

УДК 621.793.7

И.В. Смирнов, к.т.н, доц., А.В. Черный, аспирант, Н.А. Белоусова, к.т.н., с.н.с.
НТУ Украины “Киевский политехнический институт”

СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ НАПЫЛЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАКИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ

Проведені експериментальні дослідження корозійної стійкості захисних покриттів, отриманих плазмовим напыленням плакованого порошку з використанням методу поляризаційного опору. Виявлено вплив плакованих металевих оболонок з титану, алюмінію і міді на керамічних частинках оксиду алюмінію на структуру і поляризаційний опір плазмових покриттів в розбавлених сірчаній та азотній кислотах.

The experimental researches of sheetings' corrosion stability received by plasma sputtering of plated powder using the polarization resistance method were conducted. The impact of the plating metal (titan, aluminum and cuprum) covers on ceramic particles of aluminum oxide on the structure and polarization resistance of the plasma coatings in sulfuric and nitric acid is revealed.

Постановка проблемы

В последнее время с получением новых порошковых материалов проявляется большой интерес к технологиям плазменных покрытий, которые характеризуются высокой производительностью, универсальностью, простотой в автоматизации, практически неограниченностью размеров покрываемых поверхностей. Особое внимание при этом уделяется нанесению композиционных керамических, металлокерамических, биокерамических и других синтетических композиций [1, 2, 3]. Керамические покрытия, напыленные на поверхность металла обеспечивают хорошую защиту, особенно в условиях при которых коррозия и износ происходят при повышенных температурах. Однако, наличие пористости и остаточных термических напряжений в керамических плазменных покрытиях может привести к снижению их защитных и прочностных свойств. Повышение физико-механических характеристик керамических покрытий в значительной мере достигается введением металлической составляющей путем механического смешивания или плакированием, когда каждая отдельная частица порошка покрывается металлической оболочкой. Благодаря этому, металлокерамические покрытия под воздействием основных эксплуатационных факторов (температуры, агрессивных сред, электрических потенциалов) не изменяют своих первоначальных свойств и выполняют роль протекторной защиты. В этой связи разработка металлокерамических плазменных покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами и изучение их коррозионных и механических свойств является актуальной задачей и представляет практический интерес.

Анализ последних исследований и публикаций

Проблемам плазменного напыления коррозионностойких покрытий посвящено достаточно работ, базирующихся на использовании композиционных керамических, металлокерамических и других порошков [4, 5, 6]. Так, в работе [4] исследовались структура и коррозионные свойства плазменных композиционных керамических покрытий на основе оксидов Al_2O_3 , CrO_2-TiO_2 и $Al_2O_3-TiO_2$ в 0,5 М растворе H_2SO_4 при 25°C. В работе отмечается, что никаких фазовых превращений в покрытиях при испытаниях обнаружено не было, т.е. фазовый состав керамических покрытий не имеет особого значения для коррозионных свойств. Проведенные так же электрохимические измерения и результаты сканирующей металлографии показали, что покрытие $Al_2O_3-TiO_2$ независимо от наличия подслоя проявляет наилучшую антикоррозионную стойкость благодаря низкой пористости (5,4%), шероховатости поверхности (4,5 мкм), низкой плотности тока ($6,3 \times 10^{-8} A/cm^2$) в пассивной области ниже потенциала коррозии E_{corr} (-0,55 V) и отсутствие питтинговой коррозии.

В работе [5] проводилась сравнительная оценка керамических композиционных и градиентных плазменных покрытий на основе механической смеси порошков интерметаллида NiAl и оксидной керамики $TiO_2-Al_2O_3$ при коррозионных испытаниях в кипящем 5%-ом растворе HCl. При этом отмечается, что градиентное керамическое покрытие показывало наибольшую коррозионную устойчивость после продолжительной выдержки благодаря уменьшенному количеству связанных пор. Коррозия образцов с напыленным керамическим градиентным покрытием, включала частичную коррозию поверхности, состоящей из чистой керамики, и промежуточного композиционного слоя. Коррозионная потеря массы зависела от степени открытой пористости.

В работе [6] с целью получения коррозионностойкого плазменного покрытия использовался композиционный стеклокерамический материал, представляющий собой порошок Al_2O_3 с равномерно распределенной на его поверхности стекловидной оболочки кордиеритового стекла. Предлагаемое использование стеклокерамического порошка для плазменного напыления способствовало закрытию пор в покрытии благодаря наличию легкоплавкой стеклофазы, и, тем самым, повышению коррозионной стойкости, но при этом не обеспечивались механические свойства из-за низкой когезионно-адгезионной прочности стеклокерамики.

Цель работы

Цель данной статьи, заключалась в исследовании структуры и коррозионной стойкости плазменных композиционных металлокерамических покрытий при напылении плакированного металлами керамического порошка оксида алюминия для защиты стальных конструкций химических производств.

Материалы и методика исследования

Объектом исследований были покрытия, полученные плазменным напылением порошка оксида алюминия, плакированного двухслойными пленками: первый слой титана, второй слой меди или алюминия. Данный порошок получали методом вакуумно-дугового плакирования, преимуществом которого является высокая адгезия металлической оболочки к керамическому ядру оксида алюминия, что особенно важно для процессов газотермического напыления. Технология и режимы плакирования порошка данным методом достаточно детально описаны в [7]. В качестве подслоя в композиционном керамическом покрытии использовали порошки интерметаллидов NiAl и NiTi, обладающие высокими защитными свойствами и прочностью сцепления с основой. Средняя зернистость плакированного порошка оксида алюминия составляла 40–63 мкм, никель-алюминиевого и никель-титанового в пределах 60–80 мкм.

Применение Al_2O_3 в качестве основы коррозионностойкого покрытия является целесообразным, так как согласно [8] он не принимает участия в электродных процессах. Использование прослойки титана в плакирующей оболочке необходимо для обеспечения взаимосвязи частиц оксида алюминия с последующими слоями и уменьшения внутренних напряжений в покрытии, благодаря практически идентичному с оксидом алюминия коэффициенту термического расширения. Титан, способен смачивать поверхность оксидов с образованием переходных слоев путем растворения кислорода в титане, что подтверждают термодинамические расчеты [9]. Дополнительное плакирование оксида алюминия медью, согласно [10] является рациональным способом защиты порошковых материалов от коррозии в условиях трения.

Покрытия наносили на цилиндрические образцы диаметром 30 мм и высотой 10 мм, выполненные из стали Ст3. Все образцы перед напылением подвергались струйно-абразивной обработке с использованием электрокорунда фракцией 100–150 мкм.

Для исследования коррозионной стойкости покрытий использовался метод измерения поляризационного сопротивления, суть которого заключается в изучении поляризуемости системы металл–коррозионная среда при пропускании внешнего тока и определении поляризационного сопротивления (R_p), являющегося величиной, обратно пропорциональной скорости коррозии [11, 12]. При проведении коррозионных испытаний цилиндрические образцы плотно впрессовывались во фторопласт, таким образом, воздействию коррозионной среды подвергалась только поверхность цилиндрического образца с напыленным покрытием (рис. 1). В качестве коррозионной среды использовали 10% растворы кислот H_2SO_4 и HNO_3 при температуре 18 ± 2 °C.

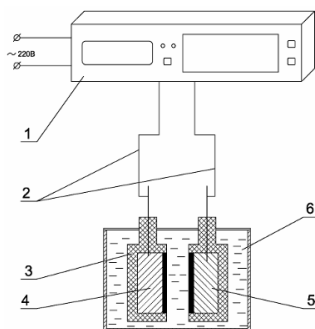


Рис. 1. Схема коррозионных испытаний образцов с покрытием: 1 – индикатор поляризационного сопротивления P5126; 2 – токоподводы; 3 – фторопластовая оправка; 4, 5 – электроды; 6 – сосуд с электролитом

Проведенные лабораторные испытания образцов с керамическим покрытием, погруженным в серную кислоту, показали, что потеря массы образцов главным образом зависела от степени связанной пористости в покрытии. Таким образом, кислота, проникая через связанные поры, разрушала металл основы с образованием локальных очагов коррозии под покрытием (рис. 2).

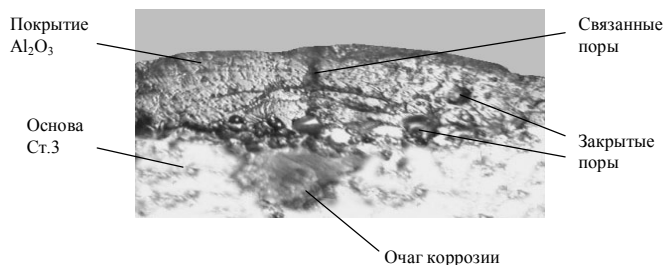


Рис. 2. Металлография образца с плазменным покрытием Al_2O_3 после испытания в 32% H_2SO_4 при $80^\circ C$ в течение 5 часов ($\times 500$)

Механизм подобной коррозии был описан в [5] при испытании образцов с однослойным покрытием Al_2O_3 в кипящем 5%-м растворе HCl. При этом, коррозионная среда, проникая через связанные поры к подслою из частиц никель-алюминиевого сплава, разрушала как частицы подслоя, так и поверхностные слои основного металла (рис. 3).

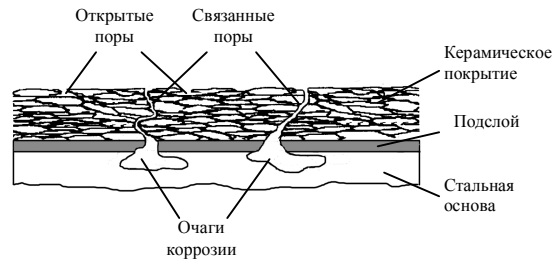
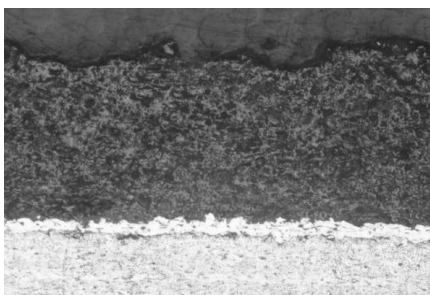
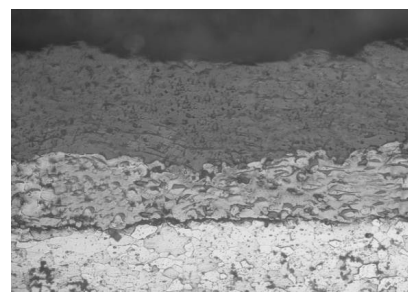


Рис. 3. Коррозия металлической основы с керамическим покрытием и подслоем

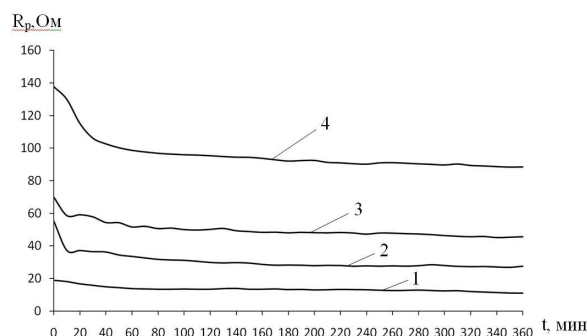
При проведении коррозионных испытаний плазменных покрытий исследовалось влияние на поляризационное сопротивление как состава плакирующей оболочки, так и наличия подслоя, его материала и толщины. На рис. 4–5 представлены металлографии двухслойных плазменных покрытий, напыленных плакированными порошками оксида алюминия. Проведенный металлографический анализ показал, что плазменные покрытия при напылении порошка оксида алюминия, плакированного титаном и медью, имеют значительно меньшую пористость (1–3%) (рис. 4) в сравнении с покрытием из чистого оксида алюминия (10% и выше) и покрытием, полученным с использованием порошка оксида алюминия, плакированного титаном и алюминием (4–6%) (рис. 5).

Рис. 4. Металлография плазменного покрытия, напыленного порошком Al_2O_3 , плакированным Ti и Al на подслое NiTi толщиной 15 мкм (x500)Рис. 5. Металлография плазменного покрытия напыленного порошком Al_2O_3 плакированным Ti и Cu на подслое NiAl толщиной 40 мкм (x500)

Использование плакированных порошков приводит к образованию вокруг частиц керамики участков с повышенной когезионной связью, что способствует формированию плотного покрытия хорошо сцепленного с основой. Такое покрытие имеет повышенные коррозионные и механические характеристики. В металлокерамическом покрытии за счет композиционного строения под воздействием агрессивной среды образуется множество микрогальванических элементов, которые стимулируют электрохимические и химические реакции. Композиционное покрытие с одной стороны выполняет роль диффузионного барьера, предотвращая доступ агрессивной среды к металлу, а с другой стороны его компонентный состав и структура определяют его коррозионное поведение в целом.

Временные зависимости поляризационного сопротивления полученных плазменных покрытий при испытаниях в 10% H_2SO_4 и HNO_3 представлены на рис. 6–7.

Как видно из рис.6, поляризационное сопротивление для всех видов покрытий в 10% H_2SO_4 достигает установившегося значения через 60–80 мин. Это стабилизированное значение может служить критерием коррозионной стойкости при сравнительных испытаниях. Заметное повышение R_p на 50% наблюдается при замене алюминия на медь в плакированных порошках, что объясняется большей устойчивостью меди в серной кислоте. К существенному повышению R_p и, соответственно, снижению уровня коррозии приводит также увеличение толщины покрытия. Это объясняется снижением количества связанных пор и согласуется с литературными данными о защитной способности других видов покрытий [5,13].

Рис.6. Зависимость поляризационного сопротивления от времени выдержки в 10% H_2SO_4 плазменных покрытий при напылении порошка Al_2O_3 : 1 – в чистом виде (не плакированный), толщина слоя 120 мкм; 2 – плакированного Ti и Al, толщина слоя 120 мкм; 3 – плакированного Ti и Cu, толщина слоя 120 мкм; 4 – плакированного Ti и Cu, толщина слоя 200 мкм

В среде 10% HNO_3 покрытия на основе плакированных порошков в начальный момент времени показали снижение поляризационного сопротивления в сравнении с не плакированным оксидом алюминия (рис. 7).

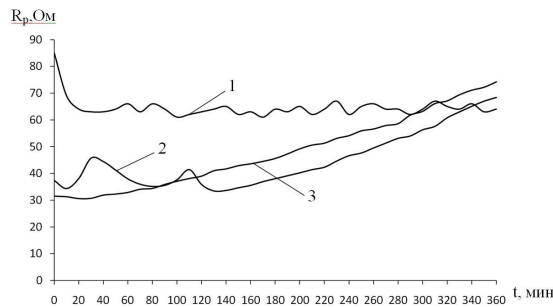


Рис.7. Зависимость поляризационного сопротивления от времени выдержки в 10% HNO₃ плазменных покрытий при напылении порошка Al₂O₃: 1 – в чистом виде; 2 – плакированного Ti и Al; 3 – плакированного Ti и Cu

С течением времени у покрытий на основе плакированных порошков в 10% HNO₃ R_p увеличилось и превысило значение для чистого оксида алюминия через 5 часов, что объясняется способностью титана к пассивации в азотной кислоте. При этом более стабильные показания наблюдались у системы титан–медь.

Результаты исследований влияния материала подслоя и его толщины на коррозионную стойкость показали незначительное отклонение в значениях R_p при испытании в 10% H₂SO₄. Так, после стабилизации поляризационное сопротивление покрытий с подслоем толщиной 15 мкм составляло 40–45 Ом независимо от материала используемого подслоя (NiTi или NiAl), незначительное повышение R_p наблюдалось с увеличением толщины подслоя до 50–60 Ом. При этом, таких же показаний можно было достичь увеличением толщины основного керамического слоя.

В значительной степени как на коррозионную стойкость, так и на прочностные свойства покрытия оказывает влияние толщина плакирующей оболочки, роль которой, в свою очередь, проявляется в залечивании микротрещин неизбежно присутствующих в отдельных деформированных керамических частицах. На рис.8 показаны электронные снимки поверхности плазменных покрытий, с характерной сеткой микротрещин в керамических частицах оксида алюминия, а на рис.9 кривые изменения поляризационного сопротивления и прочность сцепления плазменных покрытий в зависимости от массовой доли металлической составляющей Ti-Cu и толщины покрытия.



Рис.8. Электронное изображение поверхности плазменного покрытия: а) на основе чистого (не плакированного) оксида алюминия, б) на основе плакированного оксида алюминия двухслойными оболочками титана и меди (x 1000)

На основании рис. 9(а) можно сделать вывод о повышении коррозионной стойкости и прочности сцепления образцов с плазменным покрытием на основе плакированных порошков с увеличением массовой доли металлической составляющей, т. е. оболочки на плакированной частице. При этом резкое увеличение прочности происходит до значений массовой доли металлической составляющей на уровне 13–15%, что соответствует толщине оболочки на частице 1,5–2 мкм. Увеличение толщины плазменного покрытия (рис.9,б), также приводит к повышению поляризационного сопротивления, однако прочность сцепления при этом падает, из-за неизбежного накопления остаточных напряжений в металлокерамическом покрытии, что позволяет определить рациональную его толщину в диапазоне 120–130 мкм.

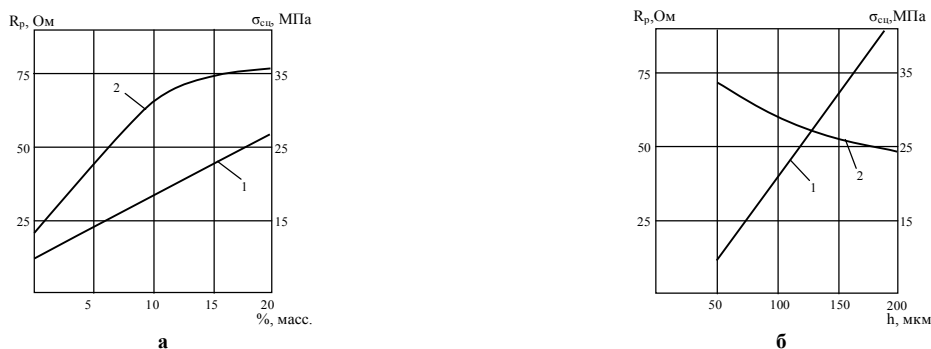


Рис. 9. Поляризационное сопротивление образцов с покрытием (1) и прочность сцепления покрытий (2) в зависимости от массовой доли металлической составляющей Ti-Cu (а) и толщины покрытия (б)

Выводы

Использование керамического порошка оксида алюминия, плакированного оболочками из таких металлов как титан, алюминий и медь для плазменного напыления защитных покрытий, способствует предотвращению развития микротрещин в отдельных деформированных частицах, повышению прочности сцепления покрытий с основой на 50–60%, снижению пористости и повышению коррозионной стойкости в 2–3 раза.

Наименьшей пористостью и наилучшей коррозионной стойкостью в растворах кислот обладало покрытие на основе порошка плакированного двухслойной оболочкой из титана и меди. При этом повышение поляризационного сопротивления в большей степени зависело от толщины основного слоя покрытия, чем от материала и толщины подслоя, что связано с уменьшением количества связанных пор. Также установлено, что склонность составляющих композита к пассивации в 10% HNO_3 приводит к увеличению коррозионной стойкости со временем.

Проведенные испытания по определению зависимости поляризационного сопротивления образцов с полученными покрытиями в растворах серной и азотной кислот, а также прочности сцепления покрытия от массовой доли металлической составляющей свидетельствуют об её рациональном значении в диапазоне 10–15 %.

Список литературы

1. Руденская Н. А. Новые плазменные покрытия многофункционального назначения и их самоорганизация // Защита металлов. — 2004. - т.40, № 2. - С. 173–177.
2. R.S. Lima and B.R. Marple Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review // J. Thermal Spray Technol., 2007, 16(1).- p 40–63
3. J. P. Cai and B. Li, Thermal Spraying Ceramic Coatings // *Mater. Mech. Eng* -, 2000., - Vol 24 (No. 1). – p. 5-7.
4. Y. Song, I. Lee, S. N. Hong, B. Kim, K. H. Lee, D. Y. Lee. Corrosion properties of plasma-sprayed Al_2O_3 - TiO_2 coatings on Ti metal // J. MATER SCI 41 (2006) 2059–2065.
5. Y. Dianran, H. Jining, Xiangzhi Li, D. Yanchun, L. Yangai, Z. Jianxin Corrosion Behavior in Boiling Dilute HCl Solution of Different Ceramic Coatings Fabricated by Plasma Spraying// J. Thermal Spray Technol. - 2004, 13(4). - p 503–507.
6. Реутович С.С., Шилова О.А., Хамова Т.В., Хашковский С.В., Гавриленко И.Б. Получение защитного жаростойкого материала методом электродугового плазменного напыления с использованием стеклокерамических порошковых материалов / В кн. Температуроустойчивые функциональные покрытия. 2001. - с. 219–222.
7. Копилов В.І., Смирнов І.В., Селіверстов І.А., Процеси іонно-плазмового плакування порошків для газотермічних покриттів // Наукові вісті НТУУ „КПІ” – 2009.–№3.– С.11–20.
8. Астахов Е.А. Антифрикционные свойства и коррозионная стойкость детонационного покрытия из Al_2O_3 , применяемого в машиностроении // Автом. Сварка. – 2004. – № 1. – С. 20–22.
9. Смирнов І.В., Селіверстов І.А., Чорний А.В., Калашникова І.А. Застосування композиційних порошків системи Al_2O_3 – Ti-Si для підвищення корозійної стійкості плазмових покриттів // Збірник наук праць НУК, № 1, 2009.
10. Сюр Т.А., Безматерных И.В., Рабинович Л.И. и др. // Защита металлов. – 1999.- т. 35, №3. - С. 296–302.
11. Антропов Л.И., Герасименко М.А., Герасименко Ю.С. Определение скорости коррозии и эффективности ингибиторов методом поляризационного сопротивления // Защита металлов. – 1966. - т.2, № 2.- С. 115 – 121.
12. Сорокин В.И., Фатеев Ю.Ф. Применение индикатора поляризационного сопротивления P5126 в процессе обучения основам измерения скорости коррозии металлов // Известия высших учебных заведений.–1995.– т.38 (1–2). – С.170–177.
13. Сорокин В.И., Шлокова Е.А., Герасименко Ю.С. Экспрессная оценка хромового покрытия по его поляризационному сопротивлению // Защита металлов. – 1992. - т.28, №3. - С.520–522.