ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2015, том 51, № 5, с. 527–531

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.197:544.653.2:546.883

СЛОИ С ОКСИДАМИ ТАНТАЛА НА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

© 2015 г. В. С. Руднев^{1, 2}, Т. П. Яровая¹, П. М. Недозоров¹, И. В. Лукиянчук¹, М. А. Медков¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022 Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159 ²Дальневосточный федеральный университет, 690950 Владивосток, ул., Суханова, 8, ДВФУ e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 20.03.2014 г.

Изучены особенности плазменно-электролитического оксидирования нержавеющей стали 12X16H10T в водном электролите-суспензии с танталовой кислотой, состав и строение формируемых поверхностных пленок. Под воздействием биполярного анодно-катодного тока на стали в течение 10 мин формируются тонкие интерференционные пленки. Поверхность имеет зернистую структуру. Зерна с характерными размерами ~10 мкм разделены границами раздела шириной около 1 мкм. Тантал в виде Ta₂O₅ находится в составе объектов размерами менее 200 нм на границах раздела.

DOI: 10.7868/S0044185615050216

ВВЕДЕНИЕ

Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО, или микродуговое оксидирование, МДО) широко применяют для формирования на вентильных металлах и сплавах (Al, Ti, Zr, Nb и др.) функциональных покрытий, например, защитных [1], каталитически активных [2], проявляющих индикаторные свойства [3], перспективных для применения в медицине [4], обладающих ферромагнитными характеристиками [5]. Предпринимаются попытки применить этот метод для формирования оксидных покрытий определенного состава и назначения на металлах невентильной группы, например на нержавеющей стали [6, 7].

Нержавеющую сталь используют для изготовления имплантатов в хирургии и стоматологии, это один из металлов, применяемых в конструкциях стентов и внутрисосудистых катетеров в кардиохирургии [8]. Медицинские показатели применения металлических имплантатов, стентов, катетеров могут быть заметно повышены при нанесении на их поверхность функциональных покрытий [8–11]. Так, покрытия Ta_2O_5 повышают коррозионную стойкость, химическую инертность, биосовместимость металлов, позволяют, после соответствующей обработки, придать поверхности медленно релаксирующий электрический заряд (электретные свойства оксида тантала), снижающий степень риска образования тромбов и стеноза (повторного зарастания) в месте введения стентов [12–15].

Один из традиционных путей формирования покрытий на металлических имплантатах — плазмохимическое напыление [8]. В настоящей работе изучены особенности применения метода ПЭО в водной суспензии танталовой кислоты для формирования пленок с оксидами тантала на поверхности нержавеющей стали.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Обрабатывали образцы 5 × 30 × 1 мм нержавеющей стали марки 12Х16Н10Т. Элементный состав стали приведен в таблице. Предварительно образцы механически шлифовали с целью удаления заусенец и скругления острых углов. Шлифование

Элементный состав нержавеющей стали (справочные данные [16]) и поверхностной части образца с покрытием (данные микрозондового рентгеноспектрального анализа)

Образец	Элементный состав								
	С	0	Si	Ti	Cr	Mn	Ni	Та	Fe
Нержавеющая сталь 12X18H10T, вес. % [16]	0.12	_	0.8	0.8-5.0	17.0–19.0	2.0	9.0–11.0	_	Основа
Образец с покрытием, вес. %	_	2.2	—	0.3	15.8	1.0	8.7	2.1	64.9



Рис. 1. Временные зависимости анодного и катодного напряжения (а) и эффективных значений анодного и катодного токов (б) в первые секунды обработки образцов.

проводили с помощью эластичных абразивных кругов. Далее образцы подвергали химическому полированию в смеси концентрированных кислот HF : $HNO_3 = 1:3$ (по объему) при температуре 60—80°C с промежуточным промыванием водой до образования зеркальной поверхности. После химического полирования образцы промывали проточной водопроводной, затем дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Для приготовления электролита 8 г коммерческой танталовой кислоты марки "ч" суспензировали в 1 л дистиллированной воды путем интенсивного перемешивания. Электролит представлял собой суспензию белого цвета с небольшим количеством осадка, pH ~ 6. При проведении процесса ПЭО для поддержания частиц суспензии во взвешенном состоянии электролит перемешивали с помощью механической мешалки.

Электрохимическую обработку выполняли в стакане из термостойкого стекла объемом 1 л с водяным охлаждением. Источник тока — управляемый компьютером реверсивный тиристорный агрегат ТЕР4-100/460-2, работающий в переменно-

токовом режиме. Источник способен генерировать ток до 100А при напряжении не менее 460 В. В эксперименте одновременно обрабатывали два образца, завешенных симметрично и присоединенных к разным полюсам источника тока. В результате каждый из образцов попеременно поляризовался анодно или катодно. Образцы были завешаны в одной плоскости, повернуты друг к другу гранями, расстояние между гранями составляло ~1 см. Длительность анодного и катодного токов составляла 0.02 с, общее время обработки 10 мин, эффективное значение анодной и катодной плотности тока ±0.05 А/см². Начальная температура электролита 15-20°С. После завершения процесса обработки она возрастала на 4-6°С. После обработки образцы с покрытиями промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Рентгенограммы образцов снимали на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) в Cu K_{α} -излучении. При выполнении рентгенофазового анализа использована программа поиска "EVA" с банком данных "PDF-2".

Данные об элементном составе и морфологии поверхности получали на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA 8100 (Япония), глубина анализа ~2–5 мкм, или сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения HITACHI S-5500 (Япония). Используя приставку к микроскопу для энергодисперсионной спектроскопии Thermo scientific (США), определяли элементный состав отдельных "точек" диаметром до 50 нм. Глубина анализа ~1 мкм. Для предотвращения зарядки поверхности в первом случае на образцы предварительно напыляли углерод, во втором – золото.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены формовочные кривые – поведение во времени напряжения на электродах и тока, протекающего через систему. Так как обрабатывали одновременно два образца, каждый из которых попеременно выступал в качестве анода или катода, кривые изменения анодного и катодного токов и напряжений симметричны. Как следует из данных, приведенных на рис. 1, уже через ~5 с достигалось максимальное напряжение, которое способен генерировать источник, — ~500 В. При этом стабилизировались электрические параметры процесса - как протекающий через образцы ток, так и напряжение на электродах.

Резкое повышение напряжения на электрохимической ячейке в начале процесса обработки, по-видимому, связано с низкой электропроводностью водного электролита, содержащего твердые суспензированные частицы танталовой кислоты. Не исключено, что за время выхода источника тока на стабильный режим генерирования ~5 с происходила пассивация нержавеющей стали и на ее поверхности образовывалась плотная



Рис. 2. Рентгенограммы стали до (*1*) и после ПЭО-обработки в водном электролите-суспензии с танталовой кислотой (*2*).

пленка с высоким электрическим сопротивлением. После нескольких минут обработки появлялся гул, характерный для искровых электрических разрядов. Так как электролит непрозрачный, визуальное наблюдение разрядов было затруднено. Через 10 мин обработки формировалась пленка сине-фиолетового цвета, определяемого интерференцией света, отраженного от поверхности и металла. Такое интерференционное окрашивание свидетельствует об образовании пленок толщиной в несколько сотен нм.

В таблице представлены справочные данные [16] по элементному составу нержавеющей стали и данные по среднему элементному составу поверхностной части образцов, определенному методом рентгеноспектрального микрозондового анализа. Средний состав определяли путем усреднения данных, полученных при сканировании не менее 5 участков размерами 300 × 200 мкм, расположенных в разных частях образцов. В отличие от необработанного образца, в составе поверхностной части образцов после ПЭО обнаружены кислород и тантал, но отсутствует кремний.

Данные по элементному составу согласуются с данными рентгенофазового анализа, рис. 2, согласно которым поверхностная часть обработанных образцов содержит кристаллический оксид Ta₂O₅.

Как следует из данных рис. 3, поверхность образца с пленкой состоит из зерен с характерными размерами ~10 мкм, разделенных границами раздела. Для выяснения участков локализации тантала поверхность образца после электрохимической обработки была исследована с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения с энергодисперсионной приставкой, рис. 4. Морфология зерен и границ между ними различна. Если зерна имеют гладкую однородную поверхность, то в пределах границ раздела присутствуют впадины, поры и конгломераты шаровидных образований диаметром меньше 200 нм. Анализ показал, что в составе зерен тантал отсутствует (точечные участки 2 на рис. 4, рис. 5б). Между тем, в шаровидных наноразмерных (<200 нм, точечные участки 1 на рис. 4, рис. 5а) образованиях,



Рис. 3. ЭСМ-изображения поверхности образца после ПЭО: амплитудное (а) и фазовое (б) представления.



Рис. 4. ЭСМ-изображение поверхности Та-содержащей пленки на стали. Линиями указаны точечные участки на поверхности зерен (2) и на границах раздела (1) диаметром ~50 нм, в которых определяли содержание тантала.

расположенных на границах раздела между зернами содержание тантала в среднем составляет 6 ат. %.

Отсутствие в поверхностном слое кремния согласно данным микрозондового анализа, возможно, связано с процессами диффузии элементов вглубь образца под действием электрического



Рис. 5. Энергодисперсионные рентгеновские спектры участков 1 (а) и 2 (б) на рис. 4.

поля и выходом части элементов в электролит под действием электрических искровых разрядов.

Таким образом, нержавеющая сталь 12Х16Н10Т электрохимически пассивируется под воздействием биполярного анодно-катодного тока в водном электролите, содержащем суспензию танталовой кислоты. При этом за 10 мин обработки формируются тонкие интерференционные пленки толщиной в сотни нм. Нержавеющая сталь на поверхности и, по-видимому, в объеме имеет зернистую структуру. Зерна, с характерными размерами ~10 мкм разделены хорошо выраженными границами раздела шириной около 1 мкм. Тантал из электролита встраивается в граничные структуры, разделяющие зерна, то есть в наиболее дефектные места на поверхности. При этом тантал находится в составе объектов размерами менее 200 нм в виде Та₂O₅.

Исходя из полученных данных, можно предположить следующую последовательность событий при пассивации используемой нержавеющей стали. В первые секунды процесса на поверхности зерен образуются тонкие пассивные пленки, по-видимому, оксида хрома. С течением времени в наиболее дефектных местах поверхности, то есть на границах раздела между зернами, при напряжении на ячейке 500 В начинают действовать искровые электрические разряды. Они вовлекают в плазменный шнур компоненты электролита, то есть частицы танталовой кислоты. Состав танталовой кислоты может быть представлено в виде $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$. Под действием высоких температур, развиваемых в зоне пробоя и его окрестностях, она обезвоживается, образуя оксид тантала. Другими словами, плазменно-электролитическому оксидированию подвергаются только границы раздела фаз.

Предварительные эксперименты показали, что водные электролиты с суспензией танталовой кислоты могут быть применены для плазменноэлектролитической обработки и вентильных металлов – титана и алюминия. Вопросы: как влияет ПЭО в электролите-суспензии с танталовой кислотой на коррозионно-механические характеристики нержавеющей стали, каков механизм образования и строение покрытий на алюминии и титане, как скажется изменение условий образования (концентрация кислоты, температура электролита, изменение формы и величин токов и напряжений) на составе и строении поверхностных слоев, – предмет дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kurze P., Krysmann W., Schneider H. //* Cryst. Res. Technol. 1986. V. 21. P. 1603.
- Patcas F., Krysmann W. // Appl. Catal. A-Gen. 2007. V. 316. P. 240.

- Marinina G.I., Vasilyeva M.S., Lapina A.S. et. al. // J. Electroan. Chem. 2013. V. 689. P. 262.
- 4. Schreckenbach J.P., Marx G., Schlottig F. et al. // J. Mater. Sci.-Mater. Med. 1999. V. 10. P. 453.
- Jin F.Y., Tong H.H., Li J. et al. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. P. 292.
- 6. *Gu W.C., Lv G.H., Chen H.A. et. al.* // J. Alloy. Compd. 2007. V. 430. P. 308.
- 7. Karpushenkov S.A., Shchukin G.L., Belanovich A.L. et al. // J. Appl. Electrochem. 2010. V. 40. P. 365.
- 8. *Калита В.И.* // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С. 28.
- 9. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P. Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Response and Medical Applications. Berlin: Springer-Verlag, 2001. 1002 p.

- Ishizawa H., Ogino M. // J. Biomed. Mater. Res. 1995. V. 29. P. 65.
- Wei D.Q., Zhou Y., Jia D.C., Wang J.M. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 8723.
- Алексеевский С.А., Бойко А.Н., Василевич С.В., Комлев А.Е. // Военно-медицинский журн. 2009. Т. 330. № 4. С. 70.
- 13. Roy M., Balla V.K., Bendyopadhyay A., Bose S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 577.
- 14. Донков Н., Матеев Е., Зыкова А., Сафонов В. // Вопр. атомной науки и техники. 2009. № 1. С. 153.
- 15. *Li Y., Zhao T.T., Wei S.B., Xiang Y., Chen H. //* Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl. 2010. V. 30. P. 1227.
- 16. Справочник металлиста. Т. 2. / Под ред. Рахштадта А.Г., Брострема В.А. М.: Машиностроение, 1976. 717 с.