

В. В. Чаевский, ассистент; В. В. Углов, профессор (БГУ);
В. Б. Дроздович, доцент; П. Б. Кубрак, аспирант;
М. М. Даниленок, аспирант (БГУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Ternary Ti – Cr – N nitride coatings were deposited using arc deposition system by simultaneously operating two cathodes of appropriate metal in a low-pressure nitrogen background. In all cases, the ternary nitride had a single-phase solid-solution. The electrochemical behaviour of Ti – Cr – N coating on mild steel substrate is investigated in corrosive 1 M H₂SO₄ medium. The structure and electrochemical behaviour of the coatings were found to depend strongly on substrate bias and the relative content of the titanium to chromium. The substrate is not completely isolated from the environment and the corrosion is localized through the open porosity of coating. In order to increase the corrosion resistance of the coated steel, a decrease in porosity is necessary.

Введение. В настоящее время все больше требуются покрытия с высокими физико-механическими и антикоррозионными свойствами, наносимые на поверхности технологического инструмента, деталей машин и механизмов, работающих при высоких нагрузках и в агрессивных средах. Для покрытий из нитридов переходных металлов, обладающих высокими трибологическими характеристиками, практически не изучены их антикоррозионные и, тем более, электрохимические свойства. Некоторые исследования электрохимических свойств TiN- и CrN-пленок, осажденных на сталь, показали, что для увеличения сопротивления коррозии материала основы необходимо уменьшить пористость покрытия [1]. Высказываются предположения, что развитие коррозионных процессов через поры имеет более разрушительный характер, чем коррозия основы без покрытия. Антикоррозионные свойства TiN- и CrN-покрытий зависят не только от их толщины, но и от внутренней микроструктуры и фазового состава [2].

Целью данной работы было исследование коррозионных и электрокаталитических свойств покрытий Ti – Cr – N, полученных при различных опорных напряжениях осаждения на сталь Ст3 с учетом их фазового и элементного состава.

Экспериментальная часть. Покрытия Ti – Cr – N осаждались на сталь Ст3 методом конденсации с ионной бомбардировкой при совмещении плазменных потоков на установке типа «Булат». Проводилась предварительная обработка ионами хрома в вакууме 10⁻³ Па при отрицательном потенциале подложки –1 кВ. Покрытия наносились при опорных напряжениях U_{он} = 0–230 В в атмосфере азота при давлении 10⁻¹ Па [3].

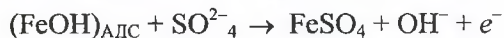
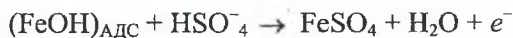
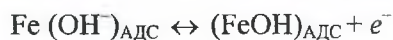
Элементный состав сформированных покрытий определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP. Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при помощи дифрактометра ДРОН – 3.0. Коррозионные и электрокаталитические свойства полученных

образцов исследовались вольтамперометрически ($E_{\tau} = E_n + v\tau$) с линейной разверткой потенциала $v = 0,05$ В/с в сернокислой 1 М H₂SO₄ среде при температуре $t = 20^{\circ}\text{C}$.

Результаты и их обсуждение. На основании данных РСА (рис. 1, табл. 1), РСМА (табл. 2), вывода о выполнении правила Вегарда для твердых растворов следует, что покрытия Ti – Cr – N представляют собой непрерывный ряд твердых растворов (Ti, Cr)N с ГЦК структурой типа NaCl для всего диапазона значений опорных напряжений осаждения покрытий.

Потенциодинамические iE -кривые в сернокислом растворе представлены на рис. 2 для образцов с покрытиями Ti – Cr – N.

Величина анодных токов для всех образцов обусловлена ионизацией железа. В соответствии с теорией В. Н. Кабанова, М. Я. Колотыркина, К. Э. Хойслера ионизация металлов подгруппы железа в сернокислых растворах протекает стадийно [4]:



Нитридные покрытия Ti – Cr – N значительно увеличивают анодные перенапряжения стальной основы при потенциалах, превышающих значение –0,05 В (рис. 2).

Как следует из данных, представленных в табл. 3, пористость нитридного покрытия Ti – Cr – N, скорость анодного растворения основы (рис. 3), сопротивление коррозионному процессу существенно зависят от величины опорного напряжения осаждения покрытий.

Пористость образцов определялась по ГОСТ 9.302-88 методом, основанном на взаимодействии металла основы (или металла с подслоем) с реагентом в местах образования подкрашенных соединений.

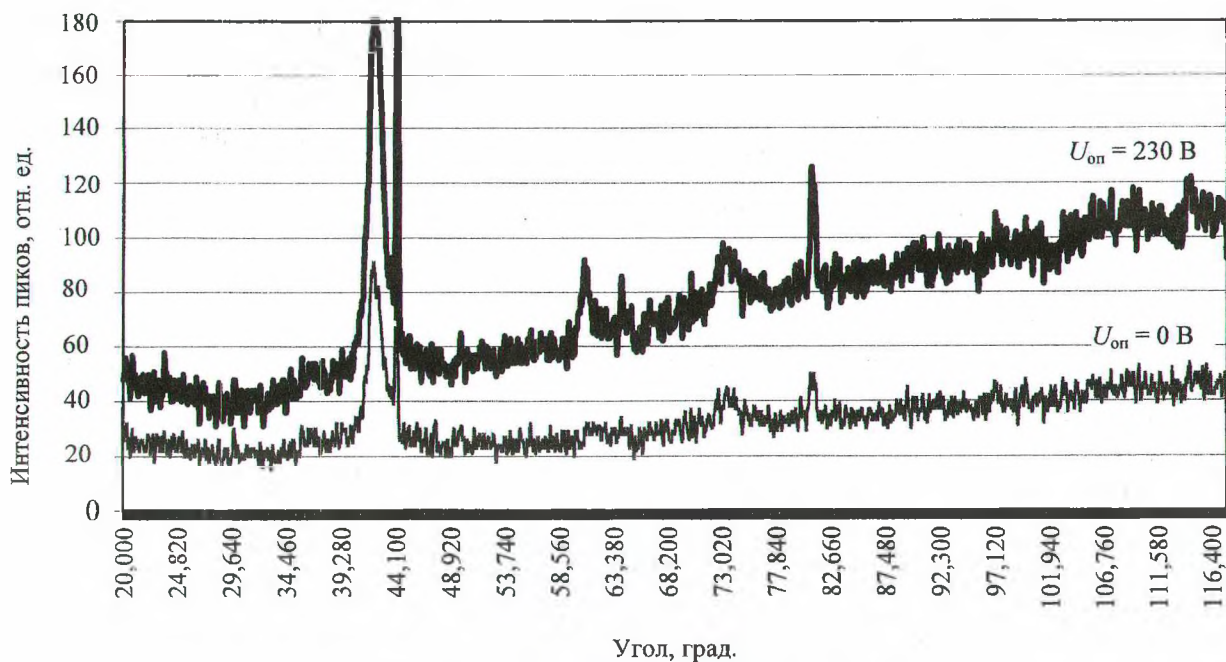


Рис. 1. Рентгенограммы покрытий Ti – Cr – N

Таблица 1

Данные обработки рентгенограмм покрытий Ti – Cr – N

№ пп	Вид пиков/параметры	Угол, град.		Интенсивность, отн. ед.		Полуширина β , град.	
		$U_{оп} = 0 В$	$U_{оп} = 230 В$	$U_{оп} = 0 В$	$U_{оп} = 230 В$	$U_{оп} = 0 В$	$U_{оп} = 230 В$
1	(Ti, Cr)N – (200)	42,62	42,70	120	138	1,18	1,34
2	α -Fe (110)	44,68	44,68	126	190	0,28	0,24
3	(Ti, Cr)N – (311)	74,82	61,66	35	60	0,25	0,82
4	α -Fe (211)	82,46	82,34	35	67	0,64	0,43

Таблица 2

Влияние опорного напряжения осаждения покрытий на концентрацию металлических компонентов в покрытиях Ti – Cr – N

Опорные напряжения $U_{оп}$, В, осаждения покрытий Ti – Cr – N	Концентрация титана, ат. %, в покрытии Ti – Cr – N	Концентрация хрома, ат. %, в покрытии Ti – Cr – N
0	58	42
30	57,2	42,8
120	64	36
180	68	32
230	66,7	33,3

Коррозионная стойкость образцов, полученных при $U_{оп} = 230 В$, более чем в 2,5 раза выше, чем для стали (табл. 3). Увеличение коррозионной стойкости образцов с ростом опорного напряжения объясняется резким снижением пористости покрытий, которая является центром коррозионных процессов. Так, пористость покрытий, полученных при $U_{оп} = 230 В$, более чем в 50 раз ниже по сравнению с покрытиями, полученными при $U_{оп} = 0 В$.

Уменьшение пористости покрытий с ростом опорного напряжения, вероятно, связано с увеличением содержания титана в покрытии (табл. 2). Ионы титана, обладая более высокой подвижностью по сравнению с ионами хрома, играют доминирующую роль в процессах распыления поверхности, увеличения центров зародышеобразования и способствуют формированию сплошных плотных покрытий.

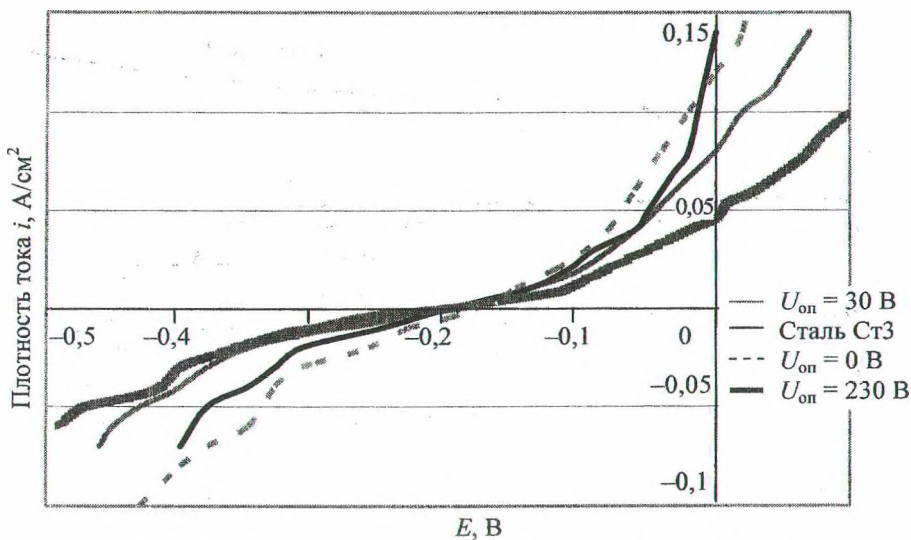


Рис. 2. Вольтамперометрические характеристики образцов

Таблица 3

Параметры анодного растворения и свойства исследуемых образцов в 1 М H_2SO_4 растворе при $t = 20^\circ C$

Опорные напряжения $U_{оп}$, В, осаждения покрытий Ti – Cr – N	Количество пор на 1 см^2	Пористость, %	Плотность тока растворения i , A/cm^2 , при потенциале $E = 0\text{ В}$	Сопротивление коррозии Ω , Om/cm^2 , при перенапряжениях $\eta = 0,2\text{ В}$
Сталь Ст3	—	—	0,120	1,67
0	223	>45	0,115	2,0
30	67	10–15	0,080	2,5
120	48	8–10	0,077	2,86
180	10	1–2	0,066	3,33
230	~1	0,3–0,7	0,045	4,26

Электрокаталитическую активность для процесса анодного выделения кислорода на синтезированных покрытиях установить невозможно из-за активного растворения основы (рис. 2). Участие покрытия Ti – Cr – N в анодном процессе маловероятно, о чем свидетель-

ствует подобие анодной ветви iE -кривых для чистой стали и образцов с покрытиями. Для выяснения электрокаталитических и коррозионных свойств непосредственно пленок Ti – Cr – N в этой области потенциалов необходимо получение беспористых покрытий.

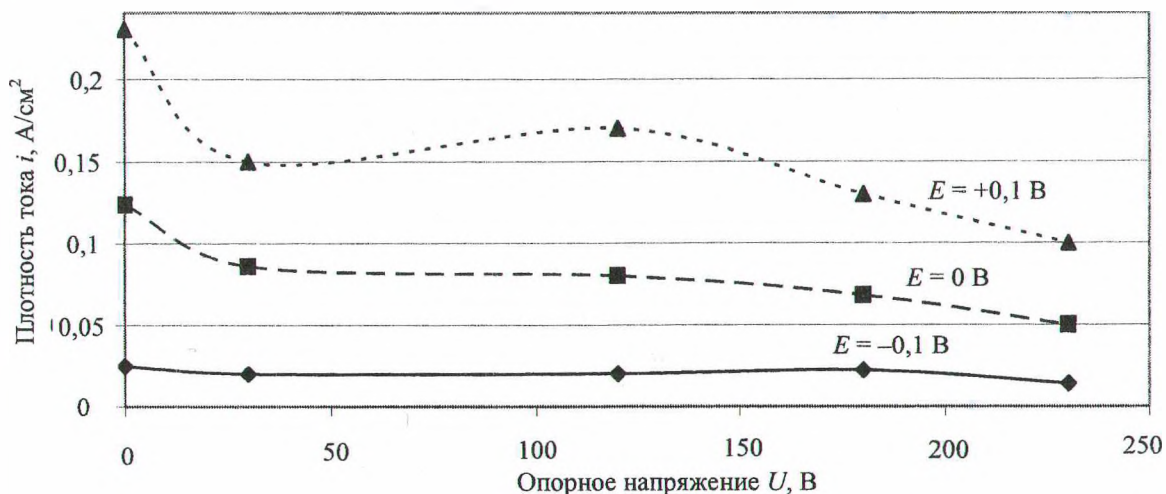


Рис. 3. Зависимость анодных токов растворения образцов от опорного напряжения осаждения покрытий Ti – Cr – N

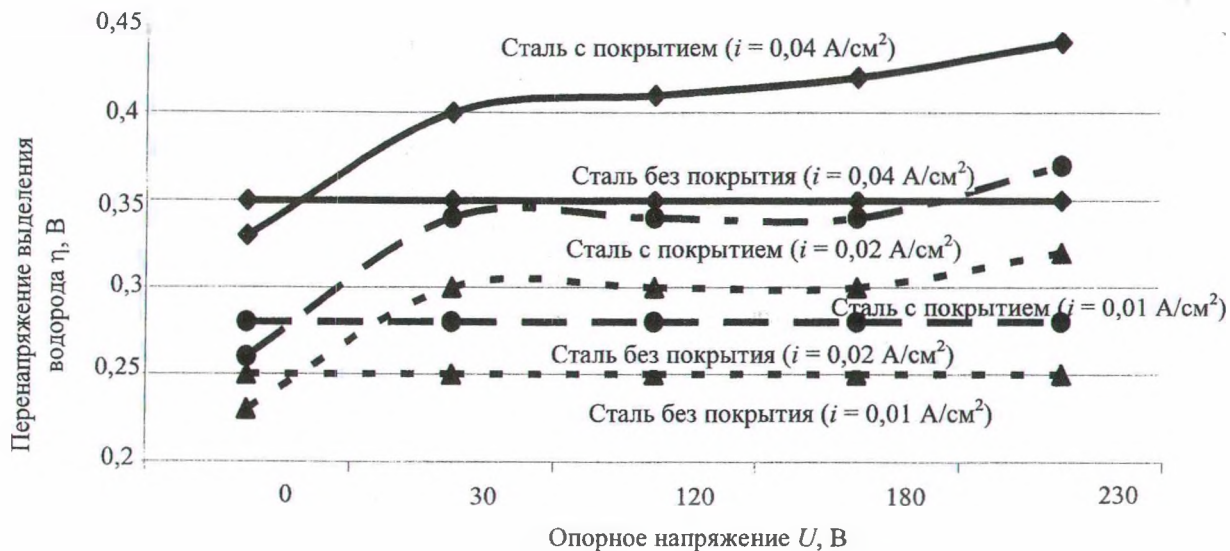


Рис. 4. Зависимость перенапряжения выделения водорода в 1 М H_2SO_4 растворе от опорного напряжения осаждения покрытий Ti – Cr – N

Как следует из зависимостей, представленных на рис. 4, перенапряжения выделения водорода при различных гальваностатических токовых нагрузках на образцах с покрытиями несколько выше по сравнению со стальной основой.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что для увеличения коррозионной стойкости покрытий Ti – Cr – N необходимо снижение их пористости и увеличение содержания TiN-составляющей. Синтезированные при различных опорных напряжениях покрытия Ti – Cr – N могут быть использованы для решения актуальных проблем материаловедения – увеличение коррозионной стойкости материалов и предотвращение процессов наводороживания стальных основ.

Литература

1. Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer / J. Creus [et al.] //

Surf. Coat. Techn. – 1998. – № 107. – P. 183–190.

2. Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings / C. Liu [et al.] // Surf. Coat. Techn. – 2001. – № 141. – P. 164–173.

3. Чаевский, В. В. Структура и механические свойства нитридных систем Ti – Cr – N, сформированных при совмещении плазменных потоков различной плотности / В. В. Чаевский, С. В. Злоцкий // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28–30 сент. 2005 г. / БГУ. – Минск, 2005. – С. 170–172.

4. Колотыркин, Я. М. Аномальные явления при растворении металлов / Я. М. Колотыркин, Г. М. Флорианович // Итоги науки и техники. Сер. электрохимия. – М.: ВИНТИ, 1971. – Т. 7. – С. 5–65.