

## Структура и корозионнозащитни свойства на магнетронно отложени покрития от неръждаема стомана

Дочо Дочев, Диана Цанева, Мариана Илиева

**Structure and corrosion protective properties of stainless steel coatings deposited by magnetron sputtering:** Protective coatings have been deposited on carbon steel (0,45 % C) by magnetron sputtering of AISI 304 (EN 1.4301) steel target in Ar or O<sub>2</sub> atmosphere. The coating's structure, thickness and electrochemical behaviour in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> have been investigated. It has been found that the two-layered coating SS/oxide with thickness of 14 µm shows excellent protective properties.

**Key words:** Stainless steel coatings, Magnetron sputtering, microstructure, electrochemical properties

### ВЪВЕДЕНИЕ

Пради големите загуби на метали вследствие на корозия и предизвикването от нея замърсяване на околната среда или произвежданата продукция се води упорита борба срещу корозионното разрушение чрез разнообразни мерки. Един от най-популярните методи за корозионна защита е нанасянето на метални покрития [1], тъй като корозионният процес е съсредоточен в повечето случаи на границата „метал-агресивна среда“ и не засяга метала в дълбочина. Освен това се спестяват излишни разходи на скъпо струващи метали, използвани за корозионноустойчиво обемно легиране. Най-често като корозионно устойчив материал в агресивни среди намират приложение високолегираните хромови и хромникелови стомани. Алтернатива на тези материали са плакираните с неръждаема стомана въглеродни стомани и стомани с нанесени покрития от неръждаема стомана [2, 3].

### МЕТОДИКА НА ЕКСПЕРИМЕНТА И ИЗСЛЕДВАНИЯТА

Покритията са нанесени във вакуумна уредба ВН-90 лабораторно промишлен тип върху пробни тела от стомана AISI 1045 (C45) с размери 10x8x20 mm. След зареждането им работната камера е вакуумирана до налягане  $P = 2,5 \cdot 10^{-3}$  Pa и е осъществено йонно почистване в Ar с налягане  $2,6 \cdot 10^{-1}$  Pa при напрежение на подложката – 2,5 kV; ток на разряда 50 mA; продължителност на разпращане 20 min. За нанасянето на покритията е използван магнетронен източник на пари с мишена от неръждаема стомана AISI 304 (EN 1.4301) и работни газове Ar (при елементарен режим) и O<sub>2</sub> (при реакционен режим). Параметрите на процеса са показани в таблица 1. При прилагане на преднапрежение подложката се нагрява в различна степен, което налага преди изваждане от камерата пробните тела да се охлаждат до 50 – 60 °C под вакуум. Разстоянието „магнетрон - подложка“ е 35 mm.

Табл. 1. Условия на отлагане на покритията

| Режим              | Работна среда – налягане, Pa       | Напрежение на магнетрона, V | Ток на магнетрона, A | Време за покриване, min | Напреж. на подложката, V | Покритие |
|--------------------|------------------------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------|----------|
| 11.1               | Ar - $8 \cdot 10^{-1}$             | 480                         | 3                    | 30                      | -1000                    | НС       |
| 11.4               | O <sub>2</sub> - $8 \cdot 10^{-1}$ | 350                         | 4                    | 30                      | -500                     | оксид    |
| 11.3<br>(2-слоино) | Ar - $8 \cdot 10^{-1}$             | 480                         | 3                    | 30                      | -1000                    | НС       |
|                    | O <sub>2</sub> - $8 \cdot 10^{-1}$ | 350                         | 3                    | 40                      | 0                        | оксид    |

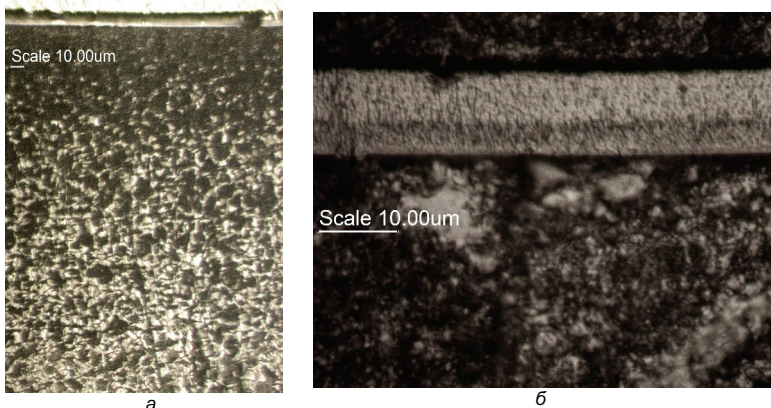
Изследването на структурата и измерването на дебелината е осъществено в напречен шлиф на металографски микроскоп Epiturf 2 с окулярмикрометър.

Фазовият състав е установен чрез рентгеноструктурен анализ върху свидетел от Мо на дифрактометър URD – 6 с  $\text{Fe}_{\text{Ka}}$  излъчване.

За електрохимичните изследвания обезмаслените пробни тела се монтират в тefлонов държач, отворът на който осигурява постоянна повърхност ( $0,38 \text{ cm}^2$ ) на контакт с избрания електролит  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Измерва се свободният потенциал ( $E_f$ ) в продължение на  $60\div 80 \text{ min}$  от потапянето до достигане на стационарна стойност ( $E_{\text{ст}}$ ). Измерванията се извършват при стайна температура. Стойностите на потенциала се отчитат с цифров преобразувател USB 6008 спрямо стандартен наситен каломелов електрод (НКЕ) и се привеждат към потенциал по отношение на нормален водороден електрод ( $E_{\text{НВЕ}}$ ) по формулата:  $E_{\text{НВЕ}} = E_{\text{НКЕ}} + 0,245, \text{ V}$ . С помощта на електронна таблица се построяват зависимостите  $E_f = t$  ( $t$  – време на престой в електролита) и се отчитат стационарните потенциали  $E_{\text{ст}}$ . Снемането на потенциодинамичните криви (ПДК) в  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  става със скорост на разгъване на прилаганото външно напрежение  $1 \text{ mV s}^{-1}$  от потенциал  $-0,6 \text{ V}$  до  $+1,2 \text{ V}$ . Използва се триелектродна клетка, съставена от сравнителен електрод (НКЕ), платинов противоелектрод и изследваната проба – анод. Външният потенциал се задава с потенциостат RADELKIS OH-405. Потенциодинамичните криви се изчертават в координати „lg i – потенциал на външна поляризация,  $E$ “ с електронна таблица.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ

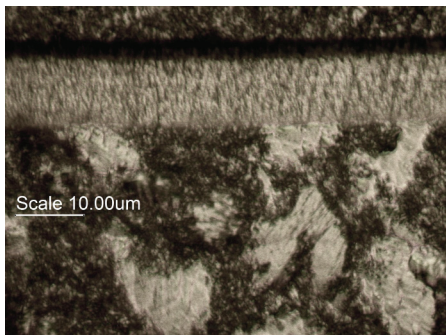
На фиг. 1а е показана микроструктурата в напречен разрез на проба 11.1 с покритие от неръждаема стомана (НС). Вижда се плавна промяна в структурата на подложката под покритието: от 100 % евтектоид непосредствено под покритието до характерната за С45 ферито-перлитна структура. Това показва, че в процеса на нанасяне на покритието под действие на йонната бомбардировка са настъпили промени в състава на повърхностния слой на подложката, които променят и нейната структура. Увеличаването на количеството на перлита към границата с покритието е резултат от възходяща дифузия на въглеродни атоми. Дебелината на променения слой е около  $340 \mu\text{m}$ . Промяна в структурата на подложката се наблюдава и в проба 11.4 с покритие от оксид, нанесено в условие на преднапрежение  $-500 \text{ V}$ , но на по-малка дълбочина в сравнение с проба 11.1.



Фиг.1. Микроструктура на проба 11.1, проявена в 3 %  $\text{HNO}_3$ ,  $\times 100$  (а) и след последователно проявяване с 3 %  $\text{HNO}_3$  и реактив на Куран;  $\times 1000$  (б)

На фиг. 1 б е показана микроструктурата на проба 11.1 след последователно проявяване с 3 %  $\text{HNO}_3$  и с реактив на Куран:  $30 \text{ g FeCl}_3 + 25 \text{ ml к. HCl} + 75 \text{ ml H}_2\text{O}$  (за

аустенитни стомани). Реактивът силно разяжда подложката и проявява покритието, като го разслоява на два участъка. Под покритието се наблюдава тънка светла ивица, вероятно изградена от легиран цементит, образуван в резултат на дифузия на въглерода от подложката към покритието. Дебелината на слоевете отвън навътре е, съответно, 6,4  $\mu\text{m}$ , 3,6  $\mu\text{m}$  и 0,4  $\mu\text{m}$ . Рентгеноструктурният анализ на кондензат, отложен при същите условия, върху Мо – подложка, доказва наличието само на фаза  $\gamma$  (fcc), докато в работа [4] в покритие от разпръскване на мишена 304 SS, е открита само  $\alpha$  фаза (bcc), вероятно мартензитна.

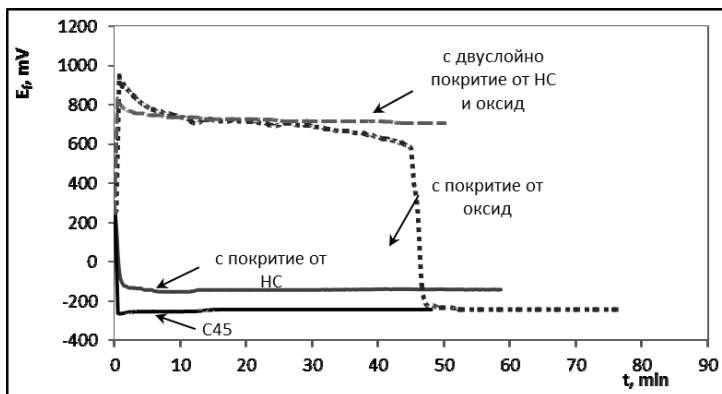


Фиг. 2. Микроструктура на проба 11.3 след последователно проявяване с 3%  $\text{HNO}_3$  и реактив на Куран;  $\times 1000$

На фиг. 2 е показана микроструктура на двуслойното покритие HC/оксид от режим 11.3. Двата слоя в покритието се разграничават ясно, както преди, така и след проявяване в реактив на Куран. Оксидният слой е с тъмно сив цвят и е „разцепен“ на два подслоя, а слойот от HC е със зърнеста структура.

Оценката на защитните свойства на покритията е направена чрез сравняване на електрохимичните характеристики стационарен потенциал ( $E_{\text{ст}}$ ), потенциал на корозия ( $E_{\text{corr}}$ ) и плътност на анодния ток в областта на активно разтваряне на подложката ( $i_a$ ), определени за C45 без и с покрития в

0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от зависимостите „ $E_f - t$ “ и „ $\lg i - E$ “ (табл.2).

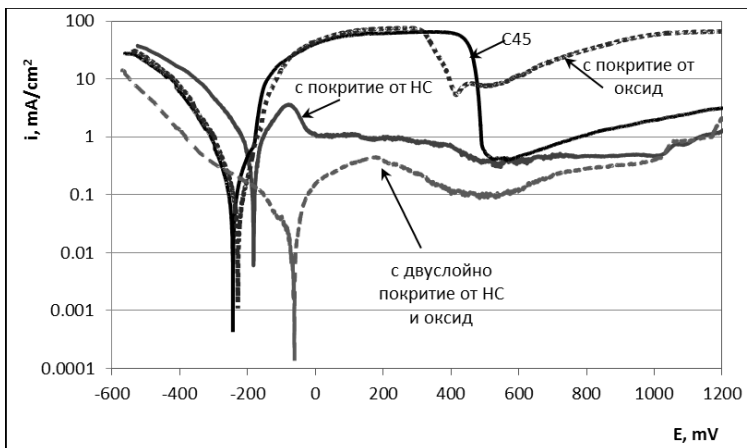


Фиг. 3. Хронограми на C45 без и с различни покрития в 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

На фиг. 3 е показано изменението на свободния потенциал при престой в агресивната среда за C45 без покритие и с покритие от неръждаема стомана (11.1), от оксид (11.4) и двуслойно покритие HC/оксид (11.3). Потенциалите на подложката без и с покритие от неръждаема стомана (HC) се изместват в отрицателна посока при потапяне в разтвора, след което остават почти постоянни и показват близки отрицателни стойности. Покритието от оксид рязко премества потенциала в положителна посока, след което в първите 45 min стойността му се изменя плавно към по-малки положителни стойности и рязко намалява при по-голямо време на престой като се доближава до потенциала на непокритата стомана. Това поведение

е характерно за тънки катодни покрития, каквото е покритието от оксид. Двуслойното покритие показва очевидно предимство пред еднослойните покрития. Потенциалът му е силно положителен (+700 mV) и запазва постоянна стойност през цялото време на престой в електролита.

На фиг. 4 са обобщени ПДК на анодна поляризация на стомана без покритие и с еднослойни и двуслойно покрития. ПДК на стомана C45 без и с покритие от оксид показват еднакво поведение при външна поляризация - широка област на активно анодно разтваряне, в която плътността на анодния ток достига до около  $70 \text{ mA cm}^{-2}$ , и преход в пасивно състояние, характеризиращо се с висока стойност на плътността на анодния ток (съответно, 0,5 и  $7 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Покритието от оксид ( $1,3 \mu\text{m}$ ) ускорява корозията на стоманата в резултат на задействането на галваничен елемент „тънко катодно покритие - активна подложка“. В този галваничен елемент катодът е с голяма площ, а ролята на анод изпълнява стоманата в дъното на порите на покритието, което определя голяма плътност на анодния ток. Покритието от неръждаема стомана е също катодно, т.к. повърхността му е пасивирана в тази среда, но е с голяма дебелина ( $10,4 \mu\text{m}$ ) и тя е определяща за защитните му свойства. Това покритие понижава на два порядъка плътността на анодния ток в областта на активно разтваряне на подложката (от 0 до 400 mV).



Фиг.4. ПДК на C45 без и с покрития в 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

ПДК на двуслойното покритие показва изместване на потенциала на корозия на системата „покритие-подложка“ в положителна посока с около 200 mV в сравнение със стомана без покритие и с покритие от оксид. Катодният клон на кривата е най-стръмен, което говори за затруднен катоден процес. Анодният клон на кривата показва стойности на плътността на тока, които са на повече от 2 порядъка по-ниски в сравнение с непокрита стомана. Двуслойното покритие от неръждаема стомана към подложката и оксид на повърхността осигурява степенно изменение на потенциала (на границата оксид – НС и на границата НС – C45) по дълбочина на порите, което създава по-малко активни галванични елементи при запълване на порите с електролит.

Табл.2. Електрохимични характеристики на С45 без и с покрития

| № режим / $U_s$ , V | Покритие / $\delta$ , $\mu\text{m}$ | $E_{\text{ст.}}$ , mV | $E_{\text{сог.}}$ , mV | $i_a$ , mA cm <sup>-2</sup> |
|---------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------|
| подложка - С45      |                                     | -250                  | -250                   | ~70                         |
| 11.1 / -1000        | НС / 10,4                           | -150                  | -170                   | 1 ÷ 2                       |
| 11.4 / -500         | оксид / 1,3                         | -240                  | -240                   | ~70                         |
| 11.3 / -1000/0      | НС/оксид / 14(11,5/2,5)             | +700                  | -70                    | 0,1 ÷ 0,2                   |

Голямата разлика в стойностите на стационарния потенциал и потенциала на корозия на пробата с двуслойното покритие се дължи на редукия на повърхността на оксидния слой от катодно отделения насцентен водород при силно отрицателни стойности на външния потенциал.

От измерването на свободния потенциал и електрохимичните характеристики на анодна поляризация следва, че двуслойното покритие неръждаема стомана (11,5  $\mu\text{m}$ ) /оксид (2,4  $\mu\text{m}$ ) притежава най-добри защитни свойства и може да се препоръча за защита на въглеродна стомана от корозия в сярнокисели разтвори.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Чрез комбиниране на елементна и реакционна схема на разпръшване са отложени еднослойни покрития от неръждаема стомана AISI 304 (EN 1.4301) и от оксид, както и двуслойни покрития - неръждаема стомана / оксид. Ренгеноструктурно в кондензата е регистрирана само аустенитна ( $\gamma$ ) фаза. Не са открити мартензитна или равновесна  $\alpha$  ( $\delta$ ) фази, както и оксиди на желязото или хрома. В условията на йонно платиране при прилагане на преднапрежение -500 и -1000 V подложката от С45 променя структурата си на дълбочина около 300  $\mu\text{m}$ .

Еднослойното покритие от неръждаема стомана с дебелина 10,4  $\mu\text{m}$  намалява плътността на тока на анодно разтваряне на композицията «въглеродна стомана-неръждаема стомана» на около два порядъка в цялата област на активно разтваряне на подложката. Двуслойното покритие от неръждаема стомана (11,5  $\mu\text{m}$ ) с повърхностен оксиден слой (2,5  $\mu\text{m}$ ) облагородява потенциала на корозия на системата с 200 mV и понижава плътността на тока на анодно разтваряне на повече от два порядъка спрямо основата. Оксидното покритие, отложено директно върху С45, не показва защитни свойства, както поради малка дебелина, така и поради лоша адхезия към подложката.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Corrosion – Metal / Environment Reactions, Ed. by Shreir, L. L., R.A. Jarman, G.T. Burstein, Newnes – Butterworths London Boston, 2000.
- [2] Laaroussi, S., B. Boubeker et al., M.J. Condensed Matter, V. 6, 1 (2005) 100-104.
- [3] Terwagne, G., H. Hody, J. Colaux, Surf. and Coat. Techn., 174-175 (2003) 383-388.
- [4] Yoo J.-H., S.-H. Ahn , J.-G. Kim, S.-Y. Lee, Surf. and Coat. Techn., 157 (2002) 47–54.

### За контакти:

Доц. д-р Диана Цанева, Катедра "Материалознание и технология на материалите", Русенски университет "Ангел Кънчев", тел.: 082-888 307, e-mail: [dvc@uni-ruse.bg](mailto:dvc@uni-ruse.bg)

Докладът е рецензиран