

УДК 537:534

## ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НИКЕЛЬ–АЛЮМИНИЙ ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОМ ПЕРЕМЕШИВАНИИ

© 2019 г. В. Л. Воробьев<sup>1</sup>, \*, И. Н. Климова<sup>1</sup>, А. А. Колотов<sup>1</sup>, П. В. Быков<sup>1</sup>, В. Я. Баянкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, 426067 Россия

\*E-mail: Vasily\_L.84@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2018 г.

После доработки 19.02.2019 г.

Принята к публикации 28.02.2019 г.

Приведены результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии химического состава поверхностных слоев никеля с напыленной пленкой алюминия в зависимости от дозы облучения ионами аргона. Анализ спектров показал, что при ионно-лучевом перемешивании происходит формирование алюминида Ni<sub>3</sub>Al. Наибольшее содержание (~20%) данного соединения в модифицированном слое наблюдается при дозе имплантации  $5 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

**Ключевые слова:** алюминид никеля, ионно-лучевое перемешивание, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, химический состав.

**DOI:** 10.1134/S1028096019120355

### ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллидные фазы, в частности систем Ni–Al и Ti–Al, имеют уникальные физико-механические свойства [1, 2]. Они сохраняют структуру и прочность при высоких температурах, по антикоррозийным и антифрикционным свойствам значительно превосходят обычные материалы. В частности, алюминиды титана (TiAl, Ti<sub>3</sub>Al) и никеля (NiAl, Ni<sub>3</sub>Al) являются конструкционными материалами, успешно используются в авиационной технике благодаря их малой плотности, высокой жаростойкости и жаропрочности, хорошим литейным свойствам.

В настоящее время применяются разнообразные методы получения сплавов на основе интерметаллидов (в том числе и на основе алюминидов титана): традиционные литейные технологии, плавки в дуговой печи в атмосфере аргона, вакуумно-дуговая плавка, метод электрошлаковой плавки, методы порошковой металлургии и так далее [3, 4]. Методы порошковой металлургии, в том числе в сочетании с механическим легированием, требуют многочасового помола компонентов и длительного выдерживания при высоких температурах и давлениях. Кроме того, традиционными методами трудно получить однофазные сплавы или сплавы заданного состава, однородные по объему, без повышенного содержания примесей. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в сочетании с силовым уплотнением (компактированием) и формообразованием горячих продуктов синтеза

[5–8] позволяет получать различные интерметаллиды.

Формирование интерметаллидных структур в нанокристаллическом состоянии в поверхностных слоях металлических материалов может быть успешно реализовано при воздействии на поверхность высокоинтенсивных пучков ионов металлов [9]. Кроме того, ионное перемешивание, основанное на внедрении требуемой примеси из поверхностных слоев при передаче им кинетической энергии первичного пучка, имеет большие перспективы для получения новых структур и соединений с заданными свойствами [10, 11].

В настоящей работе предпринята попытка получения алюминидов никеля при перемешивании ионами аргона никелевой матрицы с нанесенным методом магнетронного распыления слоем алюминия.

### МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

Исследуемые образцы представляли собой никелевые пластины размером 10 × 10 мм и толщиной около 40 мкм. Поверхность образцов механически полировали. После полировки образцы очищали в органических растворителях в ультразвуковой ванне. Пленки алюминия на поверхность никелевых образцов осаждали магнетронным способом на установке “Катод-1М” в среде аргона при постоянном токе и температуре подложки 473 К. Остаточное давление в камере напыления составляло 10<sup>-4</sup> Па. Ионно-лучевое пере-

мешивание пленок алюминия проводили бомбардировкой ионами  $Ag^+$  в импульсно-периодическом режиме ( $f = 100$  Гц,  $t = 1$  мс) с энергией ионов 40 кэВ, плотностью тока в импульсе  $3 \text{ мА/см}^2$ , дозами облучения  $5 \times 10^{15}$  (образец № 1),  $10^{16}$  (образец № 2),  $5 \times 10^{16}$  (образец № 3) и  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  (образец № 4). В процессе имплантации с помощью термопары контролировали температуру образцов, их разогрев не превышал  $180\text{--}190^\circ\text{C}$ .

Исследования проводили на рентгеновских фотоэлектронных спектрометрах ЭС2401 и SPECS с использованием  $MgK\alpha$ -излучения ( $E = 1253.6 \text{ эВ}$ ). Для анализа химического состояния элементов в поверхностных слоях образцов изучали рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры  $Ni2p$ ,  $Ni3s$  и  $Al2s$ , полученные с поверхности эталонных образцов  $Ni_3Al$ ,  $Ni$  и  $Al$ . Обработку результатов и разложение спектров проводили с помощью лицензионной программы CasaXPS.

Вакуум в камере спектрометра не превышал  $10^{-6}$  Па. Ошибка в измерении энергии связи  $\pm 0.1 \text{ эВ}$ . Относительная ошибка определения концентрации элементов  $\pm 3 \text{ ат. \%}$ . Послойный анализ проведен путем травления поверхности образцов ионами аргона с энергией  $0.9 \text{ кэВ}$  и плотностью тока  $12 \text{ мкА/см}^2$ . Расчетная скорость травления составляла  $\sim 1 \text{ нм/мин}$ .

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Анализ РФЭ-спектров  $Ni2p$ ,  $Ni3s$ , оже-линий и валентных полос эталонных образцов  $Ni_3Al$  и  $Ni$  фольги показал, что положение максимумов этих спектров с точностью до  $\pm 0.1 \text{ эВ}$  совпадают. Поэтому идентифицировать соединения алюминия с никелем по данным спектрам невозможно. Однако сравнение  $Al2s$ -спектров, полученных с поверхности эталонных образцов  $Al$  и интерметаллида  $Ni_3Al$ , выявило отличие в положении максимумов на  $0.5 \text{ эВ}$  (рис. 1). Энергия связи для них составляет  $118.0$  и  $117.5 \text{ эВ}$  соответственно. Сдвиг максимума спектров алюминия  $Al2s$  на  $0.5 \text{ эВ}$  в сторону меньших значений энергии связи свидетельствует об образовании соединения алюминия с никелем.

Распределение элементов в поверхностных слоях исходного образца  $Ni$  с напыленным слоем алюминия представлено на рис. 2. Видно, что в исследованном слое по всей глубине преимущественно (до  $50\text{--}60\%$ ) содержатся атомы кислорода. Вероятно, кислород попадает в напыленный слой из остаточной атмосферы вакуумной камеры в процессе напыления. Химическое состояние атомов алюминия в напыленной пленке определяется двумя максимумами  $A$  и  $B$  в спектрах  $Al2s$  при значениях энергии связи  $120.8$  и  $118.0 \text{ эВ}$  (рис. 3). Максимум  $B$  соответствует энергии связи электронов атомов алюминия в металлическом, хи-

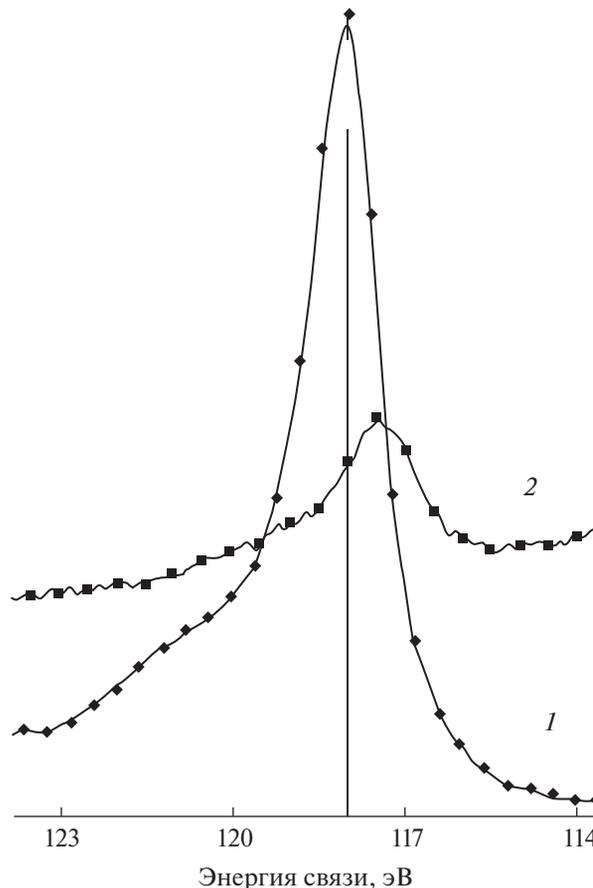


Рис. 1. Экспериментальные рентгеновские фотоэлектронные  $Al2s$ -спектры исследованных образцов:  $Al$  (1);  $Ni_3Al$  (2).

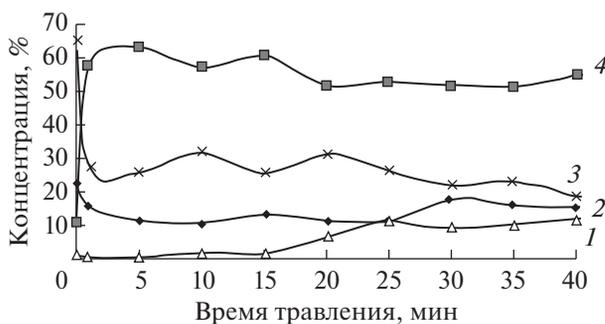


Рис. 2. Распределение  $Ni$  (1),  $C$  (2),  $Al$  (3),  $O$  (4) в поверхностных слоях исходного образца.

мически несвязанном состоянии, а второй максимум  $A$  является, по всей видимости, суперпозицией электронных спектров оксида алюминия  $Al_2O_3$  и гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$  [13, 14]. Следует отметить, что положения максимумов  $Al2s$ -спектров исходного образца и эталонных совпадают (рис. 3). Это свидетельствует о том, что, во-первых, в напыленной пленке не проявляется химическое взаимодействие алюминия с ни-

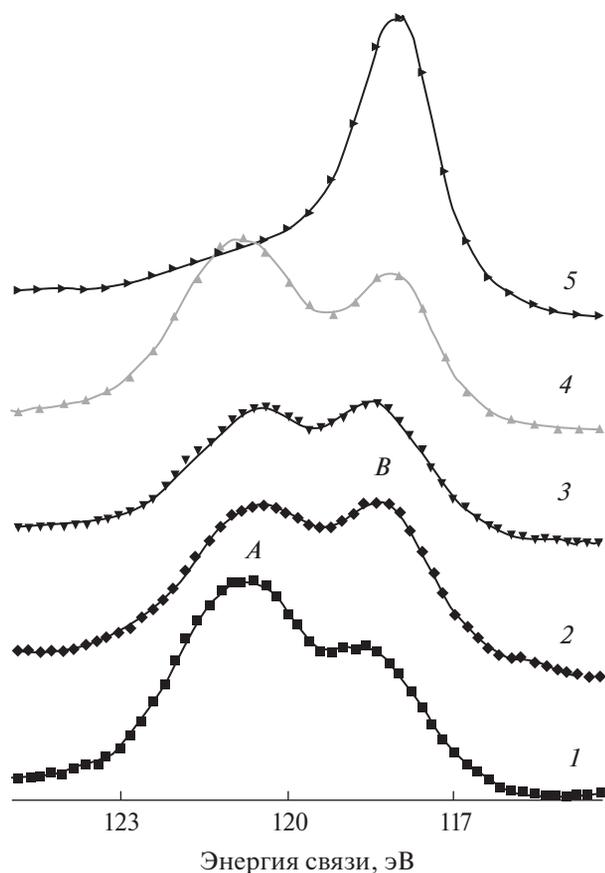


Рис. 3. Al<sub>2s</sub>-спектры исходного (1–3) и эталонного Al (4, 5) образцов, время травления: 1 (1); 10 (2); 20 (3); 5 (4); 10 мин (5).

кем и, во-вторых, алюминий находится частично в окисленном состоянии. Следы атомов никеля заметны уже после 5 мин травления (~5 нм), достаточно отчетливо никель проявляется (до ~15%) после 15 мин травления (~15 нм). Уменьшение концентрации алюминия при одновременном увеличении концентрации кислорода и небольшом увеличении содержания углерода на глубине, соответствующей 15 мин травления, может быть связано с приближением РФЭС-анализа к границе пленка–подложка. Количество кислород- и углеродсодержащих примесей на поверхности подложки может быть выше, чем в глубине образца.

Энергетическое положение максимума спектра Ni<sub>2p</sub> исходного образца также в пределах погрешности измерений совпадает с энергетическими положениями максимумов Ni<sub>2p</sub>-спектров эталонных образцов Ni и Ni<sub>3</sub>Al ( $E_{св} = 852.8$  эВ) (рис. 4). Однако в случае исходного образца наблюдается незначительное (0.3–0.4 эВ) уширение Ni<sub>2p</sub>-линии со стороны больших значений энергии связи. Возможно, это объясняется присутствием на поверхности никелевой подложки (до того, как на нее напылили алюминий) кислородсодержащих загрязнений (Ni–O).

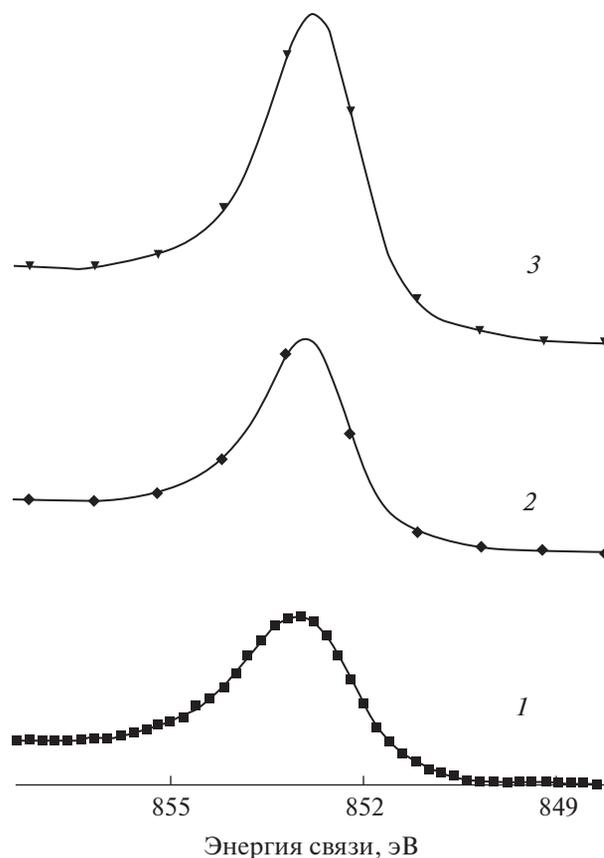


Рис. 4. Ni<sub>2p</sub>-спектры исходного (1) и эталонных образцов Ni (2) и Ni<sub>3</sub>Al (3).

В отличие от профилей распределения компонентов системы в исходном состоянии распределения элементов при ионном облучении значительно отличаются и демонстрируют некоторую динамику при повышении дозы облучения. Это видно из рис. 5, на котором представлено расчет-

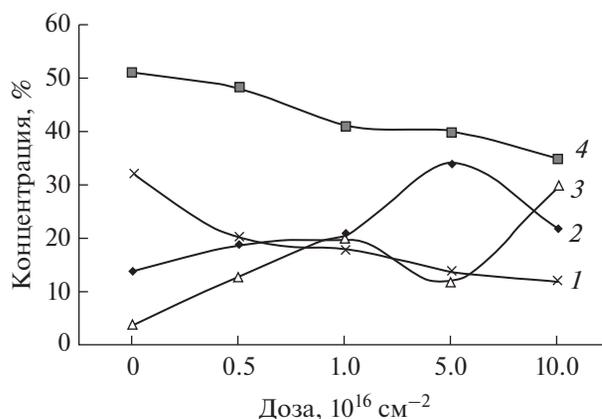


Рис. 5. Расчетное среднее содержание Al (1), C (2), Ni (3), O (4) в слое толщиной 30 нм.

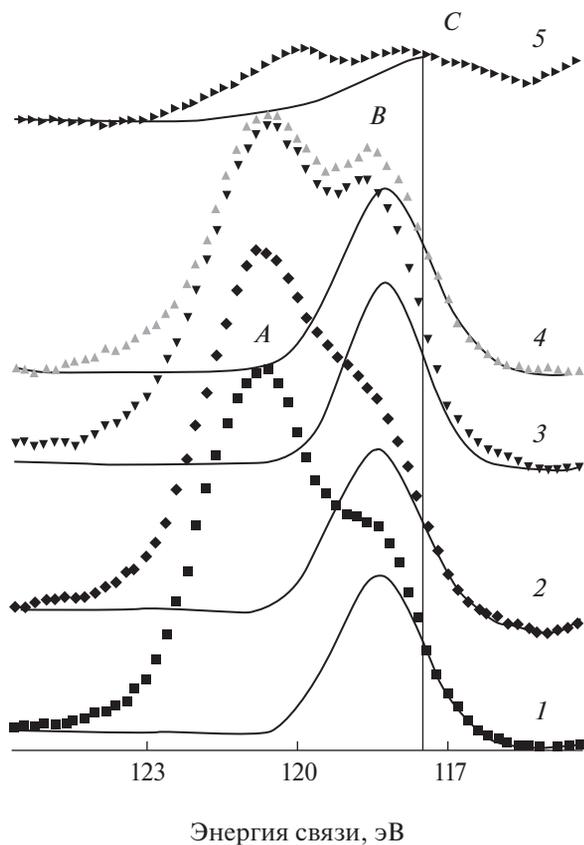


Рис. 6. Al2s-линии образца № 1 на глубине: 5 (1); 10 (2); 15 (3); 20 (4); 25 нм (5).

ное содержание компонентов системы в слое толщиной 30 нм в зависимости от дозы облучения.

Из Al2s-спектров образца, в котором пленка алюминия была перемешана дозой ионов  $Ag^+$   $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  видно, что положения максимумов A и B до глубины 20 нм такие же, как в Al2s-спектрах с поверхности исходного образца (рис. 6, спектры 1–4). Это свидетельствует о том, что в этом слое интерметаллид системы Ni–Al не формируется. Однако на глубине больше, чем 20 нм, наблюдается сдвиг максимума B в сторону меньших значений энергии связи (рис. 6, спектр 5). Следует отметить, что глубина ~25 нм в данном образце соответствует межфазной области пленка–подложка. Максимум B Al2s-спектра сдвигается примерно на 0.5 эВ и приходится на энергию связи 117.5 эВ. Это позволяет предположить, что в результате ионного воздействия в межфазной области создаются условия для синтеза интерметаллидных фаз. Наблюдается и смещение максимума A в сторону меньших значений энергии связи в этой области (рис. 6, спектр 5). Оно составляет примерно 0.8–0.9 эВ. Смещение максимума A при приближении к межфазной границе наблюдается для всех исследуемых в данной работе образцов, в том числе для исходного образца. Это

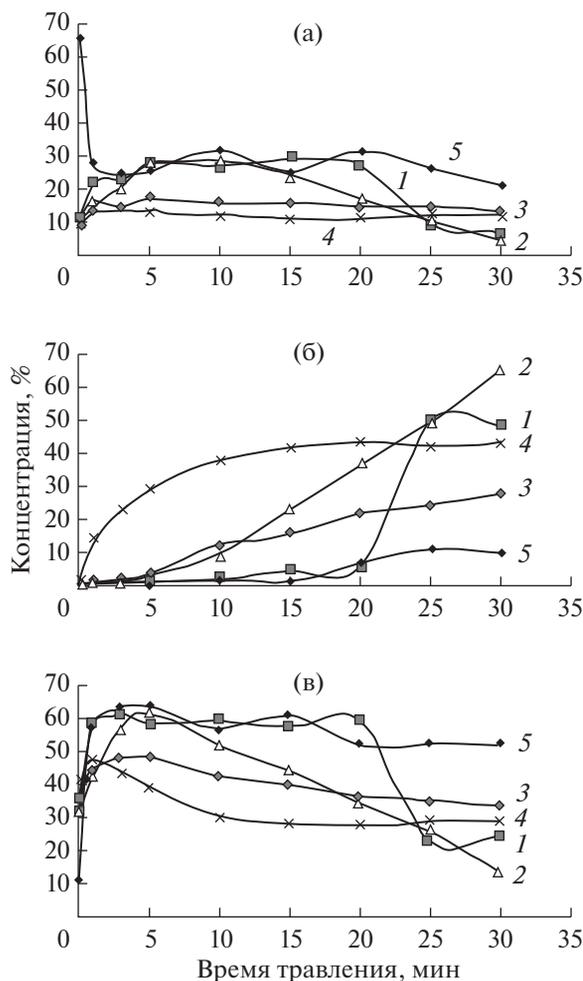


Рис. 7. Распределение Al (а), Ni (б) и O (в) в поверхностных слоях образцов № 1–4 (1–4) и исходного (5).

свидетельствует об изменении химического окружения атомов алюминия и может быть обусловлено тем, что на этой глубине имеется преимущественно только оксид алюминия  $Al_2O_3$  (естественная оксидная пленка на поверхности алюминия состоит не только из оксида алюминия  $Al_2O_3$ , но и из гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$ ) [12, 13].

В результате облучения ионами  $Ag^+$  происходит перемешивание компонентов в поверхностных слоях образцов. Оно проявляется в перераспределении концентраций элементов. С увеличением дозы облучения концентрация алюминия и кислорода снижается, а концентрация никеля увеличивается (рис. 7).

С увеличением дозы облучения изменения в спектрах Al2s, связанные со сдвигом максимума B в сторону меньших значений энергии связи, также проявляются. На рис. 8 для сопоставления представлены Al2s-спектры  $Ni_3Al$  (спектр 5) и облученных образцов (спектры 1–4), снятых на глубине ~25 нм. Видно, что максимум B для всех об-

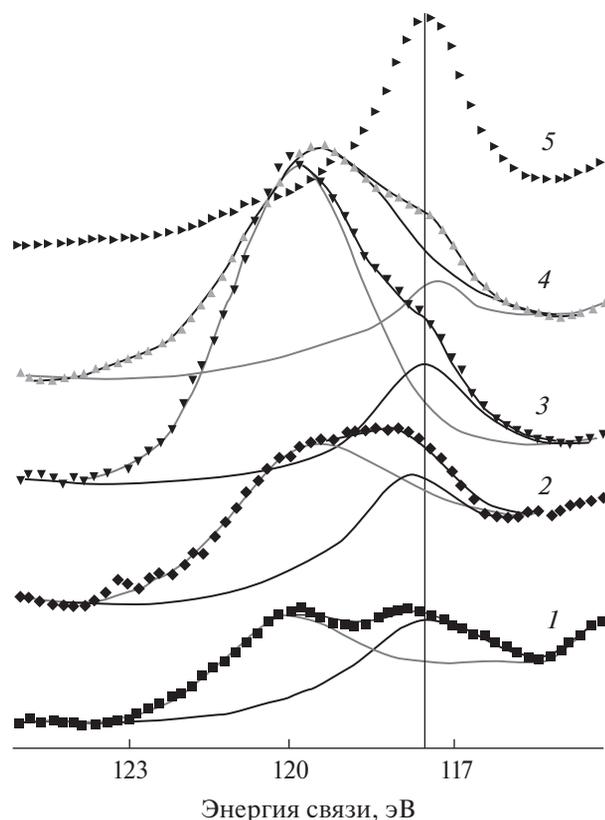


Рис. 8. Al<sub>2s</sub>-линии эталонного образца Ni<sub>3</sub>Al (спектр 5) и облученных образцов (спектры 1–4), снятых на глубине ~25 нм.

лученных образцов соответствует энергии связи 117.5 эВ (рис. 8, спектры 1–4). В случае облученных образцов эта компонента соответствует энергетическому положению максимума Al<sub>2s</sub>-линии в спектре интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al. Следует отметить, что появление этой компоненты в спектре образца, облученного ионами Ag<sup>+</sup> (доза  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ), как уже отмечалось, наблюдается с глубины ~25 нм. Для образца, облученного дозой  $10^{16} \text{ см}^{-2}$ , сдвиг максимума *B* в сторону меньших значений энергии связи заметен с первой минуты травления, и на глубине 15 нм содержание интерметаллида составляет около 18% от общей концентрации алюминия. Наибольшая концентрация интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al по всей глубине анализируемого слоя, от 6 до 20% относительно содержания Al (судя по соотношению составляющих Al<sub>2s</sub>-спектра), наблюдается для образца, облученного дозой  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . В образце, облученном самой большой дозой  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ , концентрация Ni<sub>3</sub>Al незначительна. Скорее всего, это обусловлено уменьшением содержания алюминия в анализируемом слое из-за ионного распыления при больших дозах облучающих ионов. Вследствие этого интенсивность Al<sub>2s</sub>-спектров слабая, и средняя концентрация алюминия в данном образце около 10%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показано, что при ионно-лучевом перемешивании алюминия в поверхностных слоях системы никель–алюминий создаются условия для формирования интерметаллидов данных металлов. Образуется интерметаллид Ni<sub>3</sub>Al. При используемых режимах облучения наибольшее содержание (~20%) данного соединения в модифицированном слое наблюдается при дозе имплантации  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Полученная зависимость обусловлена, прежде всего, концентрационной зависимостью компонентов системы от дозы имплантации, т.е. индивидуальными скоростями распыления элементов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ АААА-А17-117022250040-0.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni<sub>3</sub>Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002, 358 с.
2. Иванов В.И., Ночовная Н.А. // Титан. 2007. № 1. С. 448.
3. Ряцев А.Д., Троянский А.А. // Проблемы специальной электрометаллургии. 2000. № 1. С. 3.
4. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1989. 214 с.
5. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Сб. статей / Ред. Максимов Ю.М. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1991. 198 с.
6. Мерджанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1998. 512 с.
7. А.с. 721977 (СССР). Способ изготовления изделий / ИСМАН. Кванин В.Л., Аишафьян Э.Б., Боровинская И.П. и др. // В 21 G 1/06, 1979.
8. Патент. 2263005 (РФ). Способ получения изделий / ИСМАН. Кванин В.Л., Баихина Н.Т., Мерджанов А.Г., Боровинская И.П. // Опул. 27.10.2005.
9. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц: синтез, структура, свойства. Томск: Изд-во НТЛ, 2013. 260 с.
10. Погребняк А.Д., Мартыненко В.А., Михалев А.Д. и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 14. С. 88.
11. Калинин Б.А., Волков Н.В., Олейников И.В. // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 3. С. 25.
12. Wagner C.D., Rigus W.M., Davis L.E. et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Physical Electronics Div., Perkin-Elmer Corp., 1979. 190 p.
13. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600 с.

**The Formation of Nickel–Aluminum Intermetallic during Ion-Beam Mixing****V. L. Vorob'ev, I. N. Klimova, A. A. Kolotov, P. V. Bykov, V. Ya. Bayankin**

The results of the study by the X-ray photoelectron spectroscopy of the chemical composition of the nickel surface layers with a deposited aluminum film, depending on the dose of irradiation with argon ions, are presented. Analysis of the spectra has been found the formation of Ni<sub>3</sub>Al aluminide during ion-beam mixing. The highest content (~20%) of this compound in the modified layer is observed at an implantation dose of  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

*Keywords:* nickel aluminide, ion-beam mixing, X-ray photoelectron spectroscopy, chemical composition.