

УДК 543.428

ИЗМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Fe–Ni В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АРГОНА

© 2023 г. И. К. Аверкиев^а, *, А. А. Колотов^а, О. Р. Бакиева^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения
Российской академии наук, Ижевск, 426008 Россия

*e-mail: averkiev1997@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 22.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

В настоящей работе проведена модификация поверхности сплава Ni18 ионами аргона в импульсно-периодическом режиме. Методами электронной спектроскопии *in situ* проведено исследование изменений химического состава и локальной атомной структуры, вызванных ионным воздействием на поверхность. Химический состав был определен с помощью электронной оже-спектроскопии с использованием профилирования ионами аргона. Анализ локальной атомной структуры проведен методом спектроскопии протяженных тонких структур энергетических потерь электронов. Получены спектры возбуждения $M_{2,3}$ -края железа и K -края кислорода в геометрии обратного рассеяния от поверхности. Вариация энергии падающего электронного потока позволила получить сигнал от возбуждения атомов кислорода и железа с одинаковой глубины. Анализ экспериментальных данных проведен методом решения обратной задачи нахождение парных корреляционных функций с использованием регуляризации по Тихонову. Исследование локальной атомной структуры проведено на глубине профилирования 5, 25 и 50 нм. Показано, что ионно-модифицированный слой в пределах проективного пробега ионов аргона состоит преимущественно из оксидов железа. На глубине профилирования 50 нм параметры локального окружения атомов Fe близки параметрам неокисленного железа. Никель в результате поверхностной диффузии обнаружен на глубине более 50 нм.

Ключевые слова: ионная имплантация, аргон, железоникелевые сплавы, химический состав, локальная атомная структура, оже электронные спектры, EXELFS-спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096023030020, EDN: LGKSUX

ВВЕДЕНИЕ

Система Fe–Ni – одна из важнейших составляющих многих сплавов, используемых в различных отраслях промышленности. Наиболее распространенными сплавами являются мартенситно-старяющиеся стали, содержащие в себе до 20 мас. % никеля. Для получения интерметаллических включений, протекания процессов старения добавляют легирующие металлы, такие как молибден, хром, кобальт, алюминий и титан [1–4]. Обширное применение данных сплавов обусловлено наличием ряда полезных свойств: способности сохранять свои размеры и упругость благодаря большой прочности и высокому сопротивлению хрупкому разрушению; жаропрочности и устойчивости к окислению при температурах до 1100°C; коррозионной устойчивости в агрессивных средах; улучшенным параметрам магнитной проницаемости; повышенной износостойкости.

Добавление хрома к базе Fe–Ni улучшает его жаропрочность и антикоррозионные свойства, добавка Y_2O_3 повышает прочность на ползучесть

и вязкость, а внедрение NiO обеспечивает формирование плотного непрерывного коррозионностойкого слоя на поверхности основного материала. Поверхностный оксидный слой позволяет решить проблему получения инертных анодов. Таким образом, существует необходимость в изучении коррозионно-электрохимических свойств системы Fe–Ni, а также в способах их улучшения. Следует отметить, что высокоэнергетическая обработка поверхности позволяет создать защитный слой или модифицировать естественный поверхностный слой (уменьшить количество дефектов и увеличить антикоррозионные свойства). Одним из способов формирования на поверхности металлов химически активных коррозионностойких слоев является ионная имплантация. В работах, выполненных ранее, было показано, что облучение ионами различной химической активности может приводить к созданию на поверхности металла барьерного слоя, предотвращающего коррозионные поражения [5–9]. В работах [10, 11] были проведены исследования влияния облуче-

ния аргоном и кислородом на поверхность железа. Полученные результаты показали, что при определенных параметрах ионного воздействия на поверхности железа образуется пассивирующий слой, предотвращающий дальнейшее окисление металла. Кроме того, серия экспериментов по радиационному воздействию на поверхность сплавов Cu–Mn показала, что в пределах проективного пробега ионов формируется оксидный слой из того компонента сплава, который имеет большее сродство к кислороду [12, 13]. Поскольку Fe имеет большую, чем Ni, электроотрицательность, можно предположить, что после ионного воздействия в поверхностном слое преимущественно будет содержаться железо в окисленном состоянии. Таким образом, целью настоящей работы было исследование химического состава и локальной атомной структуры поверхности сплава Fe–Ni после облучения ионами аргона. Объектом исследования являлся сплав Н18 [14]. Известно, что этот сплав является основой для широкого спектра конструкционных материалов, поэтому изучение микроскопических параметров, определяющих макроскопические характеристики, имеет практическое применение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе объектом исследования являлись образцы сплава Н18 до и после облучения ионами аргона. Размер образцов составил $10 \times 10 \times 2.5$ мм. Облучение ионами аргона проводили в ионно-лучевой установке на базе сверхвысоковакуумного поста “УСУ-4” с источником ионов “Пион-1М” в импульсно–периодическом режиме с длительностью импульсов 1 мс и частотой следования 100 Гц, плотностью тока в импульсе $j = 100$ мкА/см², $E = 30$ кэВ, при флюенсе 5×10^{16} ион/см².

Исследования химического состава и локального атомного строения образцов проводили *in situ* с помощью электронного оже-спектрометра Jamp-10S (Jeol, Япония). Для определения химического состава ионно-модифицированных поверхностей использовали метод оже-электронной спектроскопии, поскольку он имеет высокую поверхностную чувствительность (1–3 нм). Проведено профилирование ионами аргона в течение 25 циклов травления по 1 мин при ускоряющем напряжении $U = 3$ кэВ. Профилирование проводили до того момента, пока форма и интенсивность оже-линий не перестали изменяться. Для количественного анализа оже-спектров и определения относительной концентрации химических элементов C_i использовали метод коэффициентов относительной чувствительности:

$$C_i = \frac{I_a/S_a}{\sum_i I_i/S_i}, \quad (1)$$

где I – интенсивность пика; S – коэффициент чувствительности для каждого химического элемента [15]. Значения коэффициентов S были определены по справочной литературе [16].

Исследования локальной атомной структуры проведены с помощью анализа спектров протяженной тонкой структуры энергетических потерь электронов. Данный метод основан на возбуждении электронов на внутреннем уровне атома вещества потоком электронов с заданной энергией. В результате этого в спектрах можно наблюдать края характеристических потерь энергии электронов. На полученных спектрах характеристических потерь после края присутствуют осцилляции с периодом 15–20 эВ и протяженностью до 500 эВ, которые формируются в результате когерентного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении. Эти осцилляции и называются протяженной тонкой структурой спектров энергетических потерь электронов – EXELFS. Анализ EXELFS-спектров позволяет определить параметры локальной атомной структуры – парциальные длины химической связи, координационные числа и параметры тепловой дисперсии атомов. В настоящей работе спектры энергетических потерь электронов получены в режиме отражения от поверхности образца. При использованной энергии падающего электронного потока глубина анализируемого слоя составила 5 нм.

EXELFS-спектры за $M_{2,3}$ -краем возбуждения железа получены при энергии падающего электронного пучка 900 эВ, EXELFS-спектры за K -краем кислорода – при энергии 1400 эВ, что обеспечивает одинаковую глубину выхода вторичных электронов относительно как атомов железа, так и атомов кислорода. Анализ локальной атомной структуры проводили на глубине травления 5, 25 и 50 нм. Обработка экспериментальных EXELFS-спектров и количественный анализ был проведен по методике, описанной в [17, 18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На исходной (до ионного облучения) поверхности сплава Н18 концентрация обнаруженных химических элементов составляла: С – 16 ат. %, О – 8 ат. %, Fe – 58 ат. %, Ni – 18 ат. %. На рис. 1 показан оже-спектр, полученный с поверхности сплава перед облучением ионами аргона, указаны обнаруженные элементы.

Анализ химического состава сплава Н18 после облучения ионами аргона по глубине проводили с помощью ионного профилирования. На рис. 2 показано сравнение оже-спектров, полученных с поверхности сплава Н18 сразу после облучения,

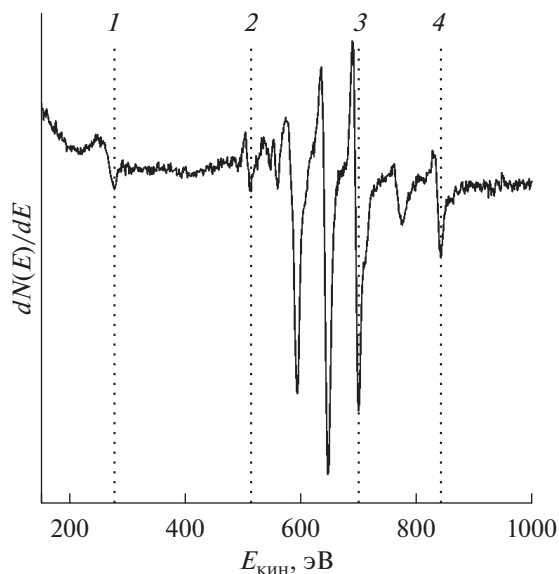


Рис. 1. Оже-спектр поверхности сплава N18 до облучения ионами аргона. Цифрами обозначены пики, соответствующие С (1), О (2), Fe (3), Ni (4).

после 10 и 20 циклов травления, что соответствует глубине профилирования 0, 25 и 50 нм, соответственно, указаны обнаруженные химические элементы. Определены концентрации химических элементов на каждом интервале профилирования (табл. 1). Анализ полученных результатов показал, что ионно-модифицированная поверхность кроме компонент сплава содержит углерод и кислород, содержание углерода снижается до нуля уже на втором цикле травления. Никель обнаружен только на 23 мин травления, что соответствует глубине профилирования 57.5 нм, однако его концентрация на глубине 62.5 нм не превышает 13 ат. %.

Можно предположить, что в результате ионного облучения происходит формирование сильно развитой поверхности, которая при вынесении из камеры облучения окисляется в результате взаимодействия с адсорбированным из атмосферы кислородом.

Исследования локальной атомной структуры были проведены на глубине профилирования 5, 25 и 50 нм (рис. 3). В настоящей работе параметры локальной атомной структуры были определены с помощью анализа парных корреляционных функций [19].

На рис. 4 представлен результат, полученный с глубины профилирования 5 нм сплава N18, в сравнении с парными корреляционными функциями, рассчитанными для стехиометрического оксида Fe_2O_3 (параметры решетки $a = 5.038 \text{ \AA}$, $c = 13.772 \text{ \AA}$, пространственная группа $R-3c$). Парная корреляционная функция представляет со-

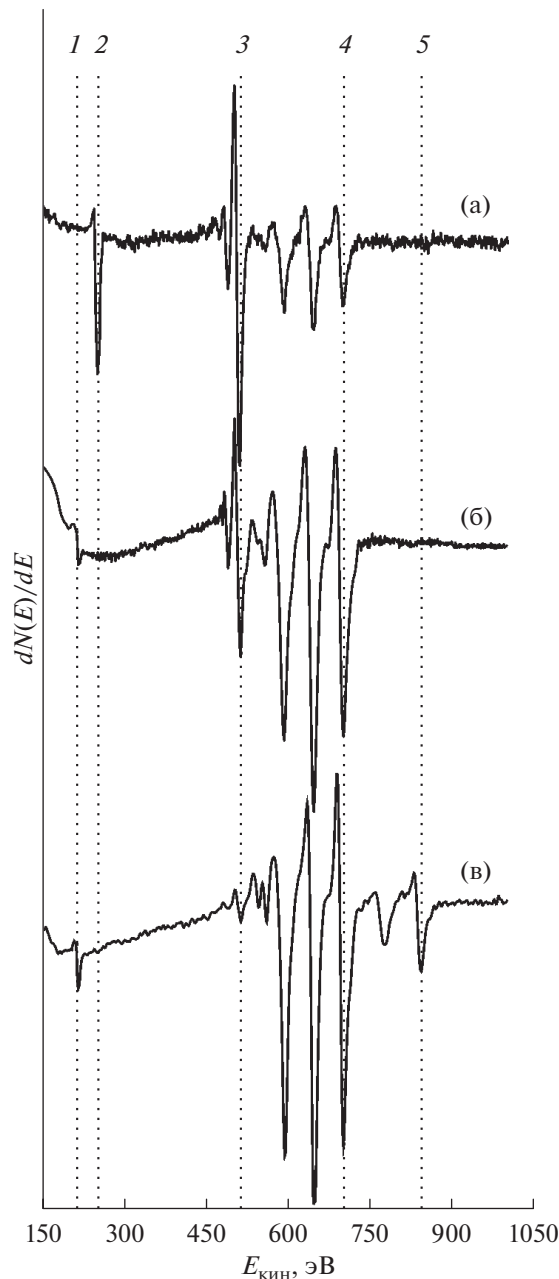


Рис. 2. Оже-спектры сплава N18 после облучения ионами аргона, полученные до профилирования (а), после 10 циклов (б) и после 25 циклов профилирования (в). Цифрами обозначены пики, соответствующие Ag (1), С (2), О (3), Fe (4), Ni (5).

бой суперпозицию пиков, положение максимума которых соответствует радиусу координационной сферы, а взвешенная площадь — соответствующему координационному числу. В табл. 2 представлены параметры локальной атомной структуры, полученные по экспериментальным данным и в результате моделирования. При сравнении парных корреляционных функций, полученных из экспериментальных данных, с расчетными

Таблица 1. Относительные атомные концентрации химических элементов, содержащихся в сплаве Н18 после облучения ионами аргона

<i>t</i> , мин	<i>h</i> , нм	Fe, ат. %	O, ат. %	C, ат. %	Ni, ат. %
0	0	13	37	50	0
1	2.5	59	56	10	0
2	5.0	45	55	0	0
3	7.5	47	53	0	0
4	10.0	48	52	0	0
5	12.5	49	51	0	0
6	15.0	51	49	0	0
7	17.5	52	48	0	0
8	20.0	54	46	0	0
9	22.5	56	44	0	0
10	25.0	59	41	0	0
11	27.5	63	37	0	0
12	30.0	65	35	0	0
13	32.5	67	33	0	0
14	35.0	70	30	0	0
15	37.5	71	29	0	0
16	40.0	73	27	0	0
17	42.5	74	26	0	0
18	45.0	75	25	0	0
19	47.5	77	23	0	0
20	50.0	79	21	0	0
21	52.5	82	18	0	0
22	55.0	85	15	0	0
23	57.5	86	10	0	4
24	60.0	82	8	0	10
25	62.5	80	7	0	13

видно, что положения первых пиков для пар атомов O–O и Fe–O совпадают, т.е. длины химических связей в пределах погрешности соответствуют оксиду Fe₂O₃. Следует отметить, что первый пик в парной корреляционной функции для пар атомов Fe–Fe (рис. 4б) содержит явную асимметрию, в результате чего соответствующее расстояние отличается от модельного расчета Fe₂O₃ более чем на 0.2 Å (табл. 2). Можно предположить, что увеличение расстояния Fe–Fe в пределах данной глубины анализа вызвано имплантацией ионов аргона.

Параметры локальной атомной структуры сплава Н18, полученные с глубины 25 нм, также представлены в табл. 2. Анализ этих результатов показал, что в пределах достигнутой глубины профилирования в образце формируется структура, близкая по параметрам оксиду FeO (параметры решетки *a* = 4.2774 Å, пространственная группа *Fm*–*3m*). Однако было обнаружено отличие в рас-

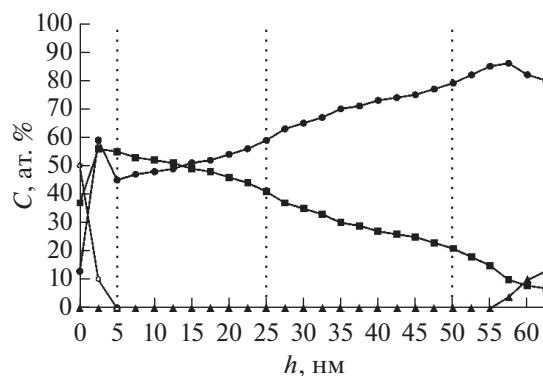


Рис. 3. Распределение относительных атомных концентраций химических элементов в зависимости от глубины профилирования образца Н18, облученного ионами аргона (● – Fe, ■ – O, ▲ – Ni, ○ – C). Вертикальными линиями отмечены значения глубины (5, 25 и 50 нм), при которых исследована локальная атомная структура.

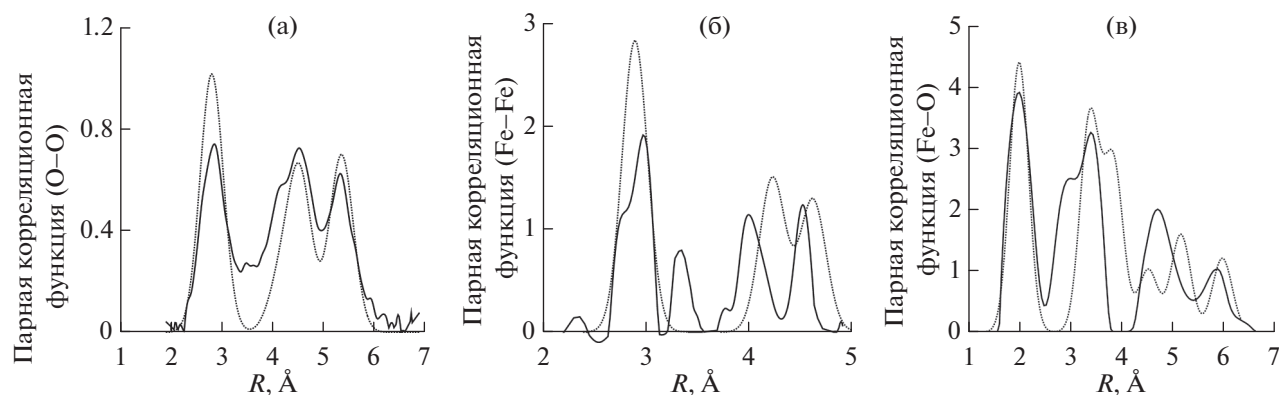


Рис. 4. Парные корреляционные функции для пар атомов O–O (а), Fe–O (б), Fe–Fe (в). Пунктирная линия – результат расчета для стехиометрического оксида Fe_2O_3 , сплошная линия – экспериментальные данные, полученные с глубины 5 нм ионно-модифицированной поверхности Н18.

стоянии Fe–Fe в меньшую сторону по сравнению с расчетом для FeO, а также что значение парциальных координационных чисел меньше, чем в стехиометрическом оксиде. Это может говорить о том, что в поверхностном слое толщиной ~ 5 и ~ 25 нм формируются оксиды, обедненные по кислороду. Это предположение может быть подтверждено результатами количественного анализа оже-электронных спектров (рис. 3). Можно предположить, что недостаток кислорода вызван тем, что на первом этапе облучения в матрицу образца внедряется аргон, вероятно, по межзеренным границам и дефектам.

Проведен анализ локальной атомной структуры ионно-модифицированного слоя Н18 на глубине профилирования 50 нм. Поскольку в пределах этой глубины концентрация кислорода не превышает 30%, то сигнал в спектрах энергетических потерь электронов был слаб на фоне есте-

ственного шума. Поэтому анализ проведен только по EXELFS-спектрам за $M_{2,3}$ -краем возбуждения железа. Проведено решение однокраевой обратной задачи [20, 21], полученная парная корреляционная функция представлена на рис. 5 в сравнении с расчетом, сделанным для ОЦК-структуры железа (параметры решетки $a = 2.87 \text{ \AA}$, пространственная группа $Im\bar{3}m$). Можно отметить, что значение межатомного расстояния Fe–Fe меньше по сравнению с модельным расчетом, что может быть следствием ионного облучения. В области 2 \AA появляется пик, который соответствует окружению атома Fe легкими элементами. Наиболее вероятно, что легким элементом в данном случае является кислород. Таким образом, можно предположить, что в пределах 50 нм локальная атомная структура соответствует преимущественно ОЦК-железу с небольшим включением окислов.

Таблица 2. Параметры локальной атомной структуры сплава Н18 после облучения аргоном на глубине 5, 25 и 50 нм: длина химической связи R , координационное число N и параметры среднеквадратичного отклонения атомов $\frac{1}{3}\langle\Delta R_i^2\rangle$. В скобках указаны табличные значения параметров для оксидов Fe_2O_3 , FeO и Fe

Глубина профилирования	Химическая связь	$R, \text{ \AA}$	N	$\frac{1}{3}\langle\Delta R_i^2\rangle, \times 10^{-2} \text{ \AA}^2$
5 нм	O–O	2.9 ± 0.1 (2.8)	$1.7 \pm 5\%$ (4.0)	1.90 ± 0.05 (1.74)
	Fe–O	1.9 ± 0.1 (1.9)	$1.9 \pm 5\%$ (3.0)	1.10 ± 0.05 (0.96)
	Fe–Fe	3.1 ± 0.1 (2.9)	$2.8 \pm 5\%$ (4.0)	1.10 ± 0.05 (1.02)
25 нм	O–O	2.9 ± 0.1 (3.0)	$6.7 \pm 5\%$ (12.0)	2.30 ± 0.05 (2.12)
	Fe–O	2.2 ± 0.1 (2.1)	$4.9 \pm 5\%$ (6.0)	1.20 ± 0.05 (1.16)
	Fe–Fe	2.8 ± 0.1 (3.0)	$8.8 \pm 5\%$ (12.0)	0.70 ± 0.05 (0.60)
50 нм	O–O	–	–	–
	Fe–O	2.1 ± 0.1	$6.2 \pm 5\%$	1.10 ± 0.05
	Fe–Fe	2.4 ± 0.1	$3.2 \pm 5\%$	0.50 ± 0.05

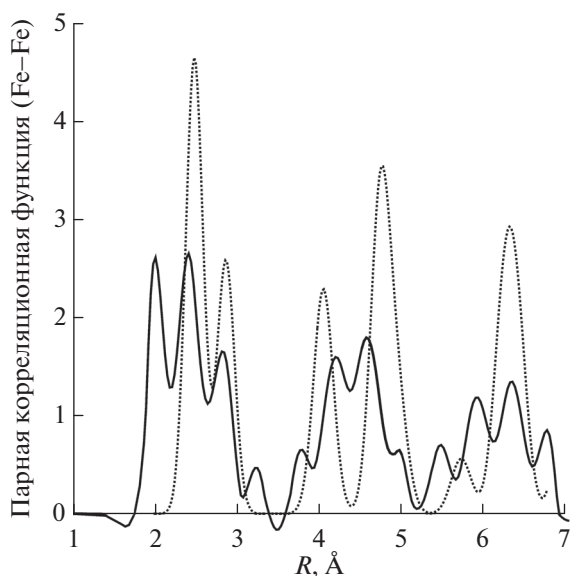


Рис. 5. Парная корреляционная функция для железа. Пунктирная линия — результат расчета для металлического железа, сплошная линия — экспериментальные данные, полученные с глубины 50 нм ионно-модифицированного сплава Ni8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведено исследование изменений химического состава и локальной атомной структуры сплава Ni8 в результате облучения ионами аргона. Показано, что в ионно-модифицированном слое происходит существенное перераспределение железа и никеля. Анализ химического состава слоя в пределах глубины 50 нм соответствует оксидам железа. Локальная атомная структура поверхности ионно-модифицированного слоя по параметрам близка к структуре оксида железа Fe_2O_3 . С увеличением глубины до 25 нм параметры структуры близки к значениям, соответствующим оксиду FeO. На глубине 50 нм локальная атомная структура соответствует структуре металлического железа с присутствием связи Fe–O. Это может говорить о том, что в результате облучения аргоном формируются благоприятные условия для внедрения в ионно-модифицированный слой как атомов аргона, так и кислорода, а также происходит диффузия никеля в глубь сплава.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 121030100002-0. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sha W., Guo Z.* Maraging Steels: Modelling of Microstructure, Properties and Applications. Woodhead Publishing, 2009. 203 p.
2. *Raabe D., Sandlöbes S., Millan J., Ponge D., Assadi H., Herbig M., Choi P.* // *Acta Materialia*. 2013. V. 61. № 16. P. 6132. <https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.055>
3. *Guo L., Zhang L., Andersson J., Ojo O.* // *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. V. 120. P. 227. <https://www.doi.org/10.1016/j.jmst.2021.10.056>
4. *Rohit B., Muktinutalapati N.R.* // *J. Mater. Engineer. Performance*. 2021. V. 30. № 4. P. 2341. <https://www.doi.org/10.1007/s11665-021-05583-w>
5. *Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З., Борисова Е.М. и др.* // *Коррозия: материалы, защита*. 2017. № 9. С. 10.
6. *Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З. и др.* // *Коррозия: материалы, защита*. 2015. № 10. С. 1.
7. *Карпанова Т.С., Бакиева О.Р. и др.* // *Физика и химия обработки материалов*. 2019. № 4. С. 27. <https://www.doi.org/10.30791/0015-3214-2019-4-27-35>
8. *Решетников С.М., Бакиева О.Р., Борисова Е.М. и др.* // *Коррозия: материалы, защита*. 2017. № 12. С.1.
9. *Решетников С.М., Бакиева О.Р., Борисова Е.М. и др.* // *Коррозия: материалы, защита*. 2018. № 4. С.1.
10. *Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З., Борисова Е.М. и др.* // *Коррозия: материалы, защита*. 2015. № 10. С. 1.
11. *Averkiev I.K., Bakieva O.R., Nemtsova O.M., et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 539. P. 148243. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148243>
12. *Бакиева О.Р., Аверкиев И.К., Гильмутдинов Ф.З. и др.* // *Физика металлов и металловедение*. 2020. Т. 121. № 1. С. 53. <https://www.doi.org/10.31857/S0015323020010027>
13. *Сурнин Д.В., Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З. и др.* // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2016. № 4. С. 74. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352816010170>
14. *Арзамазов Б.Н., Брострем В.А., Буше Н.А. и др.* *Конструкционные материалы: Справочник*. М.: Машиностроение, 1990. 688 с.
15. *Бриггс Д., Сих М.П.* *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*. М.: Мир, 1987. 599 с.
16. *Childs K.D., Carlson B.A., LaVanier L.A. et al.* *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Minnesota: Physical Electronics Inc., 1995.
17. *Guy D., Bakieva O., Grebennikov V. et al.* // *J. Electron Spectroscopy Related Phenomena*. 2010. V. 182. P. 115. <https://www.doi.org/10.1016/j.elspec.2010.09.004>
18. *Bakieva O.R., Nemtsova O.M.* // *J. Electron Spectroscopy Related Phenomena*. 2018. V. 222. P. 15. <https://www.doi.org/10.1016/j.elspec.2017.10.004>

19. Бакиева О.Р., Гай Д.Е., Деев А.Н., Гильмутдинов Ф.З. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 5. С. 25.
20. Бакиева О.Р., Немцова О.М., Сурнин Д.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 10. С. 53.
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352815060049>
21. Гай Д.Е., Желтышева О.Р., Сурнин Д.В., Гильмутдинов Ф.З. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 12. С. 86.

Change in the Local Atomic Structure of the Fe–Ni Alloy Due to Irradiation by Argon Ions

I. K. Averkiev^{1,*}, A. A. Kolotov¹, O. R. Bakieva¹

¹*Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426008 Russia*
**e-mail: averkiev1997@mail.ru*

In this work, the surface of the N18 alloy was modified with argon ions in a repetitively pulsed regime. In situ electron spectroscopy methods were used to study changes in the chemical composition and local atomic structure caused by ion action on the surface. The chemical composition was determined by Auger electron spectroscopy using argon ion profiling. The analysis of the local atomic structure was carried out by the method of spectroscopy of extended thin structures of electron energy losses. The excitation spectra of the iron $M_{2,3}$ -edge and the K -edge of oxygen were obtained in the geometry of backscattering from the surface. The variation in the energy of the incident electron beam made it possible to obtain a signal from the excitation of oxygen and iron atoms from the same depth. The analysis of experimental data was carried out by the method of solving the inverse problem for finding pair correlation functions using regularization according to Tikhonov. The study of the local atomic structure was carried out at profiling depths of 5, 25, and 50 nm. It is shown that the ion-modified layer within the projective range of argon ions consists mainly of iron oxides. At a profiling depth of 50 nm, the parameters of the local environment of Fe atoms are close to those of unoxidized iron. Nickel as a result of surface diffusion is found at a depth of more than 50 nm.

Keywords: ion implantation, argon, iron-nickel alloys, chemical composition, local atomic structure, Auger electron spectra, EXELFS spectroscopy.