu) выше, чем в отсутствие хлоридов. Что касается электроотрицательного компонента (Ni), наличие хлорид-ионов хотя и ухудшает пассив-

ность поверхности этого металла, тем не менее, скорость его переноса в раствор все же сохраняется на уровне электроположительного компонента. Если учесть, что концентрация никеля в этом сплаве в два раза выше, чем меди, можно говорить о некотором селективном ускорении перехода меди в раствор. Из рис. 10 можно видеть, что, хотя ионная модификация способствовала образованию оксидных форм и меди, и никеля, однако присутствие хорошо адсорбирующихся анионов хлорида как депассиваторов в кислой хлоридной среде свидетельствует о неэффективности облучения сплава ионами кислорода. Хорошо видно, что облученный и необлученный сплавы растворяются практически с одинаковой скоро-

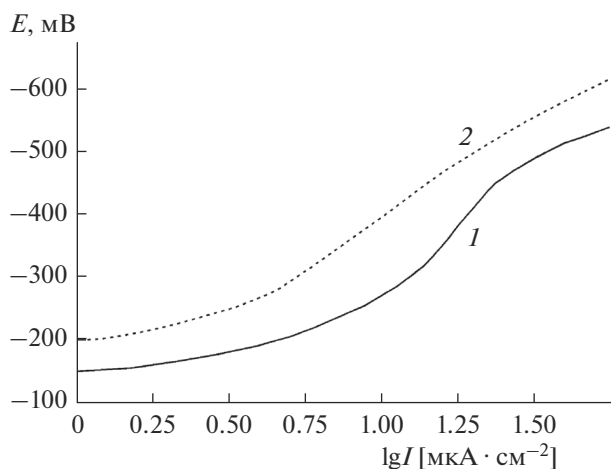


**Рис. 9.** Катодные поляризационные кривые образцов сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  в растворе KOH концентрацией 0.1 М: 1 – исходная поверхность; 2 – после облучения ионами кислорода.





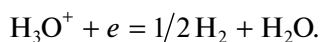
**Рис. 10.** Анодные поляризационные кривые образцов сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  в растворе  $\text{HCl}$  концентрации  $0.1 \text{ M}$ : 1 – исходная поверхность; 2 – после облучения ионами кислорода.



**Рис. 11.** Катодные поляризационные кривые образцов сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  в растворе  $\text{HCl}$  концентрацией  $0.1 \text{ M}$ : 1 – исходная поверхность; 2 – после облучения ионами кислорода.

стью. Что касается коррозионного потенциала, то можно видеть, что после облучения ионами кислорода этот потенциал смещается в отрицательном направлении (к катоду). Это явный признак снижения коррозионной стойкости данного образца в рассматриваемых условиях.

На рис. 11 представлены кривые поляризации катодов в растворе  $\text{HCl}$  концентрацией  $0.1 \text{ M}$  сплава до и после облучения ионами кислорода. Можно видеть, что ионная имплантация кислорода приводит к росту перенапряжения выделения водорода на катоде, которое в кислых средах можно представить реакцией электрохимического разряда ионов гидроксония [7]:



Иначе говоря, наличие на поверхности хлорид-ионов, а в случае облученного образца и различных оксидных форм металлов (или, возможно, адсорбированного кислорода) замедляет указанный процесс.

Таким образом, электрохимические исследования показали, что влияние облучения сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  ионами кислорода неоднозначно влияет на коррозионно-электрохимические свойства поверхности. Конечный результат влияния зависит от природы частиц, находящихся на поверхности, анионного состава и pH среды, и, как следствие, механизма электрохимического процесса.

## ВЫВОДЫ

Методом РФЭС и оже-спектроскопии показано, что в исходном состоянии состав поверхностных слоев сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  совпадает с объемным содержанием элементов. Облучение ионами кислорода приводит к преимущественному окислению никелевой составляющей сплава. Оксидные формы никеля, а также хемосорбированный кислород концентрируются в основном на поверхности сплава. Образующиеся оксидные (гидроксидные) слои способствуют улучшению пассивационных свойств сплава в щелочной среде, что приводит к существенному уменьшению токов анодного растворения. В нейтральной среде влияние имплантации кислорода на анодное растворение и самопроизвольную коррозию сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  менее заметно.

Показано, что имплантация кислорода и связанное с этим образование оксидных (гидроксидных) слоев преимущественно никеля приводит к повышению электрохимической активности поверхности сплава в реакции электровосстановления кислорода. Данное явление может быть связано с тем, что имплантация кислорода приводит к созданию на поверхности сплава дополнительных адсорбционных и электрохимически активных центров. Не исключено, что с этим связано также заметное снижение перенапряжения при выделении водорода на катоде в щелочных средах, где в разряде участвуют молекулы воды.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по плану НИР (№ гос. регистрации АААА-А17-117022250040-0) и проекта Президиума РАН (№ 18-10-2-25).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгосрочный: Интеллект, 2011. 564 с.
2. Kolotyrykin V.I., Knyazheva V.M. // Protection of Metals. 1991. V. 27. № 2. P. 141.

3. Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З., Борисова Е.М. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 9. С. 21.
4. Маршаков И.К. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
5. Шухардин С.В. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Москва: Наука, 1979. 248 с.
6. Акимов А.Г., Астафьев М.Г. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. Т. 7. М.: ВИНТИ, 1978. С. 62.
7. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л: Химия, 1973. 264 с.
8. Kaesche H. Die Korrosion der Metalle. Physikalisch-chemische Prinzipien und Aktuelle Probleme. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. 563 p.
9. Corrosion. / Ed. Shrier L.L. London, Boston: Butterworths, 1981. 632 p.
10. Todt F. Korrosion und Korrosionsschutz. Berlin: Walter de Gruyter, 1961.
11. Золотарев В.И., Пчельников А.П., Лосев В.В. // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 5. С. 723.
12. Лосев В.В., Пчельников А.П. Анодное растворение сплавов в активном состоянии / Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 15. М.: ВИНТИ, 1979. С. 62.
13. Bockris J. O'M., Rubin B.T., Despic A., Lovrecek B. // Electrochim. Acta. 1972. V. 17. P. 973.
14. Takasu Y., Maru S., Matsuda Y. // Corrosion Engin. 1974. V. 23. P. 621.
15. Kear G., Barker B.D., Stokes K., Walsh F.C. // J. Appl. Electrochem. 2004. V. 34. № 7. P. 659.
16. Shih H., Pickering H.W. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. № 8. P. 1949.
17. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справ. М.: Химия, 1984. 256 с.
18. Бриггс Д., Сух М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600 с.
19. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справ. термодинамических величин. Ленинград: Энергоатомиздат, 1989. 239 с.
20. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. S. 2. P. 2.

## The Effect of the Oxygen Ion Implantation on the Surface Composition and Corrosion-Electrochemical Properties of the Cu<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> Alloy

F. Z. Gil'mutdinov<sup>1</sup>, T. S. Kartapova<sup>1</sup>, O. R. Bakieva<sup>1, 2, \*</sup>, V. L. Vorob'ev<sup>1</sup>, A. A. Kolotov<sup>1</sup>, E. M. Borisova<sup>2</sup>, S. M. Reshetnikov<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Udmurt Federal Research Center of Ural Branch of RAS, Izhevsk, 426000 Russia

<sup>2</sup>Udmurt State University, Izhevsk, 426034 Russia

\*e-mail: ftiran@mail.ru

The effect of the oxygen ion implantation on the composition and some properties of the layer formed on the surface of Cu<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> alloy are studied. Irradiation with oxygen ions are shown to lead to preferential oxidation of nickel, the most electronegative component. The nickel oxide forms are segregated mainly on the alloy surface. The forming of oxide layers allows improving the passivation of the alloy and reducing the anodic currents of dissolution in an alkaline medium. In acidic and neutral media, the effect of oxygen implantation is less significant. Oxygen implantation results in an increase in the electrochemical activity of the alloy in the reaction of oxygen electroreduction.

**Keywords:** surface, electrochemical corrosion, oxides, ion implantation, Cu–Ni alloy, chemical bond.