
**НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 544.556

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

© 2024 г. С. С. Виноградова^{1,*}, М. Ф. Шаехов¹, А. Е. Денисов¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Республика Татарстан, Казань, 420015 Россия

*e-mail: vsvet2000@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Предложен комбинированный метод модифицирования поверхности, сочетающий электрохимическую модификацию поверхности и низкотемпературное плазменное азотирование, который усиливает диффузию азота и повышает в 2 раза коррозионную стойкость сталей. Поверхность образца с подачей переменной составляющей тока, обработанная в низкотемпературной плазме, однородная, т.к. ионная бомбардировка приводит к уменьшению шероховатости поверхности. Микротвердость образцов, обработанных в низкотемпературной плазме с наложением переменного тока в слое на глубине до 2 мкм удвоилась от 3,8 до 7,6 ГПа. Коррозионные процессы на образце, обработанном в низкотемпературной плазме с наложением переменной составляющей, протекали на границах зажившего дефекта и аморфной связи, толщина азотированного слоя ~65 нм.

Ключевые слова: 12X18H10T, модификация поверхности, электрохимическая обработка, ВЧИ плазменная обработка, азотирование, коррозионностойкость, микротвердость

DOI: 10.31857/S0044185624010078, **EDN:** OOGIEO

ВВЕДЕНИЕ

Методы обработки поверхности играют ключевую роль в поведении локальной коррозии нержавеющей стали, т.к. возникновение питтинговой коррозии зависит от качества поверхности нержавеющей стали: гладкие поверхности с однородным пассивным слоем обладают лучшей коррозионной стойкостью [1]. Вопросы модификации поверхности стали очень актуальны, поскольку свойства поверхности обычно неудовлетворительны с точки зрения смачиваемости, адгезии, коррозионной стойкости [2, 3].

Ключом к правильному выбору методов модификации поверхности является определение требований к производительности для данной системы материалов с модифицированной поверхностью. Необходимо учитывать не только свойства поверхности, но также свойства подложки и границы раздела между поверхностью и подложкой. В некоторых системах происходит

постепенное изменение свойств между поверхностью и внутренней частью, как, например, в азотированных и науглероживаемых компонентах, в то время как в других происходит резкое изменение. Такие характеристики могут существенно влиять на производительность оборудования с модифицированной поверхностью. Выбор подходящих методов модификации поверхности и последующая интеграция обработки поверхности в производство относится к технической области проектирования поверхностей [4]. Растущее применение методов модификации поверхности требует разработки новых методов оценки [5–8].

Влияние электрохимической обработки церием на характеристики нержавеющей стали 316L описаны в [9]. Снижение скорости реакции восстановления кислорода наблюдалось при обработке нержавеющей стали погружением в церийсодержащие растворы при повышенных температурах с последующей поляризацией в

глубокой катодной области. Однако было обнаружено, что этот эффект катодного ингибирования уменьшается при продолжении погружения электрода в хлоридсодержащие растворы.

В исследовании [10] предприняты микроструктурные изменения при использовании лазерного аппарата и вторичное текстурирование с помощью электрохимических процессов. Электрохимическую струйную обработку (ЕЖМ) проводили на стали, подвергнутой предварительной лазерной обработке. Однако шероховатость обработанной поверхности увеличивается с 0,45 мкм для необработанных поверхностей до примерно 18 мкм для поверхностей, подвергнутых экстремальной предварительной лазерной обработке. Улучшение стойкости к точечной коррозии нержавеющей стали марки 316LVM может быть достигнуто путем электрохимического формирования высокозащитных пассивных оксидных пленок на поверхности материала в условиях циклической потенциодинамической поляризации [11]. Высокая стойкость к точечной коррозии электрохимически сформированных пленок была объяснена на основе их полупроводниковых свойств. Нержавеющую сталь (L304) модифицировали электрохимически потенциостатическими и потенциодинамическими методами (треугольные и прямоугольные потенциометрические программы) [12]. Клейтон и его коллеги [13, 14] описали электрохимическое азотирование поверхности нержавеющей сталей. В их экспериментах сначала удаляли образовавшуюся на воздухе оксидную пленку на образцах сплава, затем образец переносили в раствор $\text{HCl} + \text{NaNO}_3$ с помощью Ar -газа для устранения повторного окисления при воздействии воздуха. Нержавеющая сталь AISI 446 электрохимически азотирована при комнатной температуре [15]. Азотированная поверхность показала очень низкое сопротивление межфазному контакту (ICR) и превосходную коррозионную стойкость в имитируемых средах полимерных электролитных мембранных топливных элементов (PEMFC) [16]. Предложен способ повышения устойчивости пассивирующихся металлов (в частности, нержавеющей сталей) к коррозии, основанный на использовании принципа катодного легирования путем электролитического нанесения локальных палладиевых нанопокровов [17].

Развитие методов электрохимической модификации поверхности хромоникелевых сталей,

повышающих стойкость к питтинговой коррозии, открывает новые возможности для целей совершенствования методов модификации [18, 19], электрохимической защиты, ускоренных коррозионных испытаний и мониторинга пассивного состояния поверхности.

Цель работы – разработать комбинированный метод модифицирования поверхности, сочетающий электрохимическую модификацию поверхности и низкотемпературное плазменное азотирование, которые повышают коррозионную стойкость сталей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась сталь 12X18H10T, химический состав которой (%): Fe – 69,96; Cr – 16,94; Ni – 9,9; Mn – 1,37; Ti – 0,39; Cu – 0,08; Co – 0,05; Mo – 0,05. Раствор: водная среда типа упрощенной морской воды (3% NaCl).

Режимы плазмохимической обработки: плазмообразующий газ аргон (70%) и азот (30%). Разряжение в камере 26–30 Па, время обработки 1 час. Частота генератора 13,56 МГц. Режим электрохимической обработки: гальваностатическая поляризация образцов при плотности тока 5–10 мкА/см² с наложением переменной составляющей частотой 0,06–0,1 Гц.

Коррозионные испытания: испытания проводились с использованием гальваностатического и потенциодинамического методов (в соответствии с ГОСТ 9.909–86) [8]. Исследования кинетических закономерностей процессов электрохимической коррозии образцов проводились с использованием потенциодинамического метода (в соответствии с ГОСТ 9.506–87) [9].

Шероховатость образца после модификации поверхности снимали с помощью лазерного сканирующего цифрового микроскопа Olympus LEXT OLS4100 с разрешением 10 нанометров. Поляризационные кривые снимали на электрохимической рабочей станции марки ZIVE SP2.

Морфологию поверхности исследуемых образцов определяли методами растровой электронной микроскопии и Оже-электронной спектроскопии в сочетании с методикой ионного травления с помощью Оже-микронзонда JAMP-9500F (JEOL) (ASTM E 827–08). Режимы исследования: ускоряющее напряжение 10 кВ;

ток первичного электронного пучка при записи РЭМ-изображений – 5×10^{-10} А, при записи Оже-электронных спектров – 5×10^{-9} А; пространственное разрешение (диаметр электронного пучка) – не ниже 0.01 мкм; давление в аналитической камере – не более 1×10^{-9} мм рт. ст. (сверхвысокий вакуум).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическая модификация поверхности в сочетании с низкотемпературным плазменным азотированием усиливает диффузию азота в поверхностный слой и является эффективным способом повышения износостойкости и коррозионной стойкости.

В сочетании с ВЧИ плазменной модификации в условиях длительной поляризации образцов наложение переменной составляющей (табл. 1) приводит к стабилизации режима растворения и пассивации питтингов. Изменение состояния поверхности под действием наложенного переменного тока приводит к изменению свойств поверхностного слоя, и, как показали

результаты исследования, поверхность нержавеющей стали становится более восприимчивой к плазменному воздействию, что не только ускоряет процесс диффузии азота при пониженных температурах, но и позволяет увеличить толщину диффузионного покрытия с более высокими показателями коррозионной стойкости.

Обработку в ВЧИ-разряде проводили в оптимальных режимах (табл. 2) (G – расход плазмообразующего газа, г/с; l – расстояние от среза плазматрона до образца, мм; V – скорость плазмообразующего потока, л/с; T – температура образца, °С; W_p – мощность разряда, кВт) при одновременном наложении переменной составляющей тока (табл. 1). На обработанных и исходных образцах измеряли: микротвердость поверхности (нагрузка – 50 г, микротвердомер ПМТ-3), шероховатость R_a (профилограф – профилометр); электрохимические характеристики – в 0.5М растворе NaCl снимали потенциодинамические кривые, по этим кривым определяли $\varphi_{ст}$ – стационарный потенциал ($\Delta\varphi \sim 0,01$ мВ) и $i_{п}$ – плотность тока пассивации ($\Delta i_{п} \sim 15\%$).

Таблица 1. Влияние плотности тока на диапазон частот перехода поверхности из локально-активного в активно-пассивное состояние

Марка стали	j , мкА/см ²	Диапазон частот
12X18H10T	1	0.05–0.2
	5	0.06–0.3
	10	0.08–0.6
	15	0.1–0.6
08X17H13M2T	1	0.02–0.3
	2	0.03–0.3
	5	0.02–0.125
08X22H6T	1	0.03–0.2
	2	0.04–0.3
	5	0.05–0.4
	10	0.07–0.5
08X21H6M2T	1	0.025–0.25
	2	0.03–0.6
	5	0.035–0.6
	10	0.04–0.6

Таблица 2. Режимы обработки ВЧИ плазмой и свойства стали 12Х18Н9Т

№	G, г/с	l, мм	V, л/с	T, °С	W _p , кВт	H _μ , МПа	R _a , мкм	φ _{ст} , В
1	0,03	100	70	390	2,3	1930	0.22	-0.215
2	0,12	20	50	420	2,8	1930	0.44	-0.24
3	0,04	20	70	300	1,1	1730	0.4	-0.14
4*	—	—	—	—	—	1640	0.34	-0.32

*исходный образец.

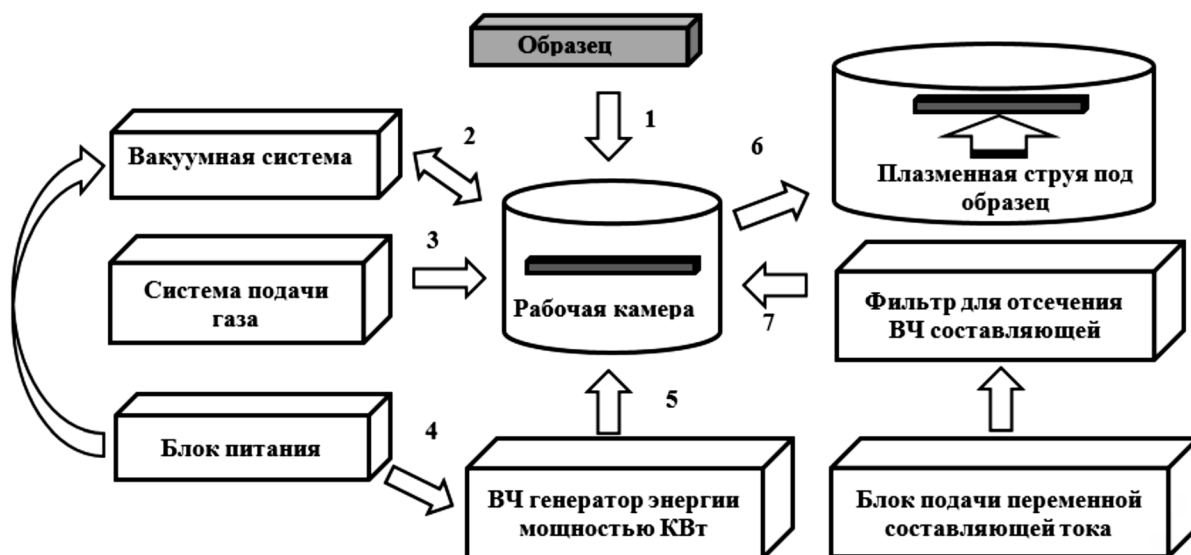


Рис. 1. Общая схема комбинированного метода электрохимической модификации и низкотемпературной плазменной обработки.

Схема режима обработки представлена на рис. 1. Испытания на коррозионную стойкость проведены на образцах из стали 12Х18Н10Т с шероховатостью поверхности 3.2 мкм по шкале Ra: контрольный и обработанные в различных режимах в низкотемпературной плазме. Образцы были помещены в технологическую камеру (позиция 1). Затем камеру закрыли и вакуумировали до давления 10 Па (позиция 2), после чего пустили технологический газ (N₂, позиция 3) для достижения показателей давления 2 Па. Затем была включена подача напряжения на образец через фильтр ВЧ-токов переменной составляющей тока от потенциостата (позиция 7). Плавная регулировка тока анода генераторной лампы и напряжения на аноде генераторной лампы осуществлялась на позиции 5. Обработка, позволяющая варьировать мощность в разряде от 0.5 до 3 кВт, длилась 60 мин (позиция 6). После обра-

ботки образец охлаждали в защитной среде, он был удален из держателя после разгерметизации рабочей камеры.

Исследование поверхности показало, что поверхность образца с подачей переменной составляющей тока, обработанная в низкотемпературной плазме, выглядит однородной (рис. 2). Ионная бомбардировка приводит к распылению микрошероховатостей и скрытых дефектов по границам зерен и сглаживанию микротрещин, т.е. их “заживлению”, что уменьшает шероховатость поверхности. Края заусенцев на ней распыляются, все неровности сглажены, мелких царапин нет. Осаждение карбидной фазы практически не происходит.

Результаты испытаний на микротвердость показали изменения свойств образца, обработанного в низкотемпературной плазме с на-

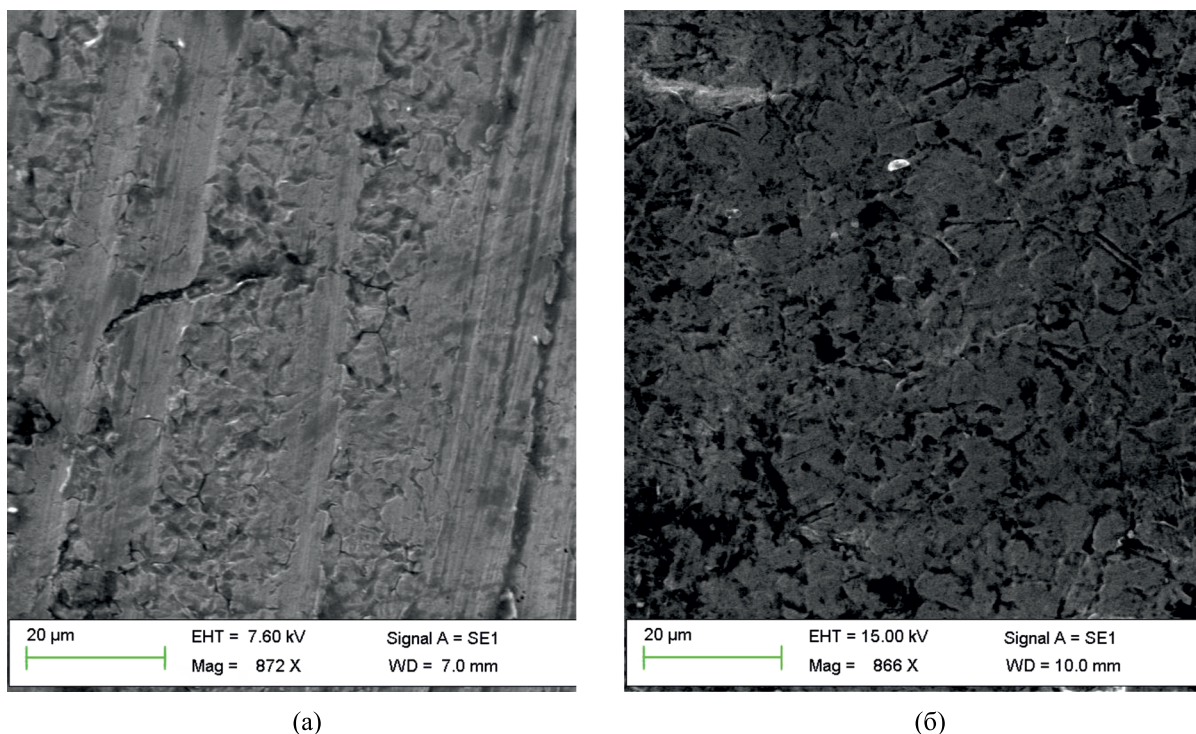


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхностей образцов до коррозионных испытаний: (а) – контрольный образец, (б) – обработанный в низкотемпературной плазме с наложением переменной составляющей.

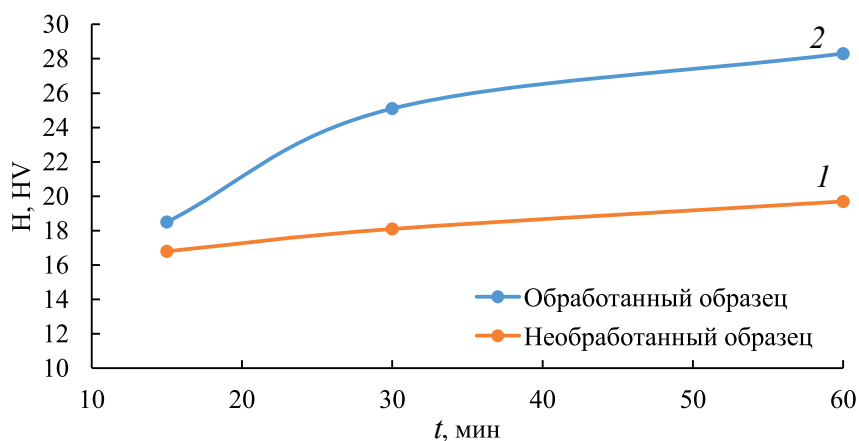
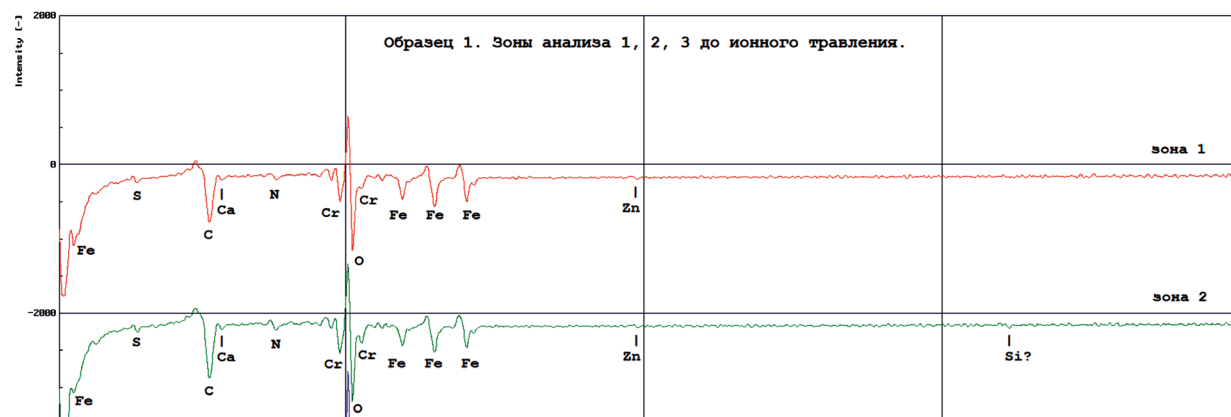
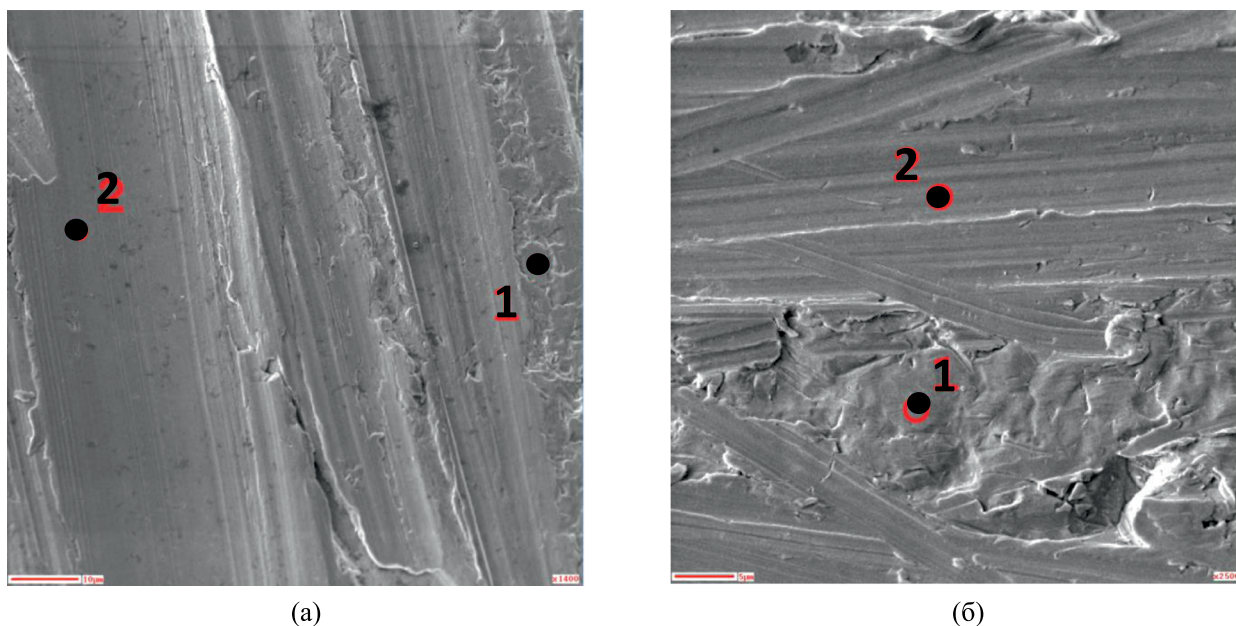


Рис. 3. Изменения при испытаниях на микротвердость: 1 – эталон-образец, 2 – обработанный в низкотемпературной плазме.

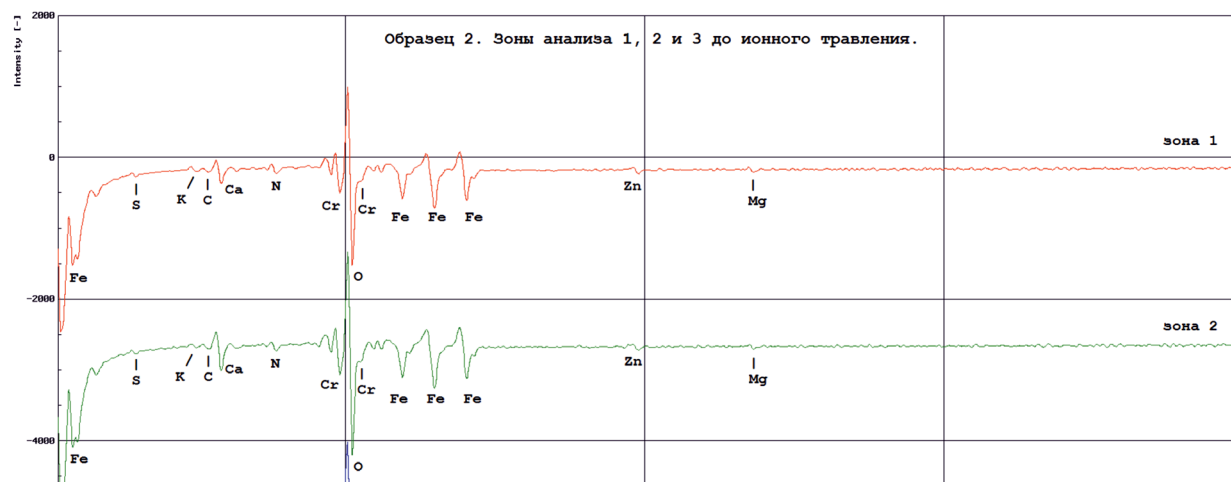
ложением переменного тока: микротвердость в слое на глубине до 2 мкм удвоилась от 3.8 до 7.6 ГПа; поверхностный слой стал более плотным по сравнению с поверхностным слоем необработанного образца, т.к. при той же нагрузке индентор проник на меньшую глубину (рис. 3); наибольшая консолидация произошла в слое на глубине до 100 мкм.

Изучение морфологии и химического состава образца поверхностного слоя показало, что:

– коррозионные процессы в контрольном образце происходят на границах зерен (рис. 4а и в), тогда как в образце, обработанном в низкотемпературной плазме с наложением переменной составляющей, они протекали на



(В)



(Г)

Рис. 4. Элементный анализ. РЭМ-изображения во вторичных электронах (SEI): (а) – контрольный образец, (б) – обработанный в низкотемпературной плазме, (в), (г) – оже-электронные спектры, полученные на поверхности в зонах анализа № 1, 2 на контрольном и обработанном образцах.

Таблица 3. Соотношение основных элементов в поверхностном слое образца

Вещество	Контрольный образец, %	Обработанный плазмой образец, %	Изменение содержания относительно контрольного, %
C	6.86	7.16	4.37
O	1.18	1.64	38.98
Ti	0.33	0.42	27.27
Cr	16.34	17.43	6.67
Ni	6.68	9.26	38.62
Fe	64.00	64.43	0.67

границах зажившего дефекта и аморфной связи (рис. 4б и г);

– как содержание основных элементов, так и их соотношение в пересчете уменьшения количества железа, хрома и увеличения количества углерода и, особенно, кислорода (табл. 3) изменились.

Элементный состав поверхности в зоне анализа № 1 и 2 при неповрежденной поверхности образца после 13 мин ионного травления Ag+ 3 кВ (в порядке убывания амплитуды оже-пиков): Fe, Cr, Ni и Ti, элементы, соответствующие составу нержавеющей стали 12X18H10T. Азот N исчез на 13 мин ионного травления Ag + 3 кВ, что соответствует глубине (оценочно) ~65 нм.

В анодной области происходит растворение железа, хрома, никеля, титана. Имея высокую склонность к пассивации в окислительных средах, на поверхности легирующих элементов образуются оксидные и гидроксидные слои (или в поверхностном слое), которые препятствуют коррозионным процессам. Повышенная коррозионная стойкость основана на блокировании деполяризации кислорода в результате появления новых фаз с диффузионными барьерными свойствами, что приводит к изменению предельной стадии формирования оксидов и гидроксидов и, как следствие, к снижению скорости их образования.

Потенциал коррозии (E_{corr}) образцов, модифицированных плазмой, смещается в положительную область в смеси газов аргона и азота со значений -0.17 В до $-0.06 - 0.01$ В, ток коррозии (j_{corr}) уменьшается (режим – газ аргон (70%) и

азот (30%)) по сравнению с контрольным образцом. Максимальная эффективность плазменной обработки составила 94,25%.

Эффективность плазменной обработки (%PE) рассчитывали следующим образом:

$$\%IE = \left(1 - \frac{j_{\text{corr}}}{j_{\text{corr}}^0} \right) \times 100\%,$$

где j_{corr}^0 – плотность тока коррозии для контрольного образца, j_{corr} – плотность тока коррозии после плазменной обработки.

Проведена гравиметрическая оценка коррозионной стойкости в растворе 0.5M NaCl. Коррозионные потери эталонного образца составили 0.0476 г/см³, а образца, обработанного при режиме газ аргон (70%) и азот (30%) (30 мин) с наложением частотной составляющей, – 0.007 г/см³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов экспериментального исследования можно констатировать:

– поверхность образца с подачей переменной составляющей тока, обработанная в низкотемпературной плазме, однородная, т.к. ионная бомбардировка приводит к уменьшению шероховатости поверхности;

– микротвердость образцов, обработанных в низкотемпературной плазме с наложением переменного тока: в слое на глубине до 2 мкм удвоилась от 3.8 до 7.6 ГПа;

– коррозионные процессы на образце, обработанном в низкотемпературной плазме с наложением переменной составляющей: протекали

на границах зажившего дефекта и аморфной связи, толщина азотированного слоя ~65 нм;

– разработан комбинированный метод модифицирования поверхности, сочетающий электрохимическую модификацию поверхности и низкотемпературное плазменное азотирование, которое усиливает диффузию азота и повышает в 2 раза коррозионную стойкость сталей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Наноматериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saldaña-Robles, Alberto, Plascencia-Mora H., Aguilera-Gómez E., Saldaña-Robles A. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 339. P. 191–198.
2. *Rius-Ayra, O. Llorca-Isern N.* // Coatings. 2021. V. 11. P. 260.
3. *Tóth L., Haraszti F., Kovács T.* // Acta Materialia Transylvanica. 2018. V. 1. № 1. P. 53–56.
4. *Bell T.* // Surface Engineering. 1990. V. 6. № 1. P. 31–40.
5. *Bulnes A.G., Fuentes V.A., Cano I.G., Dosta S.* // Coatings. 2020. V. 10. P. 1157.
6. *Sendino, Gardon M., Lartategui F., Martinez S., Lamikiz A.* // Coatings. 2020. V. 10. P. 1024.
7. *Li Y., Cui Z., Zhu Q., Narasimalu S., Dong Z.* // Coatings. 2020. V. 10. P. 377.
8. *Rius-Ayra O., Fiestas-Paradela S., Llorca-Isern N.* // Coatings. 2020. V. 10. P. 314.
9. *Breslin C.B., Chen C., Mansfeld F.* // Corrosion Science. 1997. V. 39. № 6. P. 1061–1073.
10. *Speidel A., Hugh A., Lutey A. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 307. P. 849–860.
11. *Shahryari A., Omanovic S., Szpunar J.A.* // Materials Science and Engineering. 2008. V. 28. № 1. P. 94–106.
12. *Marijan D., Slavković R., Vuković M.* // Croatica Chemica Acta. 1999. V. 72. № 4. P. 751–761.
13. *Willenbruch R.D. et al.* // Corrosion science. 1990. V. 31. P. 179–190.
14. *Kim D., Clayton C.R., Oversluizen M.* // Materials Science and Engineering: A. 1994. V. 186. № 1–2. P. 163–169.
15. *Wang H., Turner J.A.* // Fuel Cells. 2013. V. 13. № 5. P. 917–921.
16. *Marijan D., Vuković M., Pervan P., Milun M.* // Croatica Chemica Acta. 1999. V. 4. № 72. P. 737–750.
17. *Дресвянников А.Ф., Ахметова А.Н., Хоа Д.Т.Т.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 6. С. 624–630.
18. *Исхакова И.О., Виноградова С.С., Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л.* // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15. № 18. С. 83–85.
19. *Исхакова И.О., Виноградова С.С., Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л.* // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15. № 19. С. 67–69.