

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ НАНОСТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

С.В. Нестеренко, В.В. Джелали

*Харьковская Национальная академия городского хозяйства,
Институт микробиологии и иммунологии имени И.И. Мечникова АМН Украины, Харьков
Украина*

Поступила в редакцию 13.11. 2007.

С помощью электрохимических исследований показано, что на межфазных границах $10X20H9Г6/H_2SO_4 - 1$ М, легированных $x\%$ масс. У, при различных температурах существует полупроводниковый слой n -типа, обеспечивающий повышение коррозионной стойкости. Анализ импедансных данных в рамках теории Мотта-Шоттки указывает, что для данной системы полупроводниковая пленка вырождена, концентрация легирующей примеси N_D превышает $1 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ и поэтому распределение носителей заряда подчиняется статистике Ферми-Дирака. Микроструктурные исследования, определение микрохимической неоднородности, состава и распределения НВ в наплавленном металле выполняли с помощью электронных микроскопов "Comebax" фирмы "Comesa" и "Comscan-4" с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа "Link System 860". Определение состава пассивных пленок проводили с помощью метода электронной ОЖЕ-спектроскопии на спектрометре JAMP-10S фирмы JEOL. Установлено, что сварные швы, микролегированные РЗМ, обладают в 3 – 4 раза большей коррозионной стойкостью по сравнению со сварными швами, полученными с помощью серийных электродов.

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные металлы (РЗМ) в металлургии используются как раскислители, десульфураторы, модификаторы углеродистой и высоколегированной сталей. Масштаб использования их в производстве нержавеющей сталей меньше, хотя применение РЗМ оказывает значительное воздействие на структуру литья [1, 2] и физико-химические свойства сварных соединений [3, 4].

Одним из наиболее известных резервов повышения коррозионных свойств сталей является устранение отрицательного влияния неизбежно присутствующих в них (металлах) вредных примесей: S, P, C, O_2 , H_2 . РЗМ, являясь переходными металлами, обладают очень высокой химической активностью. Известно, что РЗМ рафинируют и модифицируют металл [1 – 4], связывают серу и другие примеси в неметаллические включения и тем самым уменьшают микрохимическую неоднородность сварного шва. Несмотря на обширный накопленный экспериментальный материал по микролегированию, до последнего времени еще нет до конца обоснованного механизма влияния РЗМ на коррозионный про-

цесс. Поэтому поиск электрохимических закономерностей, характеризующих коррозионный процесс, является актуальной задачей. Подчеркнем также то, что несмотря на большое количество данных, полученных при проведении исследований о положительном влиянии РЗМ на коррозионную стойкость металлов, механизм электрохимических процессов коррозии микролегированных металлов для кислых и нейтральных сред подробно не рассматривался.

Целью данной работы является изучение влияния микролегирования РЗМ на пассивируемость аустенитных сварных швов и формирование на их поверхности защитных нанопленок в агрессивных серноокислотных средах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения сварных швов и наплавленного металла использовали электроды для дуговой сварки. РЗМ вводили через покрытие в виде чистых металлов и их соединений, а также лигатур в виде сплава с кремнием. Определение остаточного содержания РЗМ выполняли по методике с использованием ха-

рактеристического рентгеновского излучения путем облучения исследуемого вещества пучком тяжелых заряженных частиц. Химический анализ исследуемых образцов наплавленного металла приведен в табл. 1. Вольтамперометрические измерения проводили с помощью потенциостата ПИ-50. Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/мин. Температуру поддерживали с помощью термостата U10. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода. Измерения спектров импеданса в диапазоне частот от 20 до $1,0 \cdot 10^5$ Гц выполняли с помощью моста P5021. Источником поляризующей ЭДС служил потенциостат П5827М.

Микроструктурные исследования определения микрохимической неоднородности, состава и распределения неметаллических включений (НВ) в наплавленном металле проводили с помощью электронных микроскопов "Comebax" фирмы "Comeka" и Comscan-4 с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа Link System 860. Состав пассивных пленок определяли с помощью метода электронной ОЖЕ-спектрии (глубина информации 2 нм) на спектрометре JAMP-10S фирмы JEOL. Изучали распределение элементов по глубине. Для этого проводили послойное ионное травление положительными ионами аргона с энергией 4 кэВ. Режим ионного травления выбирали, исходя из условия, что толщина слоя металла, стравленного за одну минуту, равна 10 нм. Для удаления загрязнений и адсорбатов с исследуемой поверхности перед анализом проводили очистку ее ионами аргона с той же энергией на протяжении 30 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ МИКРОЛЕГИРОВАННАЯ СТАЛЬ – РАСТВОРЫ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Потенциодинамические кривые (рис. 1) измеренные на межфазных границах наплавленного металла – раствор H_2SO_4 показывают, что введение в состав электродного покрытия Y или его соединений в количестве 0,5 – 1% масс. приводит к сдвигу потенциала коррозии в положительную область, торможению реакций анодного растворения стали по сравнению с исходным вариантом и одновременно к торможению процесса катодного выделения водорода. Разряд ионов гидроксония на стали 12X18H2T в 1М H_2SO_4 и на этой же стали микролегированной Y происходит по замедленному механизму разряд – ионизация, следствием чего является наличие прямолинейных катодных Тафелевских участков на зависимостях $lg i = f(E)$.

На стали 07X19H11M3 в растворе 4М H_2SO_4 и на этой же стали легированной малыми добавками Y_2O_3 , наличие катодного предель-

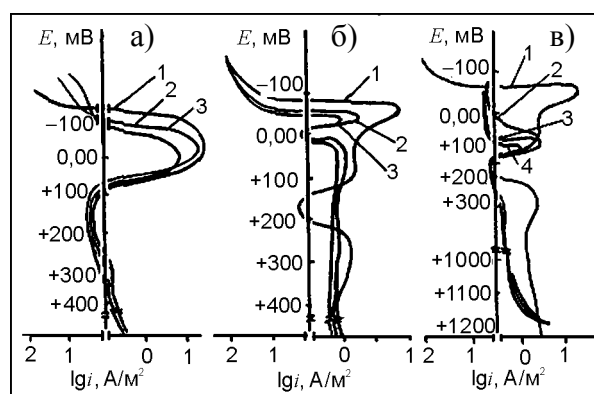


Рис. 1. Потенциодинамические кривые наплавленного металла, микролегированного Y и его соединениями, в растворах H_2SO_4 при 60 °С: а) – 12X18H10T в 1М H_2SO_4 : 1 – 0%; 2 – 0,0015 %; 3 – 0,0036% Y; б) – 07X19H11M3 в 4М H_2SO_4 : 1 – 0%; 2 – 0,0012%; 3 – 0,0035% Y_2O_3 ; в) – 07X19H11M3 в 4М H_2SO_4 : 1 – 0%; 2 – 0,0017 %; 3 – 0,0030 %; 4 – 0,0035 % YF_3 .

Таблица 1

Химический состав наплавленного металла

Марка стали	Химический состав, %масс								
	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti	S	P
10X18H9T	0,11	18,7	7,9	0,95	0,6	–	0,07	0,012	0,014
07X19H11M3	0,07	18,5	10,1	0,9	0,6	2,1	–	0,014	0,016
10X20H9Г6	0,11	19,3	9,0	5,3	0,9	–	0,09	0,011	0,019
04X18H9	0,04	18,8	9,0	3,3	0,9	–	–	0,011	0,013

ного тока на зависимостях $\lg i = f(E)$ указывает на то, что механизм разряда ионов H_3O^+ контролируется замедленной диффузией адатомов H к местам рекомбинации. Предельные катодные токи, разряд ионов гидроксония более чем в 80 раз уменьшаются в системе 07X19H11M3 + 0,003 % $YF_3/4M H_2SO_4$. Наличие анодных предельных токов на вторых анодных участках в области существования тонких полупроводниковых барьерных пленок для межфазных границ 07X19H11M3 + $x\% Y_2O_3/4M H_2SO_4$ и 07X19H11M3 + 0,003% $YF_3/4M H_2SO_4$ находится в противоречии с закономерностями анодного растворения металлов при замедленности анодной диффузионной стадии отвода продуктов реакции из двойного электрического слоя (ДЭС) [7].

Повышение содержания Y в наплавленном металле (до 0,0032 % масс.) сопровождается ростом коррозионной стойкости. Этот эффект обусловлен блокировкой активных центров соединениями иттрия и образованием более плотных защитных пленок. Химический анализ поверхности показывает, что пассивные пленки обогащены РЗМ и хромом. Дальнейшее микролегирование РЗМ наплавленного металла (более 0,0032 % масс.) приводит к ухудшению коррозионных свойств исследуемого металла (рис. 2). Так, для стали 12X18H2Т при $E = -80$ мВ скорость коррозии снижается более чем на два порядка при вводе в покрытие электрода 1% масс Y (рис. 1а). Заметно снижаются также токи пассивации. Аналогичное влияние на скорость растворения стали оказывает оксид иттрия. При этом скорость электрохимической стадии растворения стали при $E = -60$ мВ замедляется более, чем на два порядка. Облегчается переход металла шва в пассивное состояние; на падающем участке анодной кривой при $E > E_{\text{пас}}$ электрод интенсивно пассивируется. Микролегирование оксидом иттрия также уменьшает растворение наплавленного металла из пассивного состояния (кривые 1, 2, 3 на рис. 1б). Скорости растворения сплава, рассчитанные из поляризационных кривых, хорошо коррелируют с результатами коррозионных испытаний. Токи растворения металла шва при $E_{\text{пас}}$ снижаются при вводе в покрытие 2% Y_2O_3 почти в 20 раз, а скорость коррозии

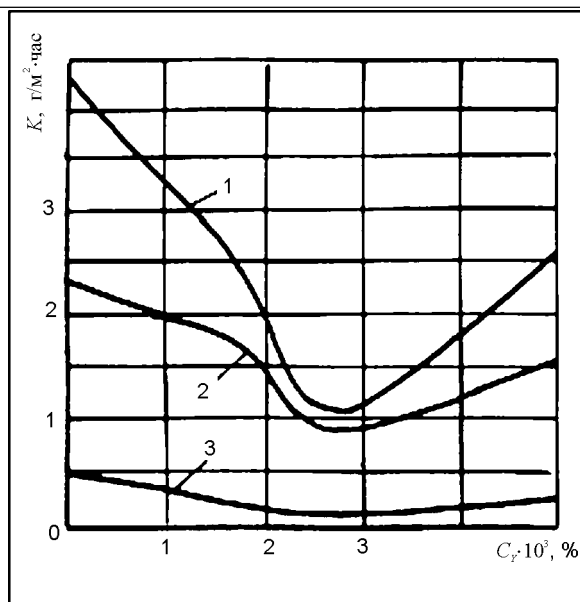


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии (K) наплавленного металла, микролегированного Y , в растворе 1M H_2SO_4 при 60 °C от остаточного содержания Y в металле: 1 – 10X20H9Г6; 2 – 12X18H10Т; 3 – 07X19H11МЗ.

при потенциале $E_{\text{корр}} < E_{\text{пас}}$ замедляется примерно в 5 раз и защитный эффект достигает 78%. Еще более эффективным оказался ввод в сталь иттрия в виде фторида YF_3 . Как видно из рис. 1в, потенциал коррозии стали, легированной добавками фтористого иттрия, смещается в область более положительных анодных потенциалов, и активация имеет место при более низких плотностях тока на анодных участках вольтамперной кривой. Увеличение концентрации YF_3 в покрытии до 2% еще более затрудняет анодное растворение наплавленного металла (рис. 1в). Защитный эффект достигает 81%.

Наименее стойким в растворах 1M H_2SO_4 является наплавленный металл 10X20H9Г6. Однако, введение иттрия и его оксида в эту сталь значительно повышают ее коррозионную стойкость. Электрохимическое поведение указанного наплавленного металла (рис. 1) полностью аналогично поведению наплавленных металлов на сталях 12X18H9Т и 07X14H11МЗ. Защитное действие иттрия при оптимальном легировании для него достигает 75 %, а оксида иттрия 73 %.

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Металлографическими исследованиями установлено сильное модифицирующее влияние

РЗМ на структурные составляющие наплавленного металла – дробление кристаллитов и зерен. В РЗМ-содержащем металле уменьшается количество δ -феррита. Границы зерен и кристаллитов утончаются и становятся более совершенными. Дальнейшее увеличение содержания Y (более 0,0032 % масс.) приводит к выделению на границах зерен иттрий-содержащей фазы. При анализе результатов исследований установлено, что введение иттрия в металл наплавки приводит к диспергированию дендритной структуры (рис. 3).

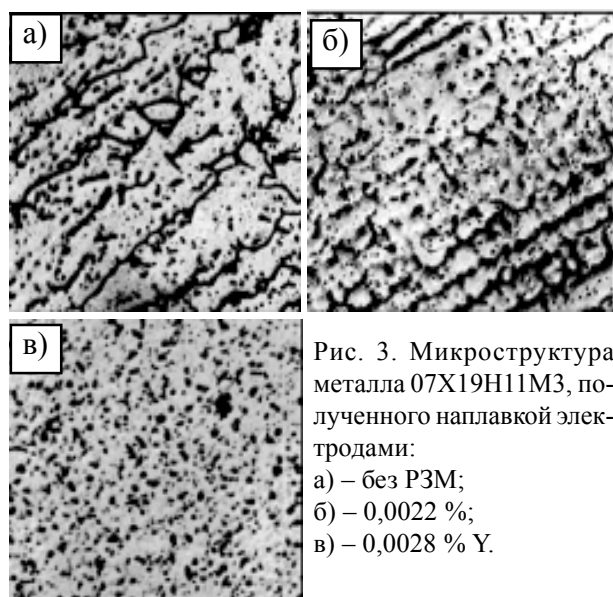


Рис. 3. Микроструктура металла 07X19H11M3, полученного наплавкой электродами:
а) – без РЗМ;
б) – 0,0022 %;
в) – 0,0028 % Y.

Концентрация иттрия в металле наплавки (0,0022 %), при вводе его в электродное покрытие в виде металлической добавки, приводит к размельчению ветвей дендритных образований (рис. 3б), существенно уменьшается количество ветвей второго порядка [5]. Расстояние между дендритными ветвями уменьшается в 2 – 3 раза. Увеличение концентрации иттрия до 0,0032% приводит к устранению дендритных форм (рис. 3в).

Неметаллические включения (НВ) в РЗМ-содержащем сплаве преимущественно расположены в теле зерна в отличие от исходного варианта, где НВ распложены по границам зерен. В металле с РЗМ НВ измельчены (менее 1 мкм). Форма их приближается к шарообразной. При микролегировании химический состав НВ изменяется и становится более сложным: светлые оксидные содержат Mn, Si, S, Y, Ce, Al, O; темные сложные карбиды: С, Mn, Y, Ce, S (свечение в отраженных электронах).

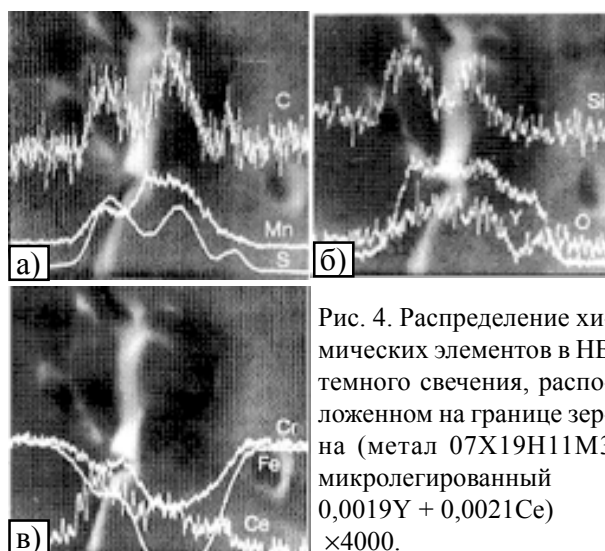


Рис. 4. Распределение химических элементов в НВ темного свечения, расположенном на границе зерна (металл 07X19H11M3 микролегированный 0,0019Y + 0,0021Ce) $\times 4000$.

В большинстве НВ с РЗМ присутствует значительное количество S (рис. 4).

Сварные швы, микролегированные иттрием в оптимальных количествах (содержание 0,0025 – 0,0032 %масс.), обладают повышенной стойкостью в химически активных средах как к общей, так и к питтинговой коррозии. Структурные изменения приводят к уменьшению микрохимической неоднородности (особенно по Ni и Cr) и способствуют образованию сплошных пассивных защитных слоев, обогащенных РЗМ (табл. 2.). Это обеспечивает более равномерное распределение электродного потенциала по поверхности металла сварного соединения.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР

Для изучения свойств полупроводниковых нанопленок образующихся на межфазной границе сталь микролегированная Y (Y_2O_3) – раствор, использовали импедансную спектроскопию и измерения дифференциальной емкости и сопротивления на фиксированной частоте переменного тока. Экспериментальные зависимости $C = f(E)$, $R = f(E)$ – для исследуемых сталей приведены на рис. 5а, б. Особенностью этих зависимостей является то, что потенциалы максимум токов их активного растворения, емкости и минимума сопротивления межфазной границы близки друг к другу. Введение микропримеси Y в сталь 10X20H9Г6 приводит к сильному тор-

Результаты анализа поверхностных слоев наплавленного металла после травления ионами аргона, методом ОЖЕ-спектроскопии

Глубина	Химический состав, ат/масс., %											
	Fe	Fe*	Cr	Cr*	Ni	Ni*	O	O*	C	C*	Ce	Y
1	62,7	68,0	10,2	4,1	10,0	12,7	3,1	10,7	4,0	4,5	4,6	5,5
	59,9	76,2	9,1	4,3	10,1	15,0	0,8	3,4	3,8	1,1	10,9	8,3
2	65,4	63,4	13,0	7,7	8,5	9,9	2,1	7,7	4,0	6,6	5,3	0,9
	63,2	72,6	12,4	8,2	8,7	11,9	0,6	2,6	0,8	1,4	12,9	1,4
3	62,3	63,6	9,5	9,4	11,3	6,5	5,3	10,3	4,0	6,9	2,9	4,7
	62,2	74,7	8,8	10,2	11,9	8,1	1,5	3,5	0,8	1,7	7,3	7,5
4	66,7	71,4	11,3	6,6	9,8	10,0	2,4	5,6	5,4	5,3	1,7	2,6
	68,2	78,1	10,7	6,7	10,5	11,6	0,7	1,8	1,2	1,2	4,4	4,3
5	69,0	69,4	7,6	8,0	10,3	10,3	2,6	4,7	5,1	5,8	0,4	2,0
	70,6	76,1	7,2	8,2	11,1	11,9	0,7	1,6	1,1	1,4	1,0	1,2
6	66,8	66,2	8,0	7,7	10,3	11,2	2,5	7,9	5,1	4,9	0,2	0,5
	69,3	73,9	8,5	7,4	10,2	13,2	0,6	2,5	0,9	1,2	0,8	0,7

*Содержание элементов в металле без РЗМ.

можно как катодного, так и анодного процессов, следствием чего является снижение дифференциальной емкости и увеличение сопротивления межфазной границы металл-раствор по сравнению с не легированной сталью. В области полной пассивации при потенциалах 0,12 – 0,3 В (рис. 5, кривые 2 – 5) также наблюдается значительное снижение емкости и увеличение сопротивления межфазной границы металл-раствор по сравнению с нелегированной сталью. При введении в состав электрода больше 1% Y (остаточное содержание >0,0027%), рис. 5, кривая 4 наблюдаются дополнительные максимумы емкости на $C = f(E)$ зависимостях при потенциалах 0,12 В и 0,05 В. Это указывает на образования здесь менее стойких защитных пленок и на изменение взаимодействия атомарного водорода с подложкой. Аналогичное поведение характерно и для электродов, которые содержат 0,0017% Y. Для стали, микролегированной оксидом иттрия, имеется только один максимум на $C = f(E)$, $R = f(E)$, $i = f(E)$ зависимостях. Снижение дифференциальной емкости в 1,5 – 2 раза и увеличение сопротивления межфазной границы металл-раствор по сравнению с нелегированной сталью наблюдается и в области активного растворения.

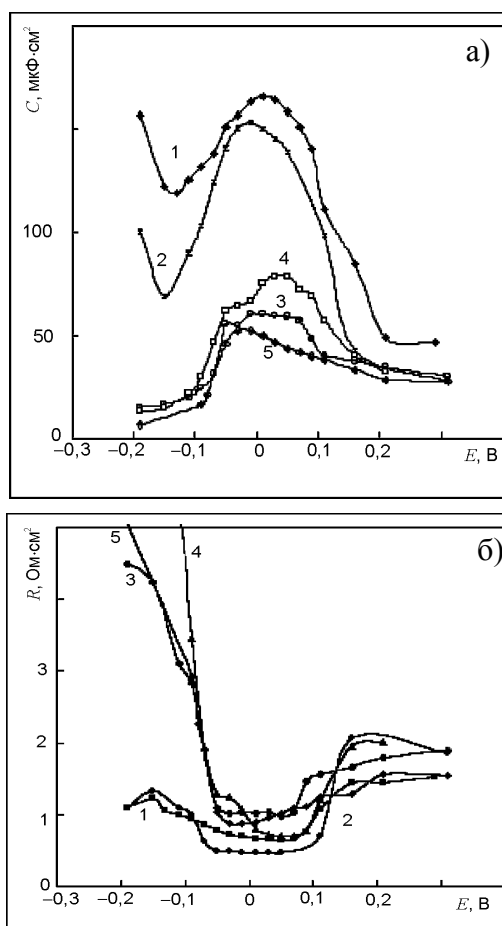
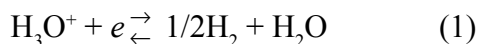


Рис. 5. Влияние поляризации электрода на реактивную (а) и активную (б) составляющие импеданса для межфазной границы 10X20H9Г6, xY/H₂SO₄ при 333 К, частоте 0,82 кГц и различном содержании добавок РЗМ в наплавленном металле: 1 – без РЗМ; 2 – 0,0017% Y; 3 – 0,0027% Y; 4 – 0,0022% Y; 5 – 0,0022% Y (Y₂O₃).

Анализ зависимостей составляющих импеданса от потенциала для межфазной границы 10X20H9Г6, xY (рис. 5) в 1М растворе H_2SO_4 , показывает, что в области стандартного потенциала реакции



на вольтфардных зависимостях (рис. 5а) наблюдаются максимумы псевдоёмкости, обусловленные адсорбционно-десорбционной перестройкой структуры ДЭС. С увеличением содержания иттрия в металле (от 0,0017 до 0,0027%) дифференциальная ёмкость в области катодных потенциалов резко падает (2,3 – 2,7 раза). При увеличении содержания иттрия в наплавленном металле более 0,0027 % наблюдается раздвоение адсорбционно-десорбционного максимума, указывающего на адсорбцию атомарного водорода в два энергетически разных состояния, как и при адсорбции его [6] на различных кристаллографических гранях платины. С увеличением содержания иттрия в сплаве соотношение концентраций этих форм водорода меняется и приводит к изменению вкладов ёмкостных компонент в общую измеряемую ёмкость в области потенциалов совместной адсорбции. Микролегирование металла сварных швов иттрием приводит к затруднению протекания электрохимических стадий восстановления ионов гидроксония и анодного растворения стали.

В условиях существенного вклада фарадеевских процессов растворения сталей в суммарный импеданс графики Мота-Шоттки показаны на рис. 6. Экспериментальные зависимости $C^{-2} = f(E)$ для межфазной границы 10X20H9Г6 + x%Y/ $H_2SO_4 - 1$ М содержат как адсорбционные, так и фарадеевские компоненты ёмкости. Измеренные по последовательной схеме замещения реактивные компоненты импеданса зависят от частоты переменного тока. Поэтому их нельзя использовать для анализа в координатах $C^{-2} = f(E)$, не смотря на то, что эти графики в некотором диапазоне потенциалов линейны. Для дальнейшего анализа активная и реактивная компоненты импеданса были пересчитаны в активную и реактивную компоненты адмиттанса, соответствующие параллельному их

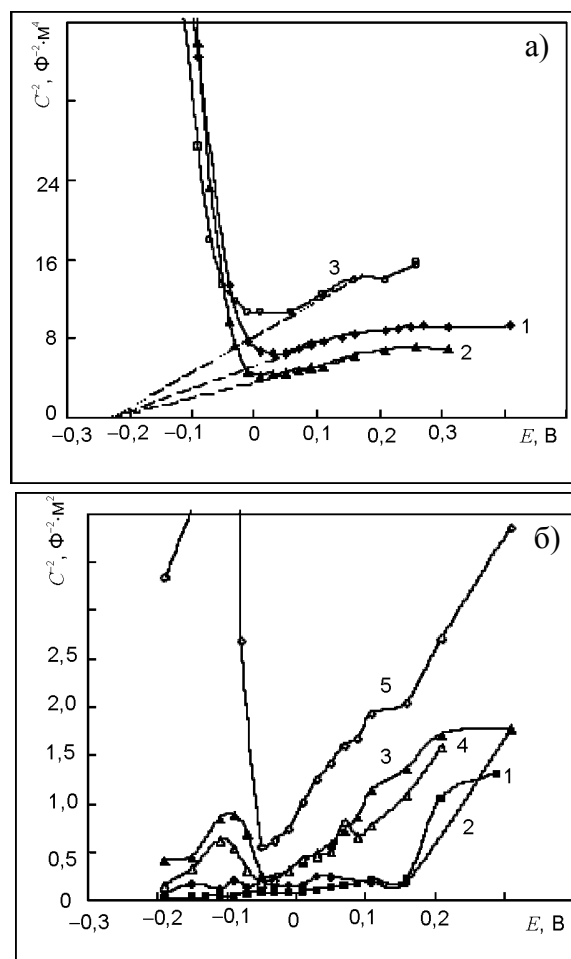


Рис. 6. Зависимости Мотта-Шоттки для межфазной границы 10X20H9Г6 + xY/ $H_2SO_4 - 1$ М, $f = 22$ Гц $T = 298$ К при различном содержании Y в наплавленном металле: 1 – без PЗМ; 2 – 0,0027%Y; 3 – 0,005%Y – а), зависимости Мотта-Шоттки для межфазной границы 10X20H9Г6, xY/ $H_2SO_4 - 1$ М, $T = 333$ К, $f = 820$ Гц при различном содержании PЗМ в наплавленном металле: 1 – без PЗМ; 2 – 0,0017%Y; 3 – 0,0027%Y; 4 – 0,005%Y; 5 – 0,0022%Y $_2O_3$ – б).

включению в эквивалентную схему замещения:

$$Y = \text{Re}Y + \text{Im}Y = R_n^{-1} + j\omega C_n \quad (2)$$

Полученные спектры в координатах $\text{Im}Y/\omega = f(\text{Re}Y/\omega)$ показаны на рис. 7, 8. Из них, путем экстраполяции на $\omega \rightarrow \infty$, находили ёмкость $C_n, \omega = \infty$. Обращает на себя внимание сильная зависимость $C_n, \omega = \infty$ от катодной и анодной поляризации [9]. Аналогичные зависимости были получены недавно для толстых напыленок (~20 нм) Ф. Ди Кварто [19] для межфазной границы $\alpha\text{-Nb}_2O_5/H_2SO_4 - 0,5$ М. Различие между нашим подходом [9] и подходом Ф. Ди Кварто [19, 20] состоит в использовании для анализа экспериментальных спектров импеданса различных эквивалентных схемах замещения. Полученные нами

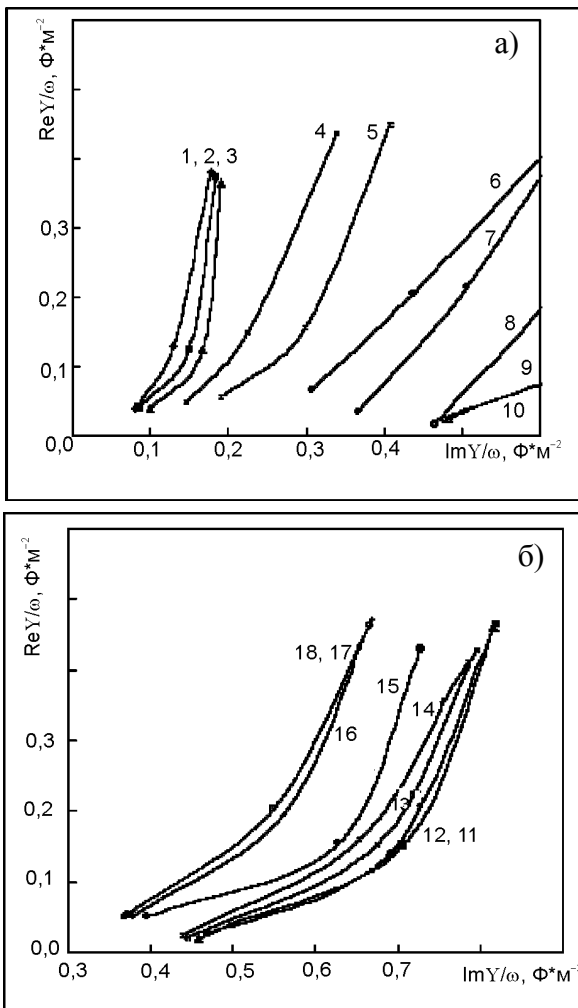


Рис. 7. Адмитансные спектры для межфазной границы 10X20H9Г6 + 0,0027%Y/H₂SO₄ – 1 М, T = 298 К при различных потенциалах: 1 – (-0,19); 2 – (-0,16); 3 – (-0,14); 4 – (-0,09); 5 – (-0,07); 6 – (-0,05); 7 – (-0,03); 8 – (-0,01); 9 – 0,01; 10 – 0,03 В – а), и при потенциалах: 11 – 0,05; 12 – 0,07; 13 – 0,09; 14 – 0,11; 15 – 0,16; 16 – 0,21; 17 – 0,26; 18 – 0,31 В – б).

спектры адмитанса в первом приближении описываются уравнением:

$$Y = ((j\omega C_d + (R_F + (j\omega C_F)^{-1})^{-1})^{-1} + j\omega C_{SC} + (R_{SC})^{-1})^{-1}, \quad (3)$$

где C_d – емкость ДЭС, R_F и C_F – соответственно сопротивление и емкость электрохимической реакции, C_{SC} и R_{SC} – соответственно, емкость и сопротивление пространственного заряда в полупроводнике. При $\omega \rightarrow 0$, $\text{Re}Y/\omega = 0$, $\text{Im}Y/\omega = C_d + C_F$, а при $\omega \rightarrow \infty$,

$$\text{Re}Y/\omega = 0, \text{Im}Y/\omega = \frac{C_d C_{SC}}{C_d + C_{SC}}. \text{ У Ф. Ди Кварто}$$

экспериментальные данные описываются уравнением:

$$Y = ((j\omega C_d + (R_F)^{-1})^{-1} + (j\omega C_{SC,p} + j\omega C_{SS,p} + (R_{SC,p})^{-1} + (R_{SS,p})^{-1})^{-1})^{-1}. \quad (4)$$

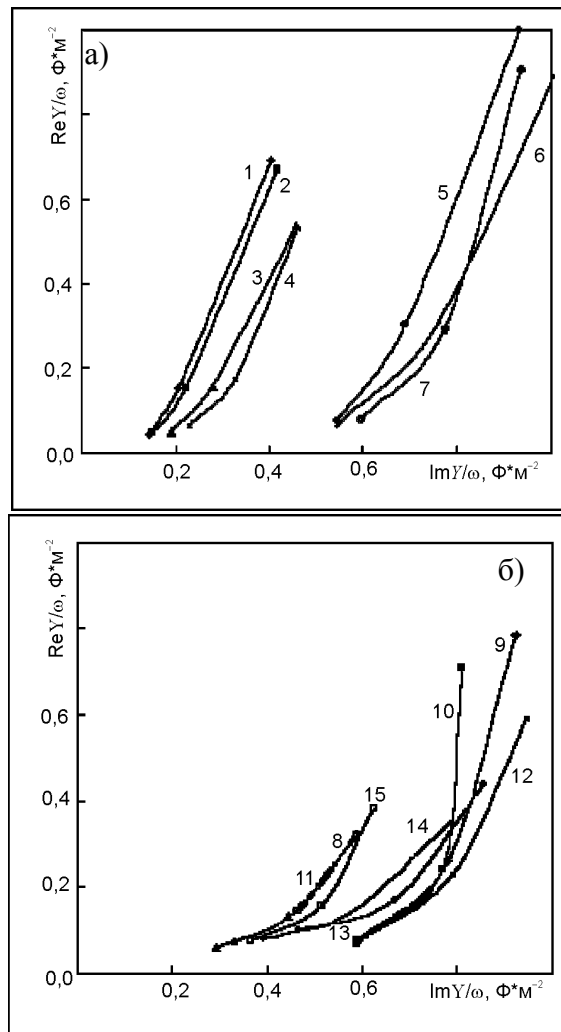


Рис. 8. Адмитансные спектры для межфазной границы 10X20H9Г6 + 0,0027%Y/H₂SO₄ – 1 М, T = 333 К при различных потенциалах: 1 – (-0,19); 2 – (-0,15); 3 – (-0,11); 4 – (-0,09); 5 – (-0,07); 6 – (-0,05); 7 – (-0,03) В – а), и при потенциалах: 8 – (-0,01); 9 – 0,03; 10 – 0,05; 11 – 0,09; 12 – 0,11; 13 – 0,16; 14 – 0,21; 15 – 0,31 В – б).

где $C_{SC,p}$, $R_{SC,p}$ – соответственно, емкость и сопротивление пространственного заряда в полупроводнике, $C_{SS,p}$, $R_{SS,p}$ – емкость и сопротивление поверхностных состояний. При условии, что $C_{SC,p} = C_{SS,p}$ и $R_{SC,p} = R_{SS,p}$ при $\omega \rightarrow 0 \lim \text{Re}Y/\omega$ не определен,

$$\text{Im}Y/\omega = \frac{C_d^2 R_F^2 + C_{SC,p} R_{SC,p}^2}{R_F^2 + 2R_F R_{SC,p} + R_{SC,p}^2},$$

$$\text{а при } \omega \rightarrow 0 \text{ Re}Y/\omega = 0, \text{Im}Y/\omega = \frac{C_d C_{SC,p}}{C_d + C_{SC,p}}.$$

Мы отдали предпочтение предложенному нами подходу, так как при малой толщине нанопленки (2–3 нм), в отличие от работ Ф. Ди Кварто, где толщина нанопленки приближа-

лась к 20 нм, пренебрегать адмиттансом фарадеевских процессов в области средних и низких частот невозможно. В то же время необходимо указать на то, что в пределе $\omega \rightarrow \infty$ обе схемы не различимы. Ниже, при расчетах, мы используем только высокочастотные данные.

Исправленные экспериментальные данные анализировали с использованием теории Мотта-Шоттки в координатах $C_{n, \omega=\infty}^{-2} = f(E)$ (рис. 9). Полученные зависимости имеют линейные участки. Наличие их указывает на то, что поверхностный слой является полупроводниковой фазой n -типа. Для этой системы полупроводниковая пленка вырождена, концентрация легирующей примеси N_D превышает $1 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, и поэтому распределение носителей заряда подчиняется статистике Ферми-Дирака.

Рассчитанные потенциалы плоских зон, толщина полупроводникового слоя и энергия Ферми окисных слоев приведены в табл. 3. Анализ результатов показывает, что с увеличением концентрации Y потенциал плоских

зон пленки смещается в отрицательную область, энергия Ферми уменьшается, что связано с увеличением энергии выхода электронов из металла в раствор электролита [8, 9].

В отличие от работ [10, 11], где анализировались вольт-фарадные зависимости при суммарной емкости ниже $20 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$, в области пассивности между Фладэ-потенциалом и потенциалом транспассивности, анализ данных позволяет построить графики Мотта-Шоттки в условиях существенного влияния фарадеевских процессов растворения сталей.

Сравнение полученной нами экспериментальной величины концентрации легирующей примеси N_D с аналогичными величинами для других окислов и сталей (SnO_2 [13], Fe_2O_3 [14], TiO_2 [15], Bi_2O_3 [16], Nb_2O_5 [17, 19, 20], WO_3 [18], AISI 304 [21]) показывает, что ни для одного из них такая величина вырождения не достигается. Поэтому перенос электрона при высоких частотах переменного тока является квантовым процессом и осуществляется путем его туннелирования через потенциальный барьер [22, 23].

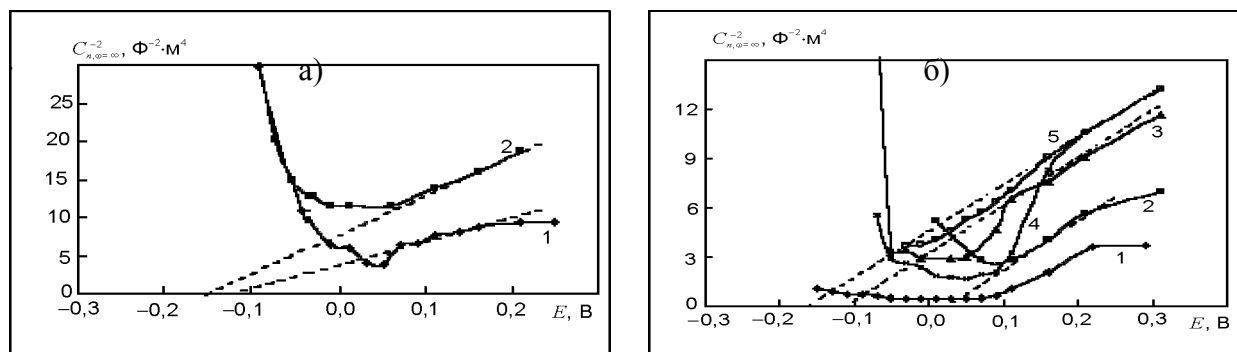


Рис. 9. а) – Исправленные зависимости Мотта-Шоттки для межфазной границы $10\text{X}20\text{H}9\text{Г}6 + x\text{Y}/\text{H}_2\text{SO}_4 - 1 \text{ М}$, $T = 298 \text{ К}$ и б) при содержании Y в наплавленном металле: 1 – 0,0027%; 2 – 0,005%Y; для этой же границы при $T = 333 \text{ К}$, и содержании P3M в наплавленном металле: 1 – без P3M; 2 – 0,0017%Y; 3 – 0,0027%Y; 4 – 0,005%Y, 5 – 0,0022%Y(Y_2O_3).

Таблица 3

Электрохимические параметры высоколегированного полупроводникового электрода в системе $10\text{X}20\text{H}9\text{Г}6 + x\% \text{ Y } (\text{Y}_2\text{O}_3)/0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$.

Легирующий компонент	$T, \text{ К}$	$E_C^{-2}, \text{ В}$	$N_D \cdot 10^{-27}, \text{ м}^{-3}$	$E_{F'} \text{ эВ}$	$E_{FB}, \text{ В}$	$\delta_{\text{мин}}, \text{ нм}$
Нет компонента	298	–	–	–	–	–
0,0027%Y	–	–0,14	5,01	6,73	–0,363	3,04
0,0050%Y	–	–0,16	2,51	4,24	–0,621	3,42
Нет компонента	333	–	–	–	–	–
0,0017%Y	–	0,03	6,66	8,12	–0,004	2,90
0,0027%Y	–	–0,14	5,06	6,76	–0,357	3,04
0,0050%Y	–	–0,18	4,62	6,36	–0,414	3,09
0,0022%(Y_2O_3)	–	–0,18	4,34	6,10	–0,428	3,12

ВЫВОДЫ

1. Модифицирование сталей оптимальными количествами добавок Y приводит к торможению как электродных стадий их анодного растворения, так и катодных стадий разряда ионов гидроксония и приводит к увеличению коррозионной стойкости их в агрессивных средах.
2. Импедансные и поляризационные измерения микролегированных РЗМ аустенитных сталей в растворах серной кислоты позволили показать, что основной причиной повышения их коррозионной стойкости является образование на их поверхности полупроводниковых пассивных нанопленок, с повышенными защитными свойствами.
3. Установлено, что микролегирование сталей иттрием диспергирует дендритную структуру и измельчает структурные составляющие, уменьшает химическую микронеоднородность и приводит к более равномерному распределению электродного потенциала по поверхности сварного шва.
4. Рассчитаны потенциалы плоских зон, толщины полупроводниковых слоев и энергии Ферми а также концентрация примесных носителей для полученных нанопленок.
5. Полученные результаты позволили разработать электроды для сварки аустенитных сталей, которые обеспечивают получения сварных швов с высокой коррозионной стойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крещановский Н.С., Сидоренко В.П. Модификаторы стали. – М.: Металлургия, 1970. – 296 с.
2. Приданцев М.В., Остапенко Г.В. Влияние редкоземельных металлов на структуру и свойства сталей X18H10T, X17H13M2T, OOX17H11//Металлы. – 1974. – № 3. – С. 136-140.
3. Александров А.Г., Лазебнов П.П., Савонов Ю.И., Лангер Н.А., Горбань В.А. Влияние иттрия на коррозионную стойкость сварных соединений стали 12X18H10T//Сварочное производство. – 1982. – № 2. – С. 12-14.

4. Нестеренко С.В., Ефименко Н.Г. Корозійна тривкість зварних з'єднань аустенітної сталі, мікролегованої рідкісноземельними металами//Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2003. – № 5, Т.39. – С. 31-38.
5. Ефименко Н.Г. О механизме влияния РЗМ на процесс кристаллизации и формирование первичной структуры шва при сварке стали//Сварочное производство. – 1990. – № 7. – С. 34-38.
6. Безлепкина Е.Б., Касаткин Э.В., Цой В.С., Божко С.И. Исследование электросорбционных свойств монокристаллических платиновых электродов//Электрохимия.–1987. – Т. 23, Вып. 10. – С. 1419-1426.
7. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1981. – 423 с.
8. Нестеренко С.В., Джелали В.В., Шушура О.С. Импедансная спектроскопия стали 10X20H9Г6 имплантированной Y в 1M H₂SO₄//Вестник НТУ “ХПИ”.– 2005.–№ 16. – С. 114-117.
9. Джелали В.В., Нестеренко С.В. Импедансная спектроскопия межфазной границы полупроводник-электролит//Вестник НТУ “ХПИ”. – 2005. – № 15. – С. 47-50.
10. Bojinov M., Fabricius G., Laitinen T., Make-la K., Saario T., Sundholm G. Influence of molybdenum on the conduction mechanism in passive films on iron-chromium alloys in sulphuric acid solution//Electrochim. Acta. – 2001.– Vol. 46. – P. 1339-1358.
11. Ferreira M.G.S., Hakiki N.E., Goodlet G., Fatty S., Simoes A.M.P., Da Cunha Belo M. Influence of the temperature of film formation on the electronic structure of oxide films formed on 304 stainless steel//Electrochim. Acta. – 2001. – Vol. 46. – P. 3767-3776.
12. Tsuchiya H., Fujimoto S., Chinara O., Shibata T. Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulfuric acid solution//Electrochim. Acta. – 2002. – Vol. 47. – P. 4357-4366.
13. Унтила Г.Г., Бартенев В.Я., Рубин Л.Б. Определение потенциала плоских зон поликристаллического SnO₂-электрода из графиков Мотта-Шоттки//Электрохимия.– 1985.– Т. 21. – Вып. 2. – С. 281-284.
14. Sukhotin A.M., Grilikhes M.S., Lisovaya E.V. The influence of passivation on the kinetics of the dissolution of iron-1. Outer layer of the passivating film as a heavy doped thin semiconductor and Mott-Schottky equation//Electrochim. Acta. – 1989. – Vol. 34. – P. 109-112.

15. Cooper G., Turner J.A., Nozik A.J. Mott-Schottky plot and flat band potential for single crystal rutile electrodes//J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129. – P. 1973-1976.
16. Позняк С.К., Кулак А.И. Электрохимические свойства анодных пленок оксида висмута. Емкостные измерения//Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – Вып. 10. – С. 1393-1395.
17. Di Quatro F., Piazza S., Sunseri C. Amorphous semiconductor-electrolyte junction. Impedance study on the α -Nb₂O₅-electrolyte junction//Electrochim. Acta. – 1990. – Vol. 35. – P. 99-107.
18. Di Quatro F., Aimiwu V.O., Piazza S., Sunseri C. Amorphous semiconductor-electrolyte junction. Energetics at the WO₃-electrolyte junction //Electrochim. Acta. – 1991. – Vol. 36. – P. 1817-1822.
19. Di Quatro F., La Mantia F., Sunseri C. Physico-chemical characterization of passive films on niobium by admittance and electrochemical impedance spectroscopy studies//Electrochim. Acta. – 2005. – Vol. 50. – P. 5090-5102.
20. Di Quatro F., La Mantia F., Sunseri C. Recent advances on physico-chemical characterization of passive films by EIS and differential admittance techniques//Corrosion Science. – 2006. – Vol. 49. – P. 186-194.
21. Di Paola A. Semiconducting properties of passive films on stainless steels//Electrochim. Acta. – 1989. – Vol. 34. – P. 203-210.
22. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. – М.: Ин. литра, 1948. – 583 с.
23. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Современное состояние теории электродных процессов. В кн. Электрохимия. 1967. Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1969. – 235 с.

УТВОРЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ АУСТЕНІТНОЇ СТАЛІ

С.В. Нестеренко, В.В. Джелали

Внаслідок електрохімічних досліджень було показано, що на міжфазових межах 10X20Н9Г6/H₂SO₄ – 1М, що були легіровані $x\%$ за масою Y , при різних температурах існує напівпровідниковий шар n -типу, що забезпечує підвищення корозійної стійкості. Аналіз даних імпедансу в рамках теорії Мотта-Шоттки свідчить, що для даної системи напівпровідникова плівка є виродженою, концентрація легіруючої домішки N_D перевищує $1 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, і тому розподіл носіїв заряду підкоряється статистиці Фермі-Дірака. Мікроструктурні дослідження, визначення мікрохімічної нерівномірності, складу та розподілу НВ у наплавленому металі виконували за допомогою електронних мікроскопів “Сомебах” фірми “Сомеса” та “Comscan-4” з пристрієм для мікрорентгеноструктурних аналізів “Link System 860”. Визначення складу пасивних плівок проводили за допомогою методу електронної Оже-спектроскопії на спектрометрі “JAMP-10S” фірми “JEOL”. Було встановлено, що зварювальні шви, що були мікролегіровані РЗМ, мають в 3 – 4 рази більшу корозійну стійкість в порівнянні зі зварювальними швами, що були виготовлені за допомогою серійних електродів.

FORMATION OF SEMICONDUCTING NANO-STRUCTURES ON THE SURFACE OF AUSTENITE STEEL

S.V. Nesterenko, V.V. Jelali

The thesis is paper to investigation of welds corrosion resistance of austenitic chrome-nickel (18-8) and chrome-nickel-molybdenum (18-8-2) stainless steel samples. The welds were micro-alloyed with rare-earth metals (REM) and their compounds. Investigation has shown that the metal anodic solution was hindered and metal passivation occurred more readily when welds were micro-alloyed by Y and/or its compounds and by complex mixture of Y and Ce. It was established that auto solution currents after full passivation REM-containing Cr-Ni-Mo metal are smaller than it has been observed for initial variant. Yttrium optimal content was 0,0025 – 0,0032 mass.%. A structural change leads to the micro-chemical heterogeneity decrease (especially for samples with Ni and Cr) and ensures continuous formation of passive protective films enriched with REM. The analysis of dependences $C_{\omega \rightarrow \infty}^{-2} = f(E)$ were with usage of the theory Mott-Schottka's and Grilikhes's approach enabled to show that implantation Y in the chrome-nickel alloy converts its surface layer into the semi-conductor state. This remarkable fact leads to more uniform electrode potential distribution on metal surface of the welding compound and hinders local corrosion development.