

Электрохимические и коррозионные свойства циркониевых покрытий на стали

Н.А. Смоланов, Л.Г. Гурвич, М.В. Шкергина

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, 430000, г. Саранск,
ул. Большевикская, 68, e-mail: smolanovna@yandex.ru

В работе проведена оценка коррозионного и электрохимического поведения циркониевых покрытий на стали марок 12X18H10T и Ст45. Пленки на основе нитрида циркония наносились вакуумным дуговым осаждением при различных режимах работы катодного узла. Исследование проводилось гравиметрическим и потенциостатическим методами в хлоридсодержащих средах при различных значениях pH. Установлены режимы формирования пленок в вакуумной камере с наибольшей стойкостью к коррозии.

Electrochemical and corrosion properties of zirconium coatings on steel. N.A. Smolanov, L.G. Gurvich, M.V. Shchergina. The work evaluates the corrosion and electrochemical behavior of zirconium coatings on steel grades 12X18H10T and Cm45. Films based on zirconium nitride are deposited by vacuum arc deposition under various operating conditions of the cathode assembly. The study is carried out by gravimetric and potentiostatic methods in chloride-containing media at various pH values. The modes of film formation in a vacuum chamber with the highest resistance to corrosion have been established.

Введение. Проблема надежной защиты от коррозии и применение в связи с этим коррозионно-стойких материалов и защитных покрытий занимает особое место в приборостроении [1].

Коррозионно - стойкие металлы и сплавы дороже обычных металлических материалов. Поэтому все большее значение приобретает нанесение коррозионно – стойких покрытий с требуемым комплексом свойств [2,3]. Защитные покрытия позволяют получать изделия с новыми свойствами, сочетающими высокую долговечность с достаточной надежностью. Кроме того они повышают эксплуатационную стойкость деталей машин и инструментов, восстанавливают изношенные поверхности и снижают потребности в запасных частях [4].

В настоящее время одним из наиболее эффективных способов изменения свойств поверхности являются методы вакуумной ионно-плазменной обработки. Это объясняется широтой выбора наносимых покрытий, их структурным многообразием, возможностью создания многокомпонентных композиций и большой номенклатурой материала подложек.

На сегодняшний день широко известны покрытия на основе нитридов и карбидов титана, циркония, хрома [5-7], что обусловлено, прежде всего, уникальным набором физико-химических характеристик этих соединений [8, 9]. Высокая температура плавления, твердость, износостойкость, коррозионная стойкость и устойчивость к окислению нитрида циркония определяют широкое применение таких покрытий в качестве защиты стальных поверхностей [10]. Однако данный вид ионно-плазменных покрытий в настоящее время изучен недостаточно полно и применение этих покрытий сдерживается высокой нестабильностью свойств из-за разброса толщины, химического и фазового состава, текстуры, морфологии и твердости [4].

Цель работы. Целью данной работы является изучение коррозионного и электрохимического поведения циркониевых покрытий на нержавеющей стали 12X18H10T и углеродистой стали Ст45 в хлоридсодержащих средах при различных значениях pH.

Методика эксперимента. При выборе метода учитывали стабильность коррозионного процесса, состав и свойства коррозионной среды, методы испытания для каждой группы материалов, правильный выбор показателя коррозии, целесообразность испытания родственных материалов с имеющимися данными коррозионного поведения и т.д. [11].

Методы, которые приняты в настоящее время в практике коррозионных испытаний, могут быть подразделены на качественные, которые позволяют заранее установить характер коррозионного процесса и его интенсивность [12], и количественные, в которых применяют

массовый, объемный, электрохимический подход [13,14]. Эти методы и применялись в данной работе.

Подготовка электродов к электрохимическим исследованиям в настоящей работе проводилась по методике [14,15]: образцы крепились на медную проволоку припайванием, участок соединения образца с проволокой покрывался полимерным материалом, нерабочие поверхности электродов покрывались слоем воска. Перед началом эксперимента рабочая поверхность электрода отшлифовывалась наждачной бумагой различной зернистости, полировалась, обезжиривалась этиловым спиртом, а затем промывалась дистиллированной водой. Электроды с покрытиями обезжиривали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Перед исследованием измеряли площадь поверхности электрода.

Согласно требованиям ГОСТ – 9.905-2007 испытания проводились в растворах: 3% NaCl, NaCl + HCl с pH 2, NaCl + NaOH с pH 12 в течение 24, 48, 72, 96, 120, 240, 480, 600, 720 часов. Раствор электролита в течение эксперимента не менялся. Через определённые промежутки времени образцы извлекались, промывались водой от продуктов коррозии, высушивались на воздухе, взвешивались на аналитических весах.

По изменению массы образцов рассчитывался показатель скорости коррозии K , г/м²×ч по уравнению (1):

$$K = (m_0 - m_1) / S \times t, \quad (1)$$

где m_0 – масса исходного образца, г; m_1 – масса образца, после удаления продуктов коррозии, г; S – площадь образца, м²; t – время испытаний, ч.

Для приготовления растворов использовались реактивы марки х.ч. и ч.д.а.

Методика нанесения циркониевых покрытий. Нанесение покрытий производилось на модифицированной вакуумной установке ННВ – 6,6 И4. В качестве катода использовался цирконий чистотой 98% с диаметром рабочего торца 80 мм. Образцы размещались на уровне катода под углом 45 градусов к его оси. Откачка проводилась до остаточного давления 3×10^{-3} Па. Покрытия осаждались при токе дуги 90 А. Время напыления покрытий составляло 10 минут, потенциал подложки 150 В. Режимы осаждения приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы ионно – плазменного напыления покрытий.

Режим напыления	Давление N ₂ , мбар	Расход N ₂ , см ³ /сек
1	0,0500	0,20 – 0,25
2	0,0800	0,25 – 0,30
3	0,1000	0,30
4	0,3000	0,50

Результаты и обсуждение.

Гравиметрические исследования показывают, что в общей тенденции скорость коррозии для всех образцов с течением времени уменьшается (рис.1). При этом наблюдается скачкообразный рост по истечении 24 часов выдержки и последующее плавное уменьшение скорости коррозии. Данный процесс характеризуется достаточно высокими скоростями коррозии в кислой, нейтральной и щелочной средах. Максимальное ее значение соответствует испытаниям образцов стали с покрытиями в растворе NaCl с pH 2. Как показывают гравиметрические исследования, ионно-плазменное покрытие, нанесенное в данном режиме, не способствует защите стали. В общей тенденции скорость коррозии для всех образцов с течением времени уменьшается.

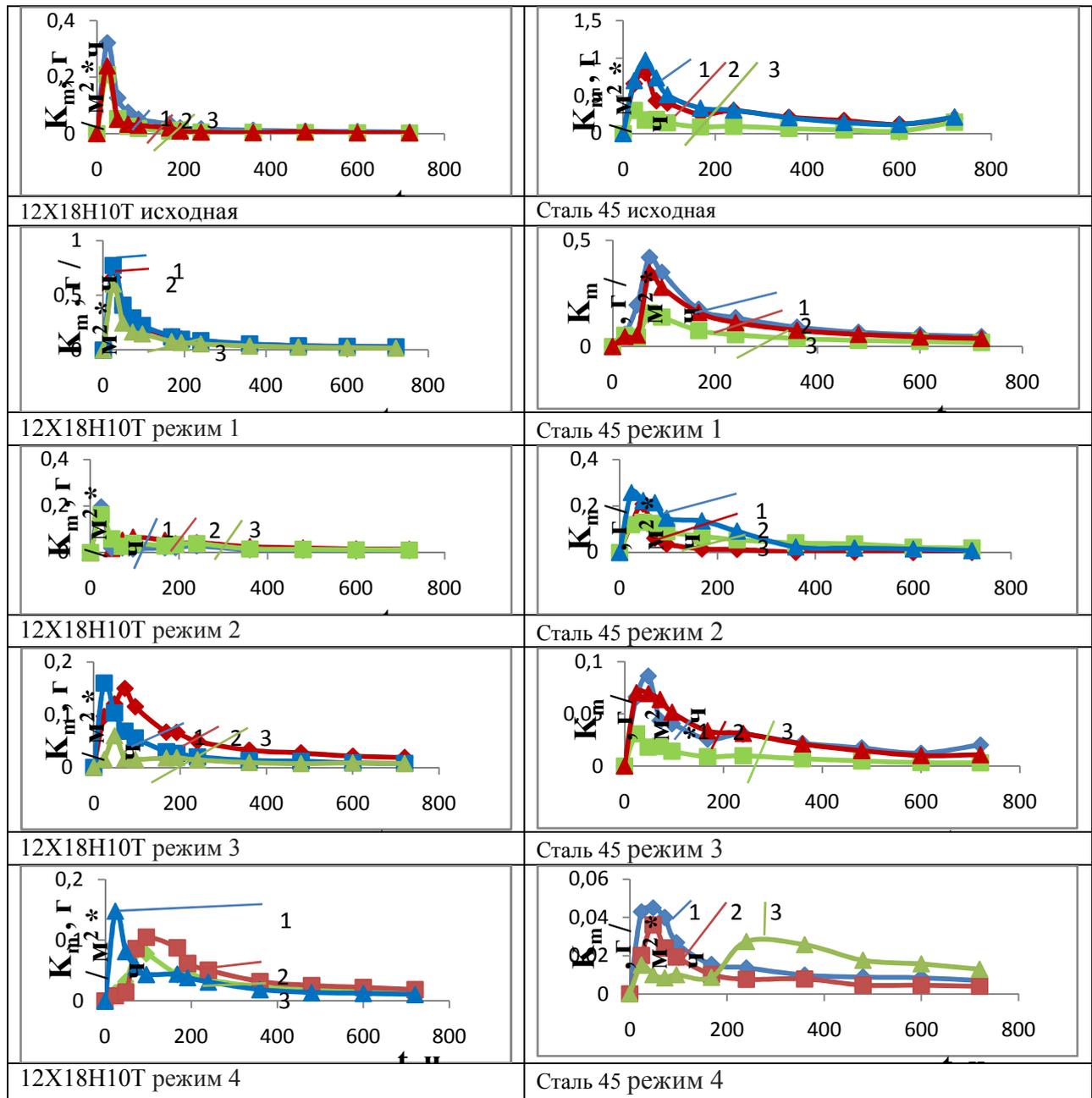
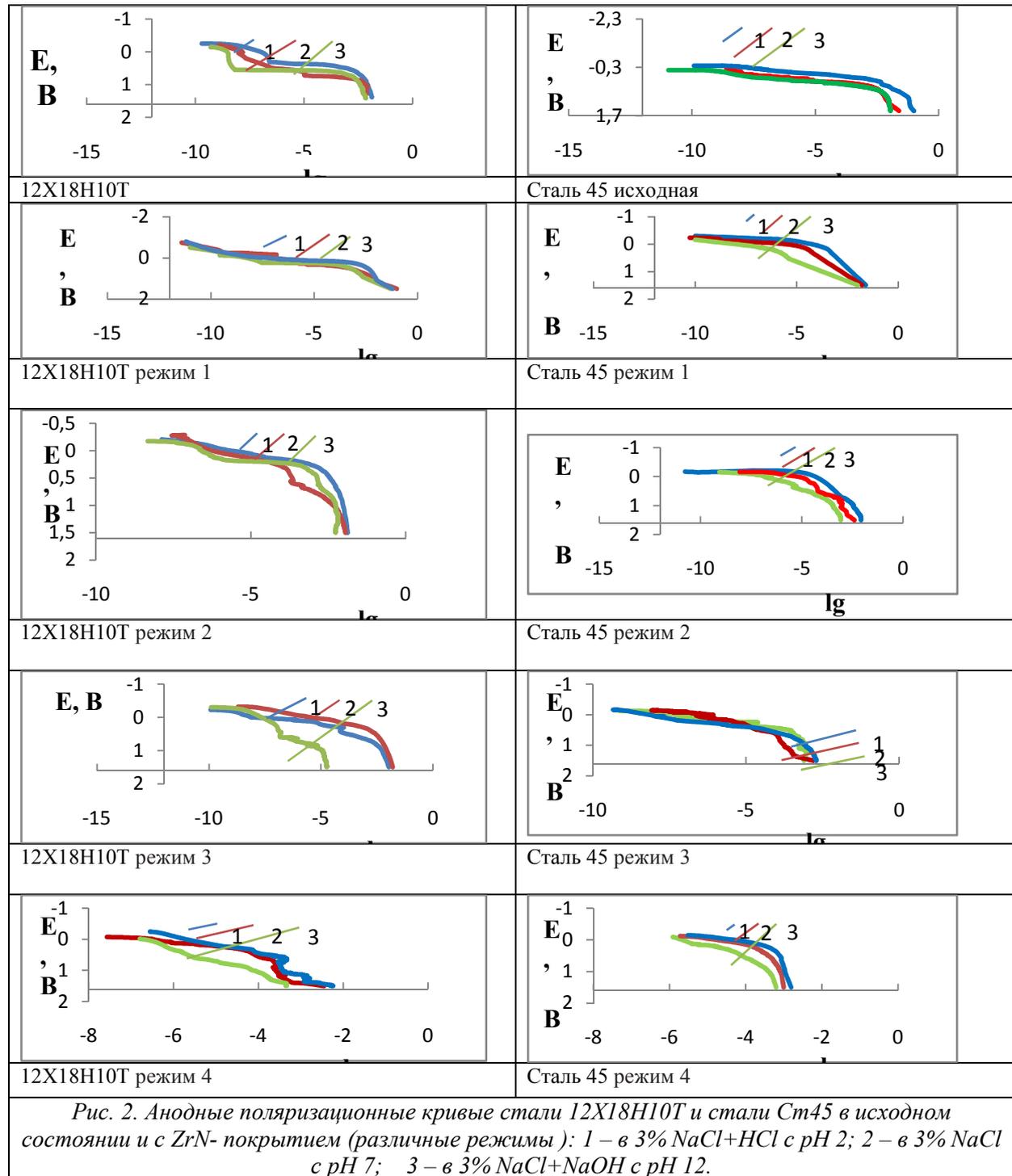


Рис.1. Зависимость скорости коррозии исходных и образцов с покрытиями стали 12X18H10T и Ст 45 от времени: 1 – в 3% NaCl+HCl с pH 2; 2 – в 3% NaCl с pH 7; 3 – в 3% NaCl+NaOH с pH 12.

Визуальные наблюдения за процессом коррозии показали, что после 240 часов испытаний на образцах появлялись небольшие участки, на которых в дальнейшем происходило отслаивание покрытия.

Электрохимические измерения. Анодные кривые снимались в соответствии с методикой [14,15] в потенцио-динамическом режиме на потенциостате Gamry Reference – 3000 с регистрацией сигналов «потенциал – ток» Для изучения скорости коррозии был использован метод изучения зависимости потенциала от плотности тока $E - \lg i$ (рис.2).



Выводы:

1. Проведенные гравиметрические испытания коррозионного поведения показали, что ионно-плазменное покрытие, нанесенное в режиме 1, не способствует защите хромоникелевой стали 12X18H10T. Нанесение покрытий в режимах 2-4 приводит к уменьшению скорости коррозии. Сталь 45 активно подвергается разрушению. Однако нанесение ZrN-покрытий в различных режимах на данную сталь приводит к многократному торможению коррозионного процесса.

2. Электрохимическими исследованиями установлено, что повышение потенциала свободной коррозии происходит тем сильнее, чем больше давление и расход реакционных

газов. Ионно-плазменные покрытия, нанесенные в режиме 4 на стали 12X18H10T и стали 45, характеризуются максимальными значениями потенциала свободной коррозии, что говорит о наибольшей склонности к пассивному состоянию.

3. **Микроскопические исследования** показали, что металлические материалы с ZrN – покрытием менее подвержены коррозии в исследуемых коррозионных средах по сравнению с образцами без покрытий.

4. **Анализ растворов** после гравиметрических испытаний показал, что наибольшие коррозионные потери сталей с ионно-плазменными ZrN-покрытиями наблюдаются в растворах NaCl с кислой средой, наименьшие потери – в щелочных растворах.

Литература

1. Ангал Р. Коррозия и защита от коррозии. Пер. с англ.: Учебное пособие / Р. Ангал. – 2-е изд. – Долгопрудный: Интеллект, 2014. – 344 с.
2. Милашевская И.Г., Коррозионные характеристики многослойных вакуумно-дуговых Ti-C – покрытий / И.Г. Милашевская, Е.В. Станкевич // Защита металлов. – 2003. - №5. – С. 529-532.
3. Чмыхов А.А. Оценка эффективности ионно – плазменных вакуумных покрытий при решении некоторых технических проблем / А. А. Чмыхов. - М.: Химия, 2005. – 30 с.
4. Петров Л.М. Многослойные ионно-плазменные покрытия в тяжело нагруженных узлах трения / Л.М. Петров, А.П. Сычев, П.Г. Иваночкин, Ю.В. Жукова // Новые материалы и технологии в машиностроении. – 2008. - №8. - С. 65 – 68.
5. Каменева А.Л. Использование тонкопленочных покрытий на основе ZrN, Ti-Zr-N, Ti-Zr-ON и Ti-B-Si-N для упрочнения инструмента из P6M5, применяемого при обработке нержавеющей сталей / А.Л. Каменева, Е.М. Трофимов [и др.] // Перспективные материалы. - 2006. - № 6. - С. 80–86.
6. Коротаев А.Д. Структурно-фазовое состояние нанокристаллических покрытий нитридов металлов / А.Д. Коротаев, А.Н. Тюменцев // Физика и химия обработки материалов. - 2006. - № 6. - С. 32 – 40.
7. Тарасенко Ю. П. // Физика и химия обработки материалов. - 2006. - № 4. - С. 42–45.
8. Ивановский А.Л. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов / А.Л. Ивановский, В.П. Жуков, Б.А. Губанов. - М.: Наука, 2000. - 224 с.
9. Рамазанов А.Н. Исследование вакуумного ионно-плазменного покрытия, полученного электродуговым распылением многокомпонентного катода состава Ti-Al-Zr-Mo / А.Н. Рамазанов, П.В. Бегликчеев // Вестник УГАТУ. – 2008. – Т. 10, №1. – С. 108 - 112.
10. Майорова Е.С. Низкотемпературный синтез карбонитрида циркония / Е.С. Майорова, Р.А. Шишкин // Технические науки – от теории к практике. – 2014. - №31. – С. 65 – 68.
11. Розенфельд И.Л. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов / И.Л. Розенфельд, К.А. Жигалова. – М.: Металлургия, 1996. – 347 с.
12. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы / И.Я. Клинов. – М.: Высшая школа, 2001. – 294 с.
13. Фрумкин А.Н. Избранные труды. Электродные процессы / А.Н. Фрумкин. – М.: Наука, 1988. – 240 с.
14. Романов В.В. Методы исследования коррозии металлов / В.В. Романов. – М.: Наука, 2004. – 248 с.
15. Фокин М.Н. Методы коррозионных испытаний металлов / М.Н. Фокин. – М.: Металлургия, 2006. – 80 с.