

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВОГО МОДИФІКУВАННЯ ІОННО-ПЛАЗМОВИМИ ТЕХНОЛОГІЯМИ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ НА ЇХ КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ

д.т.н. О. Калахан, к.т.н. Г. Веселівська¹, аспірант О. Лакіш

Львівський національний аграрний університет,

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Аналіз проблеми. Титан та його сплави схильні до підвищеного абразивного зношування та утворення забоїн під час ерозійної дії. Поліпшити зносотривкість таких сплавів можна високошвидкісною термічною обробкою, нанесенням спеціальних покриттів, хіміко-термічною обробкою, плазмовим напиленням, іонною імплантацією тощо. З-поміж цих методів особливе місце займають іонно-плазмові технології [1, 2] та іонна імплантація [3, 4].

Огляд останніх досліджень і публікацій. Результати, наведені в різних літературних джерелах, свідчать про успішне підвищення зносотривкості титанових матеріалів модифікуванням деяких важливих фізичних та фізико-хімічних властивостей їх поверхні (твердість, тертя, стійкість до механічного зношування) [1, 3, 5]. Зокрема, щоб запобігти схильності сплавів до корозійно-механічного руйнування та зношування, рекомендують модифікувати їх поверхні іонною імплантацією [5–8], іонно-плазмовим напиленням нітридів титану [9, 10] та твердими покриттями, нанесеними за допомогою плазми [1, 6]. Проте вплив цих методів на корозійно-електрохімічну поведінку модифікованих титанових сплавів в агресивних середовищах до кінця не з'ясований.

Постановка завдання. Для визначення впливу модифікування іонною імплантацією азоту та іонно-плазмовими покриттями поверхневих шарів сплавів на їх корозійно-електрохімічну поведінку в середовищах різної агресивності необхідно оцінити вплив іонної імплантації азоту на структурно-фазовий стан поверхневих шарів псевдо- α та $(\alpha+\beta)$ -титанових сплавів та з'ясувати особливості корозійної поведінки поверхнево модифікованих титанових сплавів та їх корозійну тривкість у слабомінералізованій воді та 3%-му розчині NaCl з різним рН за температур 20...70°C.

Виклад основного матеріалу. Об'єкти дослідження – псевдо- α сплав марки ПТ-3В (4,5% Al; 2,5% V) та $(\alpha+\beta)$ -сплав марки ВТ-6 (5,5% Al; 3,5% V). Поверхню титанового $(\alpha+\beta)$ -сплаву ВТ-6 (Ti–6Al–4V) модифікували на спеціалізованому устаткуванні ЕЛУ-9М “МАРИЯ”, яке уможливило інтегрування процесів іонної імплантації та осадження покриття з нітриду титану. Зразки опромінювали іонами азоту високої енергії (30 кеВ) дозою $2 \cdot 10^{17}$ іон/см² з подальшим відпалом у вакуумі при 530°C, 2 год. Одношарове іонно-плазмові покриття з нітридів титану одержували розпиленням катодів із титану високої чистоти в середовищі очищеного азоту 2 год [9]. Після нанесення покриття зразки охолоджували в вакуумі до 150°C впродовж 25 хв.

Багатшарове нітридне покриття (символічний запис “конструкції” $\{\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}\} \times 5$) [10] осаджували на псевдо- α сплав ПТ-3В методом конденсації плазмових

потоків у вакуумі з іонним бомбардуванням (КІБ) на модернізованій установці “Булат-6” за допомогою планетарного механізму обертання зразків.

Для металографічних досліджень використовували сканівні електронні мікроскопи “LEO-840” з приставкою для мікроелементного аналізу та ZEISS EVO-40XVP зі системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy. Фазовий склад поверхневих шарів досліджували дифрактометром ДРОН-3.0 (CuK α -випромінювання з фокусуванням трубки за схемою Бреґґа-Брентано, пакети програмного забезпечення DHN–PDS та CSD). Електрохімічні характеристики корозійних процесів на модифікованих поверхнях вивчали в потенціодинамічному режимі у слабомінералізованій воді та 3%-му водному розчині хлориду натрію з рН 2,2; 6,4; 10,25, використовуючи вольтамперометричну систему СВА-1Б-М. Електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1. Швидкість зміни потенціалу 2 мВ/с.

Внаслідок імплантації відбулося диспергування приповерхневої структури без зміни шорсткості вихідної поверхні ($R_a = 0,027 \pm 0,003$ мкм), що спричинене утворенням та еволюцією радіаційних дефектів. Унаслідок післяімплантаційного відпалу в шарі товщиною до 125 нм утворюється дрібнодисперсна зміцнювальна фаза з нітридів титану розміром 20...60 нм. За товщиною зразка на глибину 80...100 мкм виникає густа дислокаційна сітка [5]. Іонна імплантація азоту підвищує мікротвердість тонкого поверхневого шару сплаву в 1,4 рази (4,3 ГПа) [11].

Іонна імплантація азоту перед нанесенням іонно-плазмового покриття активує поверхню, а дрібнодисперсні включення нітридів титану у поверхневих шарах сплаву взаємодіють з осадженим покриттям із нітридів титану, що значно збільшує адгезію покриття до підкладки. Крім того, за суміщеної обробки відбувається плавний перехід фізико-хімічного стану покриття в матрицю і зникає межа поділу покриття – сплав, що забезпечує адгезійну міцність та унеможливує виникнення залишкових напружень розтягу. Підкладка внаслідок осадження покриття нагрівається плазмою, що призводить до її післяімплантаційного відпалу.

Через осадження одношарового іонно-плазмового покриття [9] утворюється добре зчеплена з матрицею нітридна плівка мікротвердістю 16,5...16,8 ГПа та товщиною ~10 мкм, яка є практично однофазною – основна фаза – нітрид титану з ГЦК структурою типу NaCl ($a = 0,4242$ нм), що відповідає стехіометричному нітриду TiN. Також присутні сліди α -фази Ti та сполука титану з азотом за вмісту 63 мас.% Ti–37 мас.% N. У конденсаті виявлено чітко виражену аксіальну текстуру по [111].

Мікроструктура одержаного одношарового покриття з нітридів титану та схематична зміна структури сплаву за товщиною зразка після його осадження зображена на рис. 1.

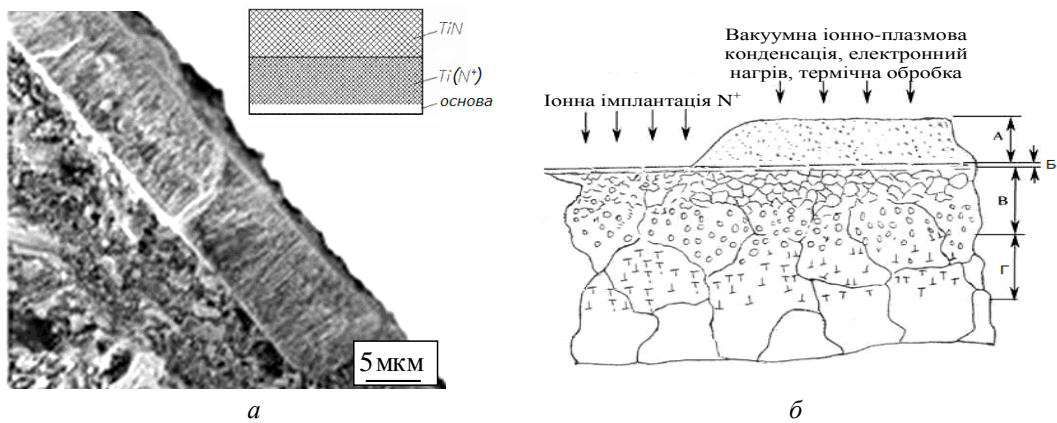


Рис. 1. Мікροструктура одношарового покриття з нітриду титану (а) та схема модифікування поверхні (б): А – іонно-плазмове покриття з TiN; Б – дрібнодисперсні вклучення нітриду титану; В – іонно-імплантаційне модифікування; Г – радіаційне зміцнення під час дифузії.

Під час осадження багатшарового нітридного покриття формується виражена двофазна структура (рис. 2). Покриття складається з почергових тонких шарів α -Ti малої товщини ($\sim 0,1$ мкм) та шарів TiN завтовшки ~ 1 мкм і містить краплинну фазу α -Ti розміром $\sim 0,1 \dots 15$ мкм. Загальна кількість шарів 10, товщина покриття $5 \dots 6$ мкм, а мікротвердість 8 ГПа.

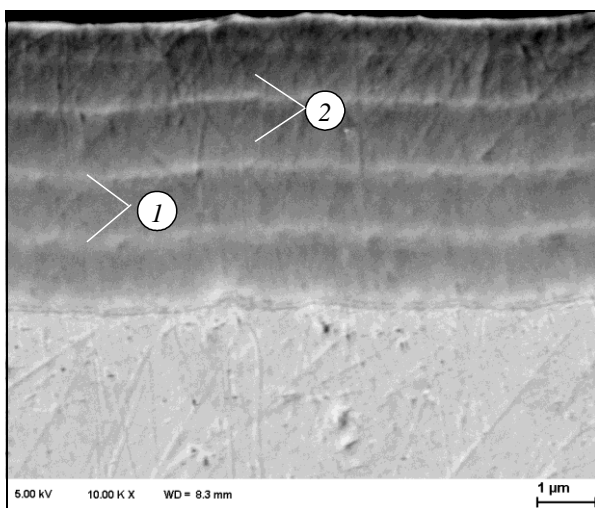


Рис. 2. Мікροструктура багатшарового $\{\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}\} \times 5$ покриття: 1 – шар α -Ti; 2 – шар TiN.

Для з'ясування корозійних властивостей поверхнево модифікованих сплавів досліджували їх корозійно-електрохімічну поведінку та оцінювали корозійну тривкість за густинами струмів корозії за температур середовища 20; 40 та 70°C (рис. 3).

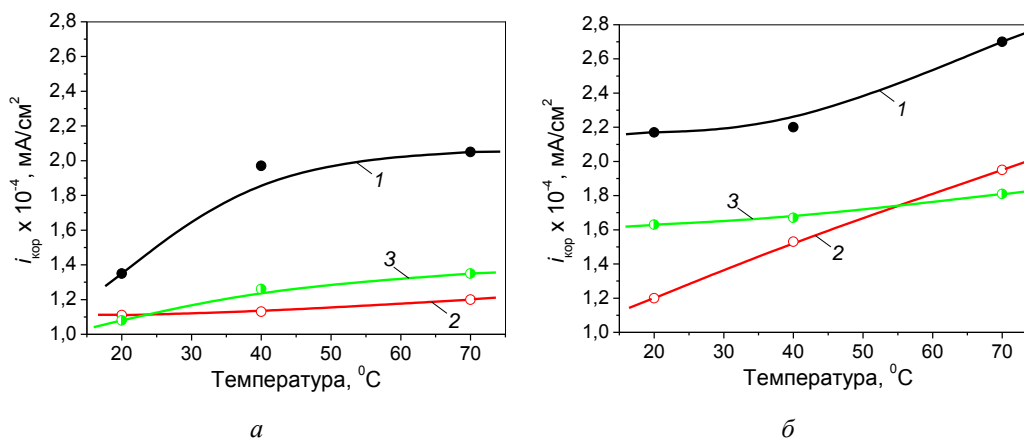


Рис. 3. Корозійна тривкість титанового сплаву ВТ-6 у слабомінералізованій воді (а) та 3%-му розчині NaCl (б) за температур 20...70 °С: 1 – вихідний стан; 2 – імплантована азотом поверхня; 3 – одношарове покриття з TiN.

Виявили, що на відміну від матричних сплавів з підвищенням температури густина струму пасивного розчинення не збільшується, а граничні анодні струми нижчі, що пояснюють формуванням досконалого пасивного стану, який посилено протидіє активації. Аналіз анодних віток потенціодинамічних поляризаційних кривих у слабомінералізованій воді та хлоридвмісному середовищі засвідчив, що всі покриття у вказаних середовищах знаходяться в пасивному або пасивноподібному станах.

Щоб зрозуміти механізм корозії та анодного розчинення модифікованих поверхонь, визначали енергію активації корозії в діапазоні потенціалів від $E_{кор}$ до перенапруги $\Delta E = 1,75$ В за формулою

$$A_{еф.} = -2,3R[\Delta \lg i / \Delta(1/T)] \Delta E_a,$$

де $\Delta E_a = E_a - E_{ст.}$

Структура поверхневих плівок визначає енергетику процесу та значення $A_{еф.}$. З'ясовано (див. таблицю), що найнижчий енергетичний бар'єр мають плівки, сформовані під час розчинення матричних сплавів. У слабомінералізованій воді $A_{еф.}$ процесу зростає, що свідчить про формування досконалішої за структурою поверхневої плівки. Абсолютна числова величина $A_{еф.}$ однозначно свідчить про обмеження розчинення явищами переносу крізь плівку до межі оксидна плівка – метал. У розчині NaCl значення $A_{еф.}$ низькі, що пов'язано з менш досконалою структурою плівки, можливо, через впровадження в неї хлорид-іона.

Електрохімічне окиснення титану стадійне. Пасивна плівка може складатися з оксидів нестехіометричного складу, однак, за високих потенціалів її склад близький до TiO_2 . В слабомінералізованій воді зменшується дефектність структури плівки, на що вказують більші значення $A_{еф.}$.

Ефективна енергія активації корозійного процесу модифікованої поверхні сплаву VT-6

Середовище	$A_{\text{эф.}}$, кДж/моль		
	Стан поверхні		
	вихідна	імплантована азотом	покрита TiN
H ₂ O, слабомінералізована	11,6	19,1	19,1
3%-ий р-н NaCl	7,2	11,8	17,4

Результати потенціодинамічних досліджень електрохімічної поведінки титанових сплавів до та після поверхневого модифікування у 3%-му розчині NaCl, підкисненому HCl до рН 2,2 та підлуженому NaOH до рН 10,25 за кімнатної температури, засвідчили, що в розчині NaCl з рН 2,2 та 10,25 електродний потенціал поверхні сплавів у вихідному стані і після модифікування зміщується в область негативніших значень.

Незалежно від рН розчину NaCl потенціали корозії твердого розчину азоту в α - та β -фазах сплаву, як і плазмові покриття з нітриду титану, мають позитивніші значення, ніж матричний сплав (рис. 4). Отже, модифікування поверхні сплавів іонною імплантацією та іонно-плазмовими покриттями з нітридів титану поліпшують корозійні властивості матричного сплаву.

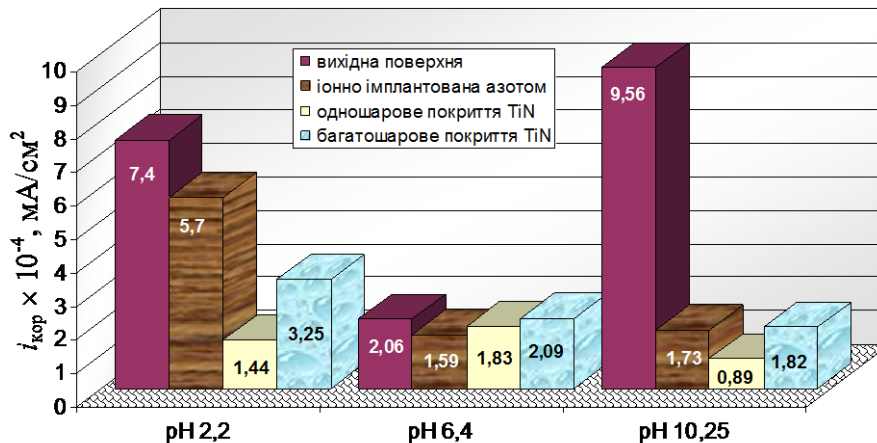


Рис. 4. Залежність корозійної тривкості від стану поверхні сплаву в 3%-му розчині NaCl з різним рН.

Висновки. Встановлено, що зі зростанням температури в інтервалі 20...70°C електрохімічна корозія модифікованих поверхонь сплавів посилюється. В 3%-му розчині NaCl з рН 6,4 корозійна тривкість нітридного покриття вища в 1,5 рази, ніж сплаву у вихідному стані, тоді як у слабомінералізованій воді корозійнотривкішою в 1,7 рази є імплантована азотом поверхня. Розраховано ефективну енергію активації корозії іонно-імплантованих азотом сплавів та покриття з нітриду титану в слабомінералізованій воді та 3%-му розчині NaCl і встановлено, що в нейтральних розчинах анодне розчинення

модифікованих іонною імплантацією азоту та іонно-плазмовим покриттям поверхонь сплавів протікає за дифузійним механізмом та є однотипне, що свідчить про однакову природу поверхневих плівок. Найнижчий енергетичний бар'єр мають плівки, сформовані за розчинення неімплантованих сплавів у 3%-му розчині NaCl (найменше значення $A_{\text{эф}}$). Виявлено, що на сплавах у вихідному стані $i_{\text{кор}}$ зростає в підлученому розчині, у той час як поверхнево модифіковані сплави менш корозійотривкіші у підкисненому розчині.

Бібліографічний список

1. Abrasive wear of plazma coatings with the different structures on titanium alloys / V. I. Pokhmurskii, O. S. Kalakhan, I.Yu. Zavalii et al. // *Mat. Scie.* – 2004. – 40, № 4. – P. 504–511.
2. Газотермические покрытия из порошковых материалов / Ю. С. Борисов, Ю. А. Харламов, С.Л. Сидоренко, Е. Н. Ардатовская. – К. : Наук. думка, 1987. – 544 с.
3. Мацевитый В. М. Покрyтия для режyщих инструментов / В. М. Мацевитый. – Харьков: Высш. шк., 1987. – 128 с.
4. Хирвонен Дж. Ионная имплантация / Дж. Хирвонен. – М.: Металлургия, 1985. – 392 с.
5. Калахан О. Вплив іонної імплантації азотом на електрохімічну поведінку титанових сплавів різного фазового складу / О. Калахан, Г. Охота // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2004. – Спец. вип. № 4. – С. 548–552.
6. Калахан О. С. Корозійно-електрохімічні властивості поверхнево модифікованих імплантацією та плазмовим напиленням титанових сплавів / О. С. Калахан, Г. Г. Охота // *Вісник Нац. техн. ун-ту “Харківський політехнічний інститут”.* – 2005. – № 16: Хімія, хімічна технологія та екологія. – С. 68–71.
7. Калахан О. С. Вплив високодозної імплантації нітрогену та бору в титановий сплав VT-6 на його корозійно-електрохімічні властивості / О. С. Калахан, Г. Г. Охота, Г. В. Похмурська // *Наук. вісник Чернівецького ун-ту.* – 2008. – № 401: Хімія. – С. 59–61.
8. The Effect of Nitrogen and Boron Ion Implantation on the Corrosion Resistance of Titanium Alloy Ti-6Al-4V in Solutions of Hydrochloric and Sulfuric Acids / V. Pokhmurskii, O. Kalakhan, G. Okhota et al. // *EUROCORR 2007. The European corrosion congress progress by corrosion control (9–13 September 2007).* – Freiburg im Breisgau, Germany. – CD-ROM E12.
9. Influence of the ion implantation of nitrogen and boron and TiN coatings on the corrosion of VT-6 titanium alloy / H. H. Okhota, O. S. Kalakhan, H. V. Pokhmurs'ka, V. I. Pokhmurskii // *Mat. Scie.* – 2008. – 44, № 3. – P. 405–412.
10. Корозійно-електрохімічна поведінка композиційного нітридного покриття на титановому сплаві / О. С. Калахан, С. Й. Ковалишин, І. Б. Казак та ін. // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2011. – 1, № 4. – С. 217–219.
11. Pokhmurskii V., Kalakhan O., Okhota H. Corrosion electrochemical behavior of surface-modified titanium alloys // *Mat. Scie.* – 2005. – 41, № 1. – P. 1–6.

О. Калахан, Г. Веселівська, О. Лакіш. Вплив поверхневого модифікування іонно-плазмовими технологіями титанових сплавів на їх корозійну тривкість.

Оцінено вплив модифікування іонною імплантацією азоту та іонно-плазмовими покриттями поверхні титанових сплавів на їх корозійно-електрохімічну поведінку в слабомінералізованій воді та 3%-му розчині NaCl з різним рН та за температур 20...70°C. Розраховано ефективну енергію активації корозії іонно-імплантованих азотом титанових сплавів та покриття з нітриду титану в нейтральних середовищах та встановлено, що

швидкість анодного розчинення поверхні визначають дифузійні процеси на межі поділу метал – середовище. Виявлено, що на сплавах у вихідному стані $i_{кор}$ зростає в підлуженому до рН 10,25 розчині, в той час як поверхнево модифіковані сплави менш корозійнотривкіші у 3%-му розчині NaCl підкисненому до рН 2,2.

Ключові слова: титанові сплави, іонна імплантація азоту, іонно-плазмові покриття, слабомінералізована вода, 3%-ий розчин NaCl.

O. Kalakhan, H. Veselivska, O. Lakish. The influence of the surfaces modification by ion-plasma technologies of titanium alloys on their corrosion resistance.

The effect of modification by ion nitrogen implantation and ion-plasma coatings of the titanium alloys surface on their corrosion-electrochemical behavior in weakly mineralized water and in a 3% NaCl solution with different pH and at 20...70°C temperatures has been studied. The effective activation energy of the corrosion process of nitrogen ion-implanted titanium alloys and titanium nitride coatings in neutral environments was calculated. It was established that the rate of their anodic dissolution is determined by the diffusion processes at the metal-environment boundary. It was found that corrosion current of initially alloys increases in alkalinized solution to pH 10.25 while alloys surface modified are less corrosion stable in acidified to pH 2.2 solution of 3% NaCl.

Keywords: titanium alloys, ion implantation of nitrogen, ion-plasma coatings, weakly mineralized water, 3% NaCl solution.

О. Калахан, Г. Веселивская, О. Лакиш. Влияние поверхностного модифицирования ионно-плазменными технологиями титановых сплавов на их коррозионную стойкость.

Оценено влияние модифицирования ионной имплантацией азота и ионно-плазменными покрытиями поверхности титановых сплавов на их коррозионно-электрохимическое поведение в слабоминерализованной воде и 3%-ном растворе NaCl с различным рН и при температурах 20...70 °С. Рассчитано эффективную энергию активации коррозии ионно-имплантированных азотом титановых сплавов и покрытий из нитрида титана в нейтральных средах и обнаружено, что скорость анодного растворения поверхности определяется диффузионными процессами на границе раздела металл – среда. Выведено, что на сплавах в исходном состоянии ток коррозии выше в подщелоченном до рН 10,25 растворе, в то время как поверхностно модифицированные сплавы менее коррозионностойкие в 3%-ном растворе NaCl подкисленном до рН 2,2.

Ключевые слова: титановые сплавы, ионная имплантация азота, ионно-плазменные покрытия, слабоминерализованная вода, 3%-ный раствор NaCl.