

Влияние поверхностного сплава на основе титана на свойства стали марки AISI 316L с покрытием a -C:H:SiO_x*А. С. Гренадёр, А. А. Соловьёв, К. В. Оскомов, Е. В. Яковлев*

В работе представлены результаты по исследованию коррозионных и механических свойств нержавеющей стали марки AISI 316L после комбинированной поверхностной обработки. Обработка заключалась в формировании поверхностного сплава на основе титана с помощью низкоэнергетического сильноточного электронного пучка, который служил в качестве подслоя, и последующего нанесения a -C:H:SiO_x покрытия методом плазмохимического осаждения. Показано, что такая комбинированная обработка поверхности повышает коррозионную стойкость стали, т. е. снижает плотность тока коррозии с 1×10^{-7} до 9×10^{-10} А/см² и скорость коррозии с $1,1 \times 10^{-3}$ до $9,3 \times 10^{-6}$ мм/год. При этом модифицированная поверхность обладает высокими механическими и трибологическими свойствами.

Ключевые слова: поверхностный сплав, титан, AISI 316L, a -C:H:SiO_x покрытие, твердость, поляризационная потенциодинамика, коррозия, износостойкость.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-6-53-57

Введение

Нержавеющая сталь марки AISI 316L находит применение в медицине, в частности для создания сердечно-сосудистых и ортопедических имплантатов, благодаря относительно высоким механическим свойствам, приемлемой коррозионной стойкостью в физиологических жидкостях, а также дешевой по сравнению с другими материалами, используемыми для создания имплантатов [1]. Тем не менее, высвобождение частиц материала имплантата в организм человека, вследствие трения и процессов растворения, может привести к неблагоприятным последствиям, по-

этому критически важно обеспечить коррозионную стойкость материала в условиях агрессивных сред, а также его износостойкость [2].

Одним из способов повышения коррозионной стойкости и износостойкости стальных имплантатов является нанесение алмазоподобных покрытий (DLC) [3, 4]. Ранее было продемонстрировано, что наличие кремния или SiO_x фазы в структуре DLC способствует улучшению антикоррозионных свойств [2]. С другой стороны, наличие кремния в качестве легирующего элемента способствует улучшению адгезионной прочности и биосовместимости, а также повышению термической стабильности за счет образования соединений Si-C и SiO_x [5, 6]. В одной из работ было показано, что нанесение коррозионностойкого адгезионного Ti слоя между стальной подложкой и износостойким TiN покрытием предотвращает распространение усталостных трещин и, как следствие, коррозии вглубь подложки после усталостного изнашивания покрытия [7].

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния поверхностного сплава на

Гренадёр Александр Сергеевич, н.с., к.т.н.
E-mail: 1711Sasha@mail.ru

Соловьёв Андрей Александрович, зав. лаб., к.т.н.

Оскомов Константин Владимирович, с.н.с., к.ф.-м.н.

Яковлев Евгений Витальевич, м.н.с.

Институт сильноточной электроники СО РАН.

Россия, 634055, г. Томск, проспект Академический 2/3.

Статья поступила в редакцию 14 октября 2021 г.

© Гренадёр А. С., Соловьёв А. А., Оскомов К. В., Яковлев Е. В., 2021

основе титана, формируемого на подложках из нержавеющей стали марки AISI 316L путем электронно-пучкового плавления, на антикоррозионные, механические и трибологические свойства $a\text{-C:H:SiO}_x$ покрытий.

Эксперимент и методики исследований

В качестве образцов выступали пластины из нержавеющей стали марки AISI 316L (российский аналог – сталь 03X17H14M3) размером $15 \times 15 \times 2$ мм. Поверхностный сплав формировался с помощью установки «РИТМ-СП» (ИСЭ СО РАН) путем чередования операций напыления титановой плёнки на подложку и последующей обработки системы плёнка/подложка низкоэнергетическим высокопоточным электронным пучком (НСЭП) в едином вакуумном цикле [8]. Нанесение плёнки титана осуществлялось методом магнетронного распыления мишени из титана (чистотой 99,95 вес. %). За одну операцию наносилось плёнка титана толщиной $2,5 \pm 0,2$ мкм, после чего проводилась импульсная НСЭП обработка поверхности при энергии электронов 20 кэВ (плотность энергии электронов $\approx 2,6$ Дж/см²), количестве импульсов обработки НСЭП равно 4 и длительности импульса 2,5 мкс. Общее количество циклов напыления/облучения равнялось 4, в результате чего суммарная толщина титанового покрытия, наносимого при формировании поверхностного сплава, составляла около 10 мкм.

Нанесение $a\text{-C:H:SiO}_x$ покрытия осуществлялось на исходные образцы стали и образцы, со сформированным поверхностным сплавом, в одной загрузке на вакуумной установке с объемом камеры $\sim 0,2$ м³ методом плазмохимического осаждения в смеси аргона и паров полифенилметилсилоксана. Температура нанесения $a\text{-C:H:SiO}_x$ покрытия составляла 150–200 °С. Более детально режим нанесения описан в [9].

Твердость H и модуль упругости E образцов определялись по методике Оливера-Фарра с использованием наноиндентора NanoTest 600 (Micro Materials Ltd., GB) при нагрузке на индентор 10 мН. Трибологические испытания (измерение скорости износа и коэффициента трения) проводились с использованием трибометра Pin on Disc and Oscillating TRIBOTester (Tribotechnic, Франция) в геомет-

рии шар-диск при нагрузке 3 Н, скорости перемещения 25 мм/с и дистанции 1000 м, в условиях сухого трения. В качестве контртела использовался шарик из сплава ВК-8 диаметром 6 мм. Коррозионные испытания проводились с использованием потенциостата-гальваностата Р-45Х (Electrochemical Instruments, Russia) при комнатной температуре 22 ± 2 °С в растворе 0,5М NaCl. Схема работы прибора основана на задействовании трёх электродов: 1) рабочий электрод – образец с покрытием (площадь рабочего участка 0,71 см²); 2) хлорид-серебряный электрод (электрод сравнения); 3) графитовый стержень – противозлектрод. Потенциодинамические характеристики измерялись в диапазоне от -0,4 до 2 В со скоростью сканирования 1 мВ/с. Плотность тока коррозии j_{corr} и сопротивление поляризации R_p определялись по методу Штерна-Гири [2]. Скорость коррозии оценивалась по формуле:

$$CR = K_1 \frac{j_{corr}}{\rho} EW$$

здесь CR – скорость коррозии (мм/год), коэффициент $K_1 = 3,27 \times 10^{-3}$ (мм г мкА⁻¹ см⁻¹ год⁻¹), j_{corr} – плотность тока коррозии (мкА см⁻²), ρ – плотность материала (г см⁻³), и EW – эквивалентный вес, для стали 316L составляет 24,54 (рассчитанный для элементов свыше 1 масс. %).

Результаты и их обсуждение

На рисунке представлены поляризационные кривые исследуемых образцов стали марки AISI 316L. Из табл. 1 видно, что нанесение на поверхность исходного образца стали $a\text{-C:H:SiO}_x$ покрытия приводит к снижению плотности тока коррозии j_{corr} с 1×10^{-7} А/см² до 6×10^{-9} А/см² и повышению напряжения пробоя E_b с 350 до 900 мВ. Соответственно, скорость коррозии CR после нанесения $a\text{-C:H:SiO}_x$ покрытия уменьшается с $1,1 \times 10^{-3}$ до $6,2 \times 10^{-5}$ мм/год. Благодаря формированию поверхностного сплава на основе титана и последующему нанесению $a\text{-C:H:SiO}_x$ покрытия удается снизить плотность тока коррозии j_{corr} до 9×10^{-10} А/см² и, соответственно, скорость коррозии CR до $9,3 \times 10^{-6}$ мм/год. Увеличение коррозионной стойкости образцов с поверхностным сплавом объясняется тем, что титан

обладает высокой коррозионной стойкостью и при наличии сквозных дефектов в защитном $a\text{-C:H:SiO}_x$ покрытии способствует торможению анодного процесса и предотвращению коррозии подложки из стали AISI 316L.

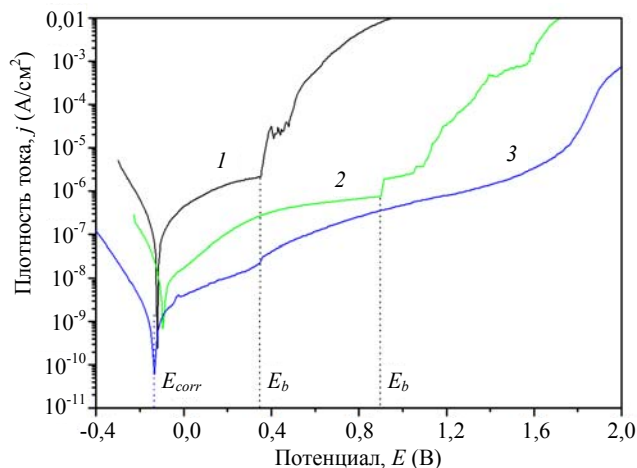


Рисунок. Поляризационные кривые образцов стали марки AISI 316L в растворе 0,5M NaCl: 1 – исходный образец стали AISI 316L; 2 – образец стали с нанесенной на его поверхность $a\text{-C:H:SiO}_x$ плёнкой; 3 – образец с поверхностным сплавом титан-нержавеющая сталь и $a\text{-C:H:SiO}_x$ плёнкой.

Было показано, что нанесение $a\text{-C:H:SiO}_x$ покрытия на образцы из стали AISI 316L позволяет повысить механические свойства материала (табл. 1), в частности H твердость более чем в 2,7 раза, индекс пластичности H/E более чем в 3,3 раза, сопротивление пластической деформации H^3/E^2 более чем в 30 раз. Формирование поверхностного

сплава, образуемого путем электронно-пучкового плавления, снижает модуль упругости формируемого на этом образце $a\text{-C:H:SiO}_x$ покрытия без существенного изменения твердости H . В результате удается повысить H/E более чем в 3,9 раза, H^3/E^2 более чем в 44 раза по сравнению с необработанной подложкой. При этом параметр упругого восстановления W_e увеличивается с 25 (исходный образец) до 93 % ($a\text{-C:H:SiO}_x$ покрытие, нанесенное на подложку стали со сформированным поверхностным сплавом). Это означает, что после снятия нагрузки с индентора поверхность $a\text{-C:H:SiO}_x$ покрытия практически полностью восстанавливает исходное состояние. Сравнение результатов трибологических испытаний (табл. 2) показало, что нанесение $a\text{-C:H:SiO}_x$ покрытия как на исходный образец стали марки AISI 316L, так и образец с поверхностным сплавом, существенно снижает коэффициент трения (с 0,72 до 0,06–0,07) и скорость износа (с $3,7 \times 10^{-4}$ до $(7,9\text{--}11,1) \times 10^{-7}$ мм³/(Н м)) полученной структуры. Преимущество создания поверхностного сплава в отличие от подслоя на основе титана заключается в принудительном перемешивании титанового слоя с подложкой, в данном случае с нержавеющей сталью марки AISI 316L. Это обеспечивает внедрение титана в поверхностный слой с увеличением концентрации титана к поверхности образца вплоть до 100 % без образования границы раздела.

Таблица 1

Результаты коррозионных испытаний полученных образцов в растворе 0,5M NaCl при комнатной температуре

Номер образца	R_p , (Ом см ²)	E_{corr} , мВ	j_{corr} , А/см ²	E_b , мВ	CR, мм/год
1	$2,2 \times 10^5$	-120	1×10^{-7}	350	$1,1 \times 10^{-3}$
2	$2,9 \times 10^5$	-96	6×10^{-9}	900	$6,2 \times 10^{-5}$
3	$2,8 \times 10^7$	-134	9×10^{-10}	–	$9,3 \times 10^{-6}$

Примечание: R_p – поляризационное сопротивление, E_{corr} – потенциал коррозии, j_{corr} – плотность тока коррозии, E_b – напряжение пробоя, CR – скорость коррозии.

Таблица 2

Результаты механических и трибологических испытаний полученных образцов

Номер образца	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , МПа	W_e , %	W , мм ³ /(Н м)	μ
1	$5,5 \pm 0,03$	$191 \pm 4,8$	0,030	4,7	25	$3,7 \times 10^{-5}$	0,72
2	$15,1 \pm 0,33$	$152 \pm 2,3$	0,100	150	82	$7,9 \times 10^{-7}$	0,07
3	$15,4 \pm 0,49$	$132 \pm 4,3$	0,117	209	93	$1,1 \times 10^{-6}$	0,06

Примечание: H – твердость, E – модуль упругости, H/E – индекс пластичности, H^3/E^2 – сопротивление пластической деформации, W_e – параметр упругого восстановления, W – скорость износа, μ – коэффициент трения.

Заклучение

Таким образом, создание поверхностного сплава титан-нержавеющая сталь AISI 316L, образуемого путем электронно-пучкового плавления, обеспечивает барьер для коррозии подложки, снижает плотность тока j_{corr} и скорость коррозии CR . Полученная структура со сформированным поверхностным сплавом и нанесенным α -C:H:SiO_x покрытием обладает высокими механическими, антикоррозионными и износостойкими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации, проект МК-1234.2020.8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lepicka M., Gradzka-Dahlke M., Pieniak D., Paserbiewicz K., Niewczas A. // *Wear*. 2017. Vol. 382–383. P. 62.
2. Batory D., Jedrzejczak A., Kaczorowski W., Kolodziejczyk L., Burnat B. // *Diamond & Related Materials*. 2016. Vol. 67. P. 1.
3. Ding H. H., Fridrici V., Guillonneau G., Sao-Joao S., Geringer J., Fontaine J., Kapsa Ph. // *Wear*. 2019. Vol. 432–433. P. 202954.
4. Azzia M., Paquette M., Szpunar J. A., Klemberg-Sapieha J. E., Martinu L. // *Wear*. 2009. Vol. 267. P. 860.
5. Barve S. A., Chopade S. S., Kar R., Chand N., Deo M. N., Biswas A., Patel N. N., Rao G. M., Patil D. S., Sinha S. // *Diamond and Related Materials*. 2017. Vol. 71. P. 63.
6. Kumar N., Barve S. A., Chopade S. S., Rajib K., Chand N., Dash S., Tyagi A. K., Patil D. S. // *Tribology International*. 2015. Vol. 84. P. 124.
7. Ying Chen, Xueyuan Nie, Adrian Leyland, Jonathan Housden, Allan Matthew // *Surface & Coatings Technology*. 2013. Vol. 237. P. 219.
8. Markov A., Yakovlev E., Shepel' D., Bestetti M. // *Results in Physics*. 2019. Vol. 12. P. 1915.
9. Grenadyorov A. S., Solovyev A. A., Oskomov K. V., Oskirko V. O. // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2019. Vol. 37. P. 061512.

PACS: 62.20.-x, 62.20.Qp, 81.40.Np

The properties of AISI 316L steel after surface treatment with Ti surface alloy and α -C:H:SiO_x coating

A. S. Grenadyorov, A. A. Solovyev, K. V. Oskomov, and E. V. Yakovlev

Institute of High Current Electronics SB RAS
2/3 Akademicheskoy Ave., Tomsk 634055, Russia
E-mail: 1711Sasha@mail.ru

Received October 14, 2021

The paper presents the research results of corrosion and mechanical properties of the AISI 316L stainless steel after the surface treatment. This treatment includes the formation of the titanium-based surface alloy provided by the low-energy high-current electron beam. The obtained surface alloy used as an underlayer, is then coated with the α -C:H:SiO_x film using the PACVD method. It is shown that such a combined treatment of the steel surface improves its corrosion resistance, i. e., reduces the current density from 1×10^{-7} to 9×10^{-10} A/cm² and corrosion rate from 1.1×10^{-3} to 9.3×10^{-6} mm/year. The resulted modified steel surface possesses high mechanical and tribological properties.

Keywords: surface alloy, titanium, AISI 316L, α -C:H:SiO_x film, potentiodynamic polarization, corrosion, wear resistance.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-6-53-57

REFERENCES

1. M. Lepicka, M. Gradzka-Dahlke, D. Pieniak, K. Paserbiewicz, and A. Niewczas, *Wear* **382–383**, 62 (2017).
2. D. Batory, A. Jedrzejczak, W. Kaczorowski, L. Kolodziejczyk, and B. Burnat, *Diamond & Related Materials* **67**, 1 (2016).
3. H. H. Ding, V. Fridrici, G. Guillonneau, S. Sao-Joao, J. Geringer, J. Fontaine, and Ph. Kapsa, *Wear* **432–433**, 202954 (2019).
4. M. Azzia, M. Paquette, J. A. Szpunar, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, *Wear* **267**, 860 (2009).
5. S. A. Barve, S. S. Chopade, R. Kar, N. Chand, M. N. Deo, A. Biswas, N. N. Patel, G. M. Rao, D. S. Patil, and S. Sinha, *Diamond and Related Materials* **71**, 63 (2017).
6. N. Kumar, S. A. Barve, S. S. Chopade, K. Rajib, N. Chand, S. Dash, A. K. Tyagi, and D. S. Patil, *Tribology International* **84**, 124 (2015).
7. Ying Chen, Xueyuan Nie, Adrian Leyland, Jonathan Housden, and Allan Matthew, *Surface & Coatings Technology* **237**, 219 (2013).
8. A. Markov, E. Yakovlev, D. Shepel', and M. Bestetti, *Results in Physics* **12**, 1915 (2019).
9. A. S. Grenadyorov, A. A. Solovyev, K. V. Oskomov, and V. O. Oskirko, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **37**, 061512 (2019).