

## **СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

PACS numbers: 52.77.Dq, 68.55.Nq, 68.35.Ct, 68.55.Ln, 81.15.Jj, 81.40.Pq

### **Формирование наноразмерного покрытия на стали 12X18H10T при ионной имплантации**

В. А. Зажигалов, В. В. Гончаров\*

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова, 13,  
03164 Киев, Украина*

*\*Институт химических технологий  
Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля,  
ул. Ленина, 31,  
93009 Рубежное, Украина*

Выполнено исследование композитов Al/НС, Ni/НС, Ti/НС и Ni/Al/НС, полученных методом низкотемпературной ионной имплантации нержавеющей стали (НС). Синтезированные композиты изучены методами традиционного рентгеноструктурного анализа, рентгеноструктурного анализа тонких плёнок, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомной силовой микроскопии (АСМ) и склерометрического анализа. Показано, что структуры, образованные на поверхности образцов, рентгеноаморфны. Установлено формирование наноразмерного слоя имплантата (покрытия) на поверхности носителя — нержавеющей стали. Показано, что при оксидировании данное покрытие увеличивает свою толщину. Микрогеометрия поверхности полученных образцов зависит от применяемых металлов-мишеней и последующей обработки (повторная имплантация или оксидирование). Данный факт подтверждается оптической микроскопией и результатами СЭМ, АСМ. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что имплантированные металлы входят в состав покрытия в виде оксидов, нитридов и оксинитридов. При этом в результате оксидирования происходит эмиссия азота из образцов и рост плёнки вследствие концентрирования оксидных структур. Изучение механической прочности образцов посредством царапания поверхности индентором показало, что имплантация ионов металлов позволяет увеличивать сопротивление покрытий отслаиванию в несколько раз. Показана перспективность ионной имплантации как технологии, способной формировать прочные наноразмерные покрытия на основе нержавеющей стали и в результате получать новые материалы с улучшен-

ними фізико-хімічними і механічними характеристиками.

Виконано дослідження композитів Al/НС, Ni/НС, Ti/НС і Ni/Al/НС, одержаних методом низькотемпературної йонної імплантації неіржавійної сталі (НС). Синтезовані композити вивчено методами традиційного рентгеноструктурного аналізу, рентгеноструктурного аналізу тонких плівок, Рентгенової фотоелектронної спектроскопії, оптичної мікроскопії, сканівної електронної мікроскопії (СЕМ), атомної силової мікроскопії (АСМ) та склерометричного аналізу. Показано, що структури, утворені на поверхні зразків, рентгеноаморфні. Встановлено формування нанорозмірного шару імплантату (покриття) на поверхні носія — неіржавійної сталі. Показано, що при оксидуванні дане покриття збільшує свою товщину. Мікрогеометрія поверхні одержаних зразків залежить від застосовуваних металів-мішеней і подальшого оброблення (повторна імплантація або оксидування). Даний факт підтверджується і оптичною мікроскопією, і результатами СЕМ, АСМ. За допомогою Рентгенової фотоелектронної спектроскопії встановлено, що імплантовані метали входять до складу покриття у вигляді оксидів, нітридів і оксинітридів. При цьому внаслідок оксидування відбувається емісія азоту із зразків і зростання плівки внаслідок концентрування оксидних структур. Вивчення механічної міцності зразків за допомогою дряпання індентором поверхні показало, що імплантація йонів металів уможливує збільшувати опір покриттів відшаруванню в кілька разів. Показана перспективність йонної імплантації як технології, здатної формувати міцні нанорозмірні покриття на основі неіржавійної сталі і відтак одержувати нові матеріали з поліпшеними фізико-хімічними та механічними характеристиками.

The study of the Al/SS, Ni/SS, Ti/SS and Ni/Al/SS composites fabricated by the method of low-temperature ion implantation of stainless steel (SS) is performed. The synthesized composites are studied with using the conventional X-ray analysis, X-ray analysis of thin films, X-ray photoelectron spectroscopy, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and sclerometric analysis. As shown, the structures formed on the surface of samples are amorphous for X-rays. Formation of the nanoscale layer of implant (coating) on the surface of the carrier (stainless steel) is demonstrated. The oxidation of the coating increases its thickness. Microgeometry of the surface of the samples depends on the used target metals and post-processing (reimplantation or oxidation). This fact is confirmed by optical microscopy, SEM, and AFM results. As found using X-ray photoelectron spectroscopy, the implanted metals are included into the coating composition in the form of oxides, nitrides or oxinitrides. In this case, as a result of oxidation, the emission of nitrogen from the samples and the growth of film due to the concentration of oxide structures take place. The study of the mechanical strength of the samples by scratching of the surface using the indenter reveals that implantation of metals' ions can increase the resistance of the coating to delamination by several times. Aspects of ion implantation as a technology for formation of durable nanoscale coatings based on stainless steel and for fabrication of new materials with improved physical, chemical, and mechanical characteristics are shown.

**Ключевые слова:** ионная имплантация, имплантат, наноразмерное покрытие, нержавеющая сталь.

*(Получено 21 ноября 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов придания необходимых свойств материалам является нанесение на их поверхность слоя компонентов, обеспечивающих заданные химические, трибологические, оптические и др. характеристики, в то время как носитель определяет механические и тепловые свойства композита. В зависимости от назначения синтезируемого материала, на поверхности носителя формируют покрытия толщиной от нескольких микрон [1] до десятков нанометров [2]. Функциональный диапазон систем «носитель–пленка» обеспечивается разнообразными вариациями материалов носителя, покрытия и технологий синтеза [3–5].

В данной работе представлены результаты исследования покрытий, полученных на поверхности нержавеющей стали 12Х18Н10Т методом ионной имплантации алюминия, никеля, титана, молибдена в присутствии азота как плазмообразующего агента.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез покрытия.** Для синтеза покрытий в качестве подложки использовали фольгу из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т толщиной 100 мкм. Материал покрытия (алюминий, никель, титан, молибден) наносили в установке ионной имплантации (рис. 1) следующим образом.

Поверхность нержавеющей фольги обезжиривали спиртом, а затем выполняли чистку в ультразвуковой установке УЗУ-1. После фиксации образцов на столе в вакуумной камере и мишени с имплантируемым металлом в источнике ионов система вакуумировалась. Вакуумная система, состоящая из насосов (диффузионного и форвакуумного), клапанов и вакуумного затвора обеспечивала давление в камере около 0,02 Па. При данном давлении в источник ионов подавался рабочий газ (в данной работе азот) и генерировался плазмообразующий разряд, концентрируя возле мишени ионы азота. Высокие электрические потенциалы на аноде источника и мишени (400 В и 1,5 кВ соответственно) фокусировали поток ионов рабочего газа на мишени, что приводило к её бомбардировке и эмиссии ионов целевого металла. При подаче потенциала на стол формировался корпускулярный поток из ионов целевого металла и азота, который направлялся на обрабатываемый образец. Параметры

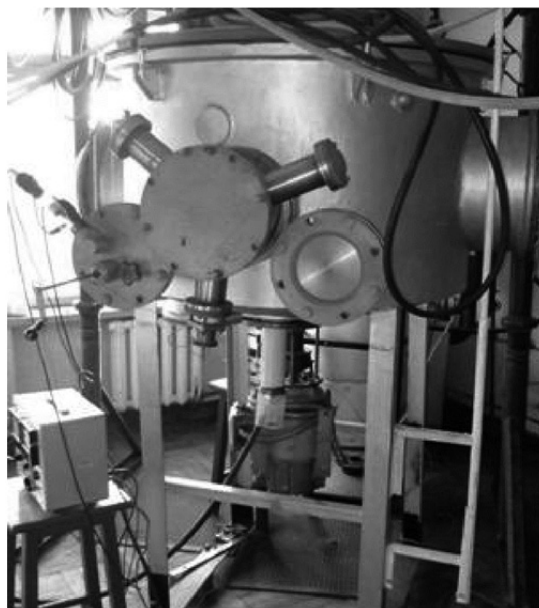


Рис. 1. Внешний вид установки ионной имплантации.

процесса подбирались такими (сила ионного тока 45–50 мА и ускоряющее напряжение 25–30 кВ), чтобы доза легирования составляла  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

В результате данной обработки нами были синтезированы образцы с имплантированным алюминием (Al/НС), никелем (Ni/НС), титаном (Ti/НС), молибденом (Mo/НС) и последовательно нанесенными алюминием (первый слой) и никелем (поверхностный слой) (композит Ni/Al/НС) на фольге из стали 12Х18Н10Т.

Кроме того, были синтезированы образцы O/Al/НС путем оксидирования образцов Al/НС при температуре около 600°C.

**Методы исследования.** Рентгеноструктурный анализ образцов выполняли с помощью дифрактометра Philips PW 1830 (CuK<sub>α</sub>-излучение, монохроматор) в диапазоне  $2\theta = 10\text{--}80^\circ$  в традиционном режиме, а также методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения под углом  $\beta = 270\text{--}360^\circ$ , который используется для исследования тонких пленок, на приборе 2D X-ray Rigaku (Dmax rapid).

Исследование поверхности образцов методом оптической микроскопии выполняли с помощью микроскопа МИМ-7, дополнительно оборудованного цифровой фотокамерой Kodak EasyShare C1013. Максимальная степень увеличения изображения была 1:2900.

Исследования поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) выполняли в условиях сверхвысо-

кого вакуума ( $10^{-7}$  Па) на спектрометре, оборудованном полусферичным анализатором (SES R 4000, Gammadata Scienta) и откалиброванным согласно ISO 15472:2001. Для возбуждения образца применяли анод из магния с энергией  $K_{\alpha}$ -линии 1253,6 эВ. Точность измерения энергии, которая определялась как полная ширина половины максимума для линии возбуждения Ag  $3d_{5/2}$ , составляла 0,8 эВ. Спектры калибровали по линии C 1s-электронов с энергией связи электронов 285 эВ. Эффективная глубина, вычисленная для углеродной матрицы, составляла 10–12 нм. Эти значения охватывают 95% фотоэлектронов, которые оставляют поверхность. Спектры были обработаны с помощью программного обеспечения CasaXPS 2.3.10 (ИКФХП ПАН, Краков, Польша).

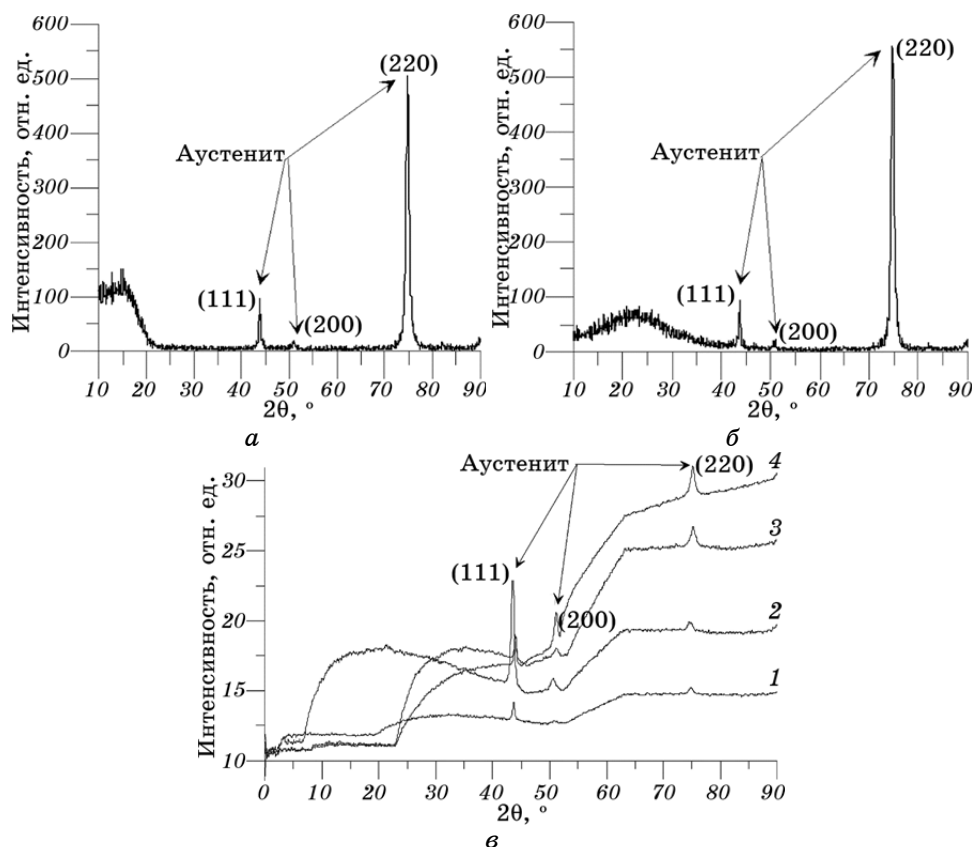
Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было выполнено на приборе Hitachi S-400 при напряжении 5 кВ и энергодисперсном спектрометре Philips СМ 200 (Институт Фрица Хабера, Берлин, Германия).

Исследование морфологии поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) было реализовано на приборе Nanoscope Multi Mode V. Образцы закрепляли на металлической основе с помощью эпоксидной смолы. Обработку полученных результатов выполняли с помощью программного обеспечения WSxM 4.0 (Version 13.0). Исследования выполнены в Лаборатории Chem4Tech Университета г. Брешиа, Италия.

Оценку механической прочности модифицированного слоя осуществляли склерометрическим методом согласно ГОСТ 21318-75.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурный анализ (рис. 2, а, б) демонстрирует наличие лишь рефлексов аустенита (структуры носителя [6]) в синтезированных композитах, что позволяет сделать выводы об рентгеноаморфности имплантатов, либо о малой их концентрации в приповерхностном слое носителя. Рентгенофазовый анализ в режиме малоглового рассеивания (тонкие пленки) подтверждает сделанные выводы. Полученная дифрактограмма (рис. 2, в) также демонстрирует лишь наличие рефлексов, характерных для структур аустенита. При этом можно отметить наблюдаемое различие в интенсивностях рефлексов (111) и (220) поверхностного слоя и рефлексов объемной структуры. С одной стороны данный факт может быть объяснен технологией получения исходной фольги (прокат с соответствующей деформацией поверхностного слоя). Однако, с другой стороны, наблюдается зависимость соотношения интенсивности рефлексов от природы имплантата и сдвиг рефлекса (111) как от природы имплантата, так и его количества. Подобный результат согласуется с данными работы [6] и объясняется внедрением им-



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов, полученные традиционным РФА: исходной фольги (а); Mo/НС и РФА тонких пленок (б); 1 — НС, 2 — Ni/Al/НС, 3 — Al/НС, 4 — O/Al/НС (в).

плантата в приповерхностный слой носителя.

Методы оптической микроскопии, СЭМ и АСМ показали значительные изменения микрогеометрии поверхностного слоя обработанных композитов. При этом изменения морфологии (рис. 3) зависят как от природы имплантата, так и от последовательности нанесения компонентов.

Съемка поперечного среза образцов в режиме BSE (рис. 4) показала, что толщина нанесенной пленки имплантатов составляет 50–150 нм и практически не зависит от природы металла. Оксидирование полученных покрытий при температуре около 600°C приводит к увеличению толщины пленки до 250 нм, что говорит об образовании поверхностного слоя оксидов имплантатов.

Для изучения состояния элементов, входящих в состав конденсированного наноразмерного покрытия, был применен метод рент-

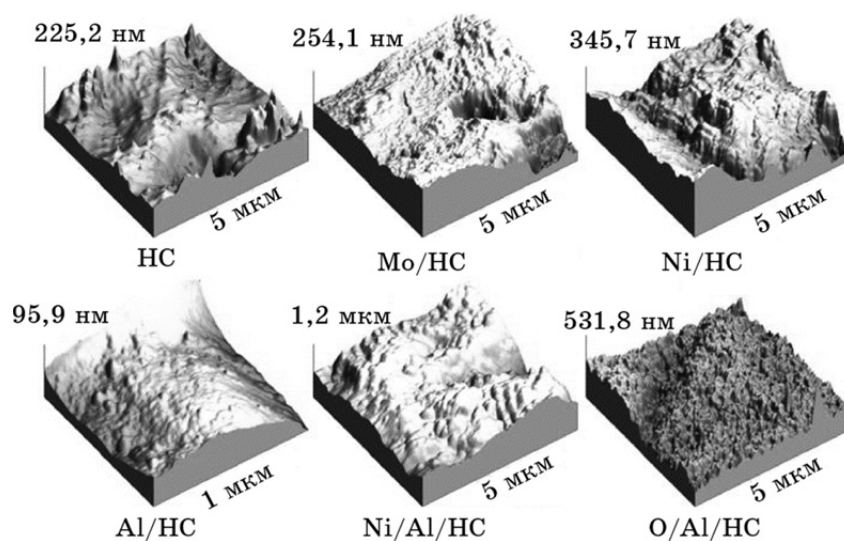


Рис. 3. Морфология поверхности образцов (АСМ).

геновской фотоэлектронной спектроскопии.

На примере анализа образца Al/НС видно, что для имплантатов в спектре O 1s-электронов наблюдается пять пиков (рис. 5, а). Четыре из них идентифицируются однозначно: пик с  $E_{св} = 529,7$  эВ характеризует наличие кислорода в составе оксидов металлов, пик с  $E_{св} = 531,6$  эВ принадлежит кислороду карбонатных групп C=O, пик с  $E_{св} = 532,9$  эВ отвечает гидроксильным группам (C–ОН, Me–ОН), а пик с наибольшей энергией связи (535,8 эВ) — адсорбированному кислороду на поверхности образца. Трудности возникают лишь при

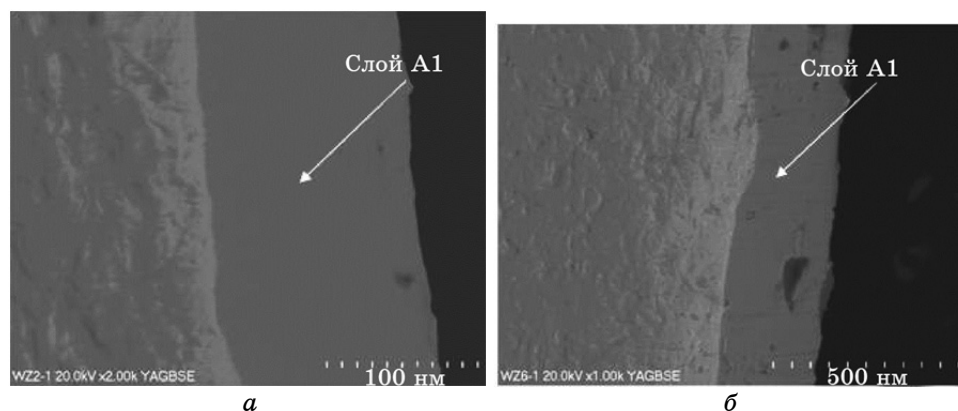
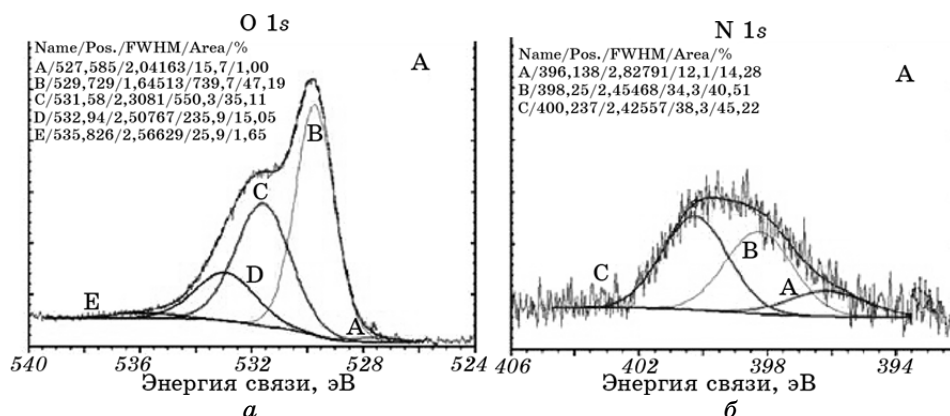


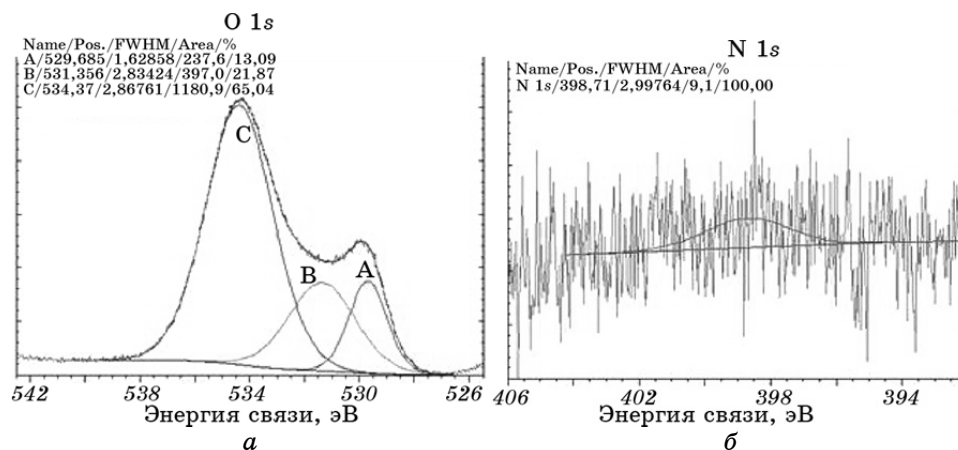
Рис. 4. Микрофотографии поперечного среза образцов: Al/НС (а), O/Al/НС (б).



**Рис. 5.** Спектры O 1s-электронов (а) и N 1s-электронов (б) для образца Al/HC.

определении пика с наименьшим значением  $E_{\text{св}} = 527,6$  эВ. Столь низкое значение энергии характеризует дополнительный перенос электронной плотности от элементов, входящих в состав покрытия, к кислороду.

Разложение спектра N 1s-электронов (рис. 5, б) демонстрирует три пика. Первый, с низким значением энергии связи ( $E_{\text{св}} = 396,1$  эВ), связан с наличием нитридов имплантированных металлов. В то же время пик с  $E_{\text{св}} = 398,2$  эВ можно объяснить присутствием элементарного азота на поверхности образцов. Согласно литературе [7], пик со значением энергии связи выше 400 эВ относится к груп-



**Рис. 6.** Спектры O 1s-электронов (а) и N 1s-электронов (б) для образца O/Al/HC.



пам  $N \rightarrow O$  с существенным переносом электронной плотности от азота к кислороду. Наличие данной группировки согласуется с присутствием пика с низкой энергией связи в спектре  $O 1s$ -электронов и свидетельствует о наличии в покрытии оксинитридных соединений имплантатов.

Оксидирование приводит к эмиссии азота из пленки, что демонстрируют результаты РФЭС (рис. 6). Радикальные изменения наблюдаются в спектре  $N 1s$ -электронов, где пики почти отсутствуют (рис. 6, б), а единственная компонента соответствует остаточному элементарному азоту, эмиссия которого происходит с малой скоростью вследствие глубокого проникновения в носитель. Спектр  $O 1s$ -электронов (рис. 6, а) также претерпевает изменения, и в нем наблюдаются теперь лишь компоненты, которые относятся к кислороду оксидов имплантированного металла ( $E_{св} = 529,7$  эВ), карбонатных групп  $C=O$  ( $E_{св} = 531,4$  эВ) и хемосорбированной воды ( $E_{св} = 534,4$  эВ).

Детальный анализ РФЭ спектров имплантатов Al/НС, Ni/НС, Ti/НС и Ni/Al/НС подтвердил наличие в покрытиях нитридов, оксидов и оксинитридов металлов-мишеней. Исключением является образец с имплантированным молибденом, в спектре которого были обнаружены лишь пики, характерные для  $MoO_3$ . Таким образом, можно сказать, что в большинстве случаев имплантация приводит к образованию покрытия, в состав которого входят оксидные, нитридные и оксинитридные соединения металлов. Последующее оксидирование, что демонстрируют данные для образца O/Al/НС, приводит к формированию оксида имплантата и увеличению толщины покрытия за счет образования на поверхности образца оксидных структур.

Результаты изучения механической прочности (см. таблицу) покрытий показали, что сопротивление деформации и разрушению поверхностного слоя у синтезированных образцов в 3–4 раза больше, чем у исходной необработанной стали. Данный эффект объясняется тем, что при ионной имплантации одновременно происходит частичное внедрение ионов в поверхностный слой носителя и частичное осаждение пленки имплантата на поверхности. Таким образом, происходит как бы «сшивание» покрытия с модифицированным приповерхностным слоем носителя и прочность поверхностного слоя возрастает.

**ТАБЛИЦА.** Механическая прочность поверхностного слоя синтезированных образцов.

Образец	НС	Al/НС	Ti/НС	Mo/НС
Механическая прочность, ГПа	1,7	5,7	5,3	6,8

#### 4. ВЫВОДЫ

Установлено, что ионная имплантация позволяет формировать на поверхности нержавеющей стали покрытия толщиной порядка десятков нанометров. Микрорельеф поверхности полученного покрытия зависит от природы имплантата и последующей обработки, что позволяет контролировать его в определенных пределах. Показано, что наноразмерный поверхностный слой содержит оксиды, нитриды и оксинитриды имплантированных металлов. В результате одновременной имплантации металлов в носитель и образования покрытия механические характеристики синтезированных образцов существенно возрастают. Таким образом, ионную имплантацию можно считать перспективной технологией для синтеза материалов различного спектра применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины (проект № 4-13 Программы «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства»).

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. J. H. Pan, *Chem. Eng. J.*, **170**, Nos. 2–3: 363 (2011).
2. J. Nomoto, *Thin Solid Films*, **518**, No. 11: 2937 (2010).
2. T. Ezz, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, No. 19: 7903 (2007).
3. I. Espitia-Cabrera, *Mat. Lett.*, **58**, Nos. 1–2: 191 (2004).
4. X. Yan, *Mat. Lett.*, **64**, No. 11: 1261 (2010).
5. Y. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, No. 13: 5694 (2011).
6. J. Dudognon, *Surf. Coat. Techn.*, **202**, No. 20: 5048 (2008).
7. *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra* (Ed. B. V. Crist) (Mountain View: XPS International LLC: 1999), vol. 2.