

УДК 537.534; 620.193

Исследование состава, структуры и электрохимических свойств углеродно-азотных покрытий на поверхности стали Ст3

Т.С. Картапова¹, О.Р. Бакиева¹, Е.М. Борисова², В.Л. Воробьев¹,
Ф.З. Гильмутдинов¹, А.А. Колотов¹, В.М. Ветошкин¹, С.М. Решетников^{1,2}

¹ Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук,
426067 Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
E-mail: Gilmutdinov_f@mail.ru

² Удмуртский государственный университет, 426034 Ижевск, ул. Университетская, 1
Поступила в редакцию 7 марта 2019 г., окончательный вариант — 7 марта 2019 г., принята к публикации 27 мая 2019 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован химический состав покрытий на поверхности стали Ст3, полученных магнетронным распылением углерода с последующей ионной имплантацией ионов азота. По результатам электрохимических испытаний получены потенциодинамические кривые в нейтральном боратно-буферном растворе и в децимолярных растворах щелочи и кислоты в условиях естественной аэрации. Обнаружено снижение плотности анодных токов как в области условно активного растворения, так и в пассивной области потенциалов. Предполагается, что пассивное состояние образцов стали Ст3 с углеродно-азотными покрытиями связано не только с наличием плотного поверхностного слоя на основе разупорядоченного углерода, но и с образованием на границе раздела “покрытие–металл” нестехиометрических карбидов, карбонитридов или оксикарбонитридов железа.

Ключевые слова: ионная имплантация, азот, железо, углерод, нитриды, карбиды, карбонитриды, поверхность, состав, структура, электрохимические свойства.

DOI: 10.30791/0015-3214-2019-4-27-35

Введение

Ранее в [1] было показано, что для формирования защитных углеродных и углеродно-азотных слоев на поверхности железа необходимо обеспечить сплошность и высокую плотность покрытия и контролировать степень разупорядочения структуры углеродного слоя. Важную роль также играет наличие переходного слоя из нестехиометрических соединений переменного состава на основе Fe, C, N, который формируется при ионно-лучевом пе-

ремешивании углеродных пленок, нанесенных методом магнетронного напыления, в случае, когда внедренные ионы N⁺ достигают границы раздела “углеродная пленка–металл”. Возможное участие кислорода в формировании структуры переходного слоя связано с присутствием даже небольшого количества остаточного кислорода на поверхности мишени после ее прогрева в высоком вакууме до 200°C.

В работе [2] также было показано, что сверхтонкие (8-15 нм) пленки, модифицированные бом-

бардировкой ионами азота, а также поверхность железа после удаления углеродного слоя до переходной области обладают повышенными антикоррозионными защитными свойствами в боратном буферном растворе, что характеризуется снижением тока анодного растворения железа. Результаты, полученные на модельных образцах армко-железа, позволяют предполагать возможность применения углеродно-азотных пленок в качестве защитных и на низколегированных конструкционных сталях.

В данной работе представлены результаты аналогичных исследований коррозионно-электрохимического поведения образцов стали Ст3 с нанесенными углеродно-азотными покрытиями толщиной не более 20-22 нм в различных средах. Толщина нанесенных покрытий была соизмерима с пробегом ионов азота N^+ с энергией 20-30 кэВ в углеродном слое.

Методика эксперимента

Исходная углеродная пленка толщиной 20-22 нм наносилась на поверхность подложки из стали Ст3 методом магнетронного напыления в среде аргона с использованием графитовых мишеней. Толщина углеродной пленки определялась на интерференционном микроскопе МИИ-4 и атомно-силовом микроскопе SOLVER Pro по величине ступеньки, образованной при напылении углерода на подложку, часть поверхности которой была закрыта маской.

Ионно-лучевое перемешивание магнетронных пленок углерода на поверхности стали Ст3 проводили при бомбардировке ионами азота N^+ с энергией $E = 20$ кэВ дозой $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см² на установке на базе высоковакуумного поста УСУ-4 с плазменным источником ионов с ненакаливаемым катодом импульсно-периодического действия "Пион-1М". Длительность импульса составляла 1 мс, частотой следования импульсов 200 Гц, средняя плотность ионного тока в импульсе — 100 мкА/см². Остаточное давление в камере облучения составляло 10^{-4} Па. Сепарация однозарядных ионов N^+ осуществлялась с использованием фильтра Вина. Энергия ионов и доза облучения выбирались из условий получения наилучших результатов электрохимических исследований, полученных ранее на мишенях армко-железа с аналогичными углеродными покрытиями [1-3], а также минимального нагрева мишени, исключающего отжиг дефектной структуры, формируемой при ионной имплантации. Температура мишени в процессе ионной имплантации не превышала 100°C.

Химический состав поверхностных слоев исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре SPECS с использованием $Mg K_{\alpha}$ -излучения ($h\nu = 1253,6$ эВ) при послойном травлении поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ (плотность тока 30 мкА/см², скорость травления ~1 нм/мин). Данный метод послойного РФЭС анализа, безусловно, вносит дополнительные изменения структуру исследуемого объекта, в том числе вследствие селективного распыления компонентов и радиационно-стимулированной диссоциации, однако гораздо менее "жесткий", чем при ионной имплантации, режим ионного травления в электронном спектрометре оказывает гораздо более слабое влияние на характер межатомного взаимодействия в исследуемых пленках.

Экспериментальные РФЭС-спектры обрабатывались с помощью пакета программ CasaXPS. Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла $\pm 3\%$ от измеряемой величины.

Степень разупорядочения структуры поверхностных пленок оценивалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС пленок были получены на спектрометре HORIBA Jobyn Yvon HR800 с использованием гелий-неонового лазера ($\lambda_{ex} = 632,8$ нм).

Электрохимические исследования проводились методом снятия анодных потенциодинамических кривых в нейтральной среде боратного буферного раствора (ББР) с pH = 7,4 в растворе 0,1М NaOH и в растворе 0,1М H₂SO₄ с помощью потенциостата Eco-Lab 2A-100 (УдГУ). Растворы готовили на дистиллированной воде, аэрация растворов естественная, температура среды $20 \pm 2^\circ C$. При измерениях использовалась стандартная электрохимическая ячейка ЯСЭ-2, с насыщенным хлорид-серебряным электродом сравнения, относительно которого и определялись электродные потенциалы. Скорость сканирования потенциала при снятии потенциодинамических кривых составляла 2 мВ/с. Плотность анодного тока I (мкА/см²) рассчитывалась на видимую (геометрическую) поверхность электрода.

Результаты и обсуждение

РФЭС и КРС исследования

На рис.1 приведено распределение элементов в поверхностных слоях стали Ст3 с углеродной пленкой после имплантации ионов азота. Как

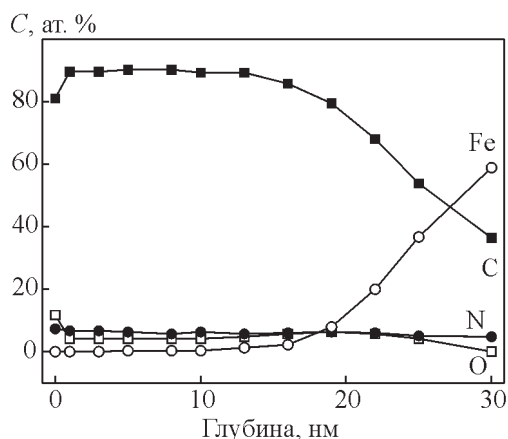


Рис.1. Концентрационные профили элементов в ионно-модифицированных слоях углеродно-азотной пленки на поверхности стали Ст3.

Fig.1. Elemental concentration profiles in ion-modified layers of carbon-nitrogen film on the surface of the carbon steel.

видно, концентрация внедренного азота, как и при исследованиях пленок на армко-железе [1-2], составляет 5-6 ат.%. При этом можно отметить, что азот внедряется глубже границы раздела “пленка–сталь”, а его концентрация по всей глубине находится примерно на одинаковом уровне.

C1s спектры углеродной пленки, имплантированной ионами азота, отличаются от спектра эталон-

ного пиролитического графита [4] существенным (более чем в 1,5 раза) уширением и асимметрией в сторону больших энергий связи. На рис.2 приведено оценочное разложение C1s-спектра на составляющие, из которого следует, что углерод в пленке находится в нескольких химически неэквивалентных состояниях. Преобладающая компонента ($E_{\text{св}} = 284,4$ эВ) относится к углероду в графитоподобной координации (sp^2 -гибридизованный углерод), а компонента в области 285,5-286,0 эВ характерна для углерода с разупорядоченной структурой. В эту же область (285,5-286 эВ) может давать вклад sp^3 -гибридизованный углерод в алмазоподобных структурах. Дополнительную информацию о наличии sp^3 -гибридизованного углерода содержит спектр плазмонных потерь (рис.3), в котором при сравнении с аналогичным спектром высокоориентированного пиролитического графита явно выделяется компонента в области 318-320 эВ. Спектр плазмонных потерь эталонной алмазной пленки имеет главную компоненту именно в этой области энергий связи.

Ионы азота, внедряясь в углеродную пленку, в основном замещают атомы углерода в двух главных кристаллографических позициях — узлах графитоподобных структур и в позициях разупорядоченной или тетраэдрически координированной структур, вероятно с sp^3 -гибридизацией валентных

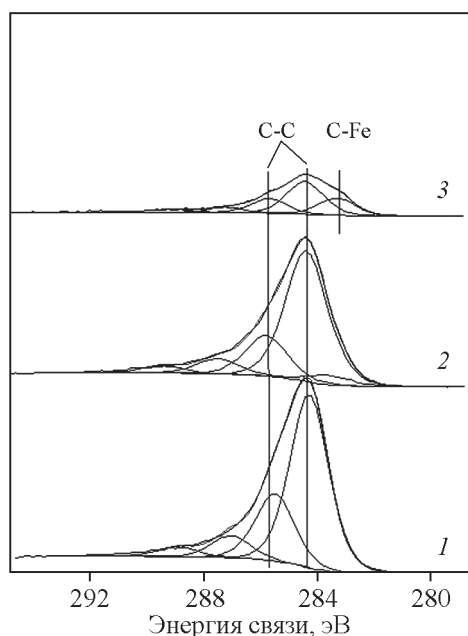


Рис.2. C1s-спектры углеродно-азотной пленки: 1 — свободная поверхность; 2 — на глубине 19 нм; 3 — на глубине 30 нм.

Fig.2. C1s-spectra of carbon-nitrogen film: 1 — on the surface; 2 — at 19 nm from the surface; 3 — at 30 nm from the surface.

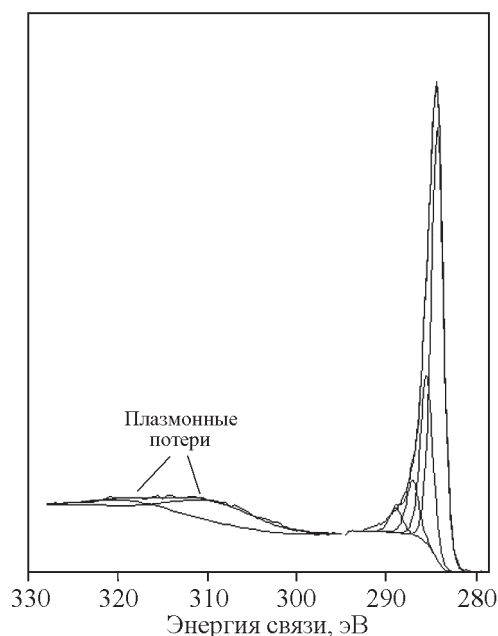


Рис.3. C1s-спектр поверхности углеродно-азотной пленки в области плазмонных потерь.

Fig.3. C1s-spectra of the surface of carbon-nitrogen film in the field of plasmon losses.

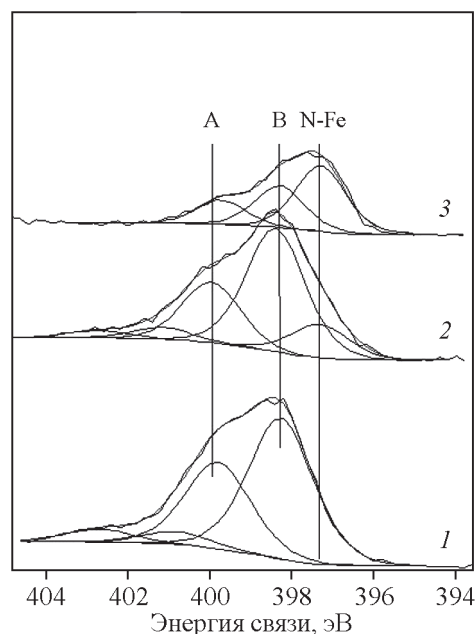


Рис.4. N1s-спектры углеродно-азотной пленки на стали 3: 1 — исходная поверхность; 2 — на глубине 19 нм; 3 — на глубине 30 нм. А и В — азот в различных координациях в структуре углеродной пленки.

Fig.4. N1s-spectra of carbon-nitrogen film on the carbon steel: 1 — initial surface; 2 — at 19 nm from the surface; 3 — at 30 nm from the surface. A and B — nitrogen in different coordination in the structure of carbon film.

электронов. Соответственно, N1s-спектр азота также состоит из двух главных интенсивных компонентов с энергиями связи ~ 398 и ~ 400 эВ (А и В на рис.4). По литературным данным [5-9] оба эти пика соответствуют двум различным способам внедрения азота в углеродную структуру с замещением атомов углерода. При этом в большинстве работ пик с $E_{\text{св}} \approx 400$ эВ относят к азоту, внедренному в позиции, характерные для sp^2 -гибридизованного углерода, в том числе в упорядоченные графеновые слои и графитоподобные структуры. Пик с $E_{\text{св}} = 398$ эВ обычно приписывается азоту, внедренному в позиции sp^3 -гибридизованного тетраэдрически координированного углерода, либо азоту, замещающему атомы углерода в областях с нарушениями гексагональной структуры или на краях графеновых плоскостей.

Компоненты с энергией связи более 401 эВ относятся к азоту, внедренному в различных формах (атомарной или молекулярной) в междоузельные или межслоевые пространства и пустоты без замещения атомов углерода. Вблизи границы раздела “пленка–сталь”, где есть достаточное количество железа (рис.5), возникает и растет компонента

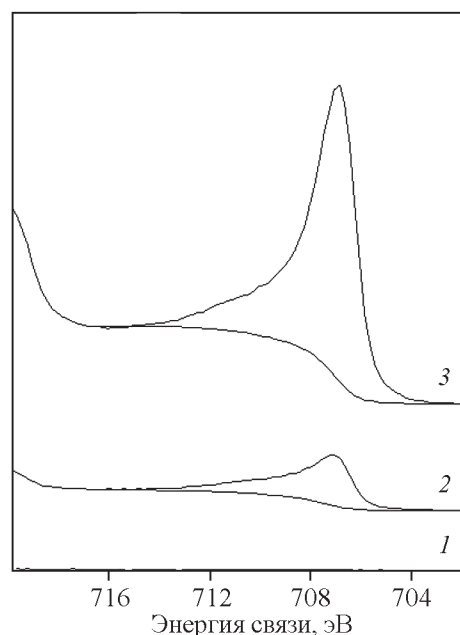


Рис.5. Fe2p_{3/2}-спектры с поверхности (1) и слоев на глубине 19 нм (2) и 30 нм (3).

Fig.5. Fe2p_{3/2}-spectra from the surface (1) and from the layers at depth of 19 nm (2) and 30 nm (3).

спектра N1s с $E_{\text{св}} = 397,4$ эВ, которая характерна для связей N-Fe. Соответственно, компонента C1s-спектра переходной области “пленка–металл” после имплантации ионов азота, имеющая значение $E_{\text{св}} = 283,4$ эВ, характерна для углерода в химической связи C-Fe. С учетом переменного состава переходной области, наличия спектральных признаков взаимодействия N-Fe, C-Fe и примесей кислорода, можно утверждать о формировании в переходной области нестехиометрических метастабильных структур переменного состава с участием углерода, азота, железа и кислорода, что согласуется с результатами, полученными для углеродно-азотных пленок на армко-железе [2].

Результаты спектроскопии КРС подтверждают данные РФЭС о разупорядоченной структуре ионно-модифицированной углеродно-азотной пленки на поверхности стали Ст3. Спектры КРС состоят из неразрешенных пиков G и D. Высокое значение отношения интенсивностей компонентов D/G связано с существенным разупорядочением структуры углеродного слоя [10]. Размытие спектра в область 1200 см^{-1} в обоих случаях может быть связано с наличием в этой области еще одного пика (Т-полоса), также характерного как для разупорядоченного углерода, так и для углерода с sp^3 -гибридизацией валентных электронов. Согласно [11], слабоин-

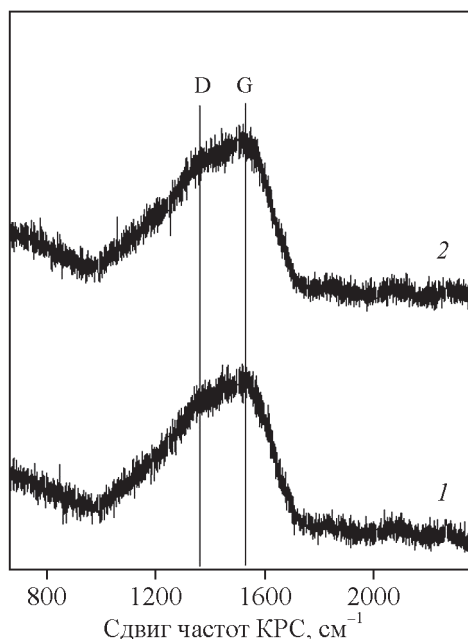


Рис.6. Спектры комбинационного рассеяния света углеродно-азотной пленки, сформированной ионами азота ($E = 20$ кэВ, $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см²), на поверхности армко-железа (1) и Ст 3 (2).

Fig.6. Raman spectra from the carbon-nitrogen film irradiated with N^+ ions ($E = 20$ keV, $D = 5 \cdot 10^{16}$ cm⁻²) on the surface of armco-iron (1) and carbon steel (2).

тенсивные полосы в области 2200 см⁻¹ связаны с внедрением азота в структуру углерода. Таким образом, из результатов спектроскопии КРС следует, что на поверхности стали Ст.3 формируется покрытие разупорядоченного углерода с внедренным азотом, а отсутствие “провала” между пиками G и D можно объяснить вкладом связей C–Fe, формирующихся вблизи границы раздела. Из рис.6 следует идентичность спектров КРС углеродно-азотных пленок, полученных на поверхности армко-железа и стали Ст3, что позволяет сделать вывод об одинаковой степени их разупорядоченности. Соответственно, результаты РФЭС и КРС C–N пленок на стали Ст3 позволяют предполагать улучшение их коррозионно-электрохимических свойств, аналогично углеродно-азотным пленкам на армко-железе [1].

Электрохимические исследования

На рис.7 представлены анодные поляризационные кривые стали Ст3 в боратно-буферном растворе с pH = 7,4. Как видно, кривая 1 для исходной стали Ст3 соответствует типичной кривой для сплавов на основе железа, склонных к пассивации в нейтральных средах. Одновременно с этим можно отметить, что на анодной кривой отчетливо виден участок условно активного растворения, который характеризуется высокими плотностями тока. При достижении критического потенциала (в нашем случае $E \approx -500$ мВ) наблюдается снижение тока и переход металла в пассивное состояние с последующей перепассивацией при потенциале $E \approx 900$ мВ.

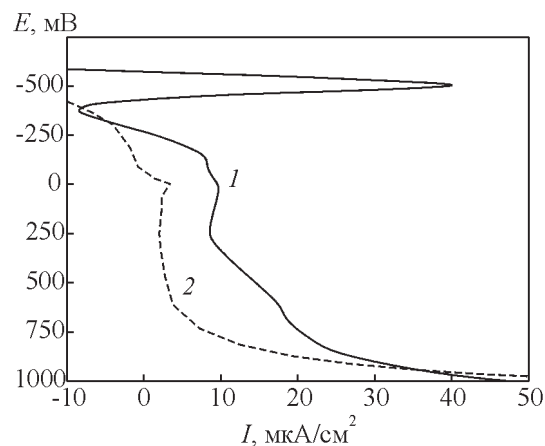


Рис.7. Потенциодинамические кривые образцов стали 3 в среде боратно-буферного раствора с pH = 7,4: 1 — в исходном состоянии; 2 — с углеродной пленкой после бомбардировки ионами аргона ($E = 30$ кэВ, $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см²).

Fig.7. Potentiodynamic curves of the carbon steel in the borate-buffer solution with pH = 7,4: 1 — in initial state; 2 — with carbon film after argon irradiation ($E = 30$ кэВ, $D = 5 \cdot 10^{16}$ ion/cm²).

Образец стали с углеродным покрытием, подвергнутым имплантации азота (кривая 2, рис.7), практически сразу переходит в пассивное состояние при полном отсутствии области условно активного растворения. При этом наблюдается снижение анодного тока в области активного растворения в 30-40 раз, а в области пассивного состояния — до 5-6 раз. Учитывая особую роль адсорбции молекул воды при переходе железа и его сплавов в пассивное состояние, можно отметить, что нанесение углеродно-азотного покрытия блокирует свободные участки поверхности стали, что облегчает переход поверхности в пассивное состояние.

В растворе 0,1M NaOH также наблюдается улучшение коррозионных характеристик поверхности стали с ионно-модифицированным углеродно-азотным покрытием (рис.8). Учитывая, что в щелочных растворах особую роль при переходе железа и его сплавов в пассивное состояние играют анионы гидроксида, можно отметить, что и в этом

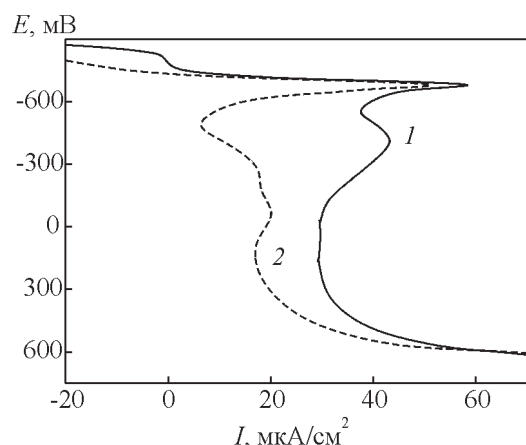


Рис.8. Потенциодинамические кривые образцов стали 3 в среде 0,1М NaOH: 1 — в исходном состоянии; 2 — с углеродной пленкой после бомбардировки ионами аргона ($E = 30$ кэВ, $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см²).

Fig.8. Potentiodynamic curves of the carbon steel in the 0,1M NaOH: 1 — in initial state; 2 — with carbon film after argon irradiation ($E = 30$ кэВ, $D = 5 \cdot 10^{16}$ ion/sm²).

случае наличие смешанной углеродно-азотной пленки также способствует переходу поверхности стали в пассивное состояние. По аналогии с нейтральным раствором можно считать, что предварительно нанесенная пленка закрывает свободные места поверхности, тем самым облегчая процесс пассивации оставшихся активных участков.

Ранее в работе [12] было показано, что неравновесные нестехиометрические карбиды, образованные на поверхности железа или нелегированной стали, способствуют снижению перенапряжения водорода в щелочной среде, то есть повышению скорости реакции катодного выделения водорода. Анализ катодных участков поляризационных кривых свидетельствует, что и в этом случае наличие нестехиометрических карбо-нитридных соединений в виде пленки повышает скорость катодного выделения водорода. Так, например, катодный ток плотностью $J = -20$ мкА/см² достигается в исходном образце при катодном потенциале $E \approx -880$ мВ, а в образце с C-N пленкой при $E \approx -830$ мВ, что свидетельствует о том, что перенапряжение катодного выделения водорода на образце стали без ионно-модифицированной углеродно-азотной пленки примерно на 50 мВ выше, чем на образце с пленкой.

На рис.9 показаны поляризационные кривые в 0,1М H₂SO₄. В отличие от нейтральных и щелочных сред, в кислом растворе и исходные, и ионно-модифицированные образцы не подвергаются пассивации. Тем не менее, и в этом случае наличие поверхностной пленки заметно тормозит анодное

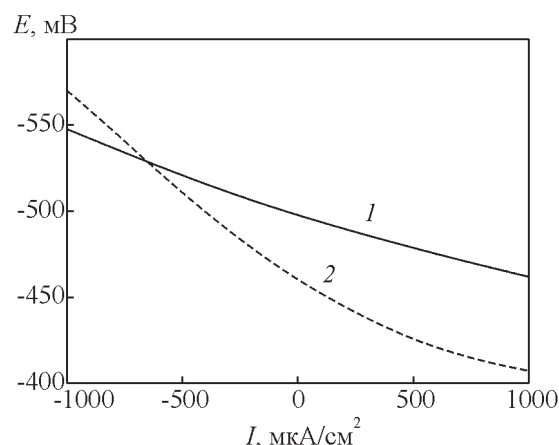


Рис.9. Потенциодинамические кривые образцов стали 3 в среде 0,1М H₂SO₄: 1 — в исходном состоянии; 2 — с углеродной пленкой после бомбардировки ионами аргона ($E = 30$ кэВ, $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см²).

Fig.9. Potentiodynamic curves of the carbon steel in the 0,1M H₂SO₄: 1 — in initial state; 2 — with carbon film after argon irradiation ($E = 30$ кэВ, $D = 5 \cdot 10^{16}$ ion/sm²).

растворение металла с покрытием по сравнению с исходным образцом. Так, например, при потенциале $E \approx -450$ мВ анодный ток для образца с углеродно-азотным покрытием составляет $J \approx 100$ мкА/см², а для необработанного превышает 1000 мкА/см².

Таким образом, нанесение смешанных ионно-имплантированных углеродно-азотных слоев существенно повышает коррозионную стойкость нелегированной стали в кислой среде.

Анализ катодных участков поляризационных кривых показал, что в данном случае перенапряжение водорода на обработанном образце выше, чем на необработанном. Эти результаты свидетельствуют о том, что при данных режимах нанесения смешанных слоев получить катодно-активный электрод для кислых сред не представляется возможным. Учитывая, что в литературе представлены сведения о значительном снижении перенапряжения выделения водорода на металлургически полученных фазах “железо-углерод” [13-15], представляется перспективным провести дальнейшие исследования по поиску режимов имплантации углерода и других смешанных слоев в качестве перспективных катодных материалов для получения водорода электролизом кислых сред.

Выводы

Установлено, что имплантация углеродных пленок, нанесенных на сталь Ст3 методом магнетронного напыления, ионами азота улучшают

антикоррозионные свойства стали Ст3 в нейтральной, кислой и щелочной средах. Создаваемые таким способом поверхностные слои в нейтральной и щелочной средах способствуют переходу поверхности стали в пассивное состояние. В кислой среде защитное действие поверхностных углеродно-азотных слоев можно связать с блокировкой активных центров на исходной поверхности. Электрохимические свойства поверхности с углеродными и углеродно-азотными покрытиями определяются свойствами как самой углеродсодержащей пленки, так и переходных слоев переменного нестехиометрического состава Fe-C-N-O на границе раздела “покрытие–металл”. В кислых средах образованные пленки не проявляют высокой катодной активности при выделении водорода, тогда как в щелочных средах возможен синтез покрытий с пониженным перенапряжением выделения водорода, что делает перспективным поиск катодных материалов с использованием магнетронной технологии.

Авторы выражают благодарность д.ф.м.н. Г.М. Михееву и к.ф.м.н. К.Г. Михееву, (УдмФИЦ УрО РАН) за получение экспериментальных спектров комбинационного рассеяния.

Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

Работа выполнена по теме ГЗ №АААА-А17-11702250040-0 при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ №16-43-180765.

Литература

1. Бакиева О.Р., Борисова Е.М., Воробьев В.Л. и др. Состав, структура и электрохимические свойства углеродно-азотных пленок на армо-железе, полученные методами магнетронного напыления и ионной имплантации. *Химическая физика и мезоскопия*, 2017, т.19, №4, с.588-599.
2. Бакиева О.Р., Борисова Е.М., Воробьев В.Л. и др. Углеродно-азотные пленки на железе: химический состав и коррозионно-электрохимические свойства. *Химическая физика и мезоскопия*, 2018, т.20, №4, с.493-500.
3. Решетников С.М., Бакиева О.Р., Борисова Е.М. и др. Состав, структура и электрохимические свойства поверхностных слоев армо-железа, легированных углеродом методами магнетронного напыления и ионной имплантации. *Коррозия: материалы, защита*, 2015, №11, с.1-10.

4. Картапова Т.С., Бакиева О.Р., Воробьев В.Л. и др. Характеризация тонких углеродных пленок на поверхности железа, сформированных магнетронным напылением с ионно-лучевым перемешиванием. *ФТТ*, 2017, т.59, вып.3, с.594-600.
5. Sjostrom H., Stafstrom S., Boman M., Sundgren J.E. Superhard and elastic carbon nitride thin films having fullerene-like microstructure. *Phys.Rev.Lett.*, 1995, v.75, pp.1336-1339.
6. Ronning C., Felderman H., Merk R. Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies. *Phys.Rev.B.*, 1998, v.58, pp.2207-2215.
7. Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Kudashov A.G., Belavin V.V., Vyalikh D.V., Molodtsov S.L. Orientation ordering of N₂ molecules in vertically aligned CN_x nanotubes. *Appl.Phys.A*, 2009, v.94, pp.437-443.
8. Liu L.X., Liu E. Nitrogenated diamond-like carbon films for metal tracing. *Surf.Coat.Technol.*, 2005, v.198, pp.189-193.
9. Стрельницкий В.Е., Аксенов И.И., Васильев В.В., Воеводин А.А., Джонс Дж.Г., Забински Дж.С. Исследование пленок алмазоподобного углерода и соединений углерода с азотом, синтезированных вакуумно-дуговым методом. *Физическая инженерия поверхности*, 2005, т.3, №1-2, с.43-53.
10. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci.Eng.*, 2004, v.37, pp.129-281.
11. Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitriles. *Phys.Rev.B*, 2003, v.67, 155306, 20 p.
12. Решетников С.М., Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д., Садиков Э.Е., Гильмутдинов Ф.З. Катод для электрохимического получения водорода и способ его изготовления. Патент РФ №2553737. Заявка 01.03.2013, опубл. 20.05.2015.
13. Плесков Ю.В., Кротова М.Д., Пименов С.М. Электрохимическое поведение тонких пленок нанокристаллического алмаза, выращенных в плазме электрической дуги. *Электрохимия*, 2010, т.46, №3, с.333-339.
14. Решетников С.М., Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д. и др. Коррозионно-электрохимическое поведение стали У-10, подвергнутой лазерной обработке. *Вестник Удмуртского университета, сер.: Физика и химия*, 2012, вып.2, с.37-42.
15. Харанжевский Е.В., Ипатов А.Г., Писарева Т.А., Гильмутдинов Ф.З. Насыщение графитом поверхности стали при лазерной обработке короткими импульсами. *Материаловедение*, 2013, №11, с.38-42.

References

1. Bakieva O.R., Borisova E.M., Vorobiyov V.L., et al. Sostav, struktura i elektrokhimicheskie svoystva uglerodno-azotnykh plenok na armko-zheleze, poluchennye metodami magnetronnogo napyleniya i ionnoy implantatsii [Composition, structure, and electrochemical properties of carbon-nitrogen films on armco-iron obtained by magnetron sputtering and ion

- implantation]. *Khimicheskaya Fizika i Mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2017, v.19, No.4, pp.588-599. (In Russ.).
2. Bakieva O.R., Borisova E.M., Vorobiyov V.L., et al. Uglerodno-azotnyye plenki na zheleze: khimicheskiy sostav i korrozionno-elektrokhimicheskiye svoystva [Carbon-nitrogen films on iron: chemical composition and corrosion-electrochemical properties]. *Khimicheskaya Fizika i Mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2018, v.20, No.4, pp.493-500. (In Russ.).
3. Reshetnikov S.M., Bakieva O.R., Borisova E.M., et al. Sostav, struktura i elektrokhimicheskiye svoystva poverkhnostnykh sloyev armko-zheleza, legirovannykh uglerodom metodami magnetronnogo napyleniya i ionnoy implantatsii [Composition, structure and electrochemical properties of the surface layers of armco-iron alloyed with carbon by magnetron sputtering and ion implantation methods]. *Korroziya: Materialy, Zashchita* [Corrosion: Materials, Protection], 2015, No.11, pp.1-10. (In Russ.).
4. Kartapova T.S., Bakieva O.R., Vorob'ev V.L., et al. Characterization of thin carbon films formed on the iron surface by magnetron sputtering with ion-beam mixing. *Physics of the Solid State*, 2017, v.59, No.3, pp.613-619.
5. Sjostrom H., Stafstrom S., Boman M., Sundgren J.E. Superhard and elastic carbon nitride thin films having fullerene-like microstructure. *Phys.Rev.Lett.*, 1995, v.75, pp.1336-1339.
6. Ronning C., Felderman H., Merk R. Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies. *Phys.Rev.B.*, 1998, v.58, pp.2207-2215.
7. Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Kudashov A.G., Belavin V.V., Vyalikh D.V., Molodtsov S.L. Orientation ordering of N_2 molecules in vertically aligned CN_x nanotubes. *Appl.Phys.A*, 2009, v.94, pp.437-443.
8. Liu L.X., Liu E. Nitrogenated diamond-like carbon films for metal tracing. *Surf.Coat.Technol.*, 2005, v.198, pp.189-193.
9. Strel'nitskiy V.E., Aksenov I.I., Vasil'yev V.V., Voyevodin A.A., Dzhons J.G., Zabinski J.S. Issledovanie plenokalmazopodobnogo ugleroda i soedineniy ugleroda s azotom, sintezirovannykh vakuumno-dugovym metodom [Study of the films from diamondlike carbon and joins carbon with nitrogen synthesized of vacuum-arc method]. *Fizicheskaya Inzheneriya Poverkhnosti* [Physical Surface Engineering], 2005, v.3, No.1-2, pp.43-53. (In Russ.).
10. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci.Eng.*, 2004, v.37, pp.129-281.
11. Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Phys.Rev.B*, 2003, v.67, 155306, 20 p.
12. Reshetnikov S.M., Kharanzhevsky E.V., Krivilev M.D., Sadiokov E.E., Gilmudinov F.Z. Katod dlya elektrokhimicheskogo polucheniya vodoroda i sposob ego izgotovleniya [Cathode for hydrogen electrochemical production and method of it fabrication]. Patent RU No.2553737. Appl. 01.03.2013, Publ.20.05.2015.
13. Pleskov Yu.V., Krotova M.D., Pimenov S.M. Electrochemical behavior of nanocrystalline diamond thin films grown in electrical arc plasma. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, v.46, iss.3, pp.319-324.
14. Reshetnikov S.M., Haranzhevsky E.V., Krivilyov M.D., Sadiokov E.E., Matveeva N.S., Gilmudinov F.Z. Коррозионно-электрохимическое поведение стали У-10, подвергнутой лазерной обработке [Electrochemical and corrosion behavior of U-10 steel after laser processing]. *Vestnik Udmurt University, ser.: Fizika i Khimiya* [Herald of the Udmurt State University, ser.: Physics and Chemistry], 2012, вып.2, с.37-42. (In Ruaa.).
15. Kharanzhevsky E.V., Ipatov A.G., Pisareva T.A., Gilmudinov F.Z. Nasyshchenie grafitom poverkhnosti stali pri lazernoy obrabotke korotkimi impulsami [Steel surface saturation with graphite under short impulse laser treatment]. *Materialovedenie* [Materials Science], 2013, No.11, pp.38-42. (In Russ.).

An investigation of the composition, structure, and electrochemical properties of carbon-nitrogen coatings on the surface of the carbon steel

**T.S. Kartapova¹, O.R. Bakieva¹, E.M. Borisova², V.L. Vorobiyov¹, F.Z. Gilmutdinov¹, A.A. Kolotov¹,
V.M. Vetoshkin¹, S.M. Reshetnikov^{1,2}**

¹ *Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 T. Baramzinoy st., 426067 Izhevsk, Russia
E-mail: gilmutdinov_f@mail.ru*

² *Udmurt State University, 1 Universitetskaya st., 426034 Izhevsk, Russia*

Chemical composition of the surface layers on the carbon steel produced by the magnetron sputtering of carbon with subsequent ion implantation with nitrogen ions was investigated with the help of X-ray photoelectron spectroscopy. Electrochemical investigations were carried out in neutral borate-buffer solution, in decimolar solutions of alkali and acid in conditions of natural aeration. Decrease in the density of anode currents in the region of conditionally active dissolution as well as in the passive region of potentials has been ascertained. The protective property of the surface layers in an acidic environment can be attributed to the blocking of the active centers of the original surface. Electrochemical properties of the implanted surface with carbon and carbon-nitrogen coatings along with the properties of the carbon containing films and transition layers of nonstoichiometric Fe-C-N-O composition at the coating–metal interface is found to play a significant part. In acidic media, the films formed do not exhibit a high cathode activity during hydrogen evolution whereas in alkaline media the synthesis of coatings with reduced overvoltage of hydrogen evolution is possible. It is established that the passive state of the steel with carbon-nitrogen coatings is associated not only with the presence of a dense surface layer based on disordered carbon but also with the formation of nonstoichiometric carbides, carbonitrides, or oxycarbonitrides of iron at the coating–metal interface. Surface layers formed in neutral and alkaline media contribute to the transition of the steel surface to the passive state.

Keywords: ion implantation, nitrogen, iron, carbon, nitrides, carbides, carbonitrides, surface, electrochemical properties.