

PACS 61.72.U-; 68.37.Ps; 68.47.De; 68.55.-a

А.А. Черный¹, С.В. Мащенко¹, В.В. Гончаров¹, В.А. Зажигалов²

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ НАНОМОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ

¹ *Институт химических технологий (Рубежное) Восточноукраинского национального университета имени В. Даля ул. Ленина, 31, Рубежное, Луганская обл., 93009, Украина, E-mail: gonch_vit@rambler.ru*

² *Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*

Исследованы образцы на основе фольги из нержавеющей стали, полученные методом низкотемпературной ионной имплантации хрома, молибдена и титана. С помощью оптической и атомной силовой микроскопии установлено, что микрогеометрия их поверхности зависит от применяемых металлов-мишеней и дозы имплантации. Данные изучения механической прочности склерометрическим методом свидетельствуют о том, что имплантация ионов металлов позволяет в несколько раз увеличить сопротивление отслаиванию и деформированию поверхностного слоя имплантатов. Показана перспективность ионной имплантации как технологии, способной формировать прочные наномодифицированные слои и в результате получать новые материалы с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: ионная имплантация, наноразмерный слой, нержавеющая сталь, имплантат

ВВЕДЕНИЕ

Широкий спектр существующих методов синтеза наночастиц с определенными физико-химическими свойствами значительно расширяет возможности в получении наноматериалов. К основным применяемым технологиям наносинтеза можно отнести испарение-конденсацию, импульсный радиолиз в растворах, электрохимическое осаждение, атомно-молекулярную химическую сборку неорганических и органических веществ, диспергирование в растворах, нанозондовый сверхлокальный синтез и модифицирование, механическую и корпускулярную обработку с наноточностью [1–7].

Ионная имплантация, как корпускулярная обработка, широко применявшаяся в микроэлектронике, уже зарекомендовала себя в качестве самостоятельного метода наноразмерной обработки. Сущность ионной имплантации заключается в облучении детали потоком ионов и внедрении их в поверхностный слой, вследствие чего существенно изменяются свойства материала в приповерхностном слое. Несмотря на то, что данная технология теоретически допускает возможность значи-

тельной локализации обработки вплоть до синтеза атомарных кластеров на поверхности материала, технически это трудноосуществимо в силу чрезвычайно малой требуемой экспозиции. При ионной обработке наблюдаются следующие процессы на поверхности материала: распыление, химические реакции, каскады столкновений, дефектообразование и собственно имплантация (рис. 1), благодаря которой происходит "вырастание" из подложки нанопленки толщиной до 1 мкм. В силу "сцепления" с основой повышаются термомеханические характеристики нанесенной системы, что в совокупности с изменением микроструктуры позволяет рекомендовать синтезированные образцы для применения в различных отраслях промышленности, в том числе каталитических технологиях. Очевидно, что, в связи с характерной для металлов малой поверхностью, значительный эффект следует ожидать от металлосетчатых, металловолоконистых и др. конструктивных форм с развитой геометрией. Однако, гофрирование материала и свертывание также позволяет получать отличные аналоги сотовым катализаторам на керамических носителях, которые отличаются от последних высокой механической

прочностью, что определяет их перспективность при применении в нейтрализаторах выбросных газов ДВС и газовых турбинах.

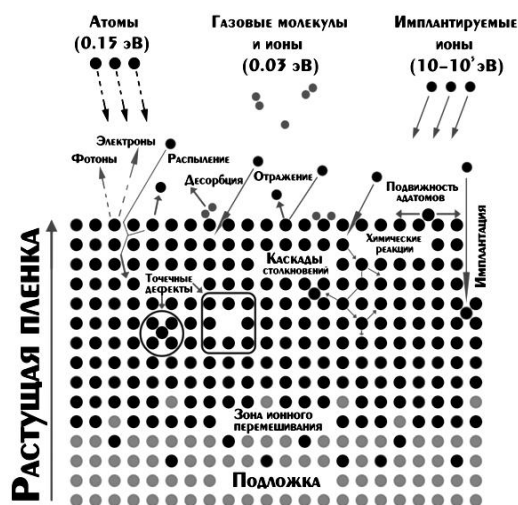


Рис. 1. Эффекты, наблюдаемые при корпускулярном легировании

Целью данной работы было изучить поверхностные свойства наноразмерных

Таблица. Условные обозначения образцов

Образец	Доза имплантации, ион/см ²	Обозначение образца
исходная сталь	-	НС
исходная сталь + молибден/азот	$2.5 \cdot 10^{17}$	Mo/НС ^a
исходная сталь + молибден/азот	$5 \cdot 10^{17}$	Mo/НС ^b
исходная сталь + титан/азот	$2.5 \cdot 10^{17}$	Ti/НС ^a
исходная сталь + титан/азот	$5 \cdot 10^{17}$	Ti/НС ^b
исходная сталь + хром/азот	$2.5 \cdot 10^{17}$	Cr/НС ^a
исходная сталь + хром/азот	$5 \cdot 10^{17}$	Cr/НС ^b

Расчет параметров текстуры с их дальнейшей аппроксимацией и 3D моделирование поверхности выполняли с помощью программного обеспечения «Gwyddion 2.31» [8]. Для определения пробега ионов и построения концентрационных профилей использовали программу "RIO", разработанную авторами. Исследование морфологии поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии было реализовано на приборе Nanoscope Multi Mode V. Данные склерометрического анализа механической прочности поверхностного слоя получены с применением микротвердомера ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 21318-75.

покрытий, формируемых на поверхности нержавеющей стали в результате её модификации низкотемпературной ионной имплантацией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала была использована фольга из нержавеющей стали 12Х18Н10Т толщиной 100 мкм, которая подвергалась обработке ионами хрома, молибдена и титана, а в качестве рабочего газа использовался азот. Процесс проводили в условиях глубокого вакуума за счет значительной кинетической энергии ионов (для разных металлов 20–40 кэВ), поэтому температурный режим обработки составлял менее 80 °С (температура самого материала).

Анализ микроструктуры поверхности полученных образцов (таблица) проводили с использованием микроскопа МИМ-7, снабженного фотокамерой Kodak EasyShare C1013.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ микрофотографий поверхности образцов (рис. 2 и 3, разрешение 1:1500) показывает явное различие рельефа поверхности необработанной стали и синтезированных образцов. При этом видно, что рельеф поверхности зависит от природы имплантируемых ионов (рис. 2). Сопоставление образцов с разной дозой легирования одного и того же элемента свидетельствует о том, что ионная имплантация сначала развивает рельеф поверхности, а при увеличении дозы имплантации наблюдается определенное сглаживание поверхности. Таким образом, при увеличении дозы имплантации наблюдается как «залечивание» технологических дефектов

поверхности подложки (например, царапин, возникших при прокате стали), так и образование новых, характерных для имплантата (рис. 3).

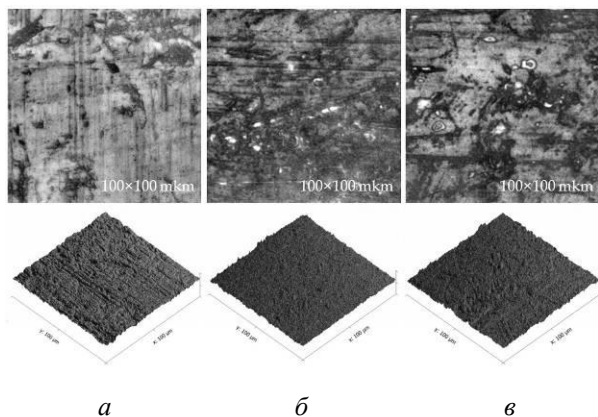


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов, полученные с помощью видимой микроскопии HC (а), Mo/HC^b (б), Ti/HC^b (в)

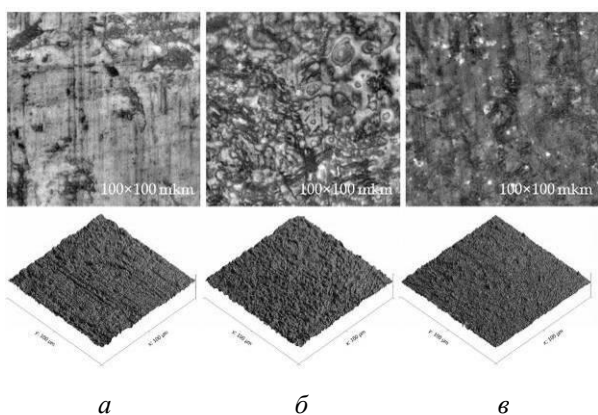


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов, полученные с помощью видимой микроскопии HC (а), Cr/HC^a (б), Cr/HC^b (в)

Более детальный анализ морфологии поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии обнаруживает, что вышеуказанные закономерности справедливы и на локальном уровне (рис. 4).

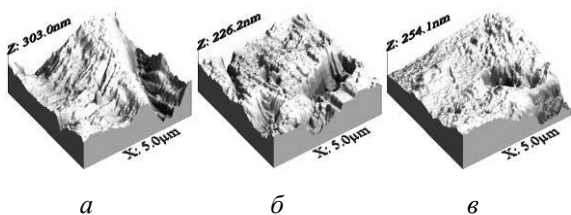


Рис. 4. Морфология поверхности образцов HC (а), Cr/HC^b (б), Mo/HC^b (в) по данным АСМ

Анализ текстуры поверхности подтвердил, что такие характерные параметры, как волнистость и шероховатость зависят как от природы имплантируемого иона, так и от дозы легирования. Как видно из рис. 5, для всех исследованных имплантатов с увеличением дозы волнистость уменьшается, а шероховатость увеличивается.

Полученные результаты по зависимости шероховатости от природы имплантата и дозы легирования позволяют рекомендовать конкретные образцы к применению в той или иной области. При развитии рельефа в результате имплантации образцы (например, Cr/HC^a, Ti/HC^a – рис. 5) могут быть применены в качестве катализаторов, сорбентов или носителей для их синтеза, в то время как при сглаживании поверхности образцы (например, Mo/HC^b, Cr/HC^b – рис. 5) предпочтительнее использовать в качестве прецизионных элементов, рефлекторов.

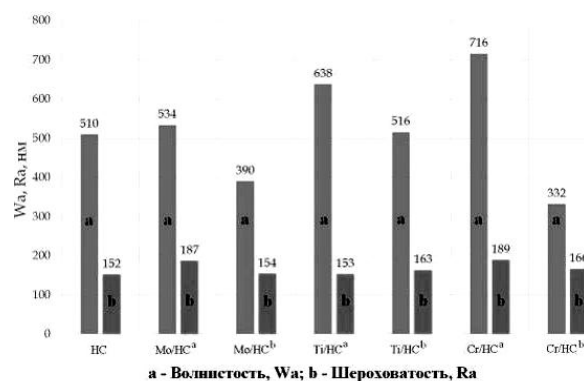


Рис. 5. Характеристики текстуры образцов

Учитывая сложность механизма взаимодействия ионов с поверхностью материала (рис. 1), нами было высказано предположение о том, что и при других дозах имплантации возможны скачки значений поверхностных характеристик образцов. С целью его проверки, на примере образца с имплантированным титаном, был проведен расширенный анализ зависимости параметров текстуры поверхности от дозы легирования. Полученные результаты подтвердили, что волнистость и шероховатость поверхности образцов не являются монотонно убывающими функциями, а имеют несколько экстремумов (рис. 6). Колебательный характер текстуры свидетельствует об очередности процессов, протекающих при имплантации. По мнению авторов, в начале процесса ионы

целевого металла и рабочего газа, проникая в поверхностный слой, выбивают из подложки атомы и образуют воронки – впадины. При этом наблюдается увеличение рельефообразования. Следующие ионы, частично экранируясь от внедренных ионов, проникают в поверхность между имплантированными ионами, разравнивая полученные вершины и понижая значения шероховатости и волнистости. Поскольку диффузия имплантатов вглубь материала протекает с малой скоростью, то в какой-то момент происходит "насыщение" поверхности ионами и следующая их порция уже большей частью не проникает в поверхность, а оседает на ней в виде пленки. При этом впадины работают как "ловушки", в которых скапливаются первоначально невнедрившиеся ионы и наблюдается картина максимального сглаживания. После этого вышеописанные стадии повторяются.

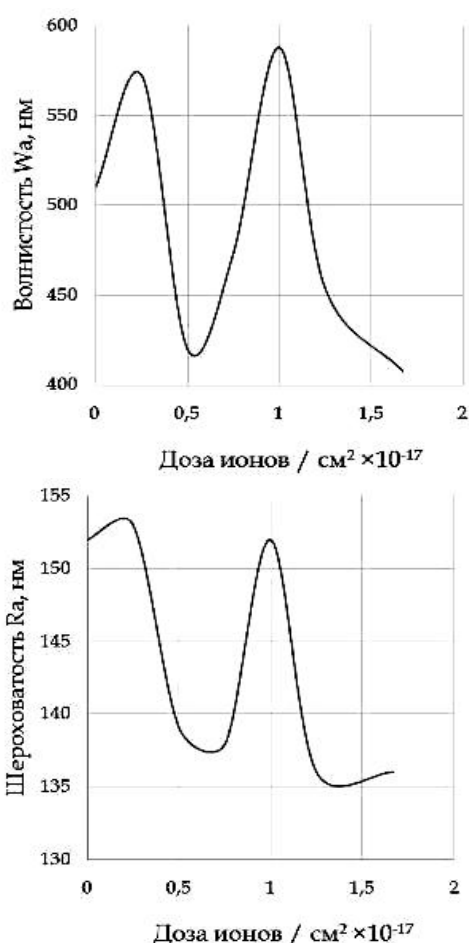


Рис. 6. Зависимость характеристик текстуры от дозы имплантации для Ti/NC

Данные результаты могут служить основой для прогнозирования не только физико-химических, но и поверхностных свойств образцов, полученных методом ионной имплантации и целенаправленного синтеза образцов с заданными свойствами.

С помощью программы "RIO" был проведен расчет и построен график зависимости распределения имплантированных ионов по глубине (рис. 7). Данная программа учитывает две модели: Юдина [9] и Линхарда-Шарфа-Шиотте, с возможностью выбора радиуса экранирования (Томаса-Ферми и Фирсова) [10].

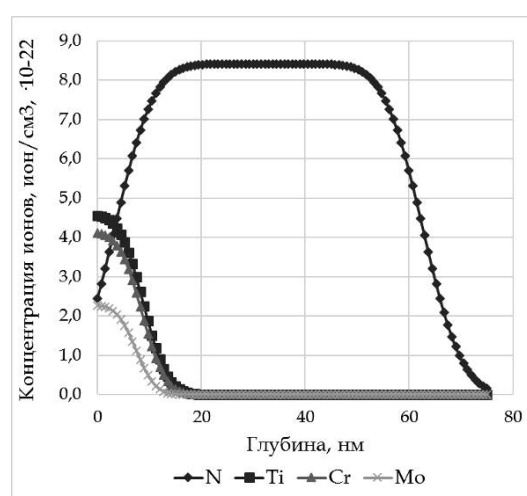


Рис. 7. Распределение ионов по глубине стали при их имплантации

При рассмотрении распределения ионов в стали (подложке) видно, что основную долю имплантатов составляет азот. Ионы металлов содержатся в меньшем количестве, при этом максимум их концентрации наблюдается в приповерхностном слое, а глубина проникновения не превышает 20 нм, в то время как ионы азота внедряются на глубину до 80 нм (при максимуме их содержания 20–60 нм). Эти результаты, показывающие наноразмерное модифицирование поверхности стали имплантатом, достаточно хорошо согласуются с опубликованными нами ранее данными [11], полученными для имплантатов с алюминием. Как видно из рис. 8, в этом случае, наблюдается формирование поверхностного слоя имплантата, толщина которого близка к 100 нм.

Следовало ожидать, что, несмотря на их малую долю в ионном потоке, ионы металлов будут оказывать существенное влияние не

только на микрогеометрию приповерхностного слоя, но и на его механическую прочность.

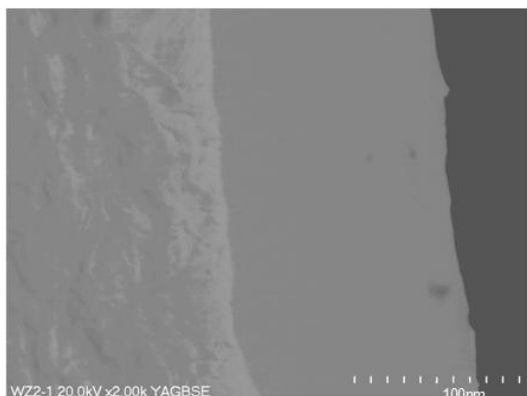


Рис. 8. Микрофотография поперечного среза образца с имплантированным алюминием (СЭМ)

Проведенные склерометрические исследования поверхностного слоя (рис. 9) показали увеличение механической прочности синтезированных образцов (на отрыв слоя и деформацию) по отношению к исходной стали при глубинах индентирования в несколько микрометров, что в десятки раз больше толщины модифицированного слоя и демонстрирует эффект дальнего действия, описанный в литературе для подложек из кремния [12], сплава пермаллой-79 [13] и др. Установлено также что, на механическую прочность поверхностного слоя, как и на текстуру, оказывают влияние доза легирования и природа металла мишени.

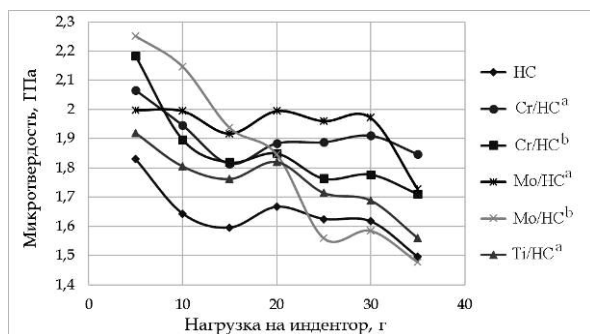


Рис. 9. Механическая прочность поверхностного слоя образцов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что ионная имплантация влияет на микрогеометрию поверхности, изменяя среднюю шероховатость и, как следствие, удельную поверхность. Это позволяет рекомендовать данную технологию для синтеза катализаторов, носителей катализаторов, элементов теплообменного оборудования. Наибольший эффект наблюдается для композитов с имплантированным хромом.

Выявлено, что изменение параметров текстуры поверхности образцов описывается немонотонными функциями зависимости от дозы легирования, что позволяет прогнозировать их некоторые свойства, задавая условия проведения процесса. Показано, что ионная имплантация является технологией наноразмерного модифицирования, т.к. максимальная концентрация внедренных ионов наблюдается на глубинах порядка десятков нанометров. Воздействие на таком уровне позволяет сохранить все физико-механические характеристики основной части материала носителя, изменяя лишь его поверхностные свойства. Имплантаты обладают большими значениями прочности поверхностного слоя, чем исходная сталь, что свидетельствует в пользу их лучших эксплуатационных характеристик.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы НАН Украины "Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства", проект № 20-14.

Низькотемпературна наномодифікація поверхні нержавіючої сталі іонними пучками

А.А. Чорний, С.В. Машенко, В.В. Гончаров, В.А. Зажигалов

*Институт хімічних технологій (Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені В.Даля
вул. Леніна, 31, Рубіжне, Луганська обл., 93009, Україна, gonch_vit@rambler.ru
Институт сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна*

Проведено дослідження зразків на основі фольги з нержавіючої сталі, отриманих методом низькотемпературної йонної імплантації хрому, молибдену і титану. За допомогою оптичної та атомної силової мікроскопії встановлено, що мікрогеометрія їх поверхні залежить від використаних металів-мішеней і дози імплантації. Дані вивчення механічної міцності склерометричним методом свідчать про те, що імплантація йонів металів дозволяє в декілька разів збільшити опір відшаровуванню і деформуванню поверхневого шару імплантатів. Показано перспективність йонної імплантації як технології, здатної формувати міцні наномодифіковані шари і в результаті отримувати нові матеріали з полішеними фізико-хімічними та експлуатаційними характеристиками.

Ключові слова: йонна імплантація, нанорозмірний шар, нержавіюча сталь, імплантат

Low temperature nanoscale surface modification of stainless steel by ion beams

A.A. Cherny, S.V. Maschenko, V.V. Honcharov, V.A. Zazhigalov

*Institute of Chemical Technologies (Rubizhne) of the V.Dal' East-Ukrainian National University
31 Lenin Str., Rubizhne, Luhansk region, 93009, Ukraine, gonch_vit@rambler.ru
Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

The samples containing chromium, molybdenum and titanium on the base of stainless foil were prepared by low-temperature ionic implantation. The synthesized composites were studied by optical microscopy, atomic force microscopy and sclerometric analysis. Through computer simulation, formation of nanoscale layer on the carrier surface was shown. It has been found that the surface microgeometry of the samples depends on the applied target metal and the implantation dose. The dependence of surface microstructure vs implantation dose have the periodic view. The sclerometric analysis shows that implantation of metal ions allows us to increase in several times the surface mechanical strength in relation to the untreated foil. A perspective of the use of ionic implantation as a technology for preparation of surface nanolayers on the stainless steel was shown. This method can be used for obtaining of new materials with improved physical, chemical and operational characteristics.

Keywords: ionic implantation, nanoscale layer, stainless steel, implant

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou G., Ding H., Zhou F., Zhang Y. Structure and mechanical properties of Ni-P-nano Al₂O₃ composite coatings synthesized by electroless plating // *J. Iron Steel Res. Int.* – 2008. – V. 15, N 1. – P. 65–69.
2. Zhang X., Liu N. Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of nano-TiN modified TiC-based cermets with different binders // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2008. – V. 26, N 6. – P. 575–582.
3. Jun L., Ying L., Jing G. et al. Microstructure and magnetic properties of bulk Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe nano-composite prepared by chemical vapor deposition // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2013. – V. 328. – P. 1–6.
4. Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А. и др. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // *Бутлеровские сообщения.* – 2013. – Т. 33, № 2. – С. 119–124.
5. Dercz G., Prusik K., Pajnk L. et al. X-ray studies on NiAl–Cr₃C₂–Al₂O₃ composite powder with nanocrystalline NiAl phase // *J. Alloys Compd.* – 2006. – V. 423, N 1–2. – P. 112–115.
6. Espitia-Cabrera I., Orozco-Hernández H., Torres-Sánchez R. et al. Synthesis of nanostructured zirconia electrodeposited films on AISI 316L stainless steel and its behaviour in corrosion resistance assessment // *Mater. Lett.* – 2004. – V. 58, N 1–2. – P. 191–195.
7. Ranga Rao A., Dutta V. Low-temperature synthesis of TiO₂ nanoparticles and preparation of TiO₂ thin films by spray deposition // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2007. – V. 91, N 12. – P. 1075–1080.
8. Gwyddion [Электронный ресурс] // Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software. Режим доступа: <http://gwyddion.net/>
9. Никоненко В.А. Математическое моделирование технологических процессов: Моделирование в среде MathCAD. – Москва: МИСиС, 2001. – 48 с.
10. Бобыль А.В., Карманенко С.Ф. Физико-химические основы технологии полупроводников. Пучковые и плазменные процессы в планарной технологии. – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2005. – 113 с.
11. Зажигалов В.А., Гончаров В.В. Синтез наноразмерных слоев активных металлов на поверхности фольги из нержавеющей стали // *Современные проблемы нанокатализа: Симпозиум с международным участием (24-28 сентября, 2012, Ужгород, Украина).* – Сборник тезисов – С. 141–142.
12. Левиунова В., Похил Г., Тетельбаум Д. и др. Сравнительный анализ эффекта дальнего действия методом РОР и методом измерения микротвердости // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2010. – № 4. – С. 91–93.
13. Тетельбаум Д.И., Баянкин В.Я. Эффект дальнего действия // *Природа.* – 2005. – № 4. – С. 9–17.

Поступила 25.02.2014, принята 02.04.2014