

08

Формирование наноразмерных поверхностных слоев нержавеющей стали 03X17H12M2 имплантацией ионов N^+

© В.Л. Воробьев, П.В. Быков, В.Я. Баянкин, Ф.З. Гильмутдинов

Физико-технический институт УрО РАН,
426000 Ижевск, Россия
e-mail: Vasily_L.84@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 декабря 2017 г.
В окончательной редакции 11 марта 2019 г.
Принято к публикации 11 марта 2019 г.

Установлено накопление азота в наноразмерных поверхностных слоях образцов нержавеющей стали 03X17H12M2 при имплантации ионов N^+ до 14 at.%, формирование нитридов металлов, в основном нитрида хрома CrN, и твердого раствора внедрения. Показано, что имплантация ионов N^+ с применением предварительной обработки облучением ионами Ag^+ и O^+ приводит к снижению максимальной концентрации азота в 2 и более раза. Предполагается, что это обусловлено сегрегацией к приповерхностным слоям атомов железа в условиях облучения ионами Ag^+ и формированием оксида хрома Cr_2O_3 и гидроксида хрома CrOОН в условиях облучения ионами O^+ .

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, имплантация ионов азота, нержавеющая сталь, поверхностные слои.

DOI: 10.21883/JTF.2019.08.47899.2623

Введение

Эксплуатационные свойства металлов и сплавов (износостойкость, циклическая усталость и др.) определяются структурно-фазовым состоянием поверхностных слоев, и их можно значительно улучшить путем модифицирования поверхности. Как известно, для поверхностной обработки металлов и сплавов используется метод ионной имплантации [1–3]. Важнейшей особенностью этого метода в отличие от других методов ионно-вакуумной обработки является минимальное изменение геометрических размеров изделия, возможность обработки при низкой температуре, что во многих случаях исключает коробление изделия. Однако на сегодняшний день, несмотря на исследования в этом направлении, остаются недостаточно изученными процессы формирования наноразмерных поверхностных слоев металлических материалов при ионной имплантации. В частности, остается открытым вопрос по влиянию компонентов сплава на накопление имплантируемого элемента и образование химических соединений при ионной имплантации.

В связи с этим целям настоящей работы являлись сравнительные исследования влияния имплантации ионов N^+ , поочередной имплантации ионов Ag^+ и N^+ и поочередной имплантации ионов O^+ и N^+ на накопление атомов азота и формирование химических соединений в наноразмерных поверхностных слоях нержавеющей стали 03X17H12M2Т.

Материал и методика исследования

Образцы нержавеющей стали 03X17H12M2Т представляли собой пластины длиной 30 mm, сечением

8×2 mm, вырезанные из листа в состоянии поставки электроискровой резкой. Состав образцов в исходном состоянии: Fe — основа, С — 0.03%, Cr — 17%, Ni — 12%, Mo — 2%, Mn — 1% и Ti — 0.6%. Образцы подвергались механической полировке с использованием полирующих паст и очистке в органических растворителях. Рекристаллизационный отжиг образцов осуществлялся при температуре 750°C в течение 30 min в вакууме $\sim 10^{-4}$ Pa.

Имплантация ионов Ag^+ , N^+ и поочередная имплантация ионов Ag^+ и N^+ , O^+ и N^+ проводилась с использованием источника на основе импульсной вакуумной дуги в импульсно-периодическом режиме ($f = 100$ Hz, $t = 1$ ms) с энергией ионов 30 keV, дозой облучения 10^{18} ion/cm² и плотностью тока в импульсе 3 mA/cm².

Исследования химического состава наноразмерных поверхностных слоев образцов до и после облучения выполнены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ЭС-2401 с MgK_{α} -возбуждением спектра фотоэлектронов ($E = 1253.6$ eV). Снимались рентгеновские фотоэлектронные спектры Fe2p_{3/2}, Ni2p_{3/2}, Cr2p, Mo3d, Ti2p, N1s, O1s и C1s. Обработку спектральных данных проводили с помощью программы Casa XPS. Первым этапом обработки являлось сглаживание, позволяющее увеличить отношение сигнал-шум, далее проводилось вычитание фона по методу Ширли и определение интегральной интенсивности компонента (площадь под кривой). Определив интегральную интенсивность фотоэлектронных пиков, находили состав исследуемого сплава по формуле

$$C = \frac{C_a/S_a}{\sum(C_i/S_i)},$$

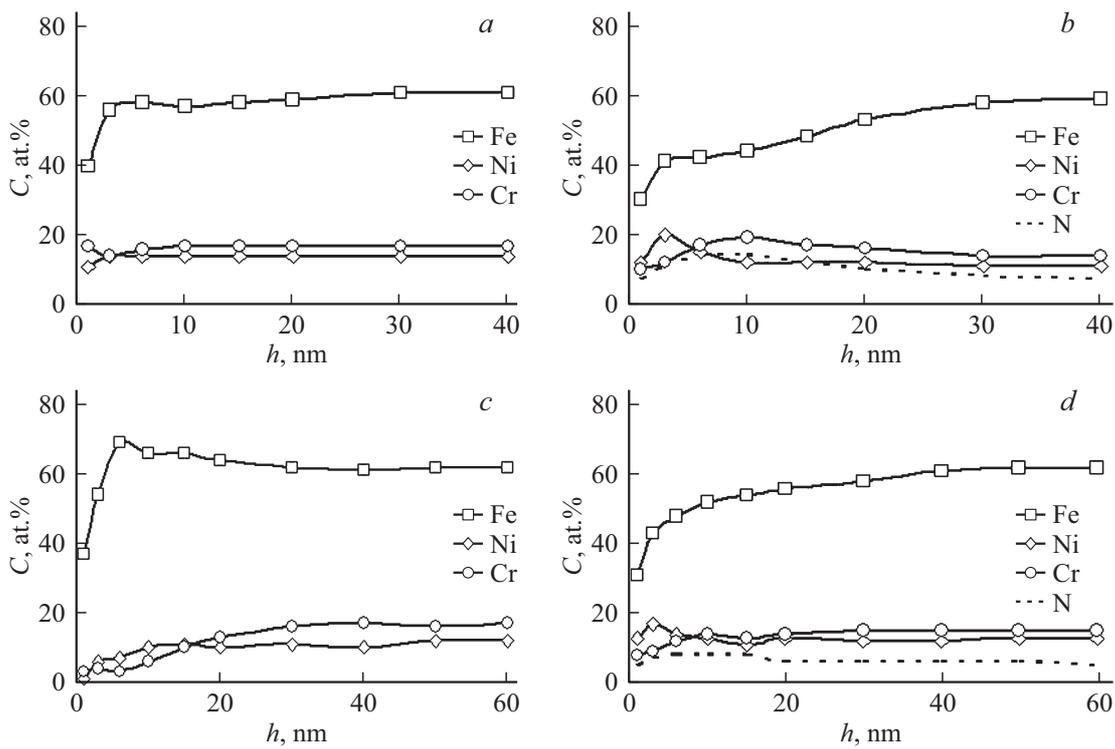


Рис. 1. Концентрационные профили распределения элементов по глубине в образцах нержавеющей стали 03X17H12M2T в исходном состоянии (a), после облучения ионами N⁺ (b), после облучения ионами Ag⁺ (c) и после поочередного облучения ионами Ag⁺ и N⁺ (d).

где C — концентрация, C_a — интегральная интенсивность сигнала фотоэлектронной линии, S_a — фактор относительной чувствительности в РФЭС для данного вещества, $\Sigma(C_i/S_i)$ — сумма отношений интегральных интенсивностей к факторам относительной чувствительности для всех элементов, входящих в состав твердого тела. Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла ± 3 at.%. Послойный РФЭС-анализ проведен с помощью распыления поверхности ионами аргона со скоростью травления поверхности ~ 1 nm/min с использованием справочных и литературных данных [4–6].

Результаты и их обсуждение

РФЭС-исследования исходного образца выявили, что начиная с глубины ~ 6 nm, значения концентраций атомов железа достигает 60 at.%, атомов никеля 14 at.%, атомов хрома 17 at.% и остаются неизменными с глубиной (рис. 1, a). На поверхности исходного образца также выявлены в количестве 2 at.% атомы молибдена и титана, в количестве 1 at.% проявляется марганец (табл. 1).

Имплантация ионов N⁺ приводит к накоплению атомов азота в приповерхностных слоях образца нержавеющей стали до 14 at.% и к перераспределению атомов железа, а также основных легирующих элементов (рис. 1, b). Сверхтонкий поверхностный слой глубиной

Таблица 1. Относительная концентрация элементов в приповерхностных слоях исходного образца нержавеющей стали 03X17H12M2T

h , nm	Fe, at.%	Ni, at.%	Cr, at.%	Mo, at.%	Ti, at.%	Mn, at.%	O, at.%	C, at.%
1	40	11	17	1	1	0	26	2
3	56	14	14	2	2	1	7	3
6	58	14	16	2	2	1	4	3
10	57	14	17	2	2	1	4	2
15	58	14	17	2	2	1	3	3
20	59	14	17	2	2	1	2	2
30	61	14	17	2	2	1	1	1
40	61	14	17	2	2	1	1	1

менее 10 nm оказывается обогащенным атомами никеля до максимальной концентрации 20 at.% и обедненным атомами железа. Распределения атомов хрома в приповерхностных слоях образца имеет куполообразную форму с максимумом концентрации 20 at.%, и по характеру распределения соответствует характеру распределения атомов азота (рис. 1, b). Предполагается, что сегрегация в сверхтонкий поверхностный слой атомов никеля обусловлена тем, что атомы азота, внедряясь в приповерхностные слои, вступают в химическое взаимодействие с хромом, образуя нитриды хрома в виде атомных кластеров или наноразмерных фаз, которые

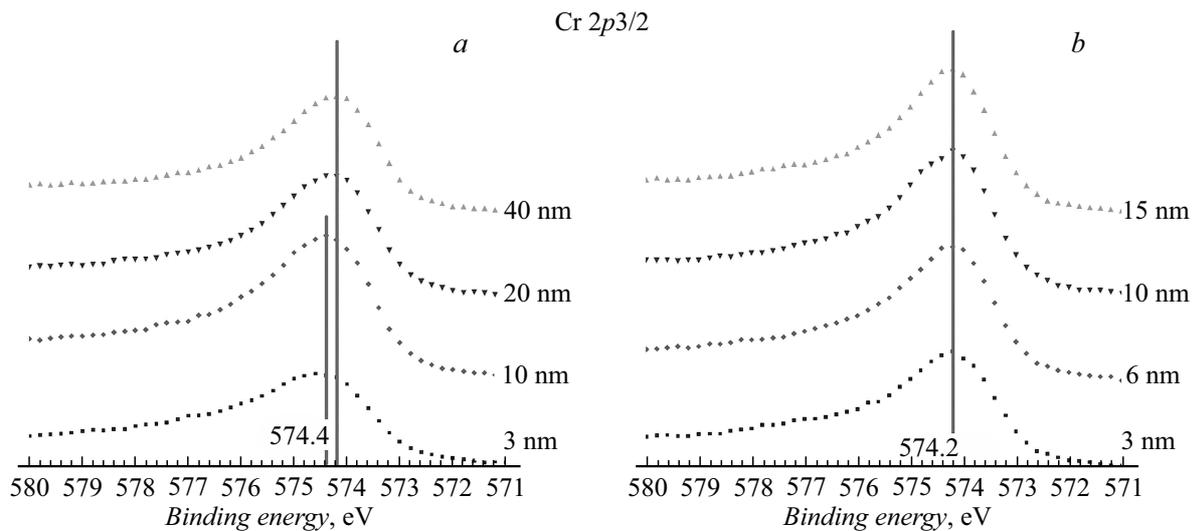


Рис. 2. РФЭС спектры Cr2p_{3/2} с приповерхностных слоев образцов нержавеющей стали после облучения ионами N⁺ (a) и в исходном состоянии (b).

Таблица 2. Относительная концентрация элементов в приповерхностных слоях образца нержавеющей стали 03X17H12M2T, облученного ионами N⁺

<i>h</i> , nm	Fe, at.%	Ni, at.%	Cr, at.%	Mo, at.%	Ti, at.%	Mn, at.%	O, at.%	C, at.%	N, at.%
1	30	12	10	1	0	0	31	8	7
3	41	20	12	1	1	0	6	6	11
6	42	15	17	1	1	0	4	4	14
10	44	12	19	1	1	0	3	3	14
15	48	12	17	1	1	1	3	3	12
20	53	12	16	1	1	1	2	2	10
30	58	11	14	1	1	1	2	2	8
40	59	11	14	1	1	1	2	2	7

вытесняют атомы никеля к поверхности. Данное предположение подтверждается результатами ниже. Следует отметить, что облучение ионами N⁺, как и облучения другими ионами, используемыми в настоящей работе, не приводит к сегрегации в приповерхностные слои дополнительных легирующих элементов сплава таких, как молибден, титан и марганец (табл. 2). Данные в табличном виде представлены для исходного образца и образца, облученного ионами N⁺, с целью демонстрации того, что имплантация ионов N⁺ не приводит к сегрегациям малых по значениям концентраций легирующих элементов сплава, чтобы в дальнейшем в настоящей работе не акцентировать на них внимание.

В результате облучения ионами Ag⁺ наблюдаются сегрегация в приповерхностные слои атомов Fe и обеднение по атомам никеля и хрома (рис. 1, c). Концентрационные профили распределения элементов в наноразмерных поверхностных слоях образца, поочередно облученного ионами Ag⁺ и N⁺ (рис. 1, d), качественно соот-

ветствуют концентрационным профилям распределения в образце после облучения ионами N⁺ (рис. 1, b). Однако максимальная концентрация атомов азота снижается в 2 раза — до 7 at.%.

Анализ РФЭС спектров Cr2p_{3/2} свидетельствует о том, что в наноразмерных поверхностных слоях исходного образца атомы хрома находятся в металлическом химически не связанном состоянии, соответствующем их положению в узлах кристаллической решетки твердого раствора (рис. 2, b). Об этом свидетельствует значение энергии связи электронов 574.2 eV в атоме хрома на энергетическом уровне 2p_{3/2} [4,5]. После имплантации ионов N⁺ наблюдается, во-первых, сдвиг максимума энергии связи электронов на 2p_{3/2} уровне атомов хрома в сторону больших значений энергии связи до значений 574.4–574.6 eV и, во-вторых, уширение линий данных спектров, особенно на глубинах до 20 nm (рис. 2, a). Анализ РФЭС спектра 2p_{3/2} атомов хрома с применением разложения спектра на составляющие позволил выявить, что причиной данного сдвига является образование химического соединения CrN (рис. 3, a). Энергия связи электронов на 2p_{3/2} энергетическом уровне в атоме хрома для данного соединения составляет 575.4 eV [4]. Образование нитридов металлов подтверждается также наличием пика с максимумом энергии связи 393.2–393.3 eV на РФЭС спектре 1s атомов азота (рис. 3, b). В диапазоне энергий связи от 390 до 397 eV в спектре 1s атомов азота проявляется также пик, соответствующий электронам с энергетического уровня 3p_{3/2} от атомов молибдена (рис. 3, b). Анализ данного спектра показывает, что молибден находится не только в металлическом состоянии, но и в виде химического соединения с азотом — Mo–N [4,5]. Это проявляется и по химическим сдвигам на самых интенсивных линиях молибдена Mo3d, по которым и

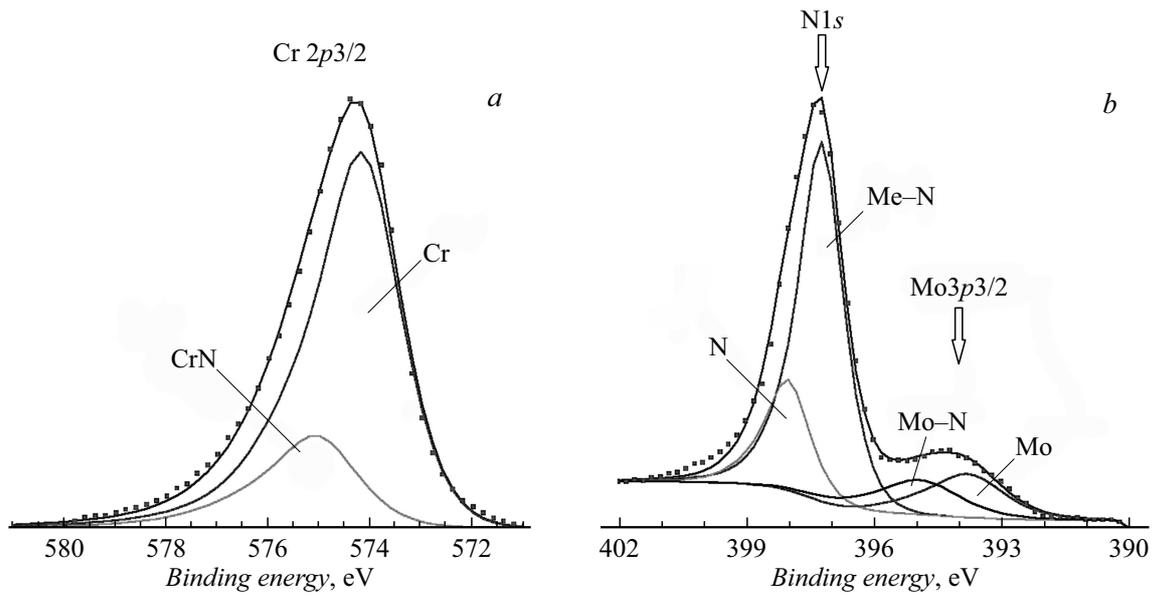


Рис. 3. РФЭС спектр Cr2p_{3/2}, N1s и Mo3p_{3/2}, полученный с глубины 10 нм, образца, облученного ионами N⁺.

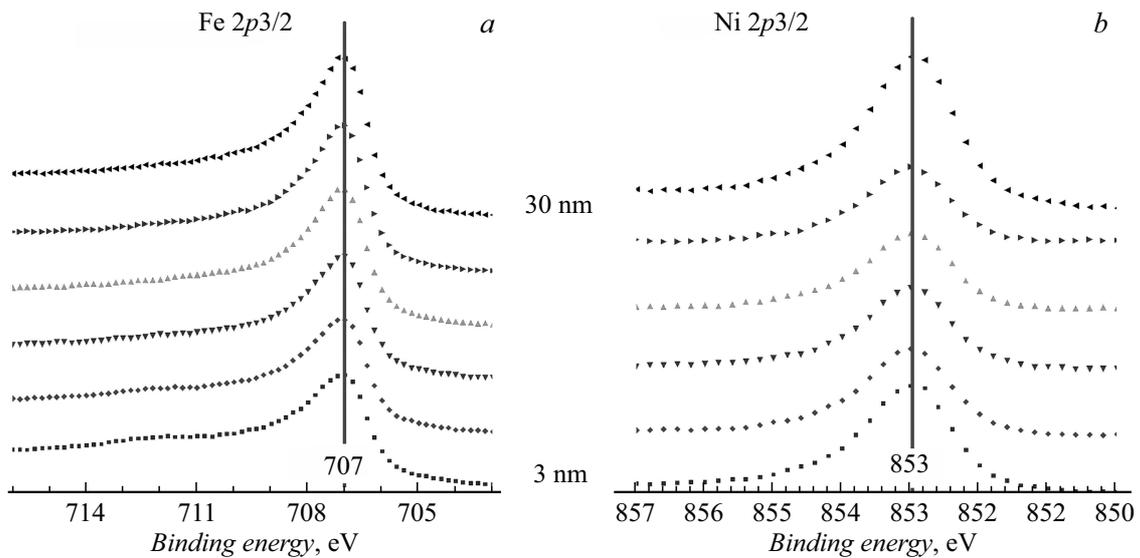


Рис. 4. РФЭС спектры Fe2p_{3/2} (a) и Ni2p_{3/2} (b) с приповерхностных слоев образца, облученного ионами N⁺.

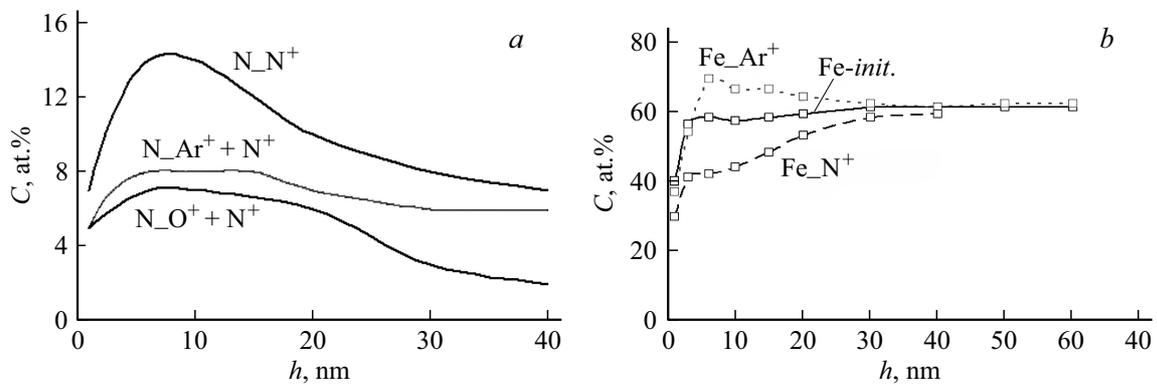


Рис. 5. Распределения азота в приповерхностных слоях образцов после имплантации ионов N⁺, Ar⁺ + N⁺ и O⁺ + N⁺ (a) и распределение железа в исходном образце после имплантации ионов Ar⁺ и после имплантации ионов N⁺ (b).

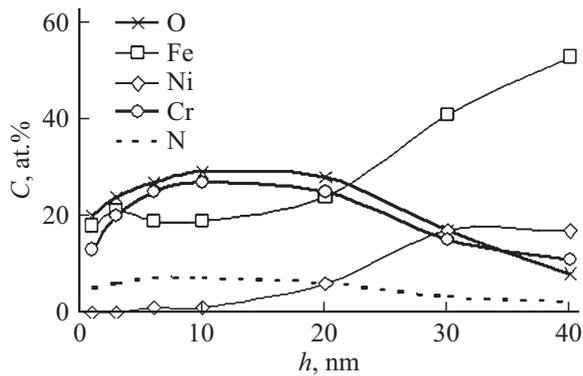


Рис. 6. Концентрационные профили распределения элементов в приповерхностных слоях образцов нержавеющей стали после поочередного облучения ионами O^+ и N^+ .

производился расчет относительных концентраций, но на этом не акцентируется внимание, поскольку концентрация молибдена не превышает после облучения 1 at.% (табл. 2), т.е. становится даже ниже, чем в исходном образце (табл. 1). Аналогичным образом ведут себя титан и марганец (табл. 1 и 2). В некоторых случаях, например после поочередных облучений ионами Ar^+ и N^+ , а также O^+ и N^+ , их концентрация находится на уровне 0 at.%. Поэтому предполагается, что в основном нитрид металла состоит из атомов хрома и азота. Кроме этого, из спектра $N1s$ следует, что атомы азота помимо химического состояния, соответствующего нитридам 3-d металлов, находятся в состоянии с энергией связи 398 eV (рис. 3, b). Как правило, это состояние атомов азота, в котором они находятся в междоузельных положениях кристаллической решетки

твердого раствора [4]. Из РФЭС спектра $2p_{3/2}$ атомов хрома для облученного ионами N^+ образца следует, что не все атомы хрома участвуют в формировании соединения CrN , а основная их часть находится в металлическом химически несвязанном состоянии с энергией связи 574.2 eV (рис. 3, a). В данном состоянии атомы хрома находятся в узлах кристаллической решетки твердого раствора данной многокомпонентной системы. В металлическом химически несвязанном состоянии находятся также атомы железа и никеля. Причем не только в исходном образце, но и в облученных образцах. Например, об этом свидетельствуют значения энергии связи электронов на $2p_{3/2}$ энергетических уровнях для атомов железа и никеля 707 и 853 eV соответственно в образце, облученном ионами N^+ (рис. 4). Данные значения энергий связи электронов соответствуют атомам железа и никеля, которые располагаются в узлах кристаллической решетки твердого раствора [4,5].

Таким образом, на основании представленных выше результатов исследований, можно предположить, что имплантация ионов N^+ в образцы нержавеющей стали 03X17H12M2T сопровождается формированием нитридов металлов, в основном нитрида хрома CrN , и твердого раствора внедрения азота в кристаллическую решетку данной многокомпонентной системы.

В результате предварительной обработки ионами Ar^+ максимальная концентрация азота в приповерхностных слоях нержавеющей стали при последующей имплантации ионов N^+ с параметрами имплантации, идентичными имплантации ионов N^+ без ионной предобработки, снижается в 2 раза — до 7 at.% (рис. 5, a). По всей видимости, это обусловлено тем, что в условиях облучения ионами Ar^+ к поверхности сегрегируют атомы железа (рис. 5, b). Предполагается, что атомы железа, обладая

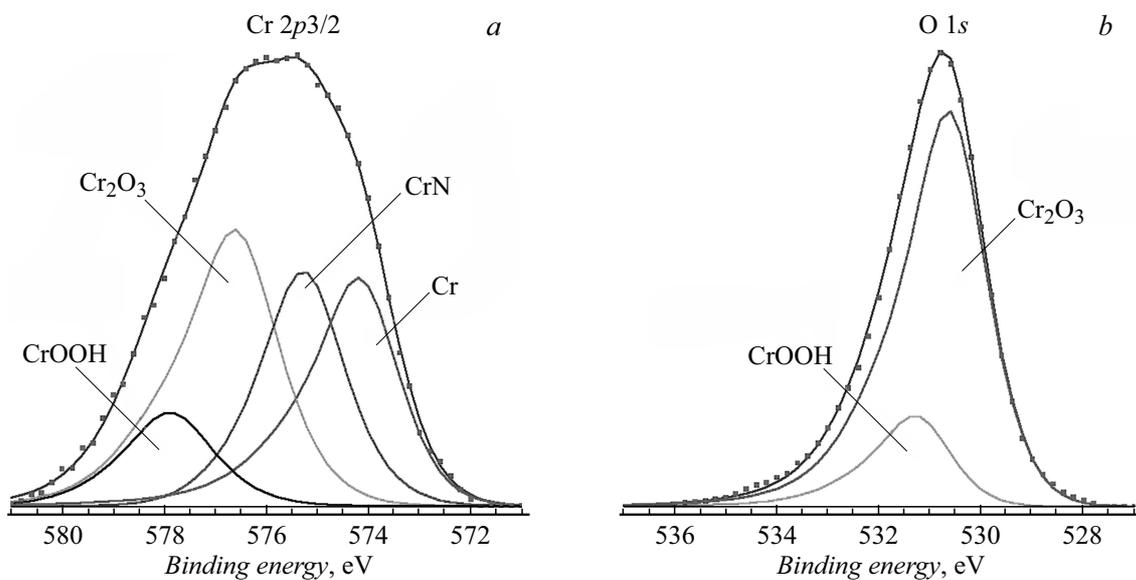


Рис. 7. РФЭС спектры $Cr2p_{3/2}$ и $O1s$, полученного с глубины 10 nm, образца, поочередно облученного ионами O^+ и N^+ .

меньшей химической активностью к атомам азота, чем атомы хрома, выступают в роли „барьера“ для накопления азота при последующей имплантации ионов N^+ . Аналогичный результат наблюдается и в случае поочередной имплантации ионов Ag^+ и O^+ в медно-никелевый сплав $Cu_{50}Ni_{50}$ [7]. Сегрегация на поверхность атомов меди в условиях облучения ионами Ag^+ снижает накопление атомов кислорода при последующей имплантации ионов O^+ более, чем на порядок.

При поочередном облучении ионами O^+ и N^+ максимальная концентрация азота в наноразмерных поверхностных слоях образца нержавеющей стали снижается более чем в 2 раза — до 6 at.% (рис. 5, а). Оказывается, что в данном случае наноразмерный поверхностный слой обогащается атомами хрома и кислорода до значений 26 и 28 at.% соответственно (рис. 6). Обогащение атомами хрома и кислорода сопровождается образованием оксида хрома Cr_2O_3 и гидроксида хрома $CrOОН$ (рис. 7, а) [4,5]. Кроме данных соединений, также происходит формирование нитрида хрома CrN (рис. 7). Предполагается, что уменьшение накопления азота при применении предобработки облучением ионами O^+ обусловлено тем, что атомы хрома, которые определяли накопление азота до 14 at.%, в этом случае оказываются занятыми кислородом в оксидную Cr_2O_3 и гидроксидную $CrOОН$ -фазы.

Таким образом, на основании представленных результатов исследований можно предположить, что накопление атомов азота в наноразмерных поверхностных слоях нержавеющей стали 03X17H12M2T при имплантации ионов N^+ во многом определяется наличием в сплаве атомов хрома.

Выводы

Имплантация ионов N^+ в образцы нержавеющей стали 03X17H12M2T сопровождается накоплением атомов азота в наноразмерных поверхностных слоях до 14 at.%, формированием химических соединений нитридов металлов, в основном нитрида хрома CrN , и твердого раствора внедрения азота в кристаллическую решетку многокомпонентной системы.

Показано, что накопление атомов азота в наноразмерных поверхностных слоях нержавеющей стали 03X17H12M2T при имплантации ионов N^+ во многом определяется атомами хрома.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания АААА-А16-116021010083-5.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Козлов Д.А., Крит Б.А., Столяров В.В., Овчинников В.В. // Физ. ХОМ. 2010. Т. 1. С. 50.
- [2] Братушка С.Н., Маликов Л.В. // Вопросы атомной науки и техники. 2011. Т. 6. С. 126.
- [3] Воробьев В.Л., Быков П.В., Баянкин В.Я., Быстров С.Г., Порсев В.Е., Бурев О.А. // Физика и химия обработки материалов. 2013. Т. 3. С. 18.
- [4] Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
- [5] Wagner C.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / C.D. Wagner, W.M. Rigus, L.E. Davis // Physical Electronics Div. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, 1979.
- [6] Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600 с.
- [7] Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Быков П.В., Баянкин В.Я. // Химическая физика и мезоскопия. 2017. Т. 19. № 1. С. 76.