

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА СТАЛЯХ ИОННО-АССИСТИРОВАННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ Ti И Ti+Si В УСЛОВИЯХ САМОРАДИАЦИИ

В.В. Тульев, В.В. Поплавский, И.С. Ташлыков

Белорусский государственный технологический университет

220630 Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, тел. (017)2271091, факс. (017)2276217, 2261075

Изучены коррозионно-электрохимические свойства поверхности образцов, изготовленных из сталей марок Ст3, Ст40Х и Ст45, после ионно-ассистированного осаждения покрытий на основе титана и титана с кремнием в условиях саморадиации. В качестве коррозионной среды для исследований использовались боратный буферный раствор (рН = 6,5), подкисленный раствор Na_2SO_4 (рН = 5,0) и слабый (0.01н) раствор H_2SO_4 .

Введение

Метод ионно-ассистированного осаждения покрытий в условиях саморадиации позволяет получать покрытия на основе металлов, обладающие высокой адгезией к матрице [1-4]. Причем концентрация вводимый элементов может достигать 10-15 ат.% [4], что в свою очередь влияет на механические, коррозионно-электрохимические и другие свойства поверхности изделия [5-6]. В данной работе проводилось изучение коррозионно-электрохимических свойств покрытий на основе титана и титана с кремнием, нанесенных на сталь, методом ионно-ассистированного осаждения в условиях саморадиации.

Основная часть

На подложки, из сталей марок Ст3, Ст40Х и Ст45, с использованием резонансного источника вакуумно-электродуговой плазмы [7], нанесены покрытия на основе титана и титана совместно с кремнием. Осаждения покрытий происходило в вакууме $\sim 10^{-3}$ Торр, при энергии ассилирующих ионов 15 кэВ и интегральных потоках в интервале от $8 \cdot 10^{15}$ до $2 \cdot 10^{16}$ ион/см².

Целью исследований явилось, установление влияния природы подложки (содержание углерода и др. примесей), химической природы наносимых покрытий и величины интегрального потока при ионном ассилировании на коррозионное поведение поверхности полученных структур.

В качестве коррозионной среды для испытаний был выбран боратный буферный раствор (рН = 6,5). Испытания в таком растворе при 25⁰ С позволяют выявить некоторые закономерности влияния ионно-лучевой обработки на коррозионно-электрохимические свойства выбранных сталей. Использование же подкисленного раствора Na_2SO_4 (рН = 5,0) и слабого (0.01н) раствора H_2SO_4 показало достаточно высокую скорость анодного растворения исследуемых образцов. Анодные потенциодинамические кривые снимались на потенциостате ПИ-50-1 при скорости развертки потенциала 10^{-3} В/с с предварительной продувкой раствора аргоном. В ряде случаев проводились длительные (~24 ч) потенциостатические исследования (при потенциалах коррозии $E_{кор}$ и пассивной области $E_{пас.обл}$) с последующим анализом растворов на

содержание продуктов коррозии методом атомно-адсорбционной спектрометрии.

Исследования показали, что в результате ионно-ассистированного осаждения покрытий коррозионно-электрохимические характеристики поверхности сталей в целом улучшаются как в активной (увеличение $E_{кор}$, снижение скорости растворения), так и в пассивной областях (появление области пассивации, снижение анодных токов растворения) (рис. 1-3). При этом, как видно из поляризационных кривых, приведенных на рис. 1-3, коррозионное поведение использованных в качестве подложек сталей не различается, для них характерна зависимость $\lg i = f(E)$ с $E_{кор} = -0.5$ В (н.в.э), отсутствие области пассивации и предельный диффузионный ток $i = 10^{-4}$ А/см².

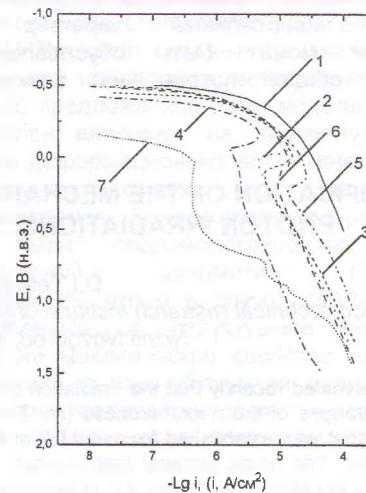


Рис.1. Анодные потенциодинамические кривые стали Ст3 в боратном буферном растворе (рН = 6,5) при 25⁰ С до (1) и после ионно-ассистированного осаждения Ti (2-4) и Ti+Si (5-7), при интегральных потоках ассилирующих ионов: 2,5 - $8 \cdot 10^{15}$ ион/см², 6 - $1 \cdot 10^{16}$ ион/см², 3 - $1.2 \cdot 10^{16}$ ион/см², 7 - $1.5 \cdot 10^{16}$ ион/см², 4 - $2 \cdot 10^{16}$ ион/см².

Ход кривых 2-4 на рис. 1 показывает, что нанесение титана на Ст3 приводит к смещению $E_{кор}$ в сторону более положительных потенциалов. Максимальный эффект $\Delta E = 100$ мВ обнаружен для образца Ст3/Ti, полученного при максимальном интегральном потоке ионов ($2 \cdot 10^{16}$ ион/см²) (кривая 4). При этом скорость

растворения данного образца в активной области снижается, судя по поляризационным кривым, на 1.5-2 порядка величины. Также, по сравнению с другими образцами, заметно повышается его склонность к пассивации: смещение в более отрицательную область потенциалов критического потенциала пассивации ($E_{кр}$), снижение значений критического тока пассивации ($i_{кр}$) и тока в пассивном состоянии ($i_{пп}$). Как следует из рис.1 (кривые 2-4), увеличение интегрального потока ионов (времени осаждения покрытий) от $8 \cdot 10^{15}$ до $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² не оказывает заметного влияния на характер кривых анодной поляризации.

Коррозионно-электрохимические свойства структур Ст45/Тi (рис.2), аналогичны свойствам покрытий Ст3/Тi.

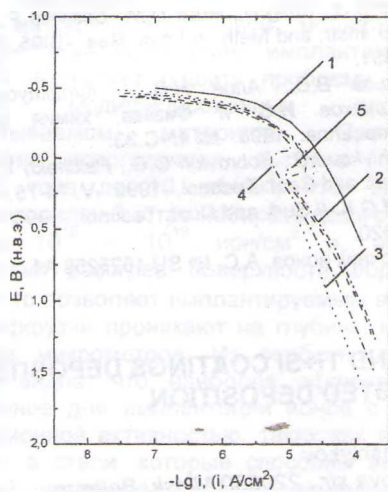


Рис.2. Анодные потенциодинамические кривые стали Ст45 в боратном буферном растворе (pH = 6.5) при 25⁰ С до (1) и после ионно-ассистированного осаждения Тi (2-3) и Тi+Si (4-5), при интегральных потоках ассистирующих ионов: 2,4 - $8 \cdot 10^{15}$ ион/см², 5 - $1.2 \cdot 10^{16}$ ион/см², 5 - $2 \cdot 10^{16}$ ион/см².

Характерным для подложки из стали Ст40Х является то, что практически при всех использованных режимах осаждения покрытий коррозионно-электрохимические свойства образцов Ст40Х/Тi, рис.3, оказываются лучше, чем для образцов Ст3/Тi. Это наиболее отчетливо проявляется в случае образца Ст40Х с максимальным интегральным потоком ионов (кривая 4), для которого характерна ярко выраженная пассивная область с $E_{кр} = -0.25$ В, а также самые низкие значения $i_{кр} = 3 \cdot 10^{-6}$ А/см² и $i_{пп} = 9 \cdot 10^{-7}$ А/см². Однако в отличие от Ст3 ионно-ассистированное осаждение титана с интегральным потоком ионов $1.2 \cdot 10^{16}$ ион/см² приводит к ухудшению характеристик стали 40Х по сравнению с интегральным потоком $8 \cdot 10^{15}$ ион/см² (рис.3, кривая 2 и 3).

При совместном нанесении титана и кремния в условиях саморадиации контролировался общий интегральный поток ионов. Исследование состава, полученных покрытий, методом резерфордовского обратного

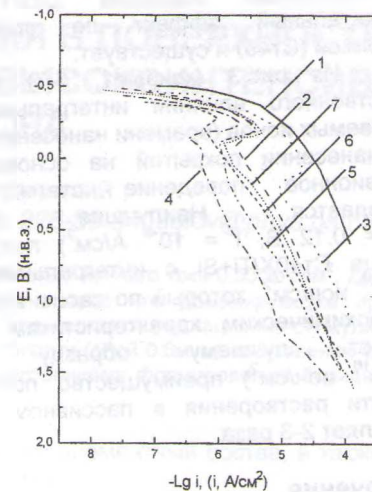


Рис.3. Анодные потенциодинамические кривые стали Ст40Х в боратном буферном растворе (pH = 6.5) при 25⁰ С до (1) и после ионно-ассистированного осаждения Тi (2-4) и Тi+Si (5-7), при интегральных потоках ассистирующих ионов: 2,5 - $8 \cdot 10^{15}$ ион/см², 6 - $1 \cdot 10^{16}$ ион/см², 3 - $1.2 \cdot 10^{16}$ ион/см², 7 - $1.5 \cdot 10^{16}$ ион/см², 4 - $2 \cdot 10^{16}$ ион/см².

рассеяния ионов гелия [5] показало, что в наших условиях металла внедряется приблизительно половина от количества металлоида, что учитывалось при интерпретации полученных результатов. В таблице приведены основные коррозионно-электрохимические характеристики структур Ст3/Тi+Si.

Таблица
Коррозионно-электрохимические параметры структур Ст3/Тi+Si

Φ , см ²	$8 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{16}$	$1.5 \cdot 10^{16}$
$i_{кр}$, А/см ²	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$
$i_{пп}$, А/см ²	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$
$E_{кор} = E_{мод} - E_{исх}$, В	0.06	0.06	0.4

Как видно из рис.1, кривые 1 и 5-7 коррозионная стойкость модифицированных образцов повышается с увеличением интегрального потока облучаемых ионов (времени нанесения покрытий), достигая максимального эффекта при $\Phi = 1.5 \cdot 10^{16}$ ион/см².

$E_{кор}$ такого образца устанавливается в переходной области потенциалов. Необходимо однако отметить, что модифицированный поверхностный слой для лучшего образца Ст3/Тi+Si достаточно тонкий - уже при $E = +0.4$ В наблюдается нарушение пассивного состояния (рис.1, кривая 7). Последний вывод подтверждается продолжительными потенциостатическими испытаниями при $E_{кор}$ и потенциале пассивной области ($E = +0.1$ В): поверхность образцов после опытов ($t = 24$ ч) покрыта рыхлыми продуктами коррозии на основе Fe₂O₃, а $E_{кор}$ модифицированного образца смещается до значений $E_{кор}$ подложки уже через 1.5 ч.

Что касается структур Ст45/Тi+Si (рис. 2, кривые 1, 4, 5), то согласно поляризационным измерениями, они уступают по своим

характеристикам образцам Ст3/Ti+Si, хотя положительный эффект по сравнению с подложкой (Ст45) и существует.

Из рис.3 (кривые 1, 5-7) видно, что существенного влияния интегрального потока облучаемых ионов (времени нанесения покрытий) при нанесении покрытий на основе Ti+Si на коррозионное поведение стали 40X не наблюдается. Наилучшие результаты ($E_{кор} = 0.12$ В, $i = 10^{-6}$ А/см²) получены для образца Ст40X/Ti+Si с интегральным потоком $1.2 \cdot 10^{16}$ ион/см², который по своим коррозионно-электрохимическим характеристикам несколько уступает лучшему образцу Ст3/Ti+Si ($1.5 \cdot 10^{16}$ ион/см²) преимущество последнего в скорости растворения в пассивном состоянии составляет 2-3 раза.

Заключение

Анализируя полученные данные об электрохимическом поведении ионно-модифицированной стали следует отметить, что использованные режимы ионно-ассистированного осаждения покрытий в условии саморадиации позволяет повысить в целом коррозионные и пассивационные

характеристики образцов сталей. При этом наблюдается повышение коррозионных и пассивационных свойств модифицированных сталей с увеличением времени нанесения покрытий. Наиболее сильный эффект поверхностной модификации проявляется для стали Ст40X, что, возможно, связано с наличием в ее составе хрома (до 1%). Замечено более существенное влияние на электрохимические свойства стали совместного нанесения титана с кремнием, чем других материалов.

Список литературы

1. Tashlykov I.S., Belyi I.M., Bobrovich O.G. et al. // Nucl. Inst. Meth. -1993. -V.80/81. -P.98.
2. Sasaki J., Hayashi K., Sugiyama K., Ichiko O., Hashiguchi Y. // Surf. and Coat. Technol. -1992. -V. 51. -P. 166.
3. Wolf B.H., Emig H., Ruck D.M., Spadtke P., Oks E. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. -1995. -V. B106. -P. 651.
4. Тульев В.В., Алов Н.В., Куликаускас В.С., Ташлыкков И.С. // Физика, химия обработки материалов. -1998. -№ 4. -С.33.
5. Tashlykov I.S., Bobrovich O.G., Palchek V.Ch. et al. // Surf. and Coat. Technol. -1995. -V. 74-75. -P. 945.
6. Wolf G.K. // Surf. and Coat. Technol. -1990. -V. 43/44. -P. 920.
7. Источник ионов. А.С. № SU 1625258 А1.

CORROSION AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR Ti AND Ti+Si COATINGS DEPOSITED ON STEELS BY MEANS OF SELF ION ASSISTED DEPOSITION

V.V.Tuliev, V.V.Poplavskii, I.S.Tashlykov

Belorussian State Technological University, 13-a Sverdlova str., 220630 Minsk, Belarus,
tel. 2271091, fax: 2276217, 2261075

The corrosion and electrochemical properties of low carbon steels (St3, St45) and a chromium doped steel (St40Cr) modified by self ion assisted deposition of titanium and titanium+silicon coatings have been investigated. The results from electrochemical analysis of corrosion behavior of samples in de-aerated borate buffer solution (pH = 6.5), in Na₂SO₄ solution (pH = 5.0) and weak (0.01n) H₂SO₄ solution are discussed.