

УДК 538.975:539.24:54.03

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ НА АТМОСФЕРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ

© 2025 г. Т. В. Панова^{a,*}, В. С. Ковивчак^a

^aОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, 644077 Россия

*e-mail: panovatv@omsu.ru

Поступила в редакцию 24.12.2024 г.

После доработки 25.01.2025 г.

Принята к публикации 25.01.2025 г.

Проведены исследования влияния воздействия мощного ионного пучка в течение нескольких десятков наносекунд на атмосферное окисление поликристаллического магния. Обнаружено уменьшение количества оксидной фазы магния при возрастании плотности тока пучка, что, вероятно, связано с усиливением процессов газодинамического разлета поверхности. Последующая выдержка необлученных и облученных мощным ионным пучком образцов при температуре 240°C на воздухе привела к замедлению роста оксидной фазы в облученных образцах. Наибольший эффект наблюдали в образцах, облученных пучком с плотностью тока 150 A/cm². Обсуждена роль химических процессов, механических напряжений и структурных изменений, протекающих в модифицированной пучком зоне и влияющих на процесс окисления. Наблюдаемые немонотонные зависимости отношений концентраций кислорода и углерода к магнию от времени нагрева образцов объяснены образованием не только оксида, но и, вероятно, гидроксида и карбоната магния. Показано, что на эффект повышения сопротивления окислению магния, облученного мощным ионным пучком, может также оказывать влияние повышение концентрации углерода при его внедрении в поверхностный слой материала.

Ключевые слова: мощный ионный пучок, поликристаллический магний, углерод, кислород, дислокации, напряжения, оксидный слой.

DOI: 10.31857/S1028096025040077, EDN: FBZSGV

ВВЕДЕНИЕ

Магнию и его сплавам благодаря их высокой удельной прочности, малой удельной массе и хорошим технологическим характеристикам находят все большее применение в автомобильной, аэрокосмической, электронной и медицинской промышленности. Одной из основных проблем, возникающих при эксплуатации изделий, изготовленных из этих материалов, является их слабая коррозионная стойкость [1–6]. Термодинамическая нестабильность магния, связанная с его электронным строением, способствует его переходу в окисленное состояние. Это приводит к потере важных физико-механических и технологических свойств. Сформированный самопроизвольно слой оксида или гидроксида на поверхности магния хотя и частично предотвращает дальнейшее

окисление, но не обеспечивает достаточной защиты от коррозии и малоустойчив в нейтральной или кислой среде. Для предотвращения окисления активной поверхности и улучшения коррозионной стойкости магния и его сплавов обычно подбирают химический состав сплава [7, 8], изменяют его структуру [9, 10], наносят защитные покрытия [11, 12] или изменяют химические и физические свойства поверхности за счет воздействия лазерного излучения [13], ионной имплантации [14], сильноточных электронных пучков [15]. Перспективным способом создания модифицированного поверхностного слоя также является воздействие мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности. Исследования, проведенные в работе [16], показали, что при модификации поверхности мощным ионным

пучком устойчивость магния к атмосферной коррозии может значительно повыситься. Авторами работы предположено, что основной вклад в это повышение коррозионной стойкости вносит насыщение поверхностного слоя углеродом с образованием связи Mg—C—O. На протекание процессов коррозии существенное влияние оказывает наличие не только оксида магния на поверхности, но и тонкого слоя воды, который может взаимодействовать с оксидом магния. Следует отметить, что в большинстве случаев адсорбированная на поверхности вода играет преобладающую роль.

Особенностью магния является его существенное испарение (в том числе из твердой фазы — сублимация) при невысоких температурах. Интенсивное испарение приводит не только к удалению поверхностного слоя, приводящего к изменению морфологии поверхности, но и формированию импульса отдачи, который приводит к генерации в поверхностном слое сложного напряженного состояния [17]. Все это может вызывать значительное изменение поверхностных свойств магния.

В настоящей работе проведены исследования по влиянию облучения мощными ионными пучками на атмосферное окисление поликристаллического магния. С целью ускорения процессов окисления, а также снижения влияния адсорбированной на поверхности магния воды эксперименты проводили при повышенной температуре в среде естественной воздушной атмосферы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы поликристаллического магния в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 2–3 мм были предварительно отшлифованы, отполированы с помощью алмазных паст, затем очищены в спирте и ацетоне в ультразвуковой ванне. Облучение образцов проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) протон-углеродным пучком (30% H⁺ и 70% C⁺) с энергией частиц $E \approx 200$ кэВ, с плотностью тока пучка в диапазоне 50–150 А/см², при длительности импульса облучения $t = 60$ нс. В экспериментах варьировали плотность тока пучка j при числе импульсов облучения равном одному. Отжиг образцов проводили на воздухе при температуре 240°C, которая ниже температуры рекристаллизации магния, но в то же время позволяет снизить количество адсорбированной воды на поверхности магния. Отжиг проводили в течение 1, 4, 8 и 12 ч.

Оценочные значения пробега ионов пучка в магнии составляют ~0.6 мкм для ионов углерода

и ~3.5 мкм для протонов [18]. Морфологию поверхности и элементный состав модифицированных слоев исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (микроскоп JSM-6610LV с энергодисперсионным анализатором Inca-350, JEOL). Фазовый анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра “ДРОН ЗМ” с использованием излучения CuKa.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Магний очень интенсивно окисляется кислородом [19]. При окислении к атому магния присоединяется один атом кислорода. Такая реакция протекает легко вследствие того, что на внешнем электронном уровне атома магния (3s²) содержатся только два электрона, которые являются валентными и могут быть легко оторваны, в результате чего образуются катионы. Кислород в свою очередь принимает электрон, образуя оксид магния. В зависимости от температуры окисление магния протекает по-разному, образуя либо рыхлую пористую пленку, не обладающую защитными свойствами, либо сплошную. Облучение магния мощным ионным пучком может обеспечить создание поверхностного слоя, который будет слабо реагировать на воздействие кислородной среды. Формирование такого слоя в магнии возможно, поскольку он имеет низкую температуру плавления 650°C, температуру кипения 1090°C и теплопроводность 156 Вт/(м·К) при 20°C. Известно, что при воздействии мощного ионного пучка за время действия импульса слой толщиной порядка пробега частиц нагревается вплоть до температур плавления и кипения. Затем, по окончании импульса, этот слой быстро охлаждается за счет отвода тепла вглубь материала посредством теплопроводности. Скорость нагрева может достигать величины $\sim 10^{10}$ К/с, а скорость охлаждения $\sim (10^6 - 10^8)$ К/с [20, 21]. Высокоскоростной нагрев может вызывать интенсивную пластическую деформацию, приводящую к перекристаллизации, фазовым превращениям и дефектообразованию в зоне теплового влияния, а возникающий температурный градиент создает упругие напряжения. Ранее [16] была замечена большая разница в состоянии поверхности облученного и необлученного мощным ионным пучком магния, находящихся в среде естественной атмосферы в течение восьми лет. Установлено, что поверхность, облученная мощным ионным пучком, менее всего была подвержена окислению в течение продолжительного времени хранения образцов. Однако причины такого эффекта пока не выяснены. Для конкретизации механизмов снижения реакции окисления облученных мощным ионным пучком образцов

было принято решение о проведении окисления магния при повышенных температурах. Это позволит снизить влияние паров воды на протекание процессов окисления и коррозии. Для ускорения окисления магния необлученные и облученные мощным ионным пучком образцы, как уже было сказано выше, выдерживали на воздухе при температуре 240°C. Оценка влияния облучения мощными ионными пучками с различными плотностями ионного тока проводили по данным рентгенофазового и энергодисперсионного анализа. На рис. 1 представлена дифрактограмма магния до облучения и после облучения одним импульсом мощного ионного пучка с плотностью тока 150 A/cm². Видно, что интенсивность отражения (200) MgO (при $2\theta = 42.9^\circ$) уменьшилась практически в два раза для облученного образца. Это говорит об удалении оксида с поверхности магния при облучении, что связано, по-видимому, с газодинамическим разлетом оксидного слоя при интенсивном испарении нижележащего слоя магния. Поскольку температура плавления MgO составляет 2825°C (температура кипения 3600°C), что значительно выше температуры кипения магния, то при такой температуре за счет высокого давления паров магния может происходить механическое удаление слоя MgO.

Обнаружено, что облучение мощными ионными пучками с различной плотностью ионного то-

ка приводит к повышению сопротивления магния к окислению в воздушной среде при повышенной температуре. Степень повышения сопротивления зависит от плотности ионного тока. На рис. 2 представлены гистограммы отношения интенсивности главных дифракционных максимумов: (200) от оксида магния к максимуму (101) от магния. Видно, что для неотожженного образца, облученного мощным ионным пучком с плотностью тока 150 A/cm², процесс роста оксидной пленки замедлен. В то время как после отжига длительностью 8 ч и более интенсивность пиков от необлученного образца начала резко повышаться. При выдержке в течение 12 ч в муфельной печи рост окисной пленки происходит на всех образцах, однако обнаружена зависимость интенсивности пиков, соответствующих оксидам, от плотности тока пучка. Медленнее всего рост оксидной пленки происходит на образцах, обученных мощным ионным пучком с максимальной плотностью тока. Подобное поведение может быть связано с рядом факторов, таких как формирование более развитого рельефа поверхности при облучении, рост остаточных напряжений и образование дефектной структуры.

Расчет остаточных напряжений, который проводили при анализе дифрактограмм по сдвигу дифракционных пиков в прецизионной области 2θ от 102° до 120°, для образцов, не подвергавшихся

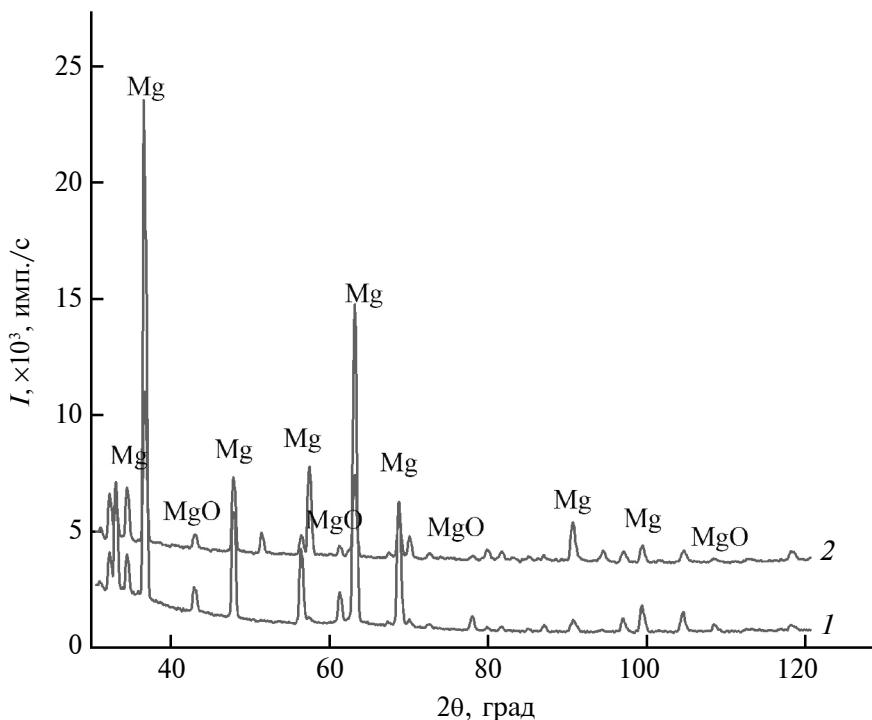


Рис. 1. Дифрактограмма образца магния до облучения (1) и после облучения одним импульсом мощного ионного пучка с плотностью тока 150 A/cm² (2).

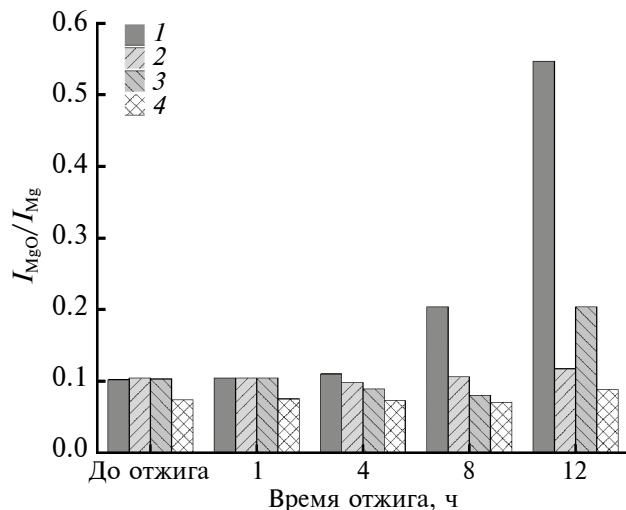


Рис. 2. Отношение интенсивности дифракционного отражения (200) MgO к (101) Mg при различном времени отжига образца на воздухе: для необлученного образца (1) и после облучения мощным ионным пучком с плотностью тока 50 (2), 100 (3) и 150 A/cm² (4).

выдержке в печи, показал рост остаточных напряжений при увеличении плотности ионного тока. При облучении магния пучками с плотностью тока 50 и 100 A/cm² в модифицированной зоне облученных образцов сформировались напряжения растяжения, тогда как в образцах, облученных пучком с плотностью тока 150 A/cm², наблюдали напряжения сжатия. После выдержки в печи произошло закономерное снижение остаточных напряжений во всех образцах, что связано с релаксацией напряжений. В образцах, облученных пучками с плотностью тока 50 и 100 A/cm², снижение остаточных напряжений произошло в три раза при выдержке в печи в течение 12 ч, а в образцах, облученных мощным ионным пучком с плотностью тока 150 A/cm², в 11 раз. Были проведены измерения плотности дислокаций ρ_D по дифрактограммам при расчете размера областей когерентного рассеяния (ОКР) методом аппроксимации функцией. Расчет проводили по формуле $\rho_D = 3n/D^2$, где D — размер областей когерентного рассеяния; $n = 1$ для хаотично расположенных дислокаций. Максимальное значение плотности дислокаций было зафиксировано в образцах, облученных мощным ионным пучком с плотностью тока 50 A/cm². Уменьшение этой величины при остальных использованных в экспериментах значениях плотности тока пучка связано, по-видимому, с отжигом дислокаций в образцах при повышенных температурах, возникающих при облучении с большей плотностью тока. Выдержка в печи также привела к снижению плотности дислокаций практически в три раза.

Исследование поверхностных слоев магния так же проводили с помощью растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. На рис. 3 представлены изображения поверхности образцов магния до и после их облучения мощными ионными пучками с плотностью тока 50, 100 и 150 A/cm² и отожженных в течение 12 ч. Видно, что рельеф поверхности образцов сильно изменился после обработки. С увеличением плотности ионного тока поверхность образцов становится более оплавленной и волнообразной, с множеством кратеров различных размеров. По результатам энергодисперсионного анализа определяли отношение содержания кислорода C_O к содержанию магнию C_Mg (в ат. %) в приповерхностной области материала. Из представленной гистограммы (рис. 4) видно, что для необлученного образца это отношение начинает увеличиваться при 8 ч отжига. Тогда как для облученных мощным ионным пучком образцов это отношение растет медленнее. Следует отметить, что регистрируемый с помощью энергодисперсионного анализа кислород может относиться не только к оксиду магния, но и к гидроксиду, и карбонату магния. Вероятно, поэтому наблюдали такую немонотонную зависимость этого отношения для облученных образцов.

Также определяли отношение концентраций C_C/C_{Mg} при различных временах отжига образцов. Полученные результаты представлены на рис. 5. Повышенное содержание углерода на исходном образце до отжига, вероятно, обусловлено неполным удалением продуктов полирывки. Содержание углерода до отжига на облученных образцах линейно растет с увеличением плотности тока ионного пучка, что объясняется внедрением углерода пучка в поверхностный слой магния. При плотности тока пучка 150 A/cm² при однократном облучении концентрация углерода в поверхностном слое магния может быть оценена как $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это оценка максимального значения, не учитывающая испарение магния при такой плотности тока. В реальных условиях она может быть существенно ниже из-за интенсивного испарения поверхностного слоя магния.

После отжига отношение C_C/C_{Mg} , особенно для облученных образцов, ведет себя немонотонно. Уже при 1 ч отжига оно увеличивается для всех образцов, включая и необлученный. Такое поведение можно объяснить частичным загрязнением поверхности образцов при отжиге, а также возможным образованием карбоната магния за счет взаимодействия с углекислым газом окружающей среды.

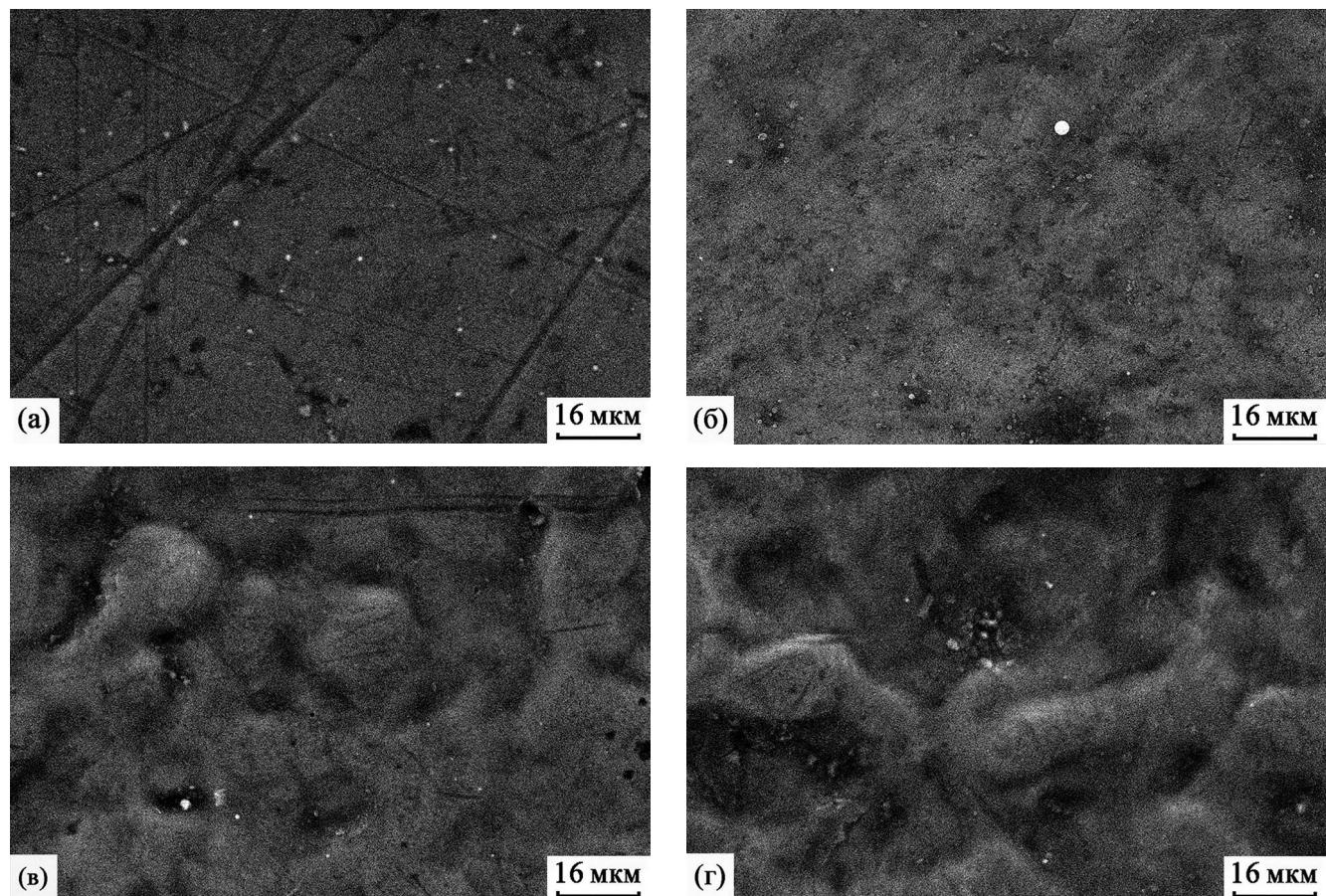


Рис. 3. Морфология поверхности необлученного (а) и облученных мощным ионным пучком с плотностью тока 50 (б), 100 (в) и 150 A/cm^2 (г) образцов магния после 12 ч отжига при температуре 240°C.

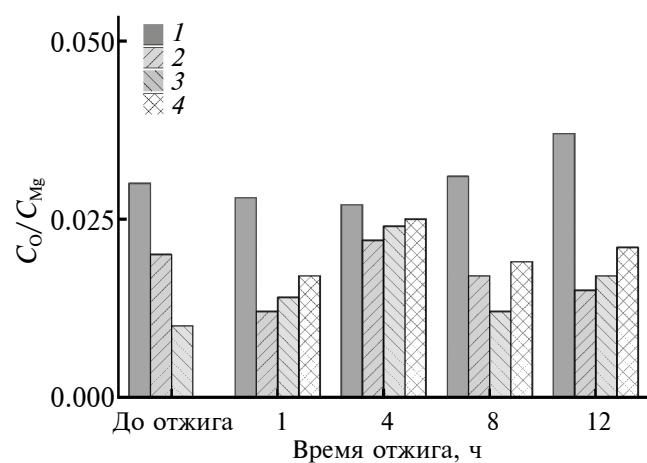


Рис. 4. Зависимость отношения концентраций кислорода C_{O} и магния C_{Mg} в образцах до (1) и после облучения мощным ионным пучком с плотностью тока 50 (2), 100 (3) и 150 A/cm^2 (4) от времени отжига.

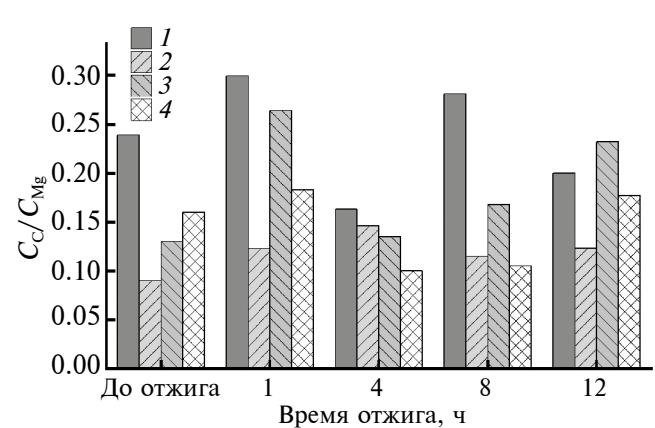


Рис. 5. Зависимость отношения концентраций углерода C_{C} и магния C_{Mg} в образцах до (1) и после облучения мощным ионным пучком с плотностью тока 50 (2), 100 (3) и 150 A/cm^2 (4) от времени отжига.

Проведенные эксперименты по ускоренному окислению поверхности необлученного и облученных мощными ионными пучками с различной плотностью тока образцов магния показали замедление процессов окисления поверхностного слоя в окружающей атмосфере для облученных образцов. Максимальный эффект наблюдали для образцов, облученных мощным ионным пучком с плотностью тока 150 А/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования влияния воздействия мощного ионного пучка в течение 60 нс на окисление поликристаллического магния в окружающей атмосфере при повышенной температуре показали, что такая обработка приводит к замедлению процесса окисления при всех режимах облучения. Выявлены немонотонные зависимости отношения концентрации кислорода (углерода) к концентрации магния от времени отжига образца. Вероятно, это обусловлено разнообразием химических процессов, протекающих на поверхности магния: образованием оксида, гидроксида и карбоната магния, в состав которых входит и кислород, и углерод. Наблюданное замедление процесса окисления, вероятно, связано с повышенной концентрацией углерода в поверхностном слое магния после облучения мощным ионным пучком и с образованием связи Mg—C—O, которая, возможно, влияет на этот процесс. Так же на него могут влиять возникающие при облучении мощным ионным пучком механические напряжения и структурные изменения в зоне теплового воздействия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Омской области, грант № 23-22-10022. При выполнении работы было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jayasathyakawin S., Ravichandran M., Baskar N., Chairman C.A., Balasundaram R. // Materials Today: Proc. 2020. V. 27. P. 909.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.255>
2. Chen J., Tan L., Yu X., Etim I.P., Ibrahim M., Yang K. // J. Mech. Behavior Biomed. Mater. 2018. V. 87. P. 68.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.07.022>
3. Chen J., Xu Y., Kolawole S.K., Wang J., Su X., Tan L., Yang K. // Materials. 2022. V. 15. P. 5031.
<https://www.doi.org/10.3390/ma15145031>
4. Wei L., Gao Z. // RSC Adv. 2023. V. 13. P. 8427.
<https://www.doi.org/10.1039/D2RA07829E>
5. Atrens A., Chen X., Shi Z. // Corros. Mater. Degrad. 2022. V. 3. P. 566.
<https://www.doi.org/10.3390/cmd3040031>
6. Галкин Н.Г., Ваванова С.В., Галкин К.Н., Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Нуздин В.И. // Журнал технической физики. 2013. Т. 83. Вып. 1. С. 99.
7. Nene S.S., Kashyap B.P., Prabhu N., Estrin Y., Al-Samman T. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 3041.
<https://www.doi.org/10.1007/s10853-015-8846-y>
8. Лебедев В.А., Седых В.И. Металлургия магния. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. 174 с.
9. Bahmani A., Arthanari S., Shin K.S. // J. Magnesium Alloys. 2020. V. 8. P. 134.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jma.2019.12.001>
10. Козлов И.А., Каримова С.А. // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 2. С. 15.
<https://www.doi.org/10.18577/2071-9140-2014-0-2-15-20>
11. Yao W., Wu L., Huang G., Jiang B., Atrens A., Pan F. // J. Mater. Sci. Technol. 2020. V. 52. P. 100.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.055>
12. Синявский В.С. // Технология легких сплавов. 2011. № 2. С. 77.
13. Liu C., Liang J., Zhou J., Wang L., Li Q. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 343. P. 133.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.067>
14. Yu B., Dai J., Ruan Q., Liu Z., Chu P.K. // Coatings. 2020. V. 10. P. 734.
<https://www.doi.org/10.3390/coatings10080734>
15. Liu Y.R., Zhang K.M., Zou J.X., Liu D.K., Zhang T.C. // J. Alloy. Compd. 2018. V. 741. P. 65.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.227>
16. Kovivchak V.S., Nesov S.N., Panova T.V., Korusenko P.M. // Appl. Surf. Sci. 2024. V. 654. P. 159491.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159491>
17. Panova T.V., Kovivchak V.S. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16. № 2. P. 347.
<https://www.doi.org/10.1134/S102745102202032X>
18. SRIM & TRIM (2013) <http://www.srim.org/>
19. Романов В.В. Коррозия магния. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1961. 68 с.
20. Модификация и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками. Пер. с англ. / Ред. Поут Дж.М., Фоти Г. и др. М.: Машиностроение, 1987. 423 с.
21. Грибков В.А., Григорьев В.И., Калин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. М.: Круглый год, 2001. 528 с.

The Effect of Irradiation with a High-Power Ion Beam on Atmospheric Oxidation of Polycrystalline Magnesium

T. V. Panova^{1,*}, V. S. Kovivchak¹

¹*Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia*

*e-mail: panovatv@omsu.ru

Studies have been carried out of the influence of a high-power ion beam of nanosecond duration on the atmospheric oxidation of polycrystalline magnesium. A decrease in the magnesium oxide phase was detected with increasing beam current density, which is probably due to the intensification of the processes of gas-dynamic expansion of the surface. Subsequent exposure of unirradiated and irradiated samples to a powerful ion beam at a temperature of 240°C in air led to a slowdown in the growth of the oxide phase in the irradiated samples. In this case, the greatest effect was observed for samples irradiated by a beam with a current density of 150 A/cm². The role of chemical processes, mechanical stresses and structural changes occurring in the beam-modified zone and influencing the oxidation process is discussed. The observed nonmonotonic dependences of the ratios of oxygen and carbon concentrations to magnesium for different heating times are explained by the formation of not only magnesium oxide, but also probably magnesium hydroxide and carbonate. It has been shown that the effect of increasing the oxidation resistance of magnesium irradiated with a powerful ion beam can also be influenced by an increase in the concentration of carbon during its penetration into the surface layer.

Keywords: powerful ion beam, polycrystalline magnesium, carbon, oxygen, dislocations, stress, oxide layer.