

О.В. Маннапова, О.Д. Соколов, А.І. Костржицький
**Фізико-хімічні властивості оксидних плівок
на сталі, отриманих іонним бомбардуванням**

*Одеська національна академія харчових технологій,
вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039, тел. (0482) 29-11-26, Україна*

Викладено результати досліджень по підвищенню захисних властивостей нехромованої поверхні сталевих поршневих кілець оксидуванням у тліючому розряді в залишковій атмосфері повітря. Товщина оксидної плівки визначалася оптичним поляризаційним методом, фазовий склад оксиду – методом електронної дифракції на відбиття. Досліджено зміну електродних потенціалів у часі, характер електродних процесів при зовнішній поляризації і захисні властивості оксидних плівок. Потенціодинамічними дослідженнями виявлено область пасивності, в якій кількість корозійних уражень при порівняльних випробуваннях зменшується з 10 - 11 % до 0,2 - 0,3 %. Виявлено оптимальний режим обробки: напруга – 1000 В, щільність струму – 1,7 мА/см², час – 10 хвилин. Захисний ефект зумовлює плівка оксиду $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, що формується у розряді.

Ключові слова: оксидні плівки, корозія, захисні властивості, іонне бомбардування.

Стаття поступила до редакції 26.08.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

Аналіз останніх досліджень надійності і довговічності поршневих кілець як частини загальної трибологічної системи двигунів внутрішнього згоряння доводить, що ці показники залежать не тільки від зносостійкості їх зовнішньої циліндричної поверхні, але також і від захисних властивостей і корозійно-електрохімічної поведінки решти поверхонь в середовищах, супутніх процесам виготовлення і експлуатації кілець [1 - 2]. Матеріал поршневих кілець має низьку корозійну стійкість, що викликає необхідність їх консервації і упаковки відразу після виготовлення. У виробництві це спричиняє незручності, оскільки прийняття рішення про постачання їх на комплектацію або в запасні частини, де вимоги до консервації і упаковки істотно відрізняються, проводиться наприкінці певного терміну. Цей недолік можна усунути хімічним оксидуванням або фосфатуванням поверхні кілець [3], але екологічні вимоги до виробництва сталевих поршневих кілець, яке за відсутності ливарного виробництва і хімічних технологій дозволяється у межах міста, не дають можливості застосувати хімічні методи, що змусило нас працювати над електрофізичними методами оксидування, враховуючи нежорсткі умови зберігання поршневих кілець на складі без консервації [4, 5].

Відомо, що високоенергетичне опромінювання металів і сплавів (лазерне опромінювання, іонне

бомбардування тощо) призводить до зміни фізико-хімічних характеристик поверхні, наприклад, іонне бомбардування впливає на електрохімічну та корозійну поведінку матеріалів у різних агресивних середовищах [6, 7]. Незважаючи на відсутність єдиної теорії пасивності сталей [8] і нез'ясованість механізму підвищення корозійної стійкості, використання іонного бомбардування для пасивації поверхні вважається перспективним [9], а застосування сучасних методів корозійних випробувань надає технічну можливість розробки способу корозійного захисту сталі іонним бомбардуванням.

Метою даної роботи є застосування наших досліджень безпосередньо на сталевих поршневих кільцях для визначення оптимальних технологічних параметрів тліючого розряду за критерієм корозійної стійкості поверхні.

I. Отримання оксидних плівок

У наших дослідженнях був застосований тліючий розряд постійного струму в залишковій атмосфері повітря. Поршневі кільця і зразки сталей марок У8А і 50ХФА, що застосовуються для виготовлення мастилознімальних і компресійних кілець, розташовувалися на катоді розряду при тиску у вакуумній камері 0,2 - 0,4 Па (близько $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). Обладнання дозволяло варіювати параметри

Табл. 1.

Параметри режимів обробки і товщина оксидної плівки

№ № режимів	Напруга, U, В	Щільність струму, j, мА/см ²	Час, τ, хвил.	Зміна товщини плівки, ΔL, нм	Загальна товщина плівки, L, нм
1	600	1,7	10	6,0	11,0
2	600	1,7	20	8,0	13,0
3	600	2,5	10	4,0	12,0
4	600	2,5	20	15,5	22,5
5	1000	1,7	10	11,4	16,6
6	1000	1,7	20	9,6	16,8
7	1000	2,5	10	15,5	20,0
8	1000	2,5	20	115,0	120,0

розряду у межах: прискорювальна напруга - від 600 до 1500 В; щільність струму тліючого розряду - від 1,7 до 6,2 мА/см²; час обробки від 5 до 30 хвилин. З аналізу результатів попередніх досліджень було встановлено, що визначальний вплив на характер фізико-хімічних процесів на поверхні сталі при формуванні однорідної оксидної плівки за умов неперегрівання зразків і стабільного протікання розряду мають зазначені параметри у межах від 600 до 1000 В, від 1,7 до 2,5 мА/см², від 10 до 20 хвилин. Ці граничні значення і були взяті відповідно до матриці планування експерименту з варіюванням трьох факторів на двох рівнях для проведення оптимізації режиму обробки по захисних властивостях оксидної плівки (табл. 1). Після закінчення обробки у кожному режимі зразки витримували у зазначеному вакуумі 1,0 - 1,5 години для охолодження, щоб запобігти додатковому окисленню обробленої поверхні на повітрі після відкриття камери.

До встановлення і через 5 - 7 хвилин після витяги з камери на зразках вимірювали товщину оксидної плівки. Зміну товщини поверхневої плівки після іонної обробки фіксували на гоніометрі оптичним поляризаційним методом із подальшим розрахунком параметрів еліптичної поляризації світла, відбитого від поверхні металу, покритого поверхневою плівкою, що поглинає світло. Виміри оптичних параметрів плівки проводили при двох кутах падіння поляризованого світла з довжиною хвилі 546,1 нм - 60° і 70°. Результати вимірів за номерами режимів обробки приведені у таблиці 1. З отриманих даних видно, що енергетичне діяння розряду на поверхню зразка у межах від 6·10² Втс/см² до 2·10³ Втс/см²

(режими 1 - 7) формує поверхневу плівку товщиною від 4 до 16 нм, а підвищення питомої енергії до 4·10³ Втс/см²(режим 8) вже призводить до різкого росту плівки до товщини 115 нм, що певно пов'язано із перегріванням зразку і вступом у дію термічного механізму окислення поверхні [10].

Оптичні сталі отриманих після розряду плівок відповідають оксиду γ-Fe₂O₃, але тільки до товщин порядку 20 нм. Відомо, що цей оксид має структуру, подібну до магнетиту Fe₃O₄, виникає звичайно на первинних стадіях окислення заліза при кімнатній температурі, коли швидкість зростання оксиду велика, а також при окисленні магнетиту в умовах відсутності вологи при температурах 187 - 370 °С [11]. Для більш товстих плівок показники переломлення і поглинання біля поверхні металу змінюються і відповідають оксиду з більшим, ніж у магнетиту, поглинанням, тобто плівка оксиду у них є двошаровою і містить у внутрішнім шарі гематит, а у зовнішнім - γ-Fe₂O₃. Така будова оксиду відрізняється від відомого і термодинамічно більш вірогідного розташування шарів при термічному окисленні сталі [12], коли під шаром гематиту повинен розташовуватися шар магнетиту. Виявлена особливість пов'язана, очевидно, з умовами окислення сталі при іонним бомбардуванні, котрі далекі від рівноважних. Ці умови відрізняються суттєво зниженим тиском кисню та помітним полегшенням процесу дифузії іонів заліза.

Для підтвердження фазового складу поверхневої плівки оксиду використовували метод електронної дифракції на відбиття. Зйомки, проведені у електроннографі ЕГ-100М при прискорювальній напрузі 100 кВ через 5 - 10 хвилин після іонної

Табл. 2.

Зміна у часі електродних потенціалів обробленої розрядом сталі у дистильованій воді

№ № режимів	Електродний потенціал, E, мВ, після витримки, годин:			
	0	0,5	1,0	96
1	-70	-120	-150	-200
2	+50	-95	-100	-245
3	-115	-190	-155	-210
4	+30	-100	-120	-270
5	+85	+90	+65	+120
6	+30	-210	-270	-280
7	+180	-85	-125	-130
8	+130	-65	-95	-270

обробки, показали, що зовнішній шар поверхневих плівок, утворених іонним бомбардуванням у тліючому розряді, складається з оксиду $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

II. Електрохімічні дослідження

Для оптимізації режиму обробки по максимальній корозійній стійкості поверхні оброблених сталевих кілець були вивчені зміна електродних потенціалів у часі і характер електродних процесів при зовнішній поляризації на потенціостаті П-5827. Усереднені дані про зміну в часі електродних потенціалів E сталі, обробленої іонним бомбардуванням, (табл. 2, хлор-срібний електрод порівняння) при зануренні зразків у дистильовану воду показують, що початкові значення потенціалів більш позитивні на зразках, оброблених при більш високій прискорювальній напрузі. Проте, при наступній витримці вплив напруги на значення потенціалу виражений слабо і усі зразки, окрім обробленого за режимом № 5, за перші 30 хвилин показують зсув потенціалу у область від'ємних значень. Зсув потенціалу у більш позитивну область побічно свідчить про утворення пасивної поверхневої плівки, тобто електрохімічні виміри дозволяють виявити найбільш оптимальну область режимів обробки, в якій помічається зсув потенціалу в область позитивних значень.

Потенціодинамічні дослідження, проведені на потенціостаті при швидкості накладення зовнішнього потенціалу 0,04 В/хвил. (рис. 1, 2), показали наступне. Обробка поверхні сталі в режимах 1 - 5 призводить до збільшення корозійної стійкості сталі, що виражається у зниженні струмів корозійних елементів по зрівнянню з необробленою поверхнею сталі при однакових потенціалах поляризації (на

рис. 1 анодні поляризаційні криві, відповідні режимам 1 - 5, розташовані лівіше кривої 9, відповідній необробленій бомбардуванням сталі). Найбільший вплив обробки проявляється у режимах 1, 3 і 5, причому на кривій 1 відмічається пасивний стан в інтервалі потенціалів від -30 мВ до +100 мВ. Незважаючи на деякі відмінності у ході анодних поляризаційних кривих 1, 3 і 5, абсолютні значення струмів корозії на порядок менші струмів корозії необробленого зразка і складають $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Більш енергетичні режими обробки 6 - 8 призводять до погіршення корозійно-електрохімічних показників сталі у зрівнянні з необробленою поверхнею. Сполучення високих значень напруги і часу призводить до збільшення корозійного струму майже на два порядки, а зниження часу обробки при високій питомій потужності тліючого розряду (режим 7) також призводить до збільшення корозійного струму по зрівнянню з необробленою сталлю (рис. 1). Повидимому, при високих значеннях питомої потужності розряду на поверхні сталі формуються пористі плівки, які навіть у дистильованій воді становляться ефективним катодом по відношенню до сталі, а при великій товщині оксиду (режим 8) виникають високі внутрішні напруги, які призводять до укрупнення осередків ураження у місцях наскрізних пор. Аналіз катодних поляризаційних кривих (рис. 2) показує, що незалежно від режимів обробки катодні реакції на поверхні обробленої розрядом сталі загальмовано, токи корозії мають низькі значення, корозійний процес йде під катодним контролем. Оскільки у процесі катодної поляризації йде відновлення поверхневих плівок, ідентичність катодних кривих при різних режимах обробки є якісним доказом ідентичності фазового складу поверхневих плівок, підтверджуючи результати еліпсометричних вимірів і електронографічного

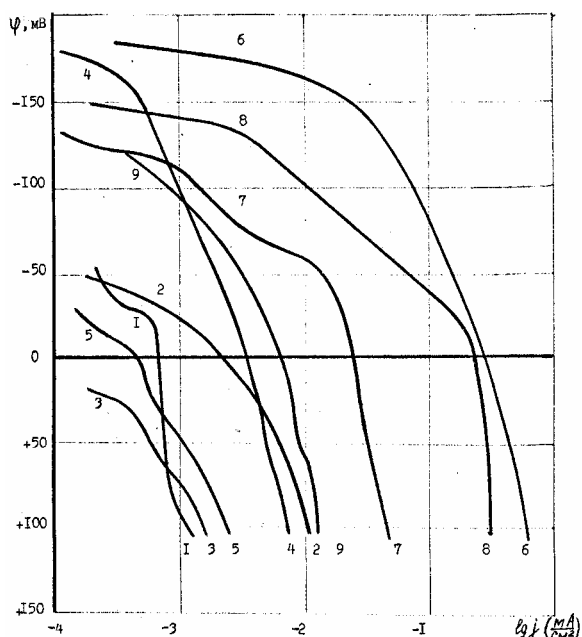


Рис. 1. Потенціодинамічні анодні поляризаційні криві сталі в дистильованій воді: 1 - 8 - режими обробки відповідно до табл. 1; 9 - сталь необроблена.

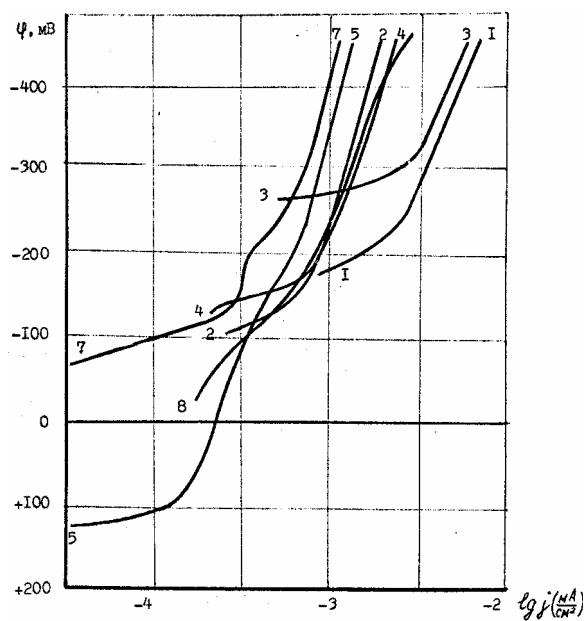


Рис. 2. Потенціодинамічні катодні поляризаційні криві сталі в дистильованій воді: 1 - 8 - режими обробки відповідно до табл. 1.

аналізу. Загалом, електрохімічні дослідження виявили, що обробка сталі іонним бомбардуванням у режимах 1, 3 і 5 формує низькопористі поверхневі плівки, які забезпечують зниження швидкості корозії на порядок у нейтральних рідких середовищах.

III. Дослідження захисних властивостей плівок

Поряд з електрохімічними дослідженнями для видачі обґрунтованих рекомендацій по оптимальних режимах обробки поверхні сталевих поршневих кілець, що забезпечує найкращі захисні властивості, нами були проведені прискорені корозійні випробування оброблених кілець в умовах підвищеної вологості. Вологість у 95 % створювалась штучно у ексикаторах за допомогою водного розчину сірчаної кислоти, випробування проводили 2 місяці, через кожну добу кільця витягали з ексикаторів, проводили візуальний огляд, виміри і опис їх зовнішнього вигляду. Для одержання порівняльної

інформації були вивчені також захисні властивості поверхневих оксидних плівок, отриманих на сталевих кільцях термічним окислюванням шляхом нагрівання на повітрі при температурах 300 і 350 °С протягом 5 і 15 хвилин. Для порівняння паралельно були випробувані і необроблені сталеві кільця. Оскільки на аналізований вид обробки сталі відсутні методичні вказівки по аналізі стана поверхні після корозійних іспитів, нами була застосована п'ятибальна шкала корозійної стійкості. Стан поверхні оцінювали візуально, при цьому фіксували площу ураженої поверхні, характер руйнації, число осередків ураження і час появи першого осередку корозії. По сукупності аналізованих чинників кільцям привласнювали бал корозійної стійкості, приймаючи, що максимальний бал відповідає зберіганню декоративного виду кільця, а мінімальний бал відповідає повній втраті декоративного виду. Результати випробувань зведені у таблицю 3.

Нагрівання кілець на повітрі при 300 °С протягом 5 - 10 хвилин призводить до формування такого ж

Табл. 3.

Прискорені корозійні випробування поршневих кілець

№ № режими	Вид і режим обробки	Поява першого ураження, доба	Зовнішній вигляд після випробувань	Площа ураженої поверхні після випробувань, %	Бал корозійної стійкості
1	Розряд, табл. 1	3	Одиночні осередки корозії зі злиттям між ними	6 - 8	3,0
2	Розряд, табл. 1	3	Одиночні осередки корозії зі злиттям між ними	3 - 7	3,0
3	Розряд, табл. 1	3	Одиночні осередки корозії збільшених розмірів	2 - 4	3,5
4	Розряд, табл. 1	7	Одиночні осередки корозії	0,5 - 1,0	4,0
5	Розряд, табл. 1	15	Одиночні дрібні виразки, декоративний вид збережений	0,2 - 0,3	5,0
6	Розряд, табл. 1	1	Множинні осередки корозії зі злиттям між ними	10 - 12	2,0
7	Розряд, табл. 1	1	Множинні осередки корозії зі злиттям між ними	12 - 15	2,0
8	Розряд, табл. 1	1	Достаток значних осередків корозії зі злиттям, іржаві плями, декоративний вид повністю втрачено	18 - 20	1,0
9	Необроблене кільце	5	Множинні осередки корозії зі злиттям між ними	10 - 11	2,0
10	Нагрівання на повітрі, 300 °, 5 хвилин	8	Одиночні осередки корозії	0,7 - 1,2	4,0
11	Нагрівання на повітрі, 300 °, 15 хвилин	5	Одиночні осередки корозії зі злиттям між ними	3,0 - 6,0	3,0
12	Нагрівання на повітрі, 350 °, 15 хвилин	2	Достаток значних осередків корозії зі злиттям, іржаві плями, декоративний вид повністю втрачено	20 - 50	1,0

стану поверхні, що й у кілець, оброблених розрядом у режимах 1 - 5, тобто прикладена до поверхні питома енергія, хоча й формує плівки різного фазового складу (Fe_2O_3 і $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), але не змінює колір поверхні. Збільшення питомої енергії призводить до росту товщини оксиду і до появи кольорів побіглисті, жовтого при збільшенні часу і фіолетового при збільшенні температури. На таких кільцях швидко виникають корозійні язви, які збільшуються у розмірах, і крізь них спостерігається каплевидний вихід іржі на поверхню. Наприкінці випробувань язви зливаються у великі плями до повної втрати декоративного виду, тобто така обробка призводить до гірших результатів, ніж відсутність будь-якої обробки. Таким чином, корозійні порівняльні випробування у вологій атмосфері дозволили виявити оптимальний режим обробки іонним бомбардуванням (режим № 5) і

підтвердити результати електрохімічних досліджень.

Висновки

Результати електрохімічних досліджень і корозійних випробувань дозволили виявити оптимальний режим обробки сталевих поршневих кілець іонним бомбардуванням у плазмі тліючого розряду: напруга - 1000 В, щільність струму - $1,7 \text{ mA/cm}^2$, час - 10 хвилин. За таких параметрів на поверхні формується безкольорова захисна плівка оксиду $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ товщиною 11 - 12 нм, яка захищає сталеву поверхню краще оксиду, отриманого термічним методом, і дозволяє вирішити проблему міжопераційного зберігання поршневих кілець у складських умовах протягом двох місяців.

- [1] K. Holmberg. Tribology in Reliability Engineering // *Scientific Achievements. Industrial Applications / 2th World Tribologie Congress*: Vienna, Austria, pp. 13 – 19 (2001).
- [2] О.Д. Соколов. Оцінка зносостійкості та надійності хромових покриттів для розробки технології їх нанесення на деталі вузла тертя // *Проблеми трибології (Problems of Tribology)*, (2), с. 130 – 135 (2003).
- [3] С.Я. Грилихес. *Оксидные и фосфатные покрытия металлов*. Машиностроение, М. 104 с. (1978).
- [4] А.Д. Соколов, А.И. Костржицкий. Коррозионная защита стальных изделий пассивацией в тлеющем разряде // *Двигателестроение*, (7), сс. 30 – 34 (1992).
- [5] А.Д. Соколов, А.И. Костржицкий, Е. А. Соколова. Защита от коррозии материалов методом ионной бомбардировки в тлеющем разряде // *Машины для ферм*, Изд-во НПО НИИФерммаш, Киев. (вып. 9), сс. 40 – 44 (1995).
- [6] V. Asworth, R.P.M. Procter, W.A. Grant. The application of the ion implantation to aqueous corrosion // *Treat. Mater. Sci. and Techn.*, 18, pp. 257 - 320 (1980).
- [7] J. Mock. A ion implantation fights wear, corrosion // *Mater. Eng.*, 92 (4), pp. 44 - 48(1980).
- [8] А.Д. Соколов, А.И. Костржицкий. Пассивные пленки на поверхности железа и его сплавов и их защитные свойства. Деп. в справ.-информ. фонде ЦНИИТЭИТракторосельхозмаш, № 1152-тс89, 63 с. // *Библ. указ. ВИНТИ "Депонированные научные работы"*, М., (9), сс. 144 - 144 (1989).
- [9] А.В. Худяков, С.Е. Широбакин, В.В. Зубец. Интерпретация эффекта пассивации поверхности гелием // *Журнал технической физики*, 51 (1), сс. 182 - 188 (1981).
- [10] G. Dearnaley. Thermal oxidation // *Treat. Mater. Sci. and Techn.*, 18, pp. 175 - 256 (1980).
- [11] О. Кубашевский, Б. Гопкинс. *Окисление металлов и сплавов*. Металлургия, М 568 с. (1965).
- [12] А.И. Файнштейн, Н.А. Литовченко. Изменение свойств окисной пленки на железе в процессе роста // *Журнал физической химии*, 54 (3), сс. 801 - 803 (1980).

O.V. Mannapova, A.D. Sokolov, A.I. Kostrijtskij

Physical-Chemical Properties of Oxide Tapes on Steel, Received by Ionic Bombardment

*Odessa national academy of food technologies,
112, Kanatnaja str., Odessa, Ukraine, 65039, tel. (0482) 29-11-26.*

The results of researches are expounded on the increase of protective properties of unchroming surface of steel piston rings by oxidizing in a smouldering discharge in the remaining atmosphere of air. The thickness of oxide tapes concerned by an optical polarization method, phase composition of oxide - method of electronic diffraction on the reflection. It is investigational changing of electrode potentials, character of electrode processes during external polarization and protective properties of oxide tapes. By potential dynamic researches it is found out the region of passivity in which the quantity of corrosive defects at the test diminishes with 10 - 11 % to 0,2 - 0,3 %. It is found out the optimum regime of treatment: 1000 V, $1,7 \text{ mA/cm}^2$, 10 minutes. A protective effect is predetermined by oxide tape of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, that is formed in a discharge.

Key words: tapes of oxides, corrosion, protective properties, ionic bombardment.