

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Cr-N

В.В. Углов¹, В.В. Ходасевич¹, М.М. Даниленок¹, Д.П. Русальский¹,
В.Б. Дроздович², В.В. Чаевский²

¹Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

²Белорусский государственный технический университет, ул. Свердлова 13а, 220050 Минск, Беларусь

Введение

Детали и механизмы машин во многих случаях работают при высоких тепловых и механических нагрузках, а также в химически агрессивных средах. Однако, для увеличения срока эксплуатации и защиты изделий от коррозии достаточно улучшения поверхностных слоев материала. Перспективным для повышения стойкости металлических поверхностей к коррозионным процессам является метод конденсации вещества в вакууме с ионной бомбардировкой. Целью данной работы являлось изучение электрохимических свойств покрытий на основе системы Cr-Ti-N с различным содержанием металлических компонент, синтезированных методом конденсации вещества из плазмы в остаточной атмосфере азота при совмещении плазменных потоков металлов.

Методика эксперимента

Покрытия на основе системы Ti-Cr-N были сформированы на установке ВУ-2МБС методом конденсации вещества с ионной бомбардировкой при совмещении плазменных потоков титана и хрома в остаточной атмосфере азота. Покрытия наносились на стальную подложку из Ст3. Перед осаждением покрытий производилась предварительная очистка и нагрев подложки ионами металла при ускоряющем напряжении 1 кВ и остаточном давлении $1,0 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 1 мин для улучшения адгезии. Покрытия осаждались при давлении азота в камере $1,0 \cdot 10^{-1}$ Па, токах дуг горения титанового и хромового катодов 100 А. Изменение отрицательного напряжения, подаваемого на подложку (опорное напряжение, $U_{оп}$), от 0 до 230 В влияло на структурно-фазовое состояние покрытий. Время осаждения составляло 10 мин. Толщина покрытий в зависимости от режимов осаждения составляла 3,0 – 3,5 мкм.

Элементный состав образцов исследовался методом Оже- электронной спектроскопии с помощью сканирующего оже- спектрометра РНІ-660 (Perkin Elmer). Распределение элементов (Ti, Cr, N, Fe) по глубине изучалось при послойном распылении поверхности ионами аргона с энергией 3 кэВ. Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-3 с использованием $Cu K_{\alpha}$ излучения.

Электрохимические свойства полученных образцов исследовались вольтампернометрически с линейной разверткой потенциала ($E_{\tau} = E_n + v\tau$) $v = 0,05$ В/с в 1М H_2SO_4 , 1М $NaOH$, 3% $NaCl$ растворах при температуре $t = 20^{\circ}C$. Пористость покрытий определялась по ГОСТ 9.302-88 методом, основанным на взаимодействии металла основы (или металла с подслоем) с реагентом в местах образования подкрашенных соединений.

Результаты и их обсуждение

Методом Оже- электронной спектроскопии обнаружено равномерное распределение основных элементов в покрытиях при всех режимах осаждения. Опорное напряжение

оказывает сильное влияние на состав формируемых покрытий. При низких опорных напряжениях (менее 120 В) концентрация хрома превышает значение для титана. С ростом опорного напряжения концентрация титана увеличивается (табл. 1). При этом концентрация азота во всех случаях остается постоянной и составляет ~ 50 ат.%.

Проведенный качественный фазовый анализ покрытий показал, что в покрытиях образуется квазибинарный твердый раствор TiN –CrN со ГЦК-структурой типа NaCl. Увеличение концентрации титана в покрытиях приводит к смещению дифракционных линий твердого раствора в сторону нитрида титана. Характерной особенностью сформированных покрытий является преимущественная ориентация (200). Однако, при увеличении опорного напряжения (свыше 120 В) формируется разупорядоченная структура покрытий, что связано с появлением дополнительной дифракционной линии твердого раствора (220).

Таблица 1

Концентрация элементов в покрытиях на основе системы Ti-Cr-N, сформированных при различных опорных напряжениях

№	Опорное напряжение, В	Концентрация, ат.%		
		N	Ti	Cr
1	0	49	11	40
2	30	48	17	35
3	60	50	19	31
4	120	49	31	20
5	180	48	35	17
6	230	49	35	16

На рис. 1 представлены потенциодинамические iE - кривые для образцов с покрытиями на основе системы Ti-Cr-N в 3% NaCl и 1 М NaON растворах.

Электрохимическое поведение исследуемых образцов в растворе 3% NaCl имеет подобный характер в 1М H₂SO₄, но для циклических вольтамперометрических iE - кривых в растворе 3% NaCl наблюдается гистерезис, который обусловлен накоплением продуктов анодного растворения в порах покрытия. В катодной области при потенциалах отрицательнее -0,4 В возможно восстановление ионов железа на предельном токе.

Электрохимическое поведение образцов с покрытием на основе системы Ti-Cr-N в 1 М NaON (рис. 1,б) существенно отличается от поведения в растворе 3% NaCl. Электрокаталитическая активность в кислородной области близка для стали и образцов с покрытиями. Однако для стали Ст3 при обратном ходе развертки в области потенциалов от 0,3 до 0,6 В наблюдается ярко выраженный пик, соответствующий десорбции кислорода и восстановления окисленной поверхности. В водородной области наибольшую электрокаталитическую активность проявляет сталь, наименьшую – образец с покрытием, полученным при опорном напряжении 230 В. На анодной ветви iE – кривой в области потенциалов от -0,85 до +0,1 В для стали Ст3 и образца с покрытием, полученным в отсутствие опорного напряжения, большие анодные токи обусловлены десорбцией адсорбированного и поглощенного водорода.

Сопrotивление сформированных покрытий коррозионному процессу определялось на основе iE – кривых. Установлено, что скорость анодного растворения основы уменьшается, и сопротивление коррозионному процессу увеличивается для покрытий, сформированных при повышенных опорных напряжениях, по сравнению со сталью (табл. 2).

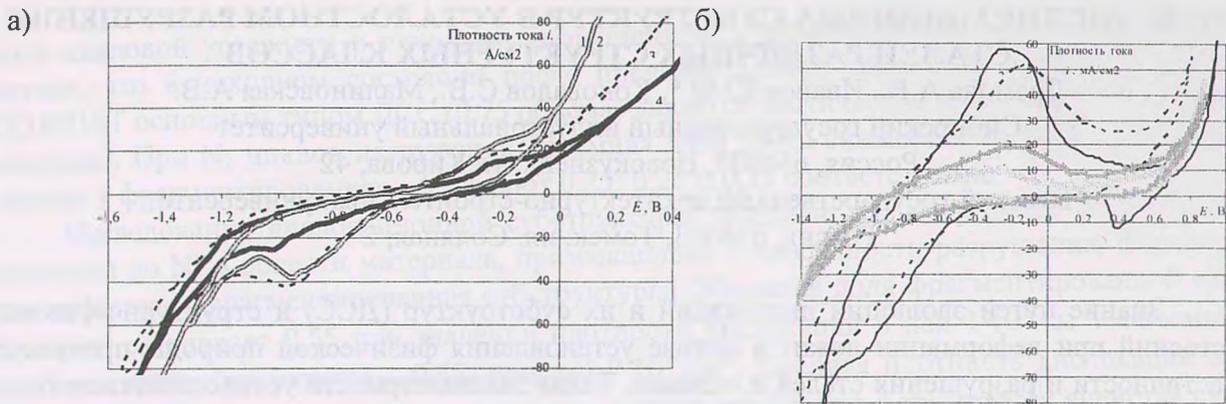


Рис. 1. Циклические вольтамперметрические характеристики стали Ст3 (1) и образцов с покрытием на основе системы Ti-Cr-N, сформированных при опорных напряжениях: 120 В (2); 180 В (3); 230 В (4) в 3% NaCl (а) и 1 М NaOH (б) растворах

Таблица 2

Плотность тока растворения и сопротивления коррозии стали Ст3 и покрытий на основе системы Ti-Cr-N в растворах 1М H₂SO₄ и 3% NaCl

Опорное напряжение, В	Плотность тока растворения, А/см ² при потенциале $E = 0$ В		Сопротивление коррозии, Ом·см ² при перенапряжении $\eta = 0,2$ В	
	1М H ₂ SO ₄	3% NaCl	1М H ₂ SO ₄	3% NaCl
Сталь Ст3	0,120	0,039	1,67	25,00
120	0,077	0,036	2,60	33,33
180	0,066	0,028	3,03	40,00
230	0,045	0,022	4,44	50,00

Увеличение коррозионной стойкости покрытий связано со снижением пористости покрытий, которая является центрами коррозионных процессов. Обнаружено понижение в 50 раз пористости покрытий, полученных при опорном напряжении 230 В, по сравнению с покрытиями, сформированными в его отсутствие.

Заключение

Таким образом, на электрохимические свойства покрытий на основе системы Ti-Cr-N, сформированных методом конденсации вещества из плазменной фазы в вакууме при совмещении плазменных потоков титана и хрома, оказывает влияние опорное напряжение. Увеличение опорного напряжения позволяет понижать пористость покрытий, обеспечивая тем самым их высокую коррозионную стойкость в щелочных и кислых средах.