

*Е.Н. Платонова¹, А.Ш.Сыздыкова², С.А. Гученко², О.Н. Завацкая²,
С.С. Касымов², В.Ч. Лауринас², В.М Юров²*

¹Карагандинский государственный технический университет,
г.Караганда, Казахстан

²Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
г. Караганда, Казахстан

КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Аннотация. В работе приводится краткий обзор ранее выполненных исследований и получены новые результаты по многоэлементным упрочняющим и коррозионно-стойким покрытиям. Для исследования покрытий использовались современные методы оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, наноиндентирования. Обнаружено, что покрытие 12X18H10T+Ti, полученное в среде азота, имеет твердость 35,8 ГПа. Сверхтвердая пленка Ti-Si-N имеет твердость 28,4 ГПа. Такое покрытие может использоваться для упрочнения инструментальной стали во многих производственных процессах. Обнаружено, что покрытие 12X18H10T+Cu, полученное в среде аргона, имеет коррозионную стойкость в 20 раз выше, чем у стали 45. Температура рекристаллизации такого покрытий на 300°С выше, чем у стали 45. Такое покрытие может быть использовано для увеличения ресурса работы деталей тепловых электростанций. Синтез покрытий проводился на основе теоретических представлений о связи поверхностной энергии со свойствами покрытий. Такая модель предложена впервые.

Ключевые слова: покрытие, коррозия, твердость, катод, микроскопия.

• • •

Түйіндеме. Мақалада бұрын жүргізілген зерттеулерге қысқаша шолу жасалған және көп элементтегі беріктендіру және коррозияға төзімді қаптамалар бойынша жаңа нәтижелерге қол жеткізілген. Қаптамаларды зерттеу үшін оптикалық, электронды және атомдық күштік микроскоптың, рентгендік құрылымдық талдаудың, наношегіністің заманауи әдістері қолданылған. Азот ортада алынған 12X18H10T+Ti қаптамасы 35,8 ГПа қаттылыққа ие екендігі анықталды. Супер-қатты Ti-Si-N пленкасы 28,4 ГПа қаттылыққа ие. Мұндай

Работа выполнена по программе МОН РК. Грант № 0118PK000063.

қаптама көптеген өндіріс процестерінде аспаптық болатты нығайту үшін пайдаланылуы мүмкін. Аргон ортасында алынған 12X18H10T+Cu қаптама-сы болат 45-ке қарағанда 20 есе жоғары коррозияға төзімділікке ие екендігі анықталды. Мұндай қаптамалардың қайта кристалдану температурасы 45 болатқа қарағанда 300°C жоғары болады. Мұндай қаптама жылу электр станцияларының бөліктерінің пайдалану мерзімін ұзарту үшін пайдаланылуы мүмкін. Қаптамаларды синтездеу беттік энергияны жабу қасиеттерімен бірге теориялық тұжырымдамалар негізінде жүзеге асырылды. Бұл модельді біз бірінші рет ұсынып отырмыз.

Түйінді сөздер: қаптама, коррозия, қаттылық, катод, микроскопия.

• • •

Abstract. The paper gives a brief overview of earlier studies and obtained new results on multi-element hardening and corrosion-resistant coatings. In order to study coatings, modern methods of optical, electron and atomic force microscopy, X-ray diffraction analysis, and nanoindentation were used. It was found that the 12X18H10T+Ti coating produced in a nitrogen medium has a hardness of 35.8 GPa. The super-hard Ti-Si-N film has a hardness of 28.4 GPa. Such a coating can be used to harden tool steel in many production processes. It was found that the 12X18H10T+Cu coating obtained in the argon medium has a corrosion resistance 20 times higher than that of steel 45. The recrystallization temperature of such coatings is 300°C higher than that of steel 45. This coating can be used to increase the service life details of thermal power plants. Synthesis of coatings was carried out on the basis of theoretical concepts of the connection of surface energy with the properties of coatings. This model was proposed by us for the first time.

Keywords: coating, corrosion, hardness, cathode, microscopy.

Введение. В популярной книге Гройссмана А. «Коррозия для всех» [1] отмечается, что первое научное исследование коррозии было проведено еще в 1788 г.! Сейчас, спустя 230 лет, наука о коррозии, как и многие другие, превратилась в междисциплинарное направление. Помимо традиционных наук, таких как металлургия, физика металлов, химия, материаловедение, появились новые направления – синергетика, нанотехнологии. Всё большее внимание уделяется поверхностным явлениям, протекающим на границе раздела фаз и затрагивающих тонкие приповерхностные слои. Исследование поверхности, на которой и разыгрываются коррозионные процессы, начато сравнительно недавно после создания

атомно-силовой, туннельной микроскопии, растровой электронной микроскопии высокого разрешения, достижения высокого и сверхвысокого вакуума. Практически все современные представления о коррозии и методах борьбы с нею отражены в монографиях [1-9]. За последние годы стали развиваться такие направления как высокотемпературная, радиационная и др. виды коррозии. В Казахстане актуальна борьба с коррозионными процессами в угольных шахтах из-за высокой агрессивности шахтных вод [10,11], на нефтяных трубопроводах, из-за наличия микроэлементов [12,13], на тепловых электростанциях, из-за тепловых нагрузок на оборудование и трубопроводы [14].

В настоящей работе обсуждаются вопросы защиты от коррозии горно-шахтного оборудования, энергетического оборудования ТЭЦ, нефтяных трубопроводов и т.д.

Методы исследования. Ионно-плазменные покрытия наносились на установке ННВ-6.6И1 на модельные образцы и на реальные детали. Использовались композиционные катоды Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al, Fe-Al, Zn-Al и др. Использовалось также одновременное распыление катодов 12X18H10T и катодов Cu, Al, Zr и др. В исследованиях использовался оптический металлографический микроскоп «Эпиквант». Электронно-микроскопическое исследование проводилось на растровом электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN. Микроскоп оснащен системой детекторов, которые регистрируют различные сигналы, образующиеся в результате взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца. Детектор вторичных электронов (SE – Secondary Electrons) позволяет получать изображения с топографическим контрастом. А система рентгеновского энергодисперсионного микроанализа X-Act (Oxford Instruments) позволяет локально определять элементный состав на поверхности образца. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF4+, а так же программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Измерение толщины покрытий проводилось с помощью

многофункционального растрового электронного микроскопа с интегрированной системой фокусированного ионного пучка Quanta 200 3D. Для исследования поверхности покрытий в наномасштабе использовался атомно-силовой микроскоп NT-206. Микротвердость определялась на микроскопе HVS-1000A. Для определения нанотвердости полученных покрытий использовалась зондовая лаборатория Ntegra с индентором Берковича. Коррозионная стойкость покрытия определялась по ГОСТ 9.908-85 по потере массы покрытия (сплошная коррозия).

Результаты исследования. В качестве примера на рисунке 1 показано изображение, полученное на растровом электронном микроскопе (РЭМ) покрытия 12X18H10T+Ti.

Здесь, как и в случае карбида титана, наблюдается значительная дислокационная структура, которая свидетельствует о больших внутренних напряжениях, возникающих при осаждении покрытий. На рисунке 2 представлены рентенограммы покрытий, а в таблице 1 их фазовый состав. В газовой среде аргона структура покрытия значительно изменяется. На рисунке 3а показана микроструктура покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде аргона, а на рисунке 3б - его поперечное сечение. В таблице 2 показан элементный состав.

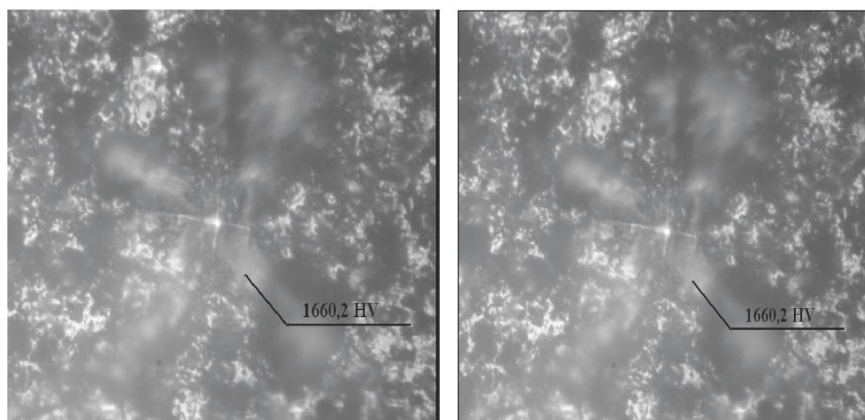


Рисунок 1 - РЭМ покрытия 12X18H10T+Ti на стали 45 в газовой среде азота с отпечатком индентора равным 524,8 HV и 1660,2 HV

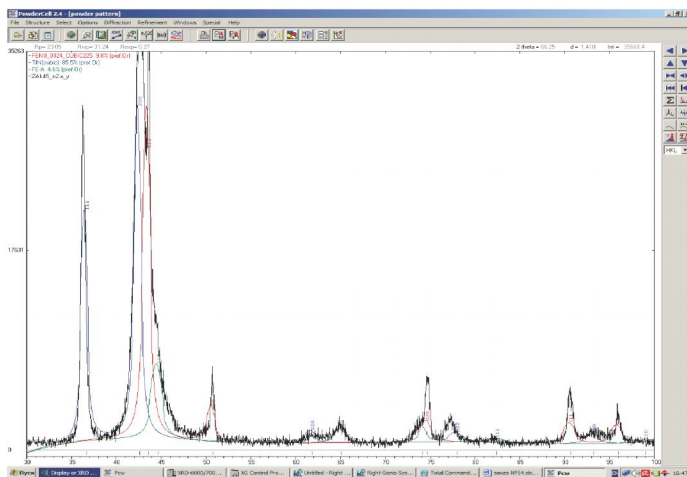
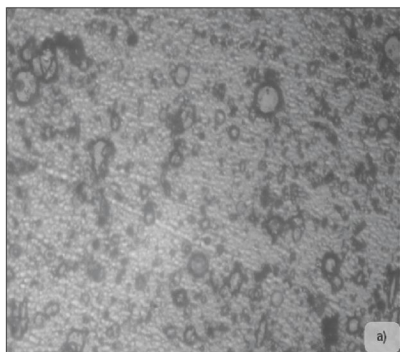


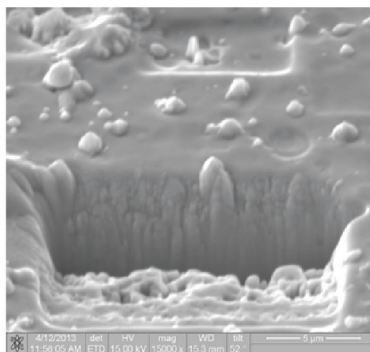
Рисунок 2 - Рентгенограмма образца 12X18H10T+Ti в газовой среде азота

Таблица 1 - Структурно-фазовый состав покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å	Размеры ОКР, нм
12X18H10T+Ti в газовой среде азота	FeN _{0,0324}	9,8	a = 4,592	10,35
	TiN	85,5	a = 4,240	14,71
	Fe-α	4,6	a = 2,864	7,29



a)



b)

Рисунок 3 - Микроструктура (a) и поперечное сечение (b) покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде аргона

Таблица 2 - Элементный состав покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде аргона

Element	Wt, %	At, %	K- Ratio	Z	A	F
N K	10,26	11,68	0,1089	1,0015	0,9839	1,0765
Cr K	16,05	16,83	0,1750	0,9981	0,9836	1,1103
Fe K	64,96	64,40	0,6408	0,9980	0,9798	1,0089
Ni K	8,73	8,10	0,0840	1,0127	0,9502	1,0000
Total	100,00	100,00	-	-	-	-

Была определена нанотвердость покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота, с помощью настольной системы наноидентирования по методу Оливера и Фара с использованием индентера Берковича при нагрузке 1 гр. и времени выдержки 15 с, которая равна 35,808 ГПа, что соответствует 3316,2 ед. твердости по методу Виккерса. Кроме того, были определены модуль текучести покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота, который равен 378,56 ГПа, текучесть, которая составляет - 0,15%, и релаксация покрытия, которая равна 0,05%. Для определения всех выше перечисленных параметров было определено число Пуассона для покрытия 12X18H10T+Ti в газовой среде азота, равное приблизительно 0,27.

На рисунке 4 показаны АСМ-изображения покрытия 12X18H10T+Zr в газовой среде аргона и азота. Здесь наблюдается структура, как и в случае Ti, Al, Cu и других.

В таблицах 3 и 4 приведена скорость коррозии при 600°C исследованных покрытий, которая определялась по формуле:

$$v_k = \Delta m / S \cdot t,$$

где Δm - убыль (увеличение) массы; S - площадь образца; t - время.

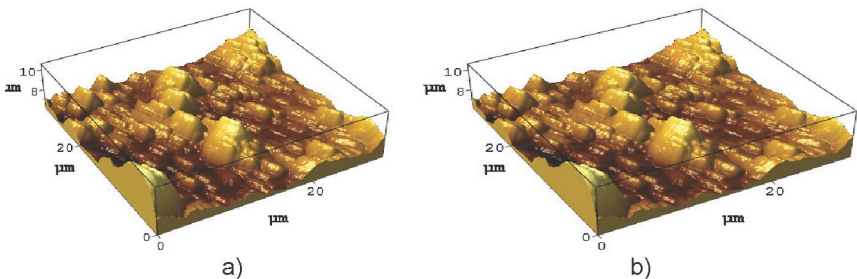


Рисунок 4 - АСМ-изображения покрытия 12X18H10T+Zr в газовой среде аргона (а) и азота (b)

Таблица 3 - Скорость коррозии при 600 °С покрытия, полученного в среде аргона

Покрытие	Скорость коррозии, г/м ² ·ч
Образец без покрытия, сталь 45	2,84
12X18H10T+Zr	1,22
12X18H10T+Zn-Cu-Al	0,72
12X18H10T+Fe-Al	0,28
12X18H10T+Zn-Al	0,71
12X18H10T+Al	0,24
12X18H10T+Cu	0,13

Таблица 4 - Скорость коррозии при 600°С покрытия, полученного в среде азота

Покрытие	Скорость коррозии, г/м ² ·ч
Образец без покрытия, сталь 45	2,84
12X18H10T+Zr	1,76
12X18H10T+Zn-Cu-Al	1,03
12X18H10T+Fe-Al	0,40
12X18H10T+Zn-Al	1,02
12X18H10T+Al	0,34
12X18H10T+Cu	0,19

Обсуждение результатов. Для получения качественных покрытий, пригодных для работы в различных условиях, включая экстремальные (высокие температуры, значительный абразивный износ и т.д.), необходима четкая информация о состоянии и свойствах поверхности, на которую наносится покрытие. До настоящего времени получение функциональных покрытий шло методом проб и ошибок.

Впервые удалось показать роль поверхностной энергии (поверхностного натяжения) в формировании плазменных покрытий [15,16]. Измерять поверхностную энергию твердых тел проблематично, поскольку атомы твердого тела не имеют возможности свободного движения, как у жидкости. Исключения составляют чистые металлы при температуре близкой к температуре плавления, когда подвижность атомов твердого тела становится заметной [17]. По размерной зависимости физического свойства твердого тела удалось разработать методику измерения поверхностного натяжения твердых тел [18] и покрытий [19,20]. Связь поверхностной энергии с коррозионными процессами показана в работах [21-23].

Сделаем, прежде всего, сравнение нанотвердости покрытия 12X18H10T+Ti с уже известными материалами (таблица 5).

Таблица 5 - Свойства материалов, рассчитанные по данным наноиндентирования [23]

Материал	H, ГПа	E, ГПа	R, %
Медь	2,1	121	14
Титан (ОТ4-1)	4,1	130	19
Многослойная пленка Ti/a	8,0	128	34
Аморфная лента Zr-Cu-Ti-Ni	11,5	117	42
Кремний (100)	11,8	174	62
Тонкая пленка Ti-Si-N	28,4	295	62
12X18H10T+Ti азот	35,8	379	-
12X18H10T+Ti аргон	3,7	111	-

Результат сравнения показывает, что нанотвердость покрытия 12X18H10T+Ti в среде азота превосходит все представленные в таблице 5 материалы, среди которых последние три используются как упрочняющие и абразивные покрытия. Нанотвердость покрытия 12X18H10T+Ti в среде аргона близка к нанотвердости чистого титана, который используется для обшивки кораблей, подводных лодок и т.д. Предлагаемые покрытия отличаются своей экономичностью и простотой их нанесения. Они могут использоваться для упрочнения большой номенклатуры деталей горно-шахтного, энергетического оборудования. Пробные эксперименты на деталях завода «Горные машины» «АрселорМиттал Темиртау» и деталях ТЭЦ-3 «Карагандаэнергоцентр» показали перспективность использования этого покрытия. Сравним теперь результаты коррозионных испытаний (таблицы 3, 4). В таблице 6 представлена скорость коррозии наиболее коррозионно-стойких сталей. Из сравнения результатов таблиц 3, 4, 6 следует вывод: коррозионная стойкость большей части исследованных покрытий не уступает наиболее коррозионно-стойким сталям.

Таблица 6 – Скорость коррозии наиболее коррозионно-стойких сталей

Марка стали	Скорость коррозии, г/м ² ·ч
X23H28M3Д3Т	0,21
X23H27M3Т	0,26
X18H12M3Т	0,80

Тем более, любое из покрытий, приведённых в таблицах 3 и 4, значительно превосходит коррозионную стойкость стали 45, которая широко используется как конструкционная сталь при изготовлении: вал-шестерней, колёчатых и распределительных валов, шестерней, шпинделей, бандажей, цилиндров, кулачков и других. Особое внимание представляет покрытие 12X18H10T+Cu как с экономической точки зрения, так и с точки зрения технологии их нанесения. Можно это покрытие наносить на детали горно-шахтного, энергетического, химического оборудования. Оно выдерживает и высокие температуры (таблица 7). Температура начала рекристаллизации стали 45, на которую наносились исследованные покрытия, составляет 1023 К.

Таблица 7 - Температура рекристаллизации многоэлементных покрытий, полученных в среде аргона

Покрытие	T, К	Покрытие	T, К
12X18H10T+Zr	951	12X18H10T+Zn-Al	1076
12X18H10T+Zn-Cu-Al	1071	12X18H10T+Al	1121
12X18H10T+Fe-Al	1266	12X18H10T+Cu	1416

Высокотемпературная коррозия характерна для тепловых электростанций. Основой ТЭЦ являются котельные агрегаты с естественной циркуляцией и прямоточные агрегаты, состоящие из следующих основных узлов: каркасы; барабаны, устройства для сепарации влаги от пара и ступенчатое испарение; экраны (радиационная часть); пароперегреватели; устройства для регулирования перегретого пара; водяные экономайзеры; воздухоподогреватели; обмуровка и гарнитура; устройства для очистки поверхностей нагрева; арматура; тягодутьевые установки. Для изготовления деталей котельных агрегатов применяются высококачественные сорта сталей. Из углеродистой стали изготавливают экономайзер, экраны и барабаны котельных агрегатов, работающих при температуре до 450°C. При температуре более 450 °C прочность углеродистой стали резко снижается. Поэтому для изготовления деталей, работающих при более высоких температурах, применяют специальную жаростойкую сталь, в состав которой вводят небольшое количество молибдена, хрома, никеля. Из низколегированной стали марок 12X1МФ и 15X1МФ изготавливают обычно радиационные поверхности нагрева прямоточных котельных агрегатов и пароперегреватели, работающие при температуре до 540°C. Одной из наиболее

жаростойких является хромоникелевая сталь марки 12X18H10T аустенитного класса, называемой также нержавеющей сталью, у которой легирующие добавки никеля и хрома достигают 30% массы металла. Из этой стали изготавливают трубы выходной части пароперегревателей котельных агрегатов высокого давления, металл которых работает при температурах (570-650)°С. В составе стали кроме хрома и никеля, имеется небольшое количество титана, стабилизирующего структуру стали при высокой температуре. Основными преимуществами аустенитной стали являются ее высокая жаропрочность и способность противостоять коррозии при высокой температуре благодаря высокому содержанию хрома (18%) и никеля (12%). В то же время, аустенитная сталь во много раз дороже перлитной. В таблице 8 показано увеличение ресурса работы деталей ТЭЦ с покрытием 12X18H10T+Cu.

Таблица 8 - Увеличение ресурса работы некоторых деталей ТЭЦ

Деталь	Покрытие	Увеличение ресурса работы
Роторы, диски, лопатки, болты, бандажки, гайки, шпильки и другие детали, работающие до 780°С (Сталь 15X12ВНМФ)	12X18H10T+Cu	в (2-3)
Бандажки, диафрагмы, болты, гайки, шпильки и другие высоконагруженные детали, работающие при 600°С (Сталь 20X12ВНМФ, 15X12ВНМФ, 8ХПНМФБ)	12X18H10T+Cu	в (3-4)
Поковка для дисков и роторов, лопатки, болты с длительным сроком службы при температурах до 600°С (Сталь-08X16H13M2Б)	12X18H10T+Cu	в (3-4)

Выводы.

1. В настоящее время создан производственный участок по нанесению функциональных покрытий на детали горно-шахтного и энергетического оборудования, который включает в себя:

- участок входного контроля (микроскоп, микротвердомер);
- участок подготовки деталей к нанесению покрытий (электролитная плазменная очистка, пескоструйный аппарат, полировальный станок, химреактивы);
- участок нанесения покрытий с двумя вакуумными камерами, двумя электродуговыми генераторами, двумя магнетронными рас-

пылительными системами, системой плазменной очистки и ионного ассистирования (на каждой камере);

- выходной контроль качества покрытий (прибор АПИД – экспресс-контроль).

2. Разработаны композиции катодов для получения сверхтвердых, коррозионно-стойких покрытий для горно-шахтного и энергетического оборудования.

Список литературы

1 *Groysman A.* Corrosion for Everybody. - Springer Science+Business Media B.V., 2010. - 368 p.

2 *Gao W., Li Zh. (Eds.)* Developments in High Temperature Corrosion and Protection of Materials. -. Woodhead Publishing Ltd, 2008. - 658 p.

3 *Bardal E.* Corrosion and protection. - Springer-Verlag London Ltd. 2004. - 454 p.

4 *Bahadori A.* Corrosion and Materials Selection: A Guide for the Chemical and Petroleum Industries. - Wiley, Chichester, 2014. - 545 p.

5 *Schütze M. (Ed.)* Corrosion and Environmental Degradation, 2 Volume Set. - Wiley, Weinheim, 2000. - 1082 p.

6 *Parker M.E., Peattie E.G.* Pipeline corrosion and cathodic protection. - Gulf Professional Publishing, 1999. - 177 p.

7 *Ghali E., Sastri V.S., Elboujdaini M.* Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions. - England, 2007. - 574 p.

8 *Burnell-Gray J., Datta P.K. (Eds.)* Surface Engineering Casebook: Solutions to corrosion and wear-related failures. - Woodhead Publishing Ltd., 2004. - 301 p.

9 *Landolt D.* Corrosion and Surface Chemistry of Metals. - EFPL Press, Lausanne, Switzerland, 2007. - 614 p.

10 *Платонова Е.С., Бучинская В., Юров В.М.* Некоторые вопросы теории коррозии металлов // Вестник КарГУ. Физика, 2015. - № 1(77). - С. 21-29.

11 *Платонова Е.С., Жетесова Г.С., Юров В.М., Гученко С.А.* Коррозионная стойкость деталей горно-шахтного оборудования // Труды университета, 2015, №2(59). - С. 24-27.

12 *Нуртаева Ж.Т., Бибишева И.И., Кисметова А.Л.* Исследование микроэлементного состава нефти месторождений западного региона Казахстана // Новости науки Казахстана, 2013, вып.3. - С. 43-47.

13 *Билашев Б.А., Қырықбаев Е.Г.* Проблемы защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии в Казахстане // Вестник КазНТУ, 2014, №5. - С. 55-57.

14 «Видение развития электроэнергетики Республики Казахстан до 2050 года», Астана, Консорциум «Avantgarde - SEEPX», 2017. – 194 с.

15 Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Роль поверхностного натяжения в формировании плазменных покрытий // Научное обозрение. Технические науки. - 2016. - №4. – С. 124-139.

16 Еремин Е.В., Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Прогнозирование свойств нанокристаллических покрытий // Динамика систем, механизмов и машин, 2016, №3, Том. 3. – С. 189-194.

17 Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. - Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. - 508 с.

18 Юров В.М., Ещанов А.Н., Кукетаев А.Т. Способ измерения поверхностного натяжения твердых тел. - Патент РК № 57691. Опубл. 15.12.2008, Бюл. № 12.

19 Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Способ измерения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий. - Патент РК № 66095. Опубл. 15.11.2010, Бюл. № 11.

20 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Поверхностное натяжение упрочняющих покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия, 2014, № 1. - С.33-36.

21 Платонова Е.С., Бучинская В., Юров В.М. Статистическая модель образования коррозионного пятна на металле // Фундаментальные исследования, 2015, № 2. - С. 3048-3051.

22 Платонова Е.С., Бучинская В., Юров В.М. Термодинамическая модель образования коррозионного пятна на металле // Фундаментальные исследования, 2015, № 2. - С. 3281-3284.

23 Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твёрдых тел в субмикроробъёмах, тонких приповерхностных слоях и плёнках // Физика твёрдого тела.– 2008. – Т. 50. – Вып. 12. – С. 2113 – 2142.

Платонова Е.С., магистр, e-mail: danilina1969@list.ru

Сыздыкова А.Ш., магистр, e-mail: aigul.syzdikova@gmail.com

Гученко С.А., магистр, e-mail: guchen@mail.ru

Завацкая О.Н., магистр, e-mail: zavazkaja@mail.ru

Касымов С.С., кандидат физико-математических наук,
e-mail: skasymov@mail.ru

Лауринас В.Ч., кандидат физико-математических наук, профессор
e-mail: vitas-laurinas@rambler.ru

Юров В.М., кандидат физико-математических наук, доцент,
e-mail: exciton@list.ru