

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СОСТАВЕ СЛОЕВ,  
ФОРМИРУЕМЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА ТИТАНА  
В ПРОЦЕССЕ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО  
ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**

**Поплавский В.В., Бобрович О.Г., Дорожко А.В., Матыс В.Г.**  
УО «Белорусский государственный технологический университет»  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а  
Телефон +375 17 399 49 60  
E-mail: vasily.poplav@tut.by

Титан относится к так называемым вентильным металлам, на поверхности которых в атмосфере воздуха образуется оксидная пленка толщиной ~10 нм, защищающая металл от коррозии в воздушной среде и в слабоагрессивных средах. Контакт между металлом и оксидной пленкой обладает односторонней проводимостью. Этими же свойствами обладают и сплавы титана [1]. Вследствие химической инертности они используются в качестве основы малоизнашиваемых анодов электрохимических устройств и гетерогенных электрокатализаторов [2]. Однако при эксплуатации таких изделий в агрессивных условиях анодной поляризации коррозионной стойкости оксидной пленки зачастую недостаточно [3]. Повышение коррозионной стойкости изделий из сплавов титана, создание активных катализаторов на их основе, а также улучшение механических эксплуатационных свойств материалов может быть достигнуто в процессах ионно-плазменного модифицирования поверхности [1, 3], в частности ионно-лучевым легированием поверхностного слоя [4].

Слои на поверхности подложек титанового сплава ВТ1-0 формировали в процессе ионно-ассистируемого осаждения ряда металлов в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ионы осаждаемого металла. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностным слоем подложки ускоренными ( $U = 10$  кВ) ионами того же металла проводили в экспериментальной установке, соответственно, из нейтральной фракции пара и плазмы импульсного вакуумного ( $p \sim 10^{-2}$  Па) дугового разряда

Морфологию и состав получаемых поверхностных слоев исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния. Электронно-микроскопические исследования поверхности образцов совместно с энергодисперсионным микроанализом проведены с применением электронного микроскопа LEO 1455 VP (Karl Zeiss Group) и кремний-дрейфового спектрометра AZtec Energy Advanced X-Max80 (Oxford Instruments). Энергия электронов, сканирующих поверхность, составляла 20 кэВ. Спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния выполнена на ускорительном комплексе AN-2500 (High Voltage Engineering Europe, Netherlands). Измерены спектры рассеяния ионов  $^4\text{He}$  при нормальном падении пучка анализирующих частиц на поверхность образца и угле рассеяния  $\theta = 170^\circ$ . Энергетическое разрешение спектрометра с поверхностно-барьерным кремниевым детектором составляло 18 кэВ.

Установлено, что морфология поверхности образцов при формировании на них легированных слоев не изменяется. Имеются включения осаждаемых металлов размером порядка нескольких микрометров, которые обусловлены осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника [4].

Получены многокомпонентные слои, включающие атомы осажденного металла, компоненты материала подложки, а также кислород, углерод и водород; их толщина достигает  $\sim 50$  нм; содержание атомов каждого из осажденных металлов в слоях –  $\sim n \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Определение фазового состава слоев затруднено вследствие их малой толщины и аморфной атомной структуры [5].

Установлена особенность распределения по глубине атомов элементов в составе формируемых слоев. При легировании поверхности ионами переходных металлов, обладающих геттерными свойствами (Zr, W, Mo, Cr, Er, Dy и др.), имеют место захват газов из остаточной атмосферы вакуумной рабочей камеры и включение их в состав формируемого слоя. Так, по данным спектрометрии резерфордовского рассеяния в составе слоев содержится незначительное количество атомов материала подложки и

наряду с легирующим металлом преобладают другие элементы, прежде всего кислород, углерод и водород (вероятнее всего в составе примесей углеводородов). Можно предположить, что легированный металлом слой локализован практически в оксидной пленке.

В спектрах резерфордского обратного рассеяния это проявляется в существенном ослаблении выхода рассеяния ионов  $\text{He}^+$  на ядрах атомов титана, расположенных вблизи поверхности, что свидетельствует о преобладании в составе слоя других элементов, прежде всего кислорода и углерода.

На рис. 1 приведен в качестве примера спектр резерфордского обратного рассеяния ионов  $^4\text{He}$  на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоя, сформированного на сплаве титана осаждением хрома. Содержание атомов хрома в слое составляет  $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

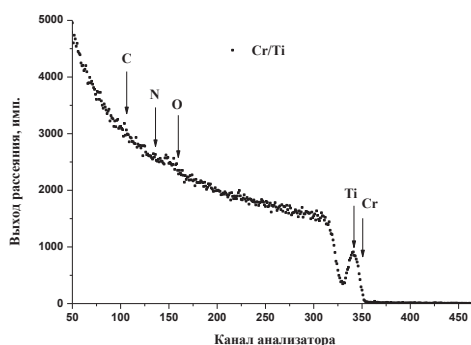


Рисунок 1 – Спектр резерфордского рассеяния ионов  $^4\text{He}$  ( $E_0 = 1,0 \text{ МэВ}$ ) на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоя, сформированного на сплаве ВТ1-0 в процессе ионно-ассистированного осаждения хрома

Анализ расположения сигналов рассеяния от поверхности образца свидетельствует о том, что атомы титана практически не выходят на поверхность и исследуемые слои формируются в основном в оксидной пленке на поверхности подложки. Компьютерное моделирование спектра дает удовлетворительное соответствие с экспериментом при учете наличия

в составе слоя титана, хрома, кислорода, азота, углерода и водорода, и подтверждает незначительное содержание титана в слое (рис. 2).

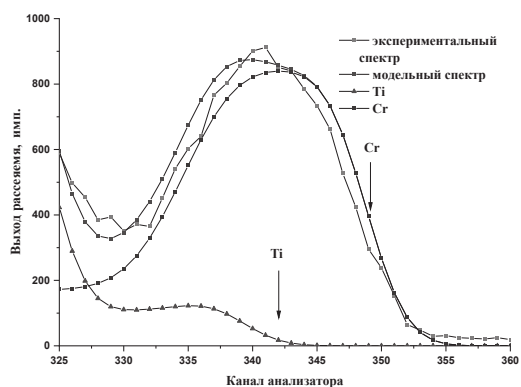


Рисунок 2 – Участок спектра резерфордского рассеяния ионов  $^4\text{He}$  на ядрах атомов титана и хрома, входящих в состав слоя, сформированного на сплаве ВТ1-0 в процессе ионно-ассистируемого осаждения хрома, в сравнении со спектром, полученным компьютерным моделированием с учетом наличия в составе слоя элементов: Cr, Ti, O, N, C, H

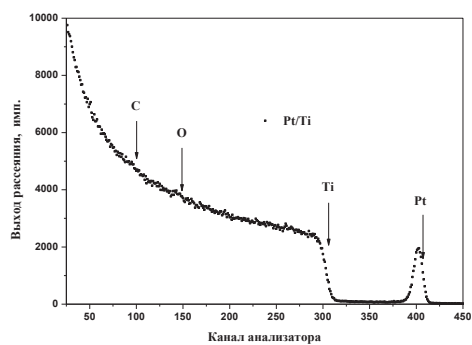


Рисунок 3 – Спектр резерфордского рассеяния ионов  $^4\text{He}$  ( $E_0 = 1.5$  МэВ) на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоя, сформированного на сплаве ВТ1-0 в процессе ионно-ассистируемого осаждения платины.

При формировании слоев, легированных металлами, не обладающими геттерными свойствами (например, Pt, Ir), содержание примесей значительно меньше и в их составе содержатся атомы осажденного металла и материала титановой подложки (рис.3).

#### Литература

1. Spies H.-J., Surface Engineering of Aluminium and Titanium Alloys: An Overview // Surf. Eng. – 2010, Vol. 26, No. 2. – P. 126–134.
2. Якименко, Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / М.: Химия, 1977. – 264 с.
3. Поплавский В.В., Дорожко А.В., Матыс В.Г., Поболь И.Л., Смягликов И.П., Селифанов С.О. Состав и свойства хромсодержащих защитных слоев, формируемых на поверхности титана осаждением из плазмы газового и вакуумного разрядов // XV Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (БМП-2018), Москва, 16–17 октября 2018 г. – М.: Пробел-2000. – 2018. – С. 169–174.
4. Поплавский, В. В., Мищенко Т. С., Матыс В. Г. Формирование каталитически активной поверхности титановых электродов с применением ионных пучков // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. – 2010, № 7. – С. 33–39.
5. Поплавский, В. В., Мищенко Т. С., Матыс В. Г. Ионно-лучевое формирование активной поверхности электрокатализаторов окисления метанола на основе тантала // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. – 2012, № 9. – С. 45–54.