

УДК 539.21

М. М. БАРКОВСКАЯ
Беларусь, Брест, БрГТУ

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ TiN и CrN В СОЛЕВОЙ СРЕДЕ

К настоящему времени в научной литературе много публикаций посвящено структурно-фазовому состоянию и механическим свойствам нитридных покрытий. Однако работ, посвященных исследованию их коррозионной стойкости, встречается совсем немного. Цель данной работы – изучение коррозионной стойкости покрытий на основе систем Ti-N и Cr-N, осажденных на стальную подложку. В качестве коррозионно-активной среды был выбран 3 %-й водный раствор хлорида натрия NaCl при температуре $t = 20$ °С, поскольку солевая среда является наиболее распространенной из всех коррозионных (атмосферная коррозия, коррозия в морской и пресной воде, в водно-органической среде), а ионы хлора – наиболее агрессивный компонент для коррозии стальных изделий и конструкций.

Формирование покрытий TiN и CrN осуществлялось на поверхности стали Ст3 методом вакуумно-дугового осаждения плазменных потоков Ti или Cr в среде реакционного газа – азота ($p_N = 1 \cdot 10^{-1}$ Па) на технологической установке ВУ-2МБС, которая позволяет реализовать процесс ионно-плазменной модификации поверхности материалов в едином цикле, включающем ионную очистку и напыление покрытий [1].

Испытания полученных образцов на коррозионную стойкость проводились электрохимическим методом путем ускорения коррозионного процесса в различных средах при условии, что ускорение коррозионного процесса достигается без изменения его механизма, используя методику поляризационных измерений [2]. Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 50 мВ/с. В качестве эталона сравнения в испытаниях служили образцы из стали Ст3.

На рисунке 1 представлены потенциодинамические iE -кривые стали Ст3 и сформированных на ней покрытий TiN и $Cr_{0,82}N_{0,18}$ в 3 %-м растворе NaCl. Анализ iE -кривых показал, что прямая и обратная поляризационные кривые для всех исследуемых систем не совпадают. Анодное растворение стали Ст3 начинается при потенциале -600 мВ, а область анодного растворения находится в пределах от -600 до $+550$ мВ (рисунок 1 а). Кроме этого, на обратном ходе кривой стали Ст3 при потенциале -980 мВ появляется пик, который, возможно, обусловлен накоплением продуктов анодного растворения в порах (рисунок 1 а), в то время как анодное растворение основы систем TiN/Ст3 и $Cr_{0,82}N_{0,18}/Ст3$ сдвигается в положительную сторону и происходит при потенциалах -500 мВ и -530 мВ соответственно (рисунок 1 б), что обусловлено их большей термодинамической стойкостью и предположительно лучшими коррозионно-защитными свойствами.

Как видно из рисунка 1 б, в области анодного растворения ярко выражены пики с максимальной плотностью анодных токов $9,1$ мА/см² (для TiN/Ст3) и $4,1$ мА/см² (для $Cr_{0,82}N_{0,18}/Ст3$), возникновение которых связано с окислением покрытий и образованием на них тонких пассивирующих оксидных слоев [1]. Следует отметить, что плотность анодного тока для системы $Cr_{0,82}N_{0,18}/Ст3$ растет медленнее и при потенциале 0 В составляет 3 мА/см² по сравнению с системой TiN/Ст3 ($i = 7$ мА/см²), и анодная ветвь кривой лежит ниже по оси i (характеризуется меньшими анодными токами i при равных потенциалах E), что указывает на лучшую противокоррозионную работу покрытия $Cr_{0,82}N_{0,18}$, которое по всем электрохимическим характеристикам не уступает покрытию TiN. Система $Cr_{0,82}N_{0,18}/Ст3$ имеет наименьшие анодные токи, что свидетельствует о ее низкой скорости электрохимической коррозии и, следовательно, высоком сопротивлении коррозионным процессам.

Кроме этого, исходная сталь Ст3 (подложка) в 3 %-м растворе NaCl имеет слабую поляризацию, т. е. небольшое изменение потенциала ведет к возникновению высоких значений тока (рисунок 1 а), следовательно, сталь Ст3 химически активна и способна интенсивно корродировать, в то время как системы $\text{Cr}_{0,82}\text{N}_{0,18}/\text{Ст3}$ и $\text{TiN}/\text{Ст3}$ характеризуются сильной поляризацией и находятся в весьма пассивном состоянии. Как видно из рисунка 1, плотности анодного тока i для систем $\text{Cr}_{0,82}\text{N}_{0,18}/\text{Ст3}$ и $\text{TiN}/\text{Ст3}$ значительно ниже по сравнению с исходной сталью Ст3, причем наименьшая плотность анодного тока зафиксирована при нанесении покрытия $\text{Cr}_{0,82}\text{N}_{0,18}$. Установлено, что при потенциале -400 мВ плотность анодного тока исходной стали Ст3 в 4–7 раз больше по сравнению с системами $\text{TiN}/\text{Ст3}$ и $\text{Cr}_{0,82}\text{N}_{0,18}/\text{Ст3}$, что свидетельствует о ее активном растворении (таблица).

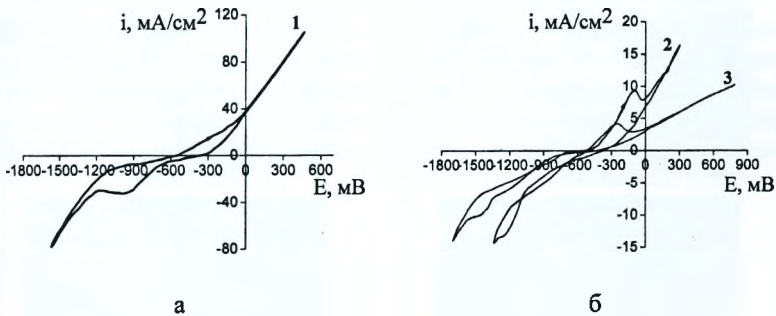


Рисунок 1 – Потенциодинамические iE -кривые подложки (а) и систем «покрытие/подложка» (б) в 3 %-м растворе NaCl: 1 – сталь Ст3; 2 – система $\text{TiN}/\text{Ст3}$; 3 – система $\text{Cr}_{0,82}\text{N}_{0,18}/\text{Ст3}$

Таблица – Параметры анодного растворения стали Ст3 и систем «покрытие/подложка» (толщина покрытий 2,6–2,8 мкм) в 3 %-м растворе NaCl

Параметр	Система		
	Ст3	$\text{TiN}/\text{Ст3}$	$\text{Cr}_{0,82}\text{N}_{0,18}/\text{Ст3}$
Потенциал анодного растворения E , мВ ($i = 0$ mA/cm^2)	-600	-500	-530
Плотность тока растворения i , mA/cm^2 ($E = -400$ мВ)	8,9	2,1	1,2
Концентрация очагов коррозии, cm^{-2} , и их тип	–	15–20, крупные язвы	35–40, точечные

Таким образом, характер iE -кривых покрытий TiN и $Cr_{0,82}N_{0,18}$ свидетельствует о том, что их осаждение оказывает защитное действие с различным эффектом, несмотря на то, что в них существуют дефекты и развиваются процессы, связанные с зарождением и залечиванием очагов коррозии.

При этом следует отметить, что скорость и характер электрохимической коррозии определяются как внешними, так и внутренними факторами и в первую очередь зависят от состояния поверхности покрытия. Поэтому до и после коррозионных испытаний дополнительно проводились РЭМ-исследования поверхности покрытий. Обнаружено, что морфология покрытия TiN имеет развитую поверхность с дефектами в виде капель и пор (рисунок 2), а его внутренняя микроструктура характеризуется столбчатым строением. Столбцы расположены плотно, без видимых пор, перпендикулярно к поверхности подложки (рисунок 2 а, вставка).

В то же время покрытие $Cr_{0,82}N_{0,18}$ характеризуется относительно однородной поверхностью (рисунок 2 б), а его внутреннее строение представляет собой глобулярную микроструктуру (рисунок 2 б, вставка). Следовательно, в покрытиях, сформированных вакуумно-дуговым методом, наличие капель на поверхности, их пористость и дефекты роста создают благоприятные условия для протекания коррозионных процессов.

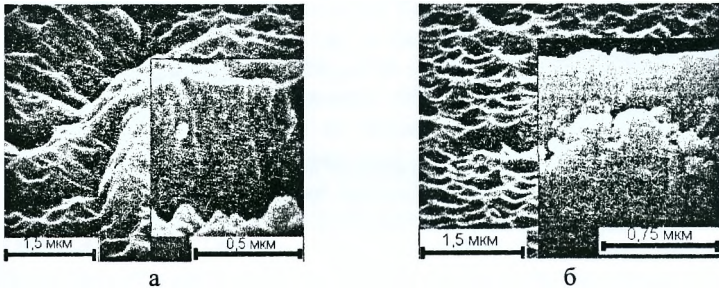


Рисунок 2 – РЭМ-изображения поверхности покрытий до коррозионных испытаний. На вставках изображена их микроструктура:
а – покрытие TiN; б – покрытие $Cr_{0,82}N_{0,18}$

При визуальном осмотре исследуемых образцов после проведения коррозионных испытаний в 3 %-м растворе NaCl отмечено, что исходная сталь Ст3, в отличие от образцов с покрытиями, покрыта равномерным сплошным слоем продуктов коррозии темно- и желто-коричневого цвета, предположительно Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$ и $FeCl_3$. После удаления продуктов

коррозии на представленном РЭМ-изображении поверхности стали Ст3 (рисунок 3 а) можно увидеть очаговые дефекты различной формы и размеров. Так, на ее поверхности видны обширные области коррозионных очагов поражения. Кроме того, в некоторых местах существуют области с трещинами.

Количество очагов коррозии (пористость) в работе определяли методом наложения фильтрованной бумаги по ГОСТу 9.302-88. Обнаружено, что количество очагов коррозии в системе $\text{Cr}_{0,82}\text{N}_{0,18}/\text{Ст3}$ выше, чем для $\text{TiN}/\text{Ст3}$ (таблица), при этом следует отметить, что система $\text{Cr}_{0,82}\text{N}_{0,18}/\text{Ст3}$ обладает более высокой (до 2 раз) стойкостью к электрохимической коррозии. Это может быть связано с типом образованных очагов коррозии, а также их размерами.

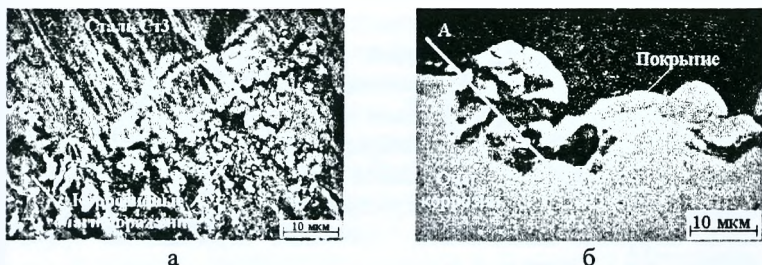


Рисунок 3 – РЭМ-изображение поверхности стали Ст3 (а) и очага коррозии в поперечном сечении покрытия TiN (б) после коррозионных испытаний в 3 %-м растворе NaCl

В случае образования мелких очагов коррозии они закупориваются или частично блокируются нерастворимыми продуктами коррозии, которые снижают скорость коррозии. В нашем случае на поверхности системы $\text{Cr}_{0,82}\text{N}_{0,18}/\text{Ст3}$ образуются точечные очаги коррозии. Следовательно, ограниченное количество очагов коррозии полностью или частично заблокировано нерастворимыми продуктами коррозии, которые препятствуют дальнейшему проникновению коррозионной среды к стальной подложке. В результате скорость коррозионных процессов уменьшается.

На образцах системы $\text{TiN}/\text{Ст3}$ коррозия неравномерная в виде точек и пятен. Сопоставление полученных данных об очагах коррозии и их типе показывает, что в 3 %-м растворе NaCl в системе $\text{TiN}/\text{Ст3}$ большинство очагов коррозии представляют собой крупные язвы, что подтверждается исследованием поперечного сечения прокорродировавшей системы $\text{TiN}/\text{Ст3}$ (рисунок 3 б). Проведенный рентгеноспектральный микроанализ

поперечного сечения показал, что очаг коррозии частично закупорен продуктами анодного растворения, предположительно гидроксидами железа. Поскольку покрытие TiN имеет столбчатое строение, а по границам столбцов преимущественно локализована пористость и сквозные дефекты, то коррозионная среда проникает по ним к стальной подложке и начинается ее активное растворение. Из-за этого наблюдаются высокие значения плотности анодного тока в области пассивации, несмотря на поверхностное пассивирование покрытия. На рисунке 3 б также видно, что область (объем) очага коррозии намного превосходит толщину покрытия TiN и происходит потеря массы материала стальной подложки, что объясняет высокие значения плотности анодного тока.

Таким образом, вакуумно-дуговые покрытия TiN и $\text{Cr}_{0,82}\text{N}_{0,18}$, являясь катодными по отношению к стали Ст3, защищают ее от электрохимической коррозии в 3 %-м растворе NaCl механически, а их коррозионная стойкость определяется морфологией поверхности и микроструктурой, т. е. числом микроструктурных дефектов (сквозных пор, пор, микротрещин и др.). Наиболее эффективным в плане защиты стальной подложки от коррозионных повреждений является покрытие $\text{Cr}_{0,82}\text{N}_{0,18}$, имеющее повышенную коррозионную стойкость в солевой среде, что обусловлено формированием плотной глобулярной микроструктуры и меньшим количеством сквозных дефектов, позволяющих проникать коррозионной среде как в покрытие, так и к стальной подложке. Это подтверждается низкими значениями анодного тока по сравнению с системой TiN/Ст3.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барковская, М. М. Состав и коррозионная стойкость покрытий на основе нитридов титана и хрома / М. М. Барковская, В. В. Углов, В. В. Ходасевич // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исследования. – 2011. – № 4. – С. 104–109.

2. Мальцева, Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии : учеб. пособие / Г. Н. Мальцева ; под ред. С. Н. Виноградова. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2000. – 211 с.