

---

## Влияние имплантации ионов $Ag^+$ и $O^+$ на формирование наноразмерных поверхностных слоев нержавеющей стали 03X17H12M2T

*И.Г. Поспелова<sup>1</sup>, В.Л. Воробьев<sup>1,2</sup>, П.В. Быков<sup>2</sup>, В.Я. Баянкин<sup>2</sup>,*

*Ф.З. Гильмутдинов<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Ижевская государственная сельскохозяйственная академия*

*<sup>2</sup>ФАНО России ФГБУ науки Удмуртский Федеральный  
Исследовательский центр УрО РАН*

**Аннотация:** Установлено, что облучение ионами  $Ag^+$  нержавеющей стали 03X17H12M2T приводит к сегрегации на поверхность атомов железа, а при облучении ионами  $O^+$  в наноразмерных поверхностных слоях исследуемой стали происходит накопление кислорода, сопровождающееся формированием оксида хрома  $Cr_2O_3$ .

**Ключевые слова:** Ионная имплантация, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ионы, химический состав, наноразмерные поверхностные слои, нержавеющая сталь, сегрегация, прочность.

Свойства металлов и сплавов (прочность, вязкость, коррозионная стойкость др.) определяются состоянием поверхности и их можно значительно улучшить путем соответствующей обработки и упрочнения поверхности. Одним из методов, активно развивающимся в последнее десятилетие поверхностной обработки металлов и сплавов, является ионная имплантация [1-3]. 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, целью данной работы является сравнительные исследования влияния имплантации ионов  $Ag^+$  и ионов  $O^+$  на формирование химических соединений и состава в приповерхностных слоях нержавеющей стали 03X17H12M2T.

Облучение ионами  $\text{Ar}^+$  и  $\text{O}^+$  образцов проводилась источником 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/cm<sup>2</sup> и плотностью тока в импульсе 3 mA/cm<sup>2</sup>.

Химический состав исследовался в наноразмерных поверхностных слоях образцов до и после облучений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ЭС-2401. Обработку спектров проводили с помощью программы CasaXPS. Первым этапом исследования спектров являлось сглаживание, далее производилось вычитание фона по методу Ширли и определение интегральной интенсивности компонента. Определив интегральную интенсивность фотоэлектронных пиков, находили химический состав исследуемого сплава по формуле:

$$C = \frac{C_a/S_a}{\sum(C_i/S_i)} \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация,  $C_a$  – интегральная интенсивность сигнала фотоэлектронной линии,  $S_a$  – фактор относительной чувствительности в РФЭС для данного вещества;  $\sum C_i/S_i$  – сумма отношений интегральных интенсивностей к факторам относительной чувствительности для всех элементов, входящих в состав твердого тела. Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла  $\pm 3$  at.%. Послойный РФЭС-анализ проведён с помощью распыления поверхности ионами аргона со скоростью травления поверхности  $\sim 1$  nm/min с использованием справочных и литературных данных [4-10].

Исследования исходного образца методом РФЭС показали, что начиная с глубины  $\sim 6$  nm значения концентраций атомов железа составляют 60 at.%, атомов никеля 14 at.%, атомов хрома 16 at.% и остаются неизменными с

глубиной. На поверхности образца выявлены атомы молибдена и титана в количестве 2 at.% и в количестве 1 at.% проявляется марганец (табл. 1).

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

В результате облучения ионами  $Ag^+$  нержавеющей стали 03X17H12M2T наблюдается сегрегация в приповерхностные слои атомов Fe и обеднение атомов никеля и хрома (рис. 1 и 2).

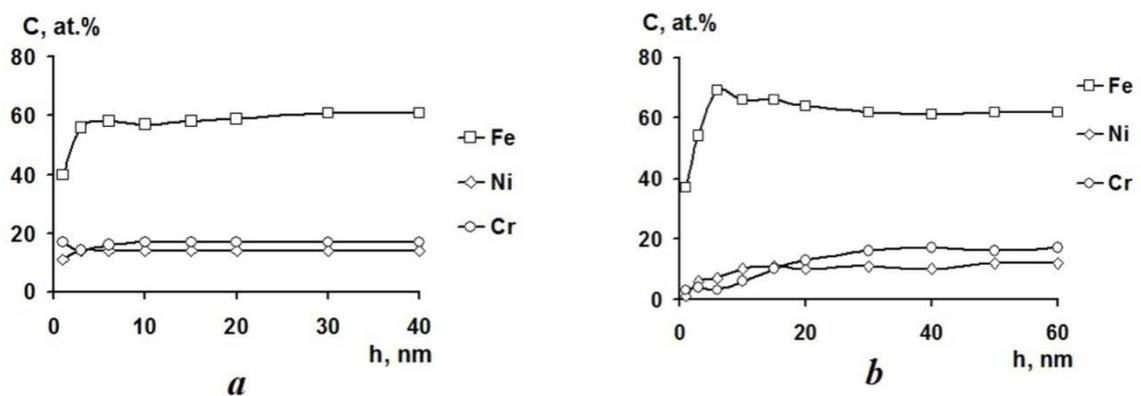


Рис. 1. – Профили распределения концентраций элементов по глубине в образцах в исходном состоянии (а) и после облучения ионами  $Ag^+$  (b)

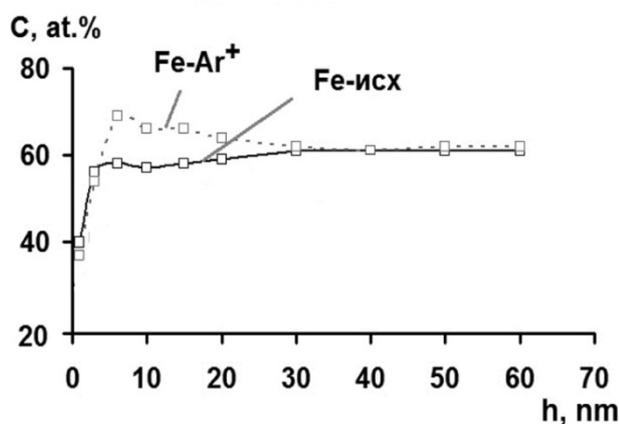


Рис. 2. – Распределение железа в исходном образце и после имплантации ионов  $Ar^+$

Следует отметить, что облучение ионами, используемыми в данной работе, не приводит к сегрегации в приповерхностные слои дополнительных легирующих элементов сплава таких, как молибден, титан и марганец (табл. 2).

Таблица № 2

Относительная концентрация элементов в приповерхностных слоях образца нержавеющей стали 03X17H12M2T, облученного ионами  $Ar^+$

h, nm	Fe, at.%	Ni, at.%	Cr, at.%	Mo, at.%	Ti, at.%	Mn, at.%	O, at.%	C, at.%
1	39	0	2	1	0	0	31	8
3	48	3	4	1	1	0	6	6
6	68	5	3	1	1	0	4	4
10	65	9	7	1	1	0	3	3
15	66	11	11	1	1	1	3	3
20	63	9	16	1	1	1	2	2
30	62	10	17	1	1	1	2	2
40	61	9	18	1	1	1	2	2

Данные в табличном виде представлены для образца, облученного ионами  $Ar^+$  с целью, чтобы продемонстрировать, что имплантация ионов не приводит к сегрегациям малых по значениям концентраций легирующих

элементов сплава и в дальнейшем в статье не акцентируется на них внимание.

При облучении ионами  $O^+$  наноразмерный поверхностный слой обогащается атомами хрома и кислорода до значений 26 и 28 at.% соответственно (рис. 3). Из рисунка 3 видно, что характер распределения атомов кислорода и хрома в поверхностных слоях облученного ионами кислорода образца одинаков. Кроме этого, также видно, что в сверхтонких поверхностных слоях (до  $\sim 10$  нм) практически отсутствует никель и снижается концентрация атомов железа по сравнению с исходным образцом более чем в 2 раза (табл. 1).

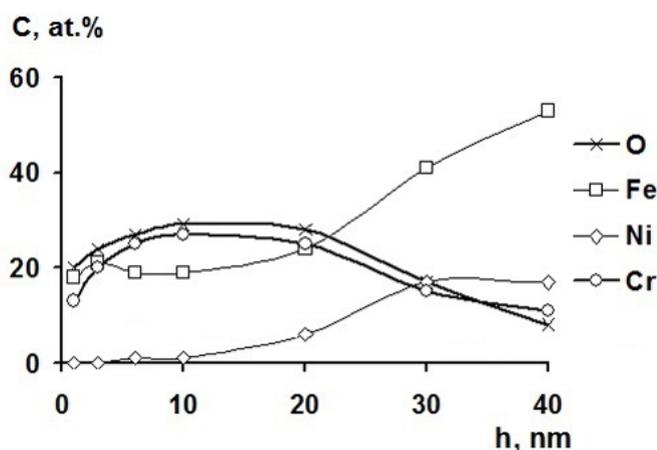


Рис. 3. – Профили распределения концентрации элементов в приповерхностных слоях образцов после облучения ионами  $O^+$

На основании этого можно предположить, что при облучении ионами кислорода нержавеющей стали основную роль в его накоплении в поверхностных слоях определяется атомами хрома. Возможно, происходит образование оксидов хрома с разным стехиометрическим соотношением компонентов. Анализируя энергии образования оксидов хрома, железа и никеля предполагается, что это обусловлено наибольшей химической активностью хрома к кислороду, чем для остальных компонентов. Энергия образования оксида хрома  $Cr_2O_3$  составляет  $-1059$  кДж/моль, оксида железа

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $-740,3\text{кДж/моль}$ , оксида никеля  $\text{NiO}$ — $-211,6\text{кДж/моль}$ [11]. Из справочных данных видно, что энергия образования оксида хрома наименьшая. Это говорит о том, что оксиды хрома будут образовываться в первую очередь.

Таким образом, в образцах нержавеющей стали 03X17H12M2T, облучённых ионами  $\text{Ar}^+$ , наблюдается сегрегация в наноразмерный поверхностный слой атомов железа. А при имплантации ионов  $\text{O}^+$  приповерхностный слой обогащается атомами хрома и кислорода до значений 26 и 28 at.% соответственно. Кислород накапливается в поверхностных слоях образца из-за сегрегации к поверхности атомов хрома так, что распределения атомов хрома и кислорода имеют одинаковый характер.

### Литература

1. Козлов Д.А., Крит Б.А., Столяров В.В., Овчинников В.В. Ионно-лучевое модифицирование трибологических свойств хромистой стали // ФизХОМ. 2010. №1. С.50-53.
2. Братушка С.Н., Маликов Л.В. Вопросы атомной науки и техники. №6, 126 с. (2011).
3. Воробьев В.Л., Быков П.В., Баянкин В.Я., Быстров С.Г., Порсев В.Е., Буреев О.А. Изменение состава и структуры поверхностных слоев, морфологии поверхности и механических свойств углеродистой стали Ст.3 в зависимости от дозы импульсного облучения ионами хрома // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 3. С.13-18.
4. Воробьев В.Л. Гильмутдинов Ф.З., Быков П.В., Баянкин В.Я., Климова И.Н., Поспелова И.Г. Формирование наноразмерных слоев на поверхности 3-D металлов имплантацией ионов  $\text{O}^+$ // Химическая физика и мезоскопия. 2018. Том 20, №3. С. 354-364.

5. Нефёдов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Химия, М.: 1984. 256 с.
6. Wagner C.D. Rigus W.M., Davis L.E. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy // Physical electronics Div., Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, 1979. pp. 1-18.
7. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Мир, М.: (1987). 600с.
8. Vorob'ev V.L., Gilmudtinov F.Z., Bykov P.V., Bayankin V.Ya., Kolotov A.A. Effect of O<sup>+</sup> Ion Implantation on the Composition and Chemical Structure of Nanosized Surface Layers of a Copper-Nickel Alloy Cu<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> Physics of Metals and Metallography. Vol. 119, № 9, 2018. pp. 870-875.
9. Богданов С.А., Захаров А.Г., Писаренко И.В. Влияние электрического поля контакта с барьером Шоттки на перераспределение примесных атомов в полупроводнике // Инженерный вестник Дона, 2013, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1623/.
10. Бойко М.В., Булгаревич С.Б., Коган В.А. Улучшения эксплуатационных свойств конструкционных сталей за счёт модификации их поверхностных оксидных пленок на наноуровне // Инженерный вестник Дона, 2009, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2009/146/.
11. Мишенина Л.Н., Шелковников В.В. Справочные материалы по химии: учеб.-мет. пособие. – 2-е изд., доп. и перераб. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 89 с.

### References

1. Kozlov D.A., Krit B.A., Stoljarov V.V., Ovchinnikov V.V. FizHOM. 2010. №1. pp.50-53.
  2. Bratushka S.N. Malikov L.V. Voprosy atomnoj nauki i tehniki. №6, 126 p. (2011).
-

3. Vorob'ev V.L., Bykov P.V., Bajankin V.Ja., Bystrov S.G., Porsev V.E., Bureev O.A. Fizika i himija obrabotki materialov. 2013. № 3. pp.13-18.
4. Vorob'ov V.L. Gil'mutdinov F.Z., Bykov P.V., Bajankin V.Ja., Klimova I.N., Pospelova I.G. Himicheskaja fizika i mezoskopija. 2018. Vol. 20, №3. pp. 354-364.
5. Nefjodov V.I. Rentgenoelektronnaya spektroskopiya himicheskikh soedinenij [X-ray electron spectroscopy of chemical compounds]. Himija, M.: 1984. 256 p.
6. Wagner C.D. Rigus W.M., Davis L.E. Fizicheskaya elektronika Div., Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie [Physical electronics Div., Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie], 1979. pp. 1-18.
7. Briggs D., Sih M.P. Mir, M.: (1987). 600 p.
8. Vorob'ev V.L., Gilmutdinov F.Z., Bykov P.V., Bayankin V.Ya., Kolotov A.A. Fizika metallov i metallografiya [Physics of Metals and Metallography]. 119, 9, (2018).
9. Bogdanov S.A., Zaharov A.G., Pisarenko I.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1623/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1623/).
10. Bojko M.V., Bulgarevich S.B., Kogan V.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2009, №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2009/146/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2009/146/).
11. Mishenina L.N., Shelkovnikov V.V. Spravochnyye materialy po khimii: ucheb.-met. posobiye. [Reference materials in chemistry: a teaching aid]. 2-ye izd., dop. i pererab. Tomsk: Izd-vo Tom. un-ta, 2007. 89 p.