

## Оценка на корозионно-защитната способност на едно- и многослойни покрития, нанесени върху стомана У12

Мариана Илиева, Диана Цанева, Дочо Дочев

*Electrochemical properties of 1.1654 (CT120) steel, coated with one-layered TiC and multi-layered (two, three and six) TiC/TiN coatings were investigated. Applied aggressive medium was 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The open circuit potential, corrosion potential and corrosion current density was measured and used to evaluate the corrosion-protective abilities of coatings. Potentiodynamic polarization curves of 1.1654 and coated samples show that all samples – uncoated and coated steel – have active corrosion behavior in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Increasing layers number decreases the value of corrosion current density.*

**Key words:** multi-layered coatings, TiN, TiC, arc evaporation, corrosion protection.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Карбидите, нитридите и карбонитридите на преходните метали съчетават висока якост, топлинна и корозионна устойчивост. Това позволява те успешно да се използват като покрития за различни нужди. Най-често покрития от тези нитриди, карбиди и карбонитриди се прилагат като повишаващи твърдостта и износуустойчивостта на инструменти за механично обработване и за пластично деформиране. Известно е [1], че по време на механично обработване един от често срещаните проблеми е загубата на метал в резултат на корозионни процеси. Една от причините, водещи до това, е неблагоприятният състав на охлаждащата течност – ниска концентрация на инхибитора, разтвор, приготвен с твърда вода, както и с разтворени хлорни йони [1]. Така, освен високи механични свойства, покритията върху инструментите трябва да осигуряват и защита от корозия.

Цел на настоящата работа е изследване на електрохимичното поведение на покрития TiN/TiC ..., отложени върху стомана У12.

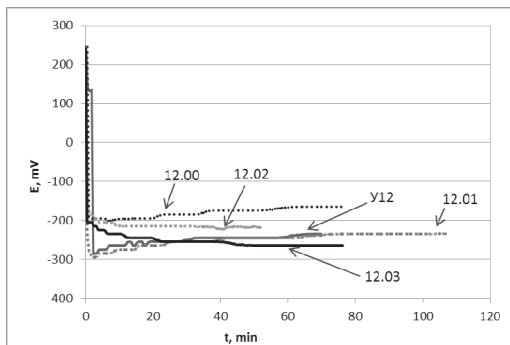
**НАНАСЯНЕ НА ПОКРИТИЯТА** За нанасяне на покритията е използвана вакуумна инсталация за метализация ВИМ/МР–ЕДИ, снабдена с магнетронна разпрашваща (МР) система и електродъгов изпарител (ЕДИ). Покритията са получени при работа само на електродъговия изпарител, който е с катод, изработен от титанова сплав ВТЗ. Като подложки са използвани пробни тела от стомана У12 с размери 10x8x20 mm. За възбуждане и поддържане на нисковолтовата дъга е използван Ag, а за нанасяне на слоеве от карбид – CH<sub>4</sub>, и от нитрид – N<sub>2</sub>. За осигуряване на необходимата адхезия между покритията и подложките, преди нанасяне на нитридите слоеве, върху всички образци е отложен междинен слой Ti при работа в Ar- атмосфера. Времето за отлагане на този слой е 15 min. Налягането в камерата е поддържано постоянно – 2x10<sup>-3</sup> mbar, напрежението на подложките е - 300 V, а токът на електродъговия изпарител е 120 A. В таблица 1 е показана продължителността на процеса на отлагане за отделните слоеве, както и вида на покритията. Върху напречни микрошлифове на вече покритите образци са измерени дебелините на покритията, показани също в таблица 1.

Таблица 1

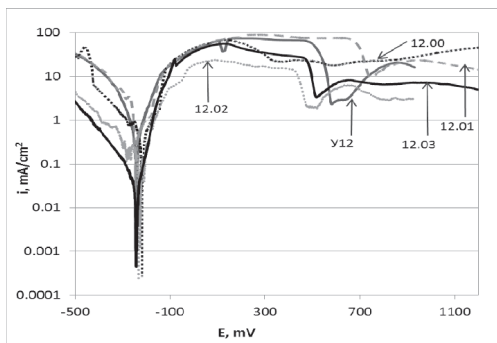
№ на режим	Последователност на покриване	t, min	Обща дебелина, µm
12.00	TiC	120	4,1
12.01	TiN/TiC	40/40	4,4
12.02	TiN/TiC/TiN	40/40/40	5,2
12.03	TiN/TiC/TiN/TiC/TiN/TiC	20/20/20/20/20/20	5,3

**ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ТЕСТОВЕ** Поведението на покритите образци е изследвано в 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> воден разтвор. Първо е проследено изменението на свободния потенциал E<sub>f</sub> на системите „покритие – подложка“ до достигане на стационарна стойност E<sub>ст.</sub> Като сравнителен е използван наситен каломелов електрод. След това, в стандартна триелектродна клетка с Pt противоелектрод и наситен каломелов електрод, са снети потенциодинамични криви при потенциали на външна поляризация в границите от -600 mV до +1200 mV. Скоростта на разгъване на потенциала е 1 mV/s. Площта, подложена на действието на агресивната среда, е 0,4 cm<sup>2</sup>. Заедно с покритите образци е изследван и непокрит образец, спрямо който са оценени защитните свойства на покритията.

**РЕЗУЛТАТИ И АНАЛИЗ** Резултатите от електрохимичните изследвания са показани на фигури 1 и 2 и в таблица 2. Сравняването на стойностите на стационарните потенциали на пробите с покрития и на У12 показва, че покритията не променят съществено свободния потенциал на подложката. Характерът на изменение на свободните потенциали съответства на активно корозионно поведение на системите „покритие – подложка“. Увеличаването на броя на слоевете показва слабо изразена неблагоприятна тенденция за преместване на E<sub>ст.</sub> в отрицателна посока.



Фигура 1. Изменение на свободния потенциал на образците



Фигура 2. Потенциодинамични криви на образците

На фигура 2 са обобщени потенциодинамичните криви на стомана У12 с и без покрития. За всички изследвани проби са отчетени практически еднакви стойности на потенциала на корозия (таблица 2), които съответстват на минимума на кривите.

Еднослойното покритие TiC (12.00) намалява плътността на катодния ток, но в анодната област не влияе върху скоростта на разтваряне на подложката до потенциал около +200 mV, а при по-голяма дълбочина на поляризация покритието понижава  $i_a$ , но с по-малко от порядък. Това не е резултат от пасивиране на стоманата в порите на покритието, а от дифузионно ограничаване на анодния процес, предизвикано от запълване на порите в покритието с продукти на корозия на стоманата. Проба 12.01 (двуслойно покритие) показва много близка форма на кривата до тази на У12, както в катодната, така и в анодната част. Несъществени различия се наблюдават при голяма дълбочина на анодна поляризация - над +500 mV до +760 mV. В тази област

стойностите на потенциала на подложката показват, че тя се пасивира, а при

наличие на покритие продължава активното разтваряне с голяма скорост. Електрохимичното поведение на пробите с еднослойно и двуслойно покрития сочи, че тези покрития са с нарушена цялост от пронизващи пори или микропукнатини. Тези дефекти предизвикват електрохимична хетерогенност. Създават се микрогалванични елементи «покритие – подложка в дъното на порите», които не позволяват пасивирание на изследваните повърхности и поддържат активното разтваряне на подложката.

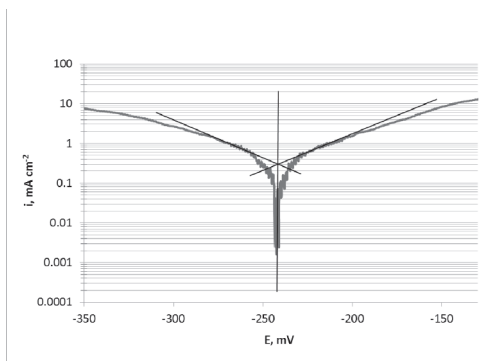
Таблица 2

Образец	Покритие	$E_{\text{стац.}}$ , mV	$E_{\text{кор.}}$ , mV	$i_{\text{кор.}}$ , mA/cm <sup>2</sup>
У12	-	-225	-242	0.4
12.00	TiC	-208	-218	0.21
12.01	TiC/TiN	-234	-247	0.205
12.02	TiN/TiC/TiN	-218	-233	0.085
12.03	TiC/TiN/TiC/TiN/TiC/TiN	-264	-242	0.02

Най-добро корозионно поведение демонстрира проба 12.02, която съответства на трислойно покритие TiN/TiC/TiN. В катодната област стойностите на плътността на тока са с един порядък по-ниски в

сравнение със стомана без покритие, в зависимост от степента на поляризация. Покритието предизвиква пасивирание на подложката при по-ниска стойност на външния потенциал, но плътностите на тока в пасивно състояние и на подложката, и на пробата с трислойно покритие, са от един порядък.

Шестслойното покритие (12.03) променя поведението на стоманата по подобие на трислойното, но при всички стойности на потенциала на външна поляризация системата «шестслойно покритие - подложка» е с по-високи стойности на анодната плътност на тока в сравнение със системата «трислойно покритие - подложка». Следователно, увеличаването на броя слоеве до три влияе благоприятно на корозионното поведение на стомана У12. По-нататъшното увеличаване на слоевете при запазване на приблизително същата обща дебелина слабо влошава защитните свойства на покритията TiN/TiC при голяма дълбочина на анодна поляризация.



Фигура 3. Определяне на тока на корозия за стомана У12 без покритие

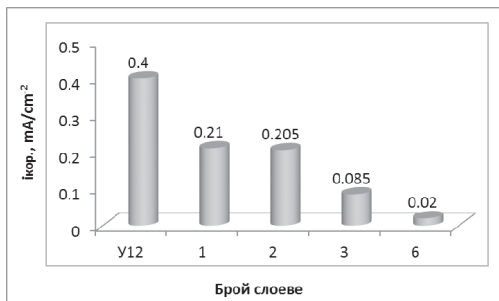
По-точното оценяване на влиянието на покритията върху корозионното поведение на стоманата става по стойностите на тока на корозия  $i_{\text{кор.}}$ . Те се определят чрез екстраполация на линейните участъци от катодния и анодния клонове на ПДК в близост до потенциала на корозия [3], както е илюстрирано с фигура 3.

Стойностите на  $i_{\text{кор}}$  са показани в таблица 2. Еднослойното и двуслойното покрития понижават плътността на корозионния ток на подложката два пъти. По-добра защита осигуряват три- и шестслойното

покрития, като последното понижава плътността на корозионния ток 20 пъти. Стойността на плътността на корозионния ток на стомана У12 с шестслойно покритие е  $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

Според получените резултати, трислойното и шестслойното покрития осигуряват защита от електрохимична корозия при стойности на потенциала, близки до потенциала на корозия, т.е. при реални условия на работа, когато не се прилага външна поляризация. В целия интервал на поляризация, лошо поведение имат

образците с еднослойно и двуслойно покрития. Това се дължи на улеснения достъп на електролита през порите на покритията до подложките. Увеличаването на броя слоеве в покритията има за



Фигура 4. Зависимост на плътността на тока на корозия от броя слоеве в

резултат удължаване на пътя на електролита до подложката поради ефекта на промяна посоката на разпространение на микропорите и микропукнатините на границите между слоевете [2]. Така, при потенциалите на корозия на пробите с трислойно и шестслойно покрития, плътностите на тока на корозия са съответно 5 и 20 пъти по-ниски от  $i_{кор.}$  на подложката. При следваща поляризация настъпва механично разрушение на

покритията в резултат от натрупване на продукти на корозия в дефектите в покритията - нарастват броят и размерите на микропукнатините. За това допринасят и остатъчните напрежения в покритията, които са по-големи при по-голям брой слоеве. Това обяснява най-доброто поведение на пробата с трислойно покритие при голяма анодна поляризация.

От стойностите на плътността на корозионния ток са пресметнати тегловния  $K$  и дълбочинен  $P$  показатели на корозия, и е определен балът на корозионна устойчивост за стомана без и с покрития съгласно БДС-7906-70.

Таблица 3

Образец	Покритие	$K$ , g m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	$P$ , mm y <sup>-1</sup>	Бал	Група
У12	-	4.179	4.693	8 - 9	V. Малко устойчиви
12.00	TiC	2.194	2.464	8	
12.01	TiC/TiN	2.142	2.405	8	
12.02	TiN/TiC/TiN	0.888	0.997	7	IV. Понижено устойчиви
12.03	TiC/TiN/TiC/TiN/TiC/TiN	0.209	0.235	6	

Получените количествени характеристики на корозионното поведение са обобщени в таблица 3. Вижда се, че едно- и двуслойното покрития не променят бала на корозионна устойчивост на У12, трислойното го подобрява с един, а шестслойното – с два бала.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвани са електрохимичните свойства на стомана У12 с еднослойно покритие TiC и многослойни (дву-, три- и шестслойни) покрития TiC/TiN с дебелина  $4 \div 5 \mu\text{m}$  в 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. По стойностите на електрохимичните характеристики стационарен потенциал  $E_{ст.}$ , корозионен потенциал  $E_{кор.}$  и плътност на корозионния ток  $i_{кор.}$  е оценено влиянието на броя слоеве върху корозионно-защитната способност на покритията. От анализа на потенциодинамичните криви на анодна поляризация се установява, че, както непокритата стомана, така и стоманата с покритие, имат активно корозионно поведение в агресивната среда 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

доказано от силното повишаване на плътността на анодния ток при задълбочаване на анодната поляризация.

Трислойното покритие TiN/TiC/TiN намалява плътността на тока на корозия  $i_{кор}$  на стомана У12 пет пъти, а шестслойното TiC/TiN/TiC/TiN/TiC/TiN – двадесет пъти. Независимо от същественото понижаване на плътността на корозионния ток, покритията не притежават надеждни защитни свойства, тъй като при голяма анодна поляризация плътността на анодния ток нараства недопустимо и може да надвиши  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Поради това, трислойното и шестслойното покрития могат да се препоръчат за работа в условия на по-слабо агресивни среди, непредполагайки значително изместване на потенциала в положителна посока от потенциала на корозия.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Bennick J., J. Frauenhoffer, The most common cutting fluid problems, Castrol Industrial North America, Inc, [www.haascnc.com](http://www.haascnc.com) .

[2] Dobrzanski L.A. et al., Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate, J. of Mat. Processing Techn., v. 164-165, 15 May 2005, pp. 816-821.

[3] Roberge, Pierre R., Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, NY, 2000, 1130 p.

#### За контакти:

гл. ас. д-р Мариана Илиева, Катедра “Материалознание и технология на материалите”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, тел.: 082-888 307, e-mail: [mdilieva@uni-ruse.bg](mailto:mdilieva@uni-ruse.bg)

**Докладът е рецензиран**