

УДК 621.921:621.81.004:620.178.16

КОРОЗІЙНО-ЕРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ ВАКУУМНО-ПЛАЗМОВИХ НІТРИДТИТАНОВИХ ПОКРИТТІВ НА СТАЛІ

О. Лакіш, аспірант

Львівський національний аграрний університет,

Постановка проблеми. Чимало деталей машин сільськогосподарського призначення працюють за умов абразивного зношування, корозійних середовищ, підвищених температур, зокрема це деталі для просушування зерна, перероблення рослин тощо [1]. Покращити зносотривкість таких деталей можна різноманітними технологічними методами: термічною обробкою (об'ємним і поверхневим гартуванням), електрохімічною і механотермічною обробками, плакуванням, механічним зміцненням, нанесенням спеціальних порошкових покриттів, хіміко-термічною обробкою, плазмовим напиленням, іонною імплантацією тощо.

З-поміж цих методів особливе місце займають іонно-плазмові технології [2–7].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. До переваг вакуумних іонно-плазмових технологій належать можливість нанесення високотвердих (понад 2 ГПа) щільних покриттів на поверхню різних матеріалів, у тому числі й неметалічних, із високою адгезією [2–4]. Технологія уможливорює створення багатокомпонентних покриттів із різними стехіометричними композиціями: нітридні, карбонітридні, оксикарбонітридні, інтерметалідні на основі різних металів, дозволяє наносити багат шарові покриття (загальною товщиною до 50 мкм) з унікальними властивостями [5–7]. При цьому підвищується корозійна [8–10], ерозійна стійкість, зносо- і жаростійкість, втомна міцність [5–7]. Однак вплив покриттів, отриманих цим методом, на корозійно-електрохімічну та корозійно-ерозійну поведінку конструкційних сталей в агресивних хлоридовмісних середовищах з'ясований недостатньо.

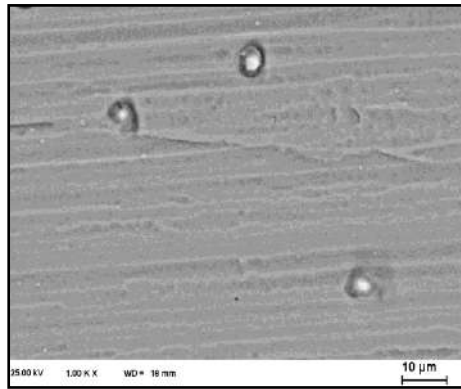
Постановка завдання. Для визначення впливу модифікування іонно-плазмовими покриттями поверхневих шарів сталі на її корозійно-електрохімічну та корозійно-ерозійну поведінку в середовищах різної агресивності необхідно з'ясувати особливості корозійної поведінки поверхнево модифікованої сталі у розчинах NaCl різної агресивності (від 0,3% до насиченого розчину). Це допоможе з'ясувати особливості перебігу корозії обладнання переробних

виробництв (плівковий характер корозії, під тонким шаром електроліту).

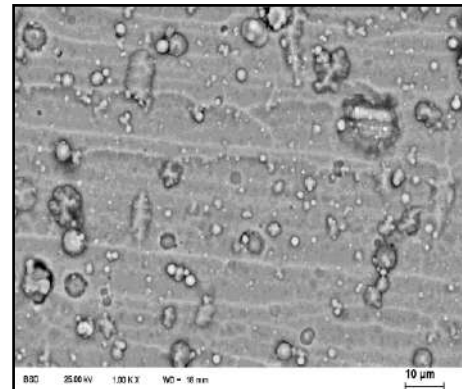
Виклад основного матеріалу. Методика експерименту. Модифікування поверхні сталі 20X13 здійснено методом конденсації з іонним бомбардуванням (метод КІБ) на установці „Булат-6” [5–7]. Покриття одержували розпиленням катодів із титану марки ВТ1-0 та хрому в середовищі азоту високої чистоти з вмістом кисню < 0,02 %. Для реалізації тліючого розряду використано аргон високої чистоти. Товщина шарів задавалася часом конденсації. Багатошарові нітридне (символічний запис “конструкції” $\{\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}\} \times 5$) та нітриднохромове (шари Cr малої товщини ($\sim 0,1$ мкм) та шари (TiCr)N завтовшки ~ 1 мкм, загальна кількість шарів у покритті 20, товщина покриття 10...12 мкм, символічний запис «конструкції» – $\{\text{Cr} + (\text{TiCr})\text{N}\} \times 10$) осаджували поетапно на сталь 20X13 методом КІБ за допомогою планетарного механізму обертання зразків. На першій стадії поверхню зразків очищували у тліючому розряді, на другій – продовжували очищення поверхні бомбардуванням її металевими іонами. На третій стадії здійснювали власне нанесення покриття. Остання стадія складалася з кількох етапів, у межах яких наносили окремий шар покриття.

Одношарове іонно-плазмове покриття з нітридів титану одержували розпиленням катодів із титану високої чистоти в середовищі очищеного азоту 2 год. Після нанесення покриття зразки охолоджували у вакуумі до 150°C впродовж 25 хв. Адгезію та когезію покриттів до сталі оцінено за характером їх сколу за сумісної локальної пластичної деформації основи та покриття шляхом глибокого проникнення індентора твердоміра Роквелла при навантаженні 1470 Н [3; 4]. Металографічні дослідження проводили на сканувальних електронних мікроскопах „JSM-840”, „ZEISS EVO 40XVP із системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy”.

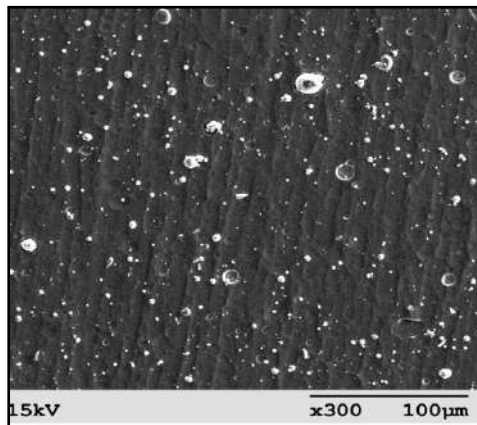
Морфологія поверхонь (рис. 1) нітридного покриття TiN (а) і багатошарових покриттів $\{\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}\} \times 5$ (б) та $\{\text{Cr} + (\text{TiCr})\text{N}\} \times 10$ (в) визначально впливає на їх захисні властивості, корозійно-електрохімічні характеристики яких оцінено електрохімічно-корозійними випробуваннями в розчинах NaCl різної агресивності (від 0,3 % до насиченого за кімнатної температури розчину, ~ 28 %), що моделювало особливості перебігу корозії обладнання переробних виробництв (плівковий характер корозії, під тонким шаром електроліту).



a



б



в

Рис. 1. Морфологія поверхні нітридного покриття TiN (*a*) і багатшарових покриттів $\{\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}\} \times 5$ (*б*) та $\{\text{Cr} + (\text{TiCr})\text{N}\} \times 10$ (*в*).

Електрохімічні показники фіксували за стаціонарних умов і за механічної депасивації поверхні, що моделювало ерозійне зношування сталі та сталі з іонно-плазмовими покриттями краплями конденсату. Як електрохімічні критерії використано значення потенціалів корозії $E_{\text{кор}}$ (стаціонарний потенціал), характеристики поляризаційних кривих і струми контактних гальванопар. Корозійно-електрохімічні дослідження модифікованих поверхонь сталі 20Х13 здійснено потенціодинамічним методом за кімнатної температури з використанням системи СВА-1Б-М. Електрод порівняння – хлоросрібляний типу ЭВЛ-1М1, швидкість розгортки потенціалу – 2 мВ/с. Струми контактних макрогольванопар, які можливі між матеріалом підкладки та захисними покриттями при порушенні їх цілісності, а також за наявності наскрізних пор і дефектів покриття вимірювали компенсаційним методом.

Аналіз отриманих результатів. Аналіз результатів вимірів зміни електродного потенціалу $E_{\text{кор}}$ (рис. 2) засвідчив, що поверхня зразків із

сталі 20X13 зі збільшенням часу витримування в 0,9 % розчині NaCl активується (монотонне зміщення $E_{кор}$ від $-0,05$ до $-0,17$ В) [9].

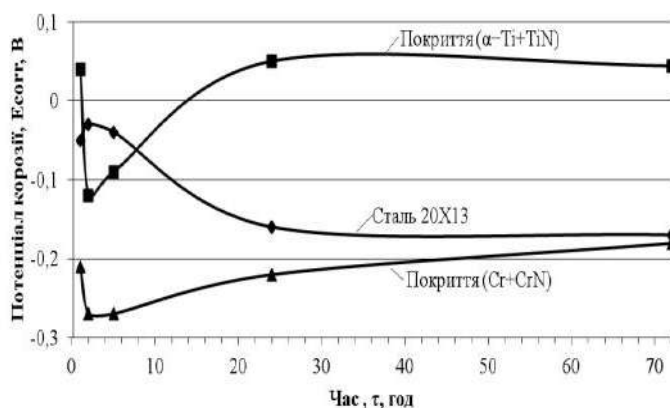


Рис. 2. Зміна потенціалу корозії сталі 20X13 і сталі з багат шаровими покриттями у 0,9% р-і NaCl.

Із досліджених варіантів нітридних покриттів для системи сталь – покриття 20X13 + {α-Ti + TiN} зафіксовано додатне значення $E_{кор}$ для системи 20X13 + {Cr + (TiCr)N} – від’ємне. Це свідчить насамперед про більшу термодинамічну стійкість зразків із покриттями з нітриду титану та, ймовірно, їх кращі корозійнозахисні властивості. Немонотонна зміна потенціалу $E_{кор}$ на обидвох досліджених зразках із покриттями (знешляхетнення ↔ ушляхетнення) опосередковано свідчить про дефектність покриттів і розвиток процесів, пов’язаних із зародженням та заліковуванням (пасивуванням) осередків корозії. Стабілізоване значення електродного потенціалу системи 20X13 + {α-Ti + TiN} після трьох діб витримування (72 год.) – $+0,046$ В.

Механічна депасивація поверхні зразків із матричної сталі 20X13 суттєво знешляхетнює стаціонарне значення потенціалу $E_{кор}$ ($-0,33$ В) та зразків системи 20X13 + {α-Ti + TiN} ($-0,21$ В). Зсув $\Delta E_{кор}$ становить для них відповідно $0,16$ В та $0,26$ В, що підтверджує наявність на поверхні цих зразків оксидної плівки, депасивація якої інтенсифікує корозійний процес. Механічна депасивація поверхні системи сталь 20X13 із покриттям {Cr + (TiCr)N} практично не змінює величину $E_{кор}$ ($-0,19$ В). Зазначимо, що після механічної депасивації матеріал підкладки (сталь 20X13) має найбільш від’ємне значення стаціонарного потенціалу ($E_{кор} = -0,33$ В) порівняно з дослідженими покриттями. Отже, у гальванопарі з дослідженими варіантами покриттів сталь 20X13 буде анодом.

Поляризаційні дослідження. З'ясовано механізм корозії та анодного розчинення сталі 20X13 (рис. 3) і покриттів $\{\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}\}$ та $\{\text{Cr} + (\text{TiCr})\text{N}\}$ (рис. 4) за кімнатної температури в розчинах NaCl концентрацій 0,3 %, 0,9 %, 3 % та ~28 %. Поляризаційні залежності (рис. 3, 4) дозволяють з'ясувати захисну здатність досліджених покриттів щодо матеріалу підкладки – сталі 20X13.

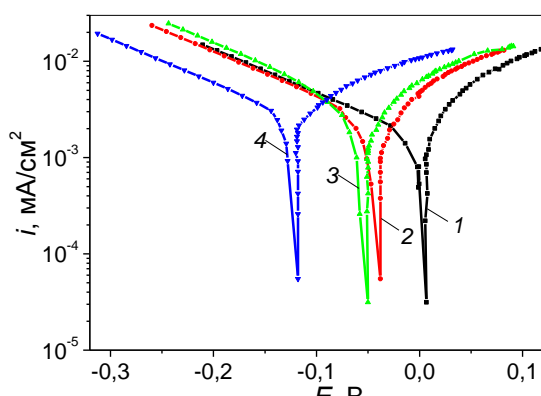


Рис. 3. Поляризаційні криві сталі 20X13 за температури 22 °C у розчинах NaCl різної концентрації: 1 – 0,3 %; 2 – 3 %; 3 – 0,9%; 4 – ~28 %.

Поляризаційні дослідження сталі 20X13 (рис. 3) засвідчили її активний корозійний стан у всіх розчинах NaCl розглянутих концентрацій, анодне розчинення якої починається безпосередньо від стабілізованих значень $E_{\text{кор}}$, які становлять $E_{\text{кор}} = 0,03$ В у 0,3 % розчині NaCl, $E_{\text{кор}} = -0,06$ В у 0,9 % розчині NaCl, $E_{\text{кор}} = -0,04$ В у 3 % розчині NaCl, $E_{\text{кор}} = -0,12$ В у ~28 % розчині NaCl.

Вакуумно-плазмові покриття TiN, $\{\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}\}$ та $\{\text{Cr} + (\text{TiCr})\text{N}\}$, нанесені на сталь 20X13, забезпечують їй різний захист у 0,9 %-му розчині NaCl (рис. 4).

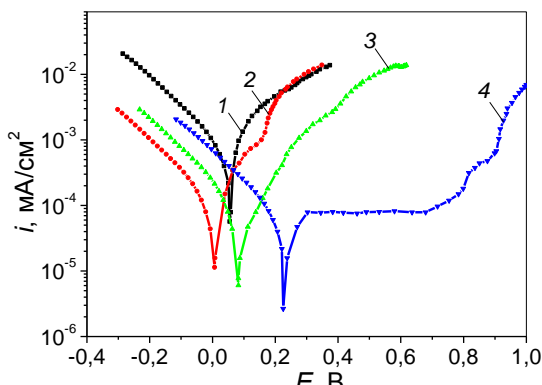


Рис. 4. Поляризаційні криві зразків сталі 20X13 із покриттями в 0,9 %-му р-ні NaCl: 1 – сталь 20X13, 2 – покриття $\{\text{Cr} + (\text{TiCr})\text{N}\}$; 3 – покриття TiN; 4 – покриття $\{\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}\}$.

Кращий захисний ефект виявив зразок із багатшаровим покриттям $\{\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}\}$ (рис. 4, крива 4). Тут активація анодних

процесів, яка найімовірніше зумовлена окиснюванням Ti, розпочинається за відносно позитивних потенціалів (~0,8 В), а пасивна область потенціалів $\Delta E_{\text{кор}}$ на кривій складає ~750 мВ. Різке збільшення густини струму за потенціалу $E=0,9$ В свідчить про зміну природи анодного процесу, а характерна осциляція струму при подальшому розгортанні анодного потенціалу вказує на пітинг, що утворився в порі (або в порах) на матеріалі підкладки.

Покриття TiN (крива 3) активується за менш позитивних потенціалів (близько 0,2 В), їх область пасивності складає 180 – 200 мВ, а реакція пітингоутворення настає за потенціалу $E = 0,42$ В. За електрохімічними характеристиками захисні властивості покриття TiN гірші від покриття $\{\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}\}$. Найслабший захисний ефект при анодній поляризації проявляє покриття $\{\text{Cr} + (\text{TiCr})\text{N}\}$. На зразках із цим покриттям, як і на зразках без покриття, практично відсутня зона пасивності (реакції анодного розчинення розпочинаються безпосередньо від стабілізованого значення $E_{\text{кор}}$), потенціал пробою (пітингоутворення) є в межах 0,16 – 0,18 В. Зауважимо, що багатопшарові покриття суттєво змінюють хід потенціодинамічних кривих (рис. 4, криві 2, 4): ділянка підйому струму (активне розчинення) спостерігається за позитивніших значень потенціалу, ніж для сталі, не досягає величин густин струмів її активного розчинення, а вольтамперометричні криві виявляють характерні області, які спостерігаються при анодному розчиненні покриттів, зокрема в 3 %-му розчині NaCl [8; 10]. Для системи 20X13 + $\{\text{Cr} + (\text{TiCr})\text{N}\}$ в області анодних потенціалів E_a від потенціалів корозії $E_{\text{кор}}$ ($E_{\text{кор}} = -0,23 \dots 0,25$ В) до 2,0 В виявлено дві характерні ділянки: повної пасивності (до $E_a = 1,0$ В) та перепасивації, які зумовлені нестійкістю хрому (при $E_a > 1,0$ В). Від цих значень потенціалу анодні струми, та відповідно швидкість корозії покриттів зростають проходять через максимум за потенціалу ~ 1,6 В.

Зазначимо, що механічна депасивація поверхонь, збільшуючи загальний струм, підсилуватиме рівномірну корозію розглянутих систем сталь–покриття, подавляючи цим пітингоутворення. Тому за наявності ерозійних процесів малоімовірним буде утворення вогнищ локальної корозії на поверхнях, що будуть під дією анодних потенціалів. Функціонування гальванопар, високоімовірно, інтенсивніше проявлятиметься за стаціонарних умов.

Висновки. 1. Встановлено, що покриття, будучи катодними щодо матеріалу підкладки (сталь 20X13), захищають сталь від електрохімічної корозії. 2. Нанесення покриттів сприяє появі

гальванопар (макро-, мікро-) між ними та матеріалом підкладки, що може підсилювати пітингову корозію сталі. Механічна депасивація поверхні, збільшуючи загальний струм, підсилює рівномірну корозію, чим гальмує утворення пітингів, ймовірність яких значно зростає за умов функціонування гальванопар (стаціонарний стан). 3. Ефективність захисних властивостей покриттів за наявності гальванопар у системі «покриття-підкладка» визначається властивостями нітриду титану, структурою захисного шару та зростає зі зменшенням їх дефектності.

Бібліографічний список

1. Сухенко Ю. Г. Надійність і довговічність устаткування харчових і переробних виробництв: підручник. / Ю. Г. Сухенко, О. А. Литвиненко, В. Ю. Сухенко – К. : НУХТ, 2010. – 430 с.
2. Мацевитый В.М. Покрyтия для режyщих инструментов / В.М.Мацевитый. – Харьков: Вища шк., 1987. – 128 с.
3. Калахан О. С. Адгезійні властивості покриття TiN, осадженого на сталь із сепарованого плазмового потоку / О. С. Калахан, О. І. Лакіш // Теорія і практика агропромислового комплексу та сільських територій : матеріали XVI Міжнар. наук.-практ. форуму, 23-25 верес. 2015 р. – Львів, 2015. – С. 295–298.
4. Калахан О. С. Оцінка адгезії вакуумно-плазмового покриття на основі нітридів титану на сталі 40X13 / О. Калахан, О. Лакіш, К. Вакуленко // XII Міжнар. симп. укр. інж.-мех. у Львові: тези доп. – Львів : КІНПАТРИ ЛТД, 2015. – С. 113.
5. Розробка та дослідження вакуумно-плазмових багатшарових покриттів на основі хрому та (TiCr)N для захисту титанових сплавів і сталі від фреттинг-корозії: зб. праць /В. М. Мацевітий, О. С. Калахан, І. Б. Казак [та ін.] // Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин / наук. кер. Б. Є. Патон. – К. : ІЕЗ ім. Патона НАН України, 2009. – С. 155–158.
6. Розробка та дослідження покриттів для захисту від фреттинг-корозії / В.І.Похмурський, В. М. Мацевітий, О. С. Калахан [та ін.] // Проблеми машинознавства. – 2010. – Т. 13, № 2. – С. 61–67.
7. Вакуумно-плазменное покрытие {Cr + (TiCr)N} × 10 для защиты от фреттинг - коррозии / В. М. Мацевитый, В. И. Похмурский, О. С.Калахан [та ін.] // Физические и компьютерные технологии : зб. праць. – Харків : ХНПК „ФЕД”, 2009. – С. 295–297.
8. Корозійна тривкість іонно-плазмового багатшарового нітрид-титанового покриття у середовищах різної агресивності / В. Мацевітий, О. Калахан, І. Казак, Г. Охота, К. Вакуленко // Фізико-

хімічна механіка матеріалів. – 2008. – Спец. вип. № 7, т. 1. – С. 263–267.

9. Закономірності електрохімічної поведінки нітридних покриттів на сталі в модельних середовищах переробного виробництва / О. Калахан, І. Казак, О. Лакіш, К. Вакуленко // VII Укр. з'їзд з електрохімії : тези доп. – Харків : Нац. техн. ун-т «Харк. політехн. ін-т» ; Харк. нац. ун-т ім. В.Н. Каразіна ; Ін-т заг. та неорг. Хімії ім. В. І. Вернадського, 2015. – С. 179–180.

10. Калахан О. Вплив поверхневого модифікування іонно-плазмовими технологіями титанових сплавів на їх корозійну тривкість / О. Калахан, Г. Веселівська, О. Лакіш. // Вісник Львівського національного аграрного університету : агроінженерні дослідження, 2015. – № 19. – С. 60–66.

Лакіш О. Корозійно-ерозійна тривкість вакуумно-плазмових нітридтитанових покриттів на сталі

Вивчено захисні корозійно-електрохімічні та корозійно-ерозійні властивості покриттів із нітридів титану та хрому (покриття TiN, $\{\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}\}$, $\{\text{Cr} + (\text{TiCr})\text{N}\}$ на сталі 20X13, отриманих конденсацією з іонним бомбардуванням (КІБ) у розчинах NaCl різної агресивності. Встановлено, що нанесення покриттів сприяє появі гальванопар (макро-, мікро-) між ними та матеріалом підкладки, що може підсилювати пітингову корозію сталі. Механічна депасивація поверхні, збільшуючи загальний струм, підсилює рівномірну корозію, чим гальмує утворення пітингів. Показано, що захисні властивості покриттів при наявності гальванопар у системі «покриття-підкладка» визначаються властивостями захисного шару.

Ключові слова: сталь, іонно-плазмові покриття, нітриди титану та титану-хрому, слабомінералізована вода, 3%-вий розчин NaCl, корозія, ерозія.

Lakish. O. Corrosion-erosion resistance of vacuum plasma steel coating on nitrydtytanovyh

Studied the protective corrosion-electrochemical and corrosion-erosion properties of the coating of titanium nitride and chromium (coating TiN, $\{\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}\}$, $\{\text{Cr} + (\text{TiCr}) \text{N}\}$ on steel 20X13, obtained by condensation with ion bombardment (CIB) in solutions NaCl varying aggressiveness. It was established that the coating contributes to the emergence halvanopar (macro, micro) between the substrate and material that could enhance Pitting corrosion of steel. Mechanical depasyvatsiya

surface, increasing the total current, enhances uniform corrosion than inhibits the formation pitting. Show that the protective properties of the coating in the presence galvanic in the "coating-substrate" determined by the properties of the protective layer.

Keywords: steel, ion-plasma coating of titanium nitride and titanium, chromium, brackish water, 3% solution of NaCl, corrosion, erosion.

Лакиш. О. Коррозионно-эрозионная стойкость вакуумно-плазменных нитридтитановых покрытий на стали

Изучены защитные коррозионно-электрохимические и коррозионно-эрозионные свойства покрытий из нитридов титана и хрома (покрытие TiN, $\{\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}\}$, $\{\text{Cr} + (\text{TiCr}) \text{N}\}$ на стали 20Х13, полученных конденсацией с ионной бомбардировкой (КИБ) в растворах NaCl различной агрессивности. Установлено, что нанесение покрытий способствует появлению гальванопар (макро-, микро-) между ними и материалом подложки, может усиливать питтинговую коррозию стали. Механическая депассивация поверхности, увеличивая общий ток, усиливает равномерную коррозию, чем тормозит образование питтинга. Показано, что защитные свойства покрытий при наличии гальванопар в системе «покрытие-подложка» определяются свойствами защитного слоя.

Ключевые слова: сталь, ионно-плазменные покрытия, нитриды титана и титана-хрома, слабоминерализованная вода, 3% -ный раствор NaCl, коррозия, эрозия.