

УДК 621.793.8:669.04

Е.М. Наумова, А.І. Костржицький, О.Ю. Калінков

## Корозійно-електрохімічні характеристики тонких іонно-плазмових покриттів на сталі в нейтральних середовищах

Одеська державна академія харчових технологій  
65039, Одеса, вул. Канатна 112, ОДАХТ, тел. 29-11-31, E-mail: [profAIK@ipss.net](mailto:profAIK@ipss.net)

Розглянуто закономірності корозійно-електрохімічної поведінки іонно-плазмових покриттів з нітриду титана на сталі в нейтральних середовищах. Показано, що основним фактором, що визначає захисні властивості покриттів, є пористість. Наведено кількісні дані про вплив режимів експлуатації на пористість покриттів, їхню корозійно-електрохімічну поведінку в рідких середовищах. Отримані емпіричні формули, що показують кінетику зростання числа осередків поразки. Дано рекомендації про можливість використання іонно-плазмових покриттів для захисту малолегованих сталей від корозії.

**Ключові слова:** корозія покриття пористість, електрохімічна корозія.

*Стаття поступила до редакції 17.05. 2001; прийнята до друку 3.10.2001*

### I. Вступ

Іонно-плазмові покриття, що одержуються методом випаровування і конденсації у вакуумі, отримали найбільше широке поширення як зносостійкі для підвищення ефективності ріжучих інструментів, [1], підвищення довговічності і працездатності деталей машин [2] і т.п. У 80-х роках з'явилися повідомлення про використання подібних покриттів для захисту малолегованих сталей від корозії [3,4] у різних умовах експлуатації, для захисно-декоративної обробки. Як правило, використовуються іонно-плазмові покриття з нітриду титану, карбіду титану і їхніх модифікацій (покриття з карбонітрідів). Однак, відсутність у літературі інформації про вплив режимів нанесення на захисні властивості покриттів, відсутність аналізу про взаємозв'язок між експлуатаційними характеристиками покриттів і режимами їхнього нанесення утрудняють видачу науково обґрунтованих рекомендацій із застосування покриттів даного типу як захисних.

### II. Методика проведення експерименту

Нами проведені дослідження деяких корозійно-електрохімічних характеристик покриттів з нітриду титану на сталі в нейтральних середовищах. Покриття були отримані на установці типу «Булат», режими осадження покриттів варіювалися по трьох основних параметрах: тиску азоту у вакуумній камері  $p$ , прискорюючої напруги на підкладці  $U_p$  і струму дуги випарника  $J_d$ . Ці параметри за даними [5] впливають на закономірності росту іонно-плазмових покриттів. Температура підкладок у процесі нанесення покриттів підтримувалася постійною – порядку 500...550<sup>o</sup>C. Як підкладки були використані сталі марок 08кп, У8 і Ст3.

У процесі попередніх досліджень було встановлено, що технологічні параметри нанесення покриттів (тиск, прискорююча напруга та струм дуги) впливають тільки на закономірності формування покриттів, зокрема, на структуру покриттів, їхню фазову сполуку, швидкість росту та ін. На

корозійно-електрохімічні характеристики покриття основний вплив робить тільки товщина покриття, що, у свою чергу, визначає їхню пористість. Саме цей параметр і є визначальним при вивченні захисних властивостей іонно-плазмових покриттів [5]. Як агресивні середовища для визначення захисних властивостей покриттів з нітриду титану і їхнє корозійно-електрохімічне поведіння були використані середовища, зазначені в табл. 1.

Як показали дослідження, покриття даного типу у всіх досліджених середовищах є катодними стосовно використаних підкладок, корозійні руйнування сконцентровані в місцях наскрізних пор у покриттях, характер яких багато в чому визначається специфікою формування конденсаційних покриттів [6,7].

Пористість покриттів з нітриду титану на сталі оцінювалася візуально шляхом підрахунку числа виразкових вогнищ корозії при витримці зразків сталі з покриттями в корозійно-активних середовищах. Іншим контрольним методом визначення пористості був метод гідростатичного зважування, який іноді застосовується при дослідженнях загальної пористості покриттів, однак не дає об'єктивної інформації про пористість як про параметр, що визначає захисні властивості покриттів.

### III. Результати та їх обговорення

Найбільш характерною закономірністю є наростання в часі числа працюючих осередків корозії, характер зростання числа осередків корозії однаковий в усіх досліджених середовищах. Математична обробка результатів спостережень дозволила встановити залежність пористості  $n$  від години спостереження  $\tau$ :

$$n = A + B \cdot \lg \tau. \quad (1)$$

Ця залежність виконується для покриттів різної товщини і використаних середовищ. Тут  $n$  – пористість,  $1/\text{см}^2$ ;  $\tau$  – час спостереження, години. Значення емпіричних коефіцієнтів  $A$  і  $B$  наведені в табл. 1. Аналіз даних табл. 1 з урахуванням результатів впливу параметрів нанесення на закономірності формування і властивості

покриття дозволяє зробити наступні узагальнення. Швидкість зростання і загальне число осередків корозійної поразки визначаються товщиною покриття, способом попередньої підготовки поверхні перед нанесенням покриття і середовищем, у якому проводяться іспити. Характерним є також більш висока швидкість зростання числа осередків корозії на зразках з тонкими покриттями. Остання обставина пояснюється впливом геометричного фактора  $d/h$  ( $d$  – діаметр пори,  $h$  – товщина покриття), роль якого в процесі зародження осередків корозії і розвитку корозійних процесів феноменологічно були розглянуті в [5]. Збільшення товщини покриття призводить до зменшення частки наскрізних пір, що мають високі значення параметра  $d/h$ . Для осередків поразки, які мають низькі значення  $d/h$ , доступ агресивного агента до основи пори (до підкладки) утруднений (позначаються капілярні явища), осередок поразки починає працювати через якийсь час після початку іспитів. Це і визначає розходження, що спостерігаються, у встановлених залежностях  $n = f(\tau)$ .

Порівняння чисельних значень параметра  $B$  для різних середовищ (дані табл. 1) показує, що ідентичні по режимах нанесення і по товщині зразки мають різне число осередків корозійної поразки. Так, в атмосфері з домішкою сірчистого газу (імітація забрудненої промислової атмосфери) швидкість зростання числа працюючих осередків корозії максимальна, у вологій атмосфері – мінімальна. Аналіз поверхні зразків, що пройшли тривалі іспити (більш 720 годин), дозволили розділити осередки поразки на дві групи: великі (розміри осередків більш 50-70 мкм) і дрібні (6-20 мкм). Характерним є те, що частка дрібних осередків поразки в загальній пористості істотно вища, однак глибинні корозійні процеси в них, мабуть, загальмовані внаслідок закупорки пор продуктами корозії.

Другою особливістю досліджених систем «покриття-підкладка» є випадковий характер розподілу осередків поразки по поверхні зразків. На одних зразках осередки розподілені рівномірно по всій поверхні, на

інших відзначається скупчення густо розташованих осередків і одиночні виразки, що знаходяться на значній відстані від скупчень. За характером корозійних руйнувань сталі в порах покриття ці два типи розподілу осередків різко відрізняються. У місцях скупчення пор відзначається незначне поглиблення осередків поразки всередину підкладки, зафіксований значний вихід продуктів корозії в зовнішнє середовище (у випадку рідких агресивних агентів – у розчин). В одиночних осередках відзначається наскрізна поразка основи. Ці розходження в характері протікання корозійних процесів можна пояснити реалізацією (за певних режимів) механо-хімічного механізму корозії сталі в порах катодних покриттів [6]; необхідні і достатні умови для зародження і розвитку осередків корозійної поразки за механо-хімічним механізмом були запропоновані й обґрунтовані в роботі [5].

Розглянуті вище закономірності впливу параметрів нанесення покриттів і умов їхнього іспиту на пористість і характер розвитку корозійних процесів у порах відповідали стандартній технології нанесення покриттів в установках типу «Булат». Відповідно до цієї технології, забезпечення необхідної температури конденсації здійснюється за рахунок бомбардування поверхні зразка високоенергетичними іонами в атмосфері залишкових газів при тисках порядку  $(2...4) \cdot 10^{-3}$  Па і прискорюючій напрузі на підкладці 1,1 кВ. Час досягнення робочої температури поверхні зразка визначається в загальному випадку масою зразка і якістю теплопроводу; у наших дослідах цей час складав 90...120 при фіксованому струмі дуги  $J_d$ . Якщо ж попередню обробку поверхні сталі (її нагрів) проводили в атмосфері аргону з наступним нанесенням покриттів за стандартною технологією, захисні властивості покриттів істотно поліпшуються. Зокрема, пористість покриттів різко зменшується. Наприклад, для водопровідної води емпірична залежність  $n = f(\tau)$  у діапазоні іспитів 720...4320 г має вид

$$n = -36,4 + 12,8 \cdot \tau, \quad (2)$$

зіставлення якої з даними табл. 1 вказує на істотно більш низьку швидкість зростання

числа активних осередків корозії у випадку попередньої обробки сталі в атмосфері аргону. Змінюється і характер осередків поразки: на зразках переважають дрібні осередки корозійної поразки, який можна знайти тільки під мікроскопом при збільшенні  $30\times$ . Тільки через 6 місяців іспитів осередки корозійної поразки фіксуються без мікроскопа. Наскрізьної поразки основи, як правило, не спостерігається.

Ефект зниження пористості іонно-плазмових покриттів з нітриду титану у випадку попередньої обробки поверхні сталі іонами аргону, що спостерігається, можна пояснити так. Більш важкі іони аргону в порівнянні з іонами азоту інтенсифікують процеси усунення поверхневих забруднень і дегазації підкладки, сприяють ефективному розпиленню поверхневих шарів матеріалу підкладки. Усі ці фактори забезпечують формування більш досконалої структури конденсованих шарів, забезпечують більш міцне зчеплення матеріалів покриття і підкладки і, у кінцевому рахунку, обумовлюють істотно більш низьку пористість покриттів.

З іншого боку, при обраних режимах роботи випарного пристрою процеси розпилення переважають над процесами конденсації на стадії попередньої підготовки поверхні і прогріву зразків. На стадії попередньої підготовки в середовищі аргону на поверхні зразків сталі формується тонку кулю чистого титану. До моменту досягнення робочої температури нанесення основного покриття (Ti) його конденсація відбувається на підшар чистого титану. Цей підшар, з одного боку, забезпечує формування більш якісного покриття з точки зору утворення наскрізних пір, а з іншого боку, сприяє зниженню рівня внутрішніх напружень у шарах нітриду титану. Це, у свою чергу, згідно феноменологічної моделі механохімічного механізму корозії в порах катодних покриттів [5,6,7], знижує імовірність зародження і розвитку осередків корозійних руйнувань по механохімічному механізму. Сукупна дія цих факторів виявляється якісно в зниженні пористості покриттів, яка визначається підрахунком числа працюючих

осередків корозії.

Слід зазначити, що метод гідростатичного зважування при визначенні пористості дає істотно більш високі дані. Однак, у даному випадку під пористістю варто розуміти не число працюючих осередків корозійної поразки, що має переважне значення при визначенні захисних властивостей покриття, а параметр, що характеризує недосконалість структури конденсату. Методика гідростатичного зважування дозволяє визначати не тільки наскрізні пори, зв'язані з агресивним середовищем які мають визначальний характер на корозійні процеси на поверхні металізованих зразків, але і так звані «закриті» пори. Наявність останніх у конденсованих кулях не вносить додаткових змін у характер корозійних процесів, при аналізі захисних властивостей покриття їх можна не брати до уваги. У той же час, використовуючи дані по наскрізній пористості, отримані методом гідростатичного зважування, і дані про реальні розміри наскрізних пор у конденсаційних покриттях (наприклад, [5]), маємо, що для покриття товщиною порядку 4...5 мкм число наскрізних пор, визначених підрахунком осередків поразки, повинно складати величину порядку  $10^4 \dots 10^5 \text{ див}^{-2}$ . Фактичне ж число працюючих осередків корозії значно менше навіть у самих жорстких умовах іспитів. Очевидний висновок, що далеко не усі об'єктивно існуючі наскрізні пори можуть стати осередками корозійної поразки, або, ставши ними на початкових стадіях іспитів, швидко припиняють свою роботу і не роблять істотного впливу на захисні властивості покриття. Іншими словами, узагальнюючи дані досліджень пористості іонно-плазмових покриттів, що корелюють з результатами досліджень пористості звичайних вакуумних покриттів [5,9,10], можна стверджувати, що при оцінці захисних властивостей покриття як більш об'єктивний критерій варто використовувати параметр  $n$ , визначений підрахунком числа осередків поразки, а не методом гідростатичного зважування. Останній у значно меншому ступені відбиває реальний

характер корозійно-електрохімічного поведіння системи «покриття-підкладка», особливо з урахуванням різного ступеня активності корозійних середовищ.

Оцінка захисних властивостей іонно-плазмових покриттів була зроблена, поряд з дослідженнями пористості, за даними електрохімічних досліджень. Характер протікання електродних процесів у системі «покриття-підкладка» був проаналізований за даними зміни в часі електродних потенціалів, за значенням поляризаційного опору поблизу потенціалу корозії і за даними потенціодинамічних досліджень. Як агресивні середовища були обрані 3 %-ний розчин хлористого натрію і водопровідна вода.

Експериментально було встановлено, що на характер зміни в часі електродних потенціалів, як і на пористість покриття, впливає товщина покриття. Вплив параметрів нанесення позначається слабо. Можна тільки відзначити певну залежність абсолютних значень електродних потенціалів від параметрів осадження.

Обробка даних спостережень дозволила встановити наступні закономірності. У 3 %-ному розчині хлористого натрію математичною моделлю залежності електродних потенціалів від часу іонно-плазмових покриттів на сталі є степенева функція типу

$$E = A \cdot \tau^n, \quad (3)$$

яка є типовою для вакуумних катодних покриттів [5,7]. З високим ступенем точності (95...98 %) оцінити характер зміни в часі електродних потенціалів у даному агресивному середовищі (діапазон 5...120 хвилин) можна за емпіричними формулами

$$E = -20 \cdot \tau^{0,48}; E = -45 \cdot \tau^{0,32}, \quad (4)$$

які описують відповідно товсті (7...8 мкм) та тонкі (2...3 мкм) покриття. При подальшій витримці зразків у розчині хлористого натрію степеневі залежності поступово переходять у лінійні; математичною моделлю зміни електродних потенціалів за годину (діапазон 120...420 хвилин) стають формули

$$E = -220 \cdot (1 + 2,6 \cdot 10^{-3} \tau); \quad E = -180 \cdot (1 + 3 \cdot 10^{-3} \tau), \quad (5)$$

для товстих і тонких покриттів відповідно.

Під час відсутності агресивних агентів у розчині (водопровідна вода) зміна за часом

електродних потенціалів добре описується лінійною функцією в діапазоні 5...240 хвилин

$$E = 35 \cdot (1 - 9,0 \cdot 10^{-3} \tau); \quad E = 16 \cdot (1 - 2,2 \cdot 10^{-2} \tau), \quad (6)$$

для товстих і тонких покриттів відповідно. Характер цієї залежності зберігається і при подальшій витримці зразків у середовищі (до 10...15 годин).

Порівняння отриманих залежностей (формули (4), (5) і (6)) показує, що в початкові моменти іспитів швидкість зміни  $E$  значно вища в 3%-ному розчині хлористого натрію. При подальшій витримці зразків ситуація змінюється: у 3 %-ному розчині хлористого натрію спостерігається стабілізація електродних потенціалів, у той час як у слабо агресивному середовищі при відсутності іонів хлору фіксується зміщення потенціалів у негативну область з тією ж швидкістю. В останньому випадку стабілізація потенціалів спостерігається значно пізніше – через 18...20 годин після початку іспитів. Використовуючи дані про вплив середовища на число працюючих осередків корозії у вакуумних катодних покриттях [5], а також основні положення про взаємозв'язок стаціонарних потенціалів

і пористості [8,10], можна стверджувати, що встановлені залежності свідчать як про вплив ступеня агресивності середовища на число «працюючих» осередків корозії, так і про різну швидкість зростання їх числа з часом. Остання обставина обумовлена, мабуть, впливом геометричних параметрів пор на характер електродних процесів у системі «покриття-підкладка». Фізико-хімічну ситуацію в такій системі можна оцінити з позицій, які запропоновані в роботі [7].

Обробка даних потенціодинамічних досліджень проводилася з використанням методу лінійної поляризації і розрахунків параметрів корозії за рівнянням Стерна-Гірі. Зйомка поляризаційних кривих проводилася через 10...12 хвилин після занурення зразків в агресивне середовище при швидкості накладення зовнішнього потенціалу 50 мВ/хв при анодній і при катодній поляризації. Було показано, що в усіх досліджених середовищах іонно-плазмові

Таблиця 1

Корозійно-активне середовище для іспитів	Товщина покриття, мкм	Параметри залежності $n = f(\tau)$	
		A	B
Водопровідна вода	2...3	0,6	1,31
Водопровідна вода	6...8	0,183	0,62
3%-ний розчин NaCl	2...3	2,8	5,5
3%-ний розчин NaCl	6...8	1,0	3,78
Атмосфера з домішкою SO <sub>2</sub>	2...3	8,0	5,5
Атмосфера з домішкою SO <sub>2</sub>	6...8	6,1	7,8
Волога атмосфера (100% вологість, 298 ДО)	2...3	-1,19	0,44

покриття з нітриду титану забезпечують істотне зниження корозійних втрат матеріалу основи. Цей висновок витікає з порівняння чисельних значень констант Тафеля  $\beta_a$  і  $\beta_k$  для випадку анодної і катодної поляризації відповідно, значень поляризаційного опору  $R_p$  поблизу потенціалу корозії і значень струмів корозії  $i_k$ .

#### IV. Висновки

Найкращі захисні властивості показують покриття в дехлорованих нейтральних середовищах. Збільшення товщини покриття різко збільшує поляризаційний опір і знижує значення струмів корозії. Так, наприклад, відмічені вище параметри для незахищеної сталі мають наступні чисельні значення:  $\beta_a = 0,143$  В;  $\beta_k = 0,111$  В;  $R_p = 143$  мОм м<sup>2</sup>;  $i_k = 190$  мА/м<sup>2</sup> (для 3 %-ного розчину хлористого натрію). У цьому ж агресивному

середовищі іонно-плазмові покриття на сталі мають наступні значення параметрів корозії (товщина 5...8 мкм):  $\beta_a = 0,042...0,065$  В;  $\beta_{до} = 0,290...0,605$  В;  $R_p = 4400...40000$  мОм.м<sup>2</sup>;  $i_k = 0,4...2,7$  мА/м<sup>2</sup>. Під час відсутності іонів хлору значення параметрів електрохімічної корозії ще більш позитивні з погляду захисних властивостей покриття.

Проведені дослідження й отримані експериментальні дані дозволяють зробити позитивний висновок про можливість використання іонно-плазмових покриттів з нітриду титану для захисту малолегованих сталей у різних агресивних середовищах. Надійність захисту визначається, в основному, товщиною покриття й у значно меншому ступені – параметрами нанесення. Вибір оптимальних параметрів покриття визначається умовами експлуатації – ступенем агресивності середовища.

- [1] В.Н. Андреев. Дослідження ефективності застосування зносостійких покриттів на різцях зі швидкорізальної сталі // *Верстати й інструмент*, **9**, сс. 18-20 (1982).
- [2] Г.Н. Ханзаров, Б.Р. Магомедов, Э.Г. Абдуллаев. Підвищення зносостійкості деталей ливарних машин іонно-плазмовим напилюванням // *Захист металів*, **18(3)**, сс. 453-454 (1982).
- [3] В.М. Голубець, В.Г. Процик і ін. Захисні властивості сталі 40Х з покриттями із нітриду титану // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **3**, сс. 105-106 (1983).
- [4] В.М. Голубець, В.Г. Процик і ін. Вплив плазмового вакуумного покриття на корозійно-стомлюючу міцність середньо-вуглецевої сталі // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **5**, с. 117 (1983).
- [5] А.І. Костржицький, О.В. Лебединський. *Багатокомпонентні вакуумні покриття*. Машинобудування, М., 208 с. (1987).
- [6] А.І. Костржицький. Про механізм розвитку корозійних процесів у порах катодних вакуумних покриттів на сталі // *Захист металів*, **21(1)**, сс. 64-68 (1985).
- [7] А.І. Костржицький. Електрохімія місцевої корозії в порах катодних вакуумних покриттів на сталі // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **3**, сс. 48-54 (1985).
- [8] А.І. Костржицький. *Про роль електрохімічної гетерогенності в розвитку корозійних процесів у порах катодних вакуумних покриттів* Укрининти, № 633Ук-84Деп., 10.04.1985. 11 с. (1984).
- [9] І.Л. Ройх, О.В. Лебединський, А.І. Костржицький. Про захисні властивості іонних покриттів на сталі // *Доповіди АН СРСР*, **242(6)**, сс. 1396-1389 (1978).
- [10] А.І. Костржицький, О.В. Лебединський, І.Л. Ройх. Електрохімічне поводження покриттів, отриманих методом іонного осадження у вакуумі // *Захист металів*, **3**, сс.343-345 (1979).

E.N. Naumova, A.I. Kostrjitski, A.U. Kalinkov

## **Corrosive-Electrochemical Performances of Thin Ionic – Plasma Coatings on Steel in Neutral Mediums**

*The Odessa State Academy of Food Technologies  
65039, Ukraine, Odessa, 112, Kanatnaya St., OSAFT, ph. (0482) 29-11-31,  
E-mail: [profAIK@ipss.net](mailto:profAIK@ipss.net)*

The regularities of corrosive-electrochemical behaviour of titanium nitride ionic-plasma coatings on steel in neutral mediums are considered. It's rotined that the porosity is a major factor, which determines the protective attributes of covers. The quantitative data about influencing of the operating conditions on a porosity of covers and their corrosive-electrochemical behaviour in fluid mediums are indicated. The empirical formulas, which demonstrate a kinetics of increasing the quantity of a lesion locuses, are obtained. The recommendations about the possibility of using of ionic-plasma covers for a guard of dilute steels from corrosion are proposed.