

УДК 669.14.018.8

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННОЙ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ****канд. физ.-мат. наук, доц. В.П. КАЗАЧЕНКО, Н.И. СЕМЧЕНКО, А.Н. ПОПОВ  
(Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель)**

*Исследовано влияние поверхностного модифицирования аустенитных хромоникелевых сталей, полученных электролитно-плазменным методом, обработкой ионами титана, азота, аргона и путем нанесения алмазоподобных покрытий с подслоем титана на их электрохимическое поведение в 0,9 %-ном растворе NaCl. Показано, что электролитно-плазменный метод и нанесение алмазоподобных покрытий существенным образом улучшают коррозионную устойчивость стали. Защитные свойства таких покрытий определяются адгезионной прочностью нанесенного слоя.*

**Введение.** Аустенитные стали, легированные хромом и никелем, успешно применяются для изготовления медицинских протезов и имплантатов [1]. Однако такие стали имеют ряд недостатков, в частности, склонности к питтинговой коррозии, низкие триботехнические характеристики. Вследствие этого существует необходимость модифицирования таких сталей, например, путем поверхностной обработки, нанесения покрытий. В последние годы активно исследуется возможность применения для медицинских целей оксидных, алмазоподобных покрытий [2, 3]. При этом в ряде случаев модифицирующие слои, например, на поверхности кардиоангиокулярных стентов, должны иметь толщину порядка долей микрометра. Весьма эффективными способами поверхностной обработки материалов, подготовки изделий сложной формы для нанесения покрытий являются вакуумные ионно-лучевые, плазменные методы, а также электролитно-плазменная обработка (ЭПО) в солевых электролитах [4].

**Целью** данной работы являлось исследование влияния на коррозионную стойкость аустенитных сталей модифицирования ее поверхности различными методами, в том числе путем нанесения вакуумных многослойных покрытий, включающих алмазоподобные слои.

**Методика эксперимента.** Электролитно-плазменную обработку образцов нержавеющей стали проводили в 5 %-ном водном растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при напряжении 300 В, температуре электролита 88...90 °С в течение 5 мин. Ионную обработку образцов осуществляли с помощью ионного источника «Радикал» ионами аргона с энергией ионов 4 КэВ, плотностью ионного потока 0,2 А/см<sup>2</sup> в течение 10 мин; ионами азота с энергией ионов 4 КэВ, плотностью ионного потока 0,14 А/см<sup>2</sup> в течение 5 мин. Ионное травление титаном производили при напряжении смещения 2000 В в течение 5 мин, предварительно была проведена ионная очистка азотом в течение 1 минуты. Покрытия нитрида титана и титана формировали вакуумным электродуговым методом из сепарированного потока, а алмазоподобные покрытия (АПП) – с помощью источника плазмы импульсного катодно-дугового разряда с катодом, выполненным из графита с содержанием углерода 99,999 % при напряжении разряда 300 В.

Исследование электрохимического поведения образцов в 0,9 %-ном растворе NaCl проводили на экспериментальной установке, включающей в себя импульсный потенциостат ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8 и электролитическую ячейку, состоящую из льюсового образца, являющегося рабочим электродом и системы измерения, в которую входят вспомогательный платиновый электрод, электрод сравнения и электролитический ключ. Анодные поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме при скорости изменения потенциала 1 мВ/с.

Адгезионную прочность алмазоподобных покрытий на образцах из нержавеющей стали оценивали по параметру  $t_c$ , согласно методике, описанной в [5]. Определение нагрузки и диаметра отпечатка, при которых происходит образование трещин Герца при вдавливании алмазной пирамиды, проводили на микротвердометре ПМТ-3 при дискретном приложении нагрузки с интервалов 0,05 Н. Для анализа структуры и топографии поверхности были использованы методы оптической микроскопии и профилометрии.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Аустенитная нержавеющая сталь в 0,9 %-ном растворе NaCl подвержена питтинговой, язвенной и щелевой видам коррозии, при этом питтинговая коррозия является начальным этапом развития язвенной и щелевой коррозии. Типичные анодные поляризационные кривые образцов из нержавеющей стали 12Х18Н9Т после механической и электролитно-плазменной обработки приведены на рис. 1, а их параметры – в таблице. При этом шероховатость поверхности всех образцов была одинаковой ( $R_a = 0,15$  мкм). За стационарный ( $E_{ст}$ ) потенциал принимали электродный потенциал, установившийся через 15 мин выдержки образца в электролите. За потенциал питтингообразования ( $E_{пит}$ ) был принят потенциал, при котором анодная поляризационная кривая выходит на прямую линию (при экстраполяции на ось абсцисс). Потенциал коррозии ( $E_{корр}$ ) – потенциал, равный разнице между потенциалом питтингообразования и стандартным электродным потенциалом.

Таким образом, электролитно-плазменная обработка стали 12Х18Н9Т приводит к существенному улучшению коррозионной стойкости материала. Значительно возрастает как потенциал питтингообразо-

вания, так и потенциал коррозии. Последний увеличивается с 490 до 1235 мВ. Однако измерение микротвердости стали после электролитно-плазменной и механической обработки показало, что твердость после ЭПО составила 1,61 ГПа и стала меньше на 31 % по сравнению с механическим полированием.

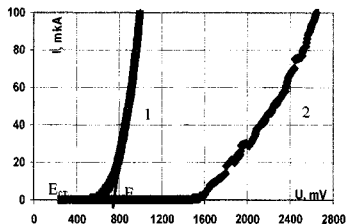


Рис. 1. Типичные анодные поляризационные кривые: 1 – механическое полирование; 2 – электролитно-плазменная обработка

Результаты испытания стали на коррозионную стойкость после электролитно-плазменного и механического полирования

Образец	$E_{ст}$ , mV	$E_{нрт}$ , mV	$E_{нрт} (E_{нрт} - E_{ст})$ , mV
ЭПО стали 12X18H9T	339	1565	1235
Механическое полирование 12X18H9T	260	750	490

Известно, что одним из технологических приемов, приводящих к удалению дефектных и окисных поверхностных слоев, является ионная очистка материала. Обработка стали ионами после ЭПО приводит к изменению их коррозионного поведения. Изображение зоны коррозии поверхности стали, обработанной различными ионами, показано на рис. 2. Отметим, что для всех образцов коррозионные испытания проводили до одного и того же тока поляризации, равного 65 мкА.

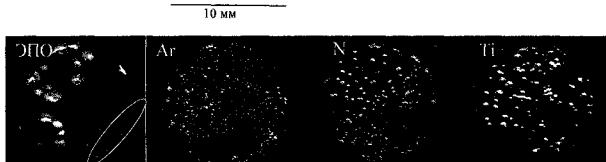


Рис. 2. Изображение зоны коррозии аустенитной стали в 0,9 %-ном растворе NaCl, обработанной электролитно-плазменным методом, ионами аргона, азота и титана

Для всех видов обработки наблюдается неравномерная плотность очагов коррозии. Однако в случае ЭПО такая неравномерность является характерным и ярко выраженным признаком. Процесс коррозии начинается с образования нескольких питтингов, которые к окончанию испытания развиваются в язвы, достигающие глубины 50 мкм. При этом глубина питтингов лежит в пределах 10...25 мкм. В местах, прилегающих к уплотнительному элементу (область, отмеченная на рис. 2), наблюдается щелевая коррозия. Отметим, что данный вид коррозии для образцов, обработанных ионами, отсутствует.

Наибольшая плотность питтингов и наименьший их размер имеют место при воздействии на сталь ионами аргона. Обработка ионами титана уменьшает потенциал коррозии, по сравнению с исходным образцом, а обработка ионами аргона и азота несколько улучшает антикоррозионные свойства поверхности стали (рис. 3). Однако эффект увеличения потенциала коррозии после обработки ионами титана и аргона заметно уменьшается с течением времени после обработки. Электрохимические испытания, проведенные как сразу после обработки ионами, так и через 120 часов хранения образцов в лабораторных условиях, показали, что потенциал коррозии в случае травления образцов ионами азота после хранения уменьшается в 1,4 раза, а ионами титана – в 4,8 раза. По нашему мнению, такое значительное уменьшение  $E_{корр}$  связано не только с процессами травления и изменения топографии поверхности, но и с изменением химического состава тонкого поверхностного слоя при обработке ионами азота и титана. При последующем росте оксидной пленки неоднородность химического состава поверхности стали приводит к снижению коррозионной стойкости обработанной поверхности.

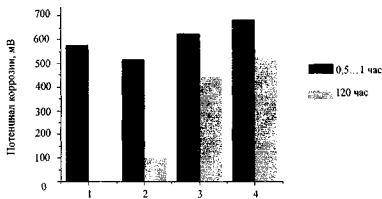


Рис. 3. Влияние вида ионной обработки и времени хранения на потенциал коррозии стали:  
1 – исходный образец; 2 – образец, обработанный ионами титана;  
3 – образец, обработанный ионами азота; 4 – образец, обработанный ионами аргона

Повысить твердость и защитить поверхность от коррозии возможно путем нанесением твердых, износостойких покрытий. Нанесение покрытия нитрида титана толщиной 0,5 мкм существенным образом не изменило значение как потенциала питтингообразования, так и потенциала коррозии, по значению которых можно судить о защитных свойствах покрытий. В то же время проведенные электрохимические исследования показали, что нанесение слоя титана увеличивает потенциал коррозии, а формирование двухслойного покрытия титан – АПП значительно улучшает коррозионную стойкость материала. Анализ стадий коррозионного поведения покрытий с помощью оптической микроскопии показал, что процесс коррозии материала с покрытиями также носит питтинговый характер и, по всей видимости, начинается в местах дефектов структуры алмазоподобного покрытия. В случае низкой адгезионной прочности покрытия в очаге коррозии развивается процесс его отслаивания.

При этом защитные свойства покрытий существенно улучшаются в зависимости от времени хранения. Так, потенциал питтингообразования увеличился в среднем на 30 % за 500 часов хранения образцов в лабораторных условиях. Такое увеличение потенциала питтингообразования, вероятно, связано с пассивацией поверхности в результате увеличения толщины слоя оксида титана и релаксацией внутренних напряжений в системе АПП – подслое титана с течением времени.

Исследование зависимости потенциалов питтингообразования и коррозии, а также параметра  $t_{ад}$ , по которому можно оценить адгезионную прочность покрытий, от толщины слоя титана (рис. 4) показало, что имеется оптимальная толщина подслоя титана, при которой адгезионная прочность имеет максимальное значение, и при этом защитные свойства такого двухслойного покрытия являются наилучшими. При этом  $E_{корр}$  для АПП с подслоем титана оптимальной толщины имеет величину в 3,4 раза большую, чем потенциал коррозии нержавеющей стали, и в 1,65 раза превышает потенциал коррозии нержавеющей стали с титановым покрытием.

Повышение толщины титанового подслоя ведет сначала к быстрому увеличению адгезионной прочности двухслойной системы, а затем с ростом толщины параметр  $t_{ад}$  несущественно уменьшается. Известно [6], что нанесение подслоев пластичных металлов при формировании алмазоподобных покрытий приводит к увеличению адгезионной прочности, что связывают с релаксацией внутренних напряжений. Внутренние напряжения в алмазоподобных покрытиях возникают при их нанесении, а также из-за значительного различия термических коэффициентов расширения материала подложки и твердых покрытий.

Такая экстремальная зависимость адгезионной прочности от толщины титанового подслоя, по нашему мнению, связана с формированием оптимального соотношения между толщиной титанового и оксидного слоя, который образуется на поверхности титана после его нанесения. Увеличение адгезионной прочности двухслойной системы ведет к улучшению ее защитных свойств, что проявляется в увеличении потенциала питтингообразования. Снижение адгезионной прочности с ростом толщины подслоя титана приводит и к существенному уменьшению потенциала питтингообразования.

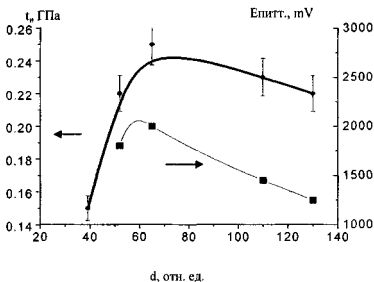


Рис. 4. Зависимости параметра  $\tau_n$ , характеризующего адгезионную прочность, потенциала питтингообразования для двухслойного покрытия Ti – АПП от толщины титанового подслоя

**Выводы.** Вид обработки нержавеющей аустенитной стали оказывает существенное влияние на ее коррозионное поведение в 0,9 %-ном растворе NaCl. Электролитно-плазменная обработка в 5 %-ном водном растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  повышает потенциал коррозии, по сравнению со сталью, подвергшейся механическому полированию, в 2,5 раза. Обработка после ЭПО ионами азота, титана, аргона в итоге приводит к уменьшению потенциала коррозии, причем для ионов титана после 120 часов хранения образцов в лабораторных условиях потенциал коррозии уменьшился в 4,7 раза, что, вероятно, связано с изменением химического состава поверхности. Формирование тонких слоев нитрида титана не приводит к существенному улучшению коррозионного поведения, а формирование двухслойного покрытия на основе титана и АПП существенно улучшает как механические, так и коррозионные характеристики стали. При этом показано, что защитные свойства тонких покрытий и их адгезионная прочность тесно взаимосвязаны. Параметр, характеризующий адгезионную прочность, и потенциал питтингообразования изменяются с толщиной слоя титана по одному и тому же закону и для алмазоподобного покрытия толщиной 0,56 мкм и имеют максимальные значения при оптимальной толщине титанового подслоя. С течением времени защитные свойства такой системы улучшаются, что, по-видимому, связано с процессом окисления титана и пассивации поверхности при хранении образцов в окислительной среде.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Савич В.В., Киселев М.Г., Воронин А.И. Современные материалы хирургических имплантатов и инструментов. – Мн., 2004.
2. Naftocompatibility of tetrahedral amorphous carbon films / L.J. Yu, X. Wang, X.H. Wang, X.H. Liu // Surface and Coatings Technology. – 2000. – № 128 – 129. – P. 484 – 488.
3. Feng Zhang, Nan Huang, Ping Yang et al. Blood compatibility of titanium oxide prepared by ion-beam enhanced deposition // Surface and Coatings Technology. – 1996. – № 84. – P. 476 – 479.
4. Куляков И.С., Ващенко С.В., Каменев А.Я. Электролитно-плазменный метод модификации поверхностей токопроводящих материалов // Тонкие пленки в оптике и электронике: Сб. докл. 15-го междунар. симпозиума. – Харьков, 2003. – С. 55 – 58.
5. Булычев С.И., Алехин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. – М: Машиностроение, 1990.
6. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering. – 2002. – R 37. – P. 129 – 281.