

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Ti-N и Cr-N

М.М. Даниленок¹⁾, В.В. Ходасевич¹⁾, В.Б. Дроздович²⁾, В.В. Чаевский²⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет, 220050, Минск, пр. Независимости 4,

Тел. +375 17 2095512, e-mail: Uglov@bsu.by

²⁾ Белорусский государственный технологический университет,

220050, Минск, ул. Свердлова, 13а, Тел. +375 17 2271091, e-mail: Uglov@bsu.by

Установлена взаимосвязь между коррозионными и электрохимическими свойствами покрытий на основе систем Cr-N и Ti-N, сформированных вакуумно-плазменным осаждением, с их микроструктурой. Обнаружено, что коррозионную стойкость покрытия на основе системы Cr-N имеют выше по сравнению с системой Ti-N, что обусловлено формированием плотной глобулярной структуры и отсутствием в них сквозных дефектов.

Введение

Коррозионная стойкость стальных изделий, используемых при повышенных температурах и в различных агрессивных средах, может быть увеличена не только термохимической обработкой, но и осаждением на них защитных покрытий. Хорошо известно, что покрытия на основе нитридов переходных металлов широко используются в различных областях машиностроения. Так, например, покрытия нитрида титана часто осаждаются на режущий инструмент, в то время как нитрид хрома используют для литейных изделий и пресс-форм. Данные покрытия обладают хорошими механическими и трибологическими свойствами, такими как высокая твердость, износостойкость, термическая стабильность [1-3]. Поскольку разные механизмы работают не только в обычных условиях, но и в разных агрессивных средах, нужно чтобы покрытия обладали и высокой коррозионной стабильностью. При этом свойства покрытий зависят от состояния их поверхности.

Целью данной работы являлось установление взаимосвязи между коррозионными и электрохимическими свойствами покрытий на основе систем Cr-N и Ti-N, сформированных вакуумно-плазменным осаждением, с их микроструктурой.

Методы исследования

Покрытия на основе систем Cr-N и Ti-N осаждались методом конденсации вещества с ионной бомбардировкой на подложки из стали Ст3 (0,2 вес. % C). Процесс осаждения осуществлялся в два этапа. Перед осаждением поверхность подложек обрабатывалась ионами соответствующего металла (хрома или титана) в течение одной минуты. При этом давление в камере составляло $1 \cdot 10^{-3}$ Па, ток дуги горения катода 100 А и отрицательное напряжение, подаваемое на подложку (опорное напряжение), 1 кВ. В результате этого образцы разогревались до температуры 450-500°C, происходила активация поверхностного слоя и его очистка, обеспечивающая улучшение адгезии наносимого покрытия к подложке. Покрытия осаждались в среде реакционного газа – азота. Их формирование осуществлялось при следующих режимах: давление газа в камере $1 \cdot 10^{-1}$ Па; ток дуги горения катода 100 А, опорное на-

пряжение 120 В. Время осаждения было одинаковым и составило 10 мин.

Коррозионные и электрокаталитические свойства сформированных покрытий и стали Ст3 исследовались вольтамперометрически с линейной разверткой потенциала ($E_t = E_n + vt$) $v = 0,05$ В/с в 3% растворе NaCl среде при температуре $t = 20^\circ\text{C}$.

Пористость образцов определялась методом, основанном на взаимодействии металла основы с реагентом в местах образования подкрашенных соединений, по ГОСТу 9.302-88.

Морфология поверхности и микроструктура покрытий изучалась методом растровой электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S806. Распределение элементов в покрытии определялось методом рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе LEO 1455VP.

Результаты и их обсуждение

Проведенные в 3% NaCl растворе коррозионные испытания сформированных покрытий и стали Ст3 показали их однотипное электрохимическое поведение (рис.1). Для циклических вольтамперометрических iE - кривых образцов с покрытиями характерен незначительный гистерезис, который обусловлен накоплением продуктов анодного растворения в порах покрытия. В катодной области при потенциалах отрицательнее $-0,4$ В ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44$ В) возможно восстановление ионов железа на предельном токе.

Для покрытий на основе систем Cr-N и Ti-N обнаружено снижение анодных токов растворения в 5-8 раз по сравнению с исходной сталью Ст3. Причем скорость анодного растворения подложки ниже при нанесении покрытий на основе системы Cr-N.

Сопротивление покрытий к коррозионному процессу определялось из циклических iE - кривых в диапазоне потенциалов от $-0,4$ до 0 В (рис.1). Полученные значения сопротивлений коррозии (табл.) хорошо согласуются с литературными данными, приведенными для 0,5М 3% NaCl раствора [2].

Таким образом, синтезированные вакуумно-плазменные покрытия обладают повышенными коррозионными свойствами по сравнению с исходной сталью. Эти свойства, в первую очередь,

зависят от состояния поверхности. Для выяснения этого влияния проводились растрово-электронномикроскопические исследования внешней поверхности сформированных покрытий. Обнаружено, что покрытиям на основе системы Cr-N отвечает относительно однородная поверхность (рис. 2,а). В то время как покрытия на основе системы Ti-N (рис. 2,б), имеют развитую дефектную поверхность (трещины, поры и др.). Внутренняя микроструктура этих покрытий характеризуется столбчатым строением с преимущественной ориентацией (111) [3]. Столбцы расположены плотно, без видимых пор перпендикулярно к поверхности подложки (рис. 3,а). Последнее связано со спецификой отбора кристаллитов в процессе роста. При этом преимущество в развитии имеют те зерна, скорость роста которых наибольшая, т.е. совпадающая с направлением потока плазмы. Покрытия же на основе системы Cr-N имеют плотную, глобулярную структуру (рис. 3, б).

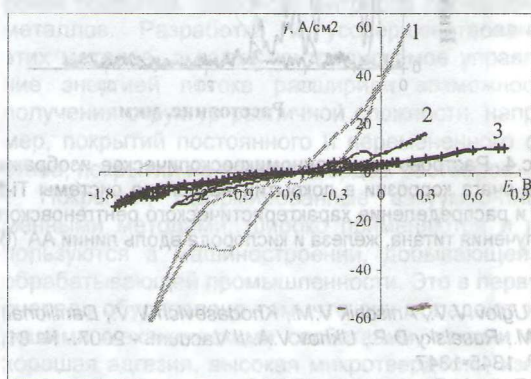


Рис.1. Циклические iE - кривые для стали Ст3 (1), покрытий на основе системы Ti-N (2) и Cr-N (3) в 3% NaCl растворе

Таблица
Параметры анодного растворения и свойства стали Ст3 и покрытий на основе систем Cr-N и Ti-N

Исследуемая система	Плотность тока растворения, A/cm^2 ($E = -0,2$ В)	Сопротивление коррозии, $Om \cdot cm^2$ (перенапряжение $\eta = 0,4$ В)	Концентрация очагов коррозии, cm^2 , их тип
Ст3	0,020	11,1	–
Ti-N	0,006	50,0	15 – 20, крупные, язвы
Cr-N	0,003	121,2	35 – 40, точечные

Таким образом, одним из основных факторов, влияющих на коррозионные свойства покрытий, является их внутренняя микроструктура. Известно, что в крупных язвах растворение стали происходит с большой скоростью (в среднем в 10 раз быстрее), чем сталь без покрытия. В случае образования мелких очагов коррозии, они закупориваются или частично блокируются продуктами коррозии [4].

Было установлено, что количество очагов коррозии в покрытиях системы Cr-N выше, чем для Ti-N (табл.). Однако при этом следует подчеркнуть, что, не смотря на их повышенную концентрацию, покрытие на основе системы Cr-N

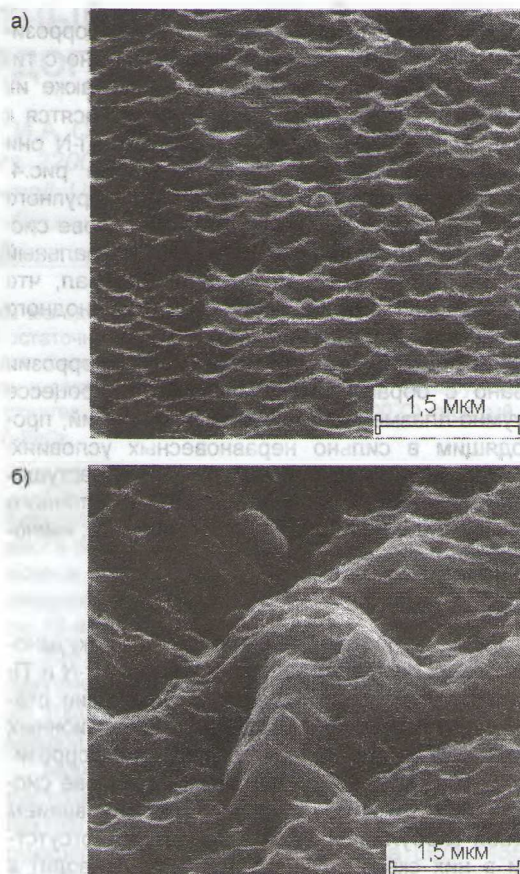


Рис.2. Растрово-электронномикроскопические изображения поверхности покрытий на основе системы Cr-N (а) и Ti-N (б)

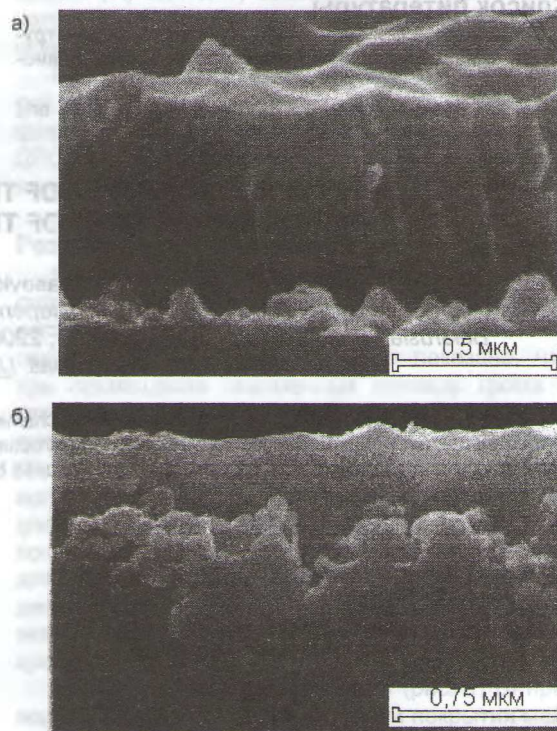


Рис. 3. Микроструктура сколов покрытий на основе системы Ti-N (а) и Cr-N (б)

обладает более высокой (в 2-2,5 раза) коррозионной стойкостью. Это может быть связано с типом образованных очагов коррозии, а также их размерами. В данном покрытии они относятся к точечным [5]. В покрытиях же системы Ti-N они представляют собой крупные язвы. На рис.4. представлено характерное изображение крупного очага коррозии (язвы) в покрытии на основе системы Ti-N. Проведенный рентгеноспектральный микроанализ поперечного сечения показал, что очаг коррозии закупорен продуктами анодного растворения.

Формирование различных очагов коррозии связано с образованием микропор в процессе вакуумно-плазменного осаждения покрытий, происходящим в сильно неравновесных условиях. При этом имеет место захват примесей растущими покрытиями и возникновение избыточного объема в виде пор, пустот и сквозных пор, имеющих столбчатую микроструктуру [6].

Заключение

Таким образом, нанесение вакуумно-плазменных покрытий на основе систем Cr-N и Ti-N позволяет увеличить сроки эксплуатации сталей, работающих в агрессивных коррозионных средах. Установлено, что повышенную коррозионную стойкость имеют покрытия на основе системы Cr-N, что обусловлено формированием плотной глобулярной микроструктуры и отсутствием в них сквозных дефектов. Это приводит к значительному уменьшению проникновения коррозионной среды, как в покрытие, так и к подложке.

Список литературы

1. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986. – 192 с.
2. Liu C., Leyland A., Bi Q., Matthews A. // Surface and Coatings Technology - 2001. - № 141. – P. 164-173.

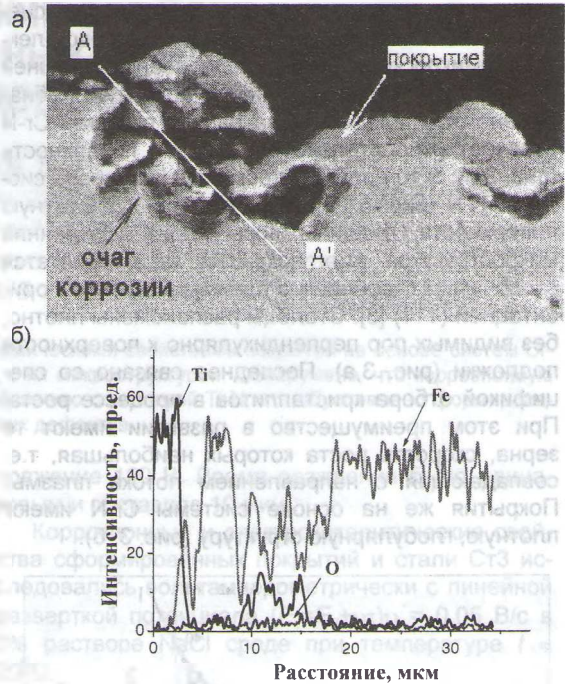


Рис.4. Растрово-электронномикроскопическое изображение очага коррозии в покрытии на основе системы Ti-N (а) и распределение характеристического рентгеновского излучения титана, железа и кислорода вдоль линии АА' (б)

3. Uglov V.V., Anischik V.M., Khodasevich V.V., Danilionak M.M., Rusalsky D.P., Ukhov V.A. // Vacuum. - 2007. - № 81. – P. 1345-1347.
4. Роїх И.Л., Колтунов Л.Н. Защитные вакуумные покрытия на стали. – М.: Машиностроение, 1971. – 280 с.
5. Кулиев С.И., Борисевич И.С. Физико-химические основы коррозионных процессов. – Изд.-во ВГУ им. П.М. Машерова, 2002. – 71 с.
6. Мрочек Ж.А., Вершина А.К., Иващенко С.А. Плазменно-вакуумные покрытия. – Мн.: УП «Технопринт», 2004. – 369 с.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE VACUUM- PLASMA COATINGS FORMED ON THE BASIS OF Ti- N and Cr- N SYSTEMS

M. M. Danilionak¹⁾, V. V. Khodasevich¹⁾, V. B. Drozdovich²⁾, V. V. Chaevski²⁾

¹⁾ Belarusian State University, 220050, Minsk, Independence av. 4, Tel. +375 17 2095512, e-mail: Uglov@bsu.by

²⁾ Belarusian State Technological University, 220050, Minsk, 13-A Sverdlov st., Tel. +375 17 2271091, e-mail: Uglov@bsu.by

The interrelation between the corrosive and electrochemical properties of coatings on the basis of Cr- N and Ti- N systems formed by vacuum- plasma deposition with their microstructure is established. It is discovered, that coatings on the basis of Cr- N system have higher corrosion resistance, which is caused by the formation of dense globular structure and by the absence of through defects in them.