

син А.Р., Кусин Р.А., Закревский И.В., Сапотько А.С., Шабанов А.А. Регенерация порошковых фильтрующих элементов в процессе фильтрации водной суспензии гидрогумата торфа [Текст] / Современные проблемы освоения новой техники, технологий, организации технического сервиса в АПК // Материалы Междунар. научно-практ. конференция «Белагро-2018», Минск, 7–8 июня 2018 г., БГАТУ, 2018. – Минск: БГАТУ, 2018. – С. 168–172.

УДК 621.7+621.9

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПЛАЗМЕННО-ВАКУУМНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ТИТАНА (Ti) И НИТРИДА ТИТАНА (TiN)**

*Студент – Станчик Е.В., 1030315, 4 курс, БНТУ  
Научные*

*руководители – Мрочек Ж.А., д.т.н., профессор  
Бурдыкин К.С., инженер*

*УО «Белорусский национальный технический университет»,  
г. Минск, Республика Беларусь*

**Аннотация.** Представлены результаты коррозионных испытаний плазменно-вакуумных покрытий на стальных подложках.

**Ключевые слова:** коррозия, вакуум, покрытия.

Известно, что прямые потери от коррозии металлов и затраты на их защиту исчисляются в отраслях машиностроения миллионами рублей и соизмеримы с вложением в развитие некоторых крупных предприятий. Анализ показывает, что ежегодно из употребления, в результате действия коррозии, выводится от 20 до 25 мил. тонн металла. На современном этапе борьба с коррозией ведется в основном по двум направлениям: подбор коррозионностойких материалов для конкретных сред и условий эксплуатации изделий машиностроения и использование различных способов защиты металлов и сплавов.

Одним из способов получения покрытия различного функционального назначения, является способ с использованием плазменно-вакуумных покрытий на основе вакуумной дуги катодной формы (1).

Коррозионные испытания образцов проводились в солевых, кислых и щелочных растворах, при этом параллельно измерялась скорость коррозии стали 08КП и монолитного титана в этих агрессивных средах.

На рисунке 1 представлены результаты изменения скорости коррозии образцов с титановым покрытием в 3 % растворе NaCl. Показано, что скорость коррозии поверхности образцов имеет экстремальный характер, независимо от толщины покрытия и протекает по порам и трещинам. На об-

разцах с толщиной покрытия 1,5 мкм за 150 часов испытаний коррозионному разрушению подверглось 35 % поверхности, с толщинами покрытий 3 и 4,5 мкм – соответственно по 23 % и 12 %. На полированных поверхностях образцов коррозионное поражение имеет аналогичный характер, однако в меньшей степени. Последующие измерения проводили в солевом растворе, содержащем 3 % NaCl, 2,5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 0,05н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, который более полно имитирует атмосферу промышленного города [1].

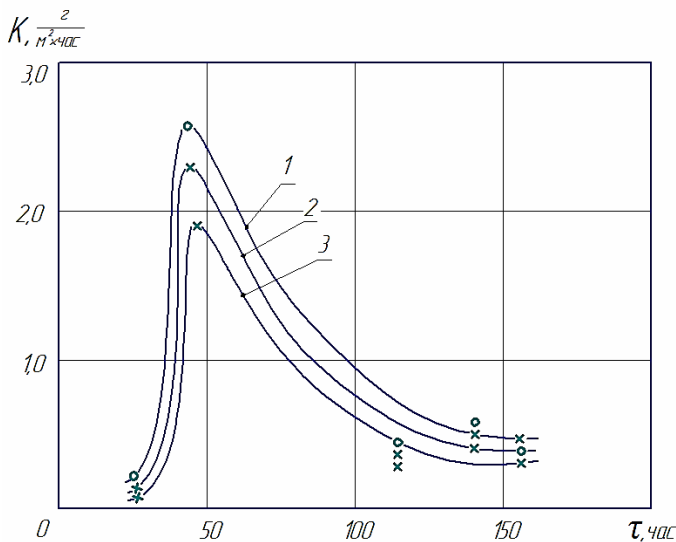
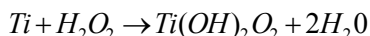


Рисунок 1 – Изменение скорости коррозии образцов.

Материал образцов – сталь 08КП с титановым покрытием; среда – 3% раствор NaCl. Поверхность образцов – в состоянии поставки (1 – толщина покрытия 1,5 мкм; 2 – толщина покрытия 3,0 мкм; 3 – толщина покрытия 4,5 мкм)

Используемый раствор, в присутствии сильного восстановителя H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и сульфат-ионов, является более агрессивным по отношению к стали и покрытию, чем водный раствор NaCl. Этим обстоятельством следует объяснять, что (после 70 часов испытаний) на всех образцах с различной шероховатостью поверхности отмечается точечная коррозия и прослеживается интенсивность коррозионного разрушения. Так, на шлифованных образцах с толщинами покрытий от 1,5 до 6 мкм коррозии подвержено 100 % поверхности, 9 мкм – 60 %. Примерно такая же картина наблюдается на поверхности образцов в состоянии поставки. Образцы с полированной поверхностью более коррозионноустойчивы, например, на образцах с толщиной покрытия от 4,5 до 9 мкм наблюдается менее интенсивная коррозия – от 20 до 6 точек на 1 см<sup>2</sup>.

Коррозионный процесс развивается в основном под покрытием в местах пор. В местах протекания коррозии покрытие темнеет. Показано (рисунок 1), что снижение скорости коррозии при увеличении времени выдержки в растворе вызвано заполнением пор труднорастворимыми продуктами коррозии. Можно предположить, что присутствие  $H_2O_2$  и сульфат-ионов способствует удалению продуктов коррозии из пор, что значительно ускоряет процесс. Кроме того, перекись водорода может реагировать непосредственно с титаном покрытия с образованием легкорастворимой перекиси-двугидрокси [2]:



Можно предположить, что с протеканием этой реакции и связано потемнение покрытия в местах коррозии.

В солевых растворах с добавками  $H_2O_2$  и  $H_2SO_4$  покрытия из нитрида титана показали некачественные защитные свойства. Так, например, на образцах с покрытием толщиной 2,5 мкм уже в первые 20 часов испытаний было обнаружено около 160 мелких пор на  $1\text{ см}^2$  поверхности покрытия, на покрытии 5 мкм – 25 крупных пор, через который происходила интенсивная коррозия стального образца. Двухслойные покрытия из титана также не показали высокой коррозионной защиты, в то время как покрытие (Ti – 7 мкм и TiN – 2,5 мкм) в течение 35 часов удовлетворительно защищает поверхность стали. При увеличении времени контакта появляются новые очаги коррозии, при этом в местах пор происходило отслаивание TiN – покрытия от Ti – подслоя. Образцы стали с многослойным покрытием (Ti–5 мкм+TiN–2,5 мкм+Ti–5 мкм+TiN–2,5 мкм) в первые 25 часов имели среднюю скорость коррозии  $\sim 1,5\text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$ , в последующие 20 часов –  $1,3\text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$ , затем коррозионный процесс останавливался и оставался неизменным в течение последующих 70 часов. С увеличением времени выдержки в растворе покрытие, имевшее первоначальный золотистый цвет нитрида титана, приобретает темно-матовый цвет, а скорость коррозии не меняется.

Результаты исследований показали, в 10 %-растворе азотной кислоты коррозионная стойкость образцов с титановым покрытием зависит в основном от толщины покрытия (рисунок 2). Чем большей плотностью обладает покрытие, тем выше его защитное свойство, приближаясь к коррозионной стойкости титанового сплава (рисунок 3). Наилучшими защитными свойствами обладают покрытия, нанесённые на образцы с полированной поверхностью. Коррозия стали протекает только по имеющимся в покрытии порам. Характерной особенностью коррозионного разрушения в азотной кислоте является начальное потемнение покрытия в отдельной точке, затем на этом месте появляется точечная коррозия, сопровождающаяся локальным вздутием и отслоением покрытия. Покрытия из нитрида титана обладают меньшими

защитными свойствами в растворе азотной кислоты, что вызвано в основном нестойкостью  $TiN$  в азотной кислоте [3, 4]. При малых толщинах покрытия  $TiN$  коррозионный процесс образца протекает весьма быстро и сравним со скоростью коррозии стали 08КП в 10 %-растворе  $HNO_3$  (рисунок 4). Двух-слойное и многослойное покрытия из титана и нитрида титана показали удовлетворительные защитные свойства на протяжении 80 часов испытаний.

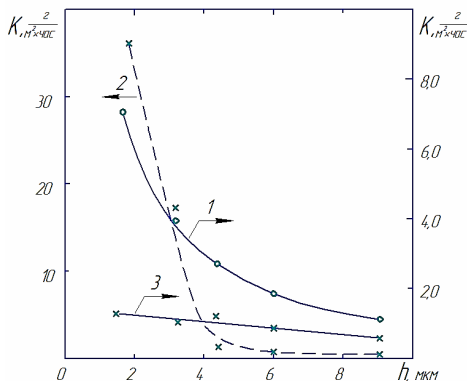


Рисунок 2 – Изменение среднего весового показателя коррозии стали 08КП от толщины титанового покрытия. Среда – 10 %  $HNO_3$ ;  $\tau = 70$  час;

1 – поверхность образца в состоянии поставки;

2 – шлифованная поверхность образца; 3 – полированная поверхность образца

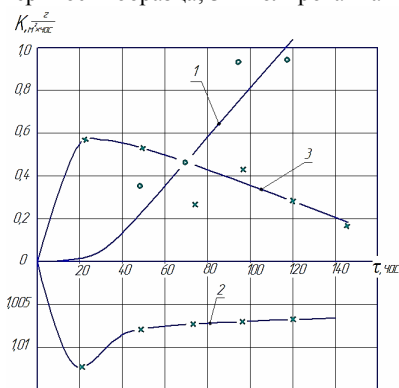


Рисунок 3 – Изменение весового показателя коррозии сплава ВТ-3 в зависимости от времени испытания. Среда: 1 – 10 %-й раствор  $H_2SO_4$ ; 2 – 30 %-й раствор  $NaOH$ ; 3 – 10 %-й раствор  $HNO_3$

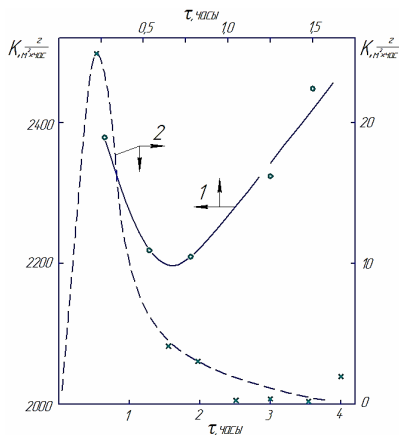


Рисунок 4 – Изменение весового показателя коррозии стали 08КП в зависимости от времени испытаний. Среда: 1–10 % раствор  $HNO_3$ ; 2–10 %-раствор  $H_2SO_4$

Исследования защитных свойств титанового покрытия в 10%-растворе  $H_2SO_4$  показали, что коррозионный процесс протекает неинтенсивно (рисунок 5). Подобное поведение вызвано, по-видимому, различным характером воздействия серной кислоты на титан и железо. На скорость коррозии монолитного титана в серной кислоте значительное влияние оказывает концентрация растворов [2]. При действии низкой температуры на титан разбавленной  $H_2SO_4$  (до 5 %) образуется оксидная плёнка, препятствующая его дальнейшему растворению.

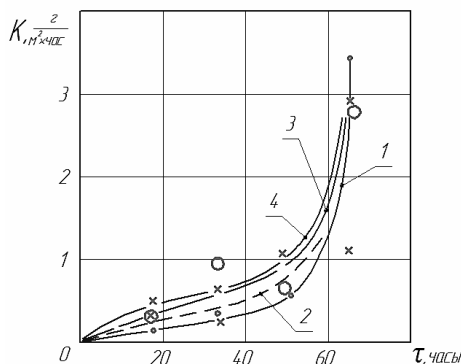


Рисунок 5 – Изменение весового показателя коррозии образцов стали 08КП с титановым покрытием в 10 %-м растворе  $H_2SO_4$  в зависимости от времени испытаний.

Поверхность образца – полированная.

- 1 – толщина покрытия 3 мкм; 2 – толщина покрытия 4,5 мкм;
- 3 – толщина покрытия 6 мкм; 4 – толщина покрытия 9 мкм

Заметная коррозия титана в азрированной кислоте наблюдается при обычной температуре и концентрации кислоты выше 5 % [6]. Характер поведения титана стали 08КП в 10 %-м растворе  $H_2SO_4$  представлены на рисунках 3 и 4.

Если в начальный период титан устойчив в этом растворе, то сталь интенсивно подвергается коррозионному разрушению. Следовательно, можно предположить, что в первые несколько часов (10–20 час) скорость коррозии стали с покрытием определяется в основном процессами, происходящими на стали через поры и трещины. При дальнейшем увеличении контакта с электролитом скорость коррозии стали значительно уменьшается, а титана, наоборот, резко возрастает, что связано с разрушением защитной оксидной плёнки. Это обстоятельство, видимо, и обуславливает существенное увеличение скорости коррозии образцов после 40–50 часов контакта с электролитом. Скорость коррозии образцов с полированной поверхностью несколько ниже по сравнению со шлифованными образцами, что связано с различной сплошностью покрытий. Образцы с покрытиями из нитрида титана показали неудовлетворительные защитные свойства в сернокислом растворе – происходит растворение покрытия с одновременным отслаиванием в местах пор. Известно [3], что нитрид титана устойчив в водных растворах  $H_2SO_4$  и реагирует только с концентрированной:



Растворение покрытия и его отслаивание вызваны, очевидно, наличием в покрытии свободного титана. Многослойные покрытия (табл. 1) показали более лучшие защитные характеристики. Коррозия носит точечный характер и только в отдельных местах отмечено разрушение верхнего слоя TiN.

Титан [2, 3] реагирует с концентрированной уксусной кислотой как при низкой температуре, так и при нагреве, однако полученные результаты по коррозионным испытаниям сплава ВТЗ и образцовой стали 08КП с титановым покрытием в 50 %-растворе  $CH_3COOH$  свидетельствуют об их довольно высокой стойкости. За 115 часов испытаний образцы с толщиной покрытия выше 5 мкм не изменили свой вес, первоначальный вид, цвет и блеск. На образцах с покрытиями из TiN отмечена точечная коррозия по всей поверхности. Многослойные покрытия из Ti и TiN имеют относительно высокие защитные свойства, не меняя своего внешнего вида за 150 часов испытаний.

В 30 %-процентном растворе соляной кислоты испытывались образцы с многослойным покрытием (таблица 1). На образцах отмечена точечная коррозия стали, при этом образуется воронкообразные очаги с отслоением верхнего слоя нитрида титана. Подобное течение коррозионного процесса

можно объяснить недостаточной стойкостью титана в растворах соляной кислоты [2].

В 40 %-растворе фосфорной кислоты многослойные покрытия ведут себя аналогично, как и в растворах  $HCl$ , и в очагах поражения отслаивания  $TiN$  не происходит.

Исследования коррозионной стойкости образцов с титановым покрытием в 30 %-растворе  $NaOH$  подтверждают результаты [3] о сравнительно невысокой стойкости титана. За первые 115 часов испытаний изменение веса образцов не происходит. При дальнейшей выдержке в растворе появляются первые очаги коррозии.

Таблица 1 – Коррозионная стойкость образцов из стали 08КП с многослойным покрытием ( $Ti-5$  мкм+ $TiN-2,5$  мкм+ $Ti-5$  мкм+ $TiN-2,5$  мкм в различных электролитах. Поверхность стали в состоянии поставки

Время испытаний, час	Процентное содержание агрессивных сред (растворы)						
	10% $HNO_3$	10% $H_2SO_4$	40% $H_3PO_4$	30% $HCl$	50% $CH_3COOH$	30% $NaOH$	3% $NaCl$ +2,5% $H_2O_2$ +0,05н $H_2SO_4$
Изменение веса образцов, мг							
25	-13	-15	-12	-19	1	-18	-34
20	Локальное растворение образцов в месте вскрытой поры	-2	-1	-9	75	-3	-26
25		-2	-3	-9	6	4	0
30		-38	-97	-13	1	0	0
16		-38	-85	-73	1	0	0

С увеличением времени контакта скорость коррозии сохраняется постоянной, коррозионное поражение протекает по всей поверхности. Течение процесса не зависит от толщины покрытия и шероховатости покрытия. Сталь в тех же условиях имеет убывающую скорость коррозии с течением времени (рисунок 6).

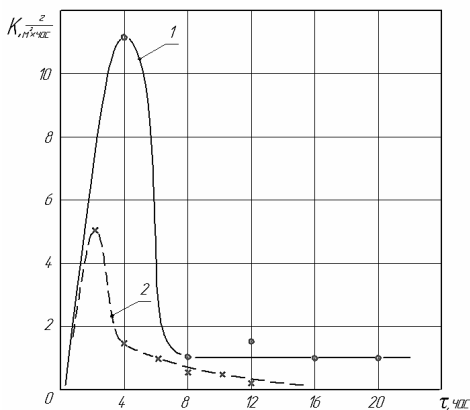


Рисунок 6 – Изменение весового показателя коррозии стали 08КП в 50 %-растворе  $CH_3COOH$  (1) и 30 %-растворе  $NaOH$  (2) в зависимости от времени контакта с электролитом

Эти факты указывают, что происходит в основном растворение титанового покрытия. Покрытия из нитрида титана и многослойные – несколько лучше защищают поверхность стали. Коррозионный процесс начинается сразу после контакта с электролитом, однако через 30...40 часов прекращается. Цвет покрытия при этом не меняется. На поверхности образцов заметны мелкие поры, по которым проходила начальная коррозия.

*Заключение.* Установлено, что при отсутствии химического взаимодействия материала покрытия с агрессивной средой коррозионное поражение подложки протекает за счёт появления язвенных очагов коррозии в местах сквозных пор в покрытии. При этом мелкие поры забиваются труднорастворимыми продуктами коррозии, а в местах больших пор коррозионное разрушение проникает под покрытие, при этом выделяющийся газ вызывает его частичное отслаивание. При наличии химического взаимодействия материала покрытия с агрессивной средой коррозионный процесс вызывает вначале общее ухудшение состояния поверхности покрытия с последующим его растворением и параллельно протекает процесс разрушения подложки через сквозные поры. У многослойных покрытий характер коррозии определяется химической стойкостью верхнего слоя и сплошностью всего покрытия. Нитрид титана вызывает высокие внутренние напряжения в покрытии, поэтому полислойные покрытия показывают меньшие защитные свойства по сравнению с монослойными при одинаковых и даже больших толщинах. Однако нитрид титана, внедренный в титановое покрытие как химическое соединение стехиометрического состава, не вызывает ухудшение защитных свойств покрытия, улучшая в то же время такие его механические свойства, как твёрдость, износостойкость.



### Список использованных источников

1. Падалко В.Г., Толоч В.Г. Методы плазменной технологии высоких энергий. Атомная энергия, т. 44, N5, 1978.
2. Розенфельд И.Л., Жигалова К.Л. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. М., Металлургия, 1966.
3. Лучинский Г.П. Химия титана. М., 1971.
4. Самсонов Г.В. Нитриды, Киев, Наукова думка, 1963.
5. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М., Мир, 1974.
6. Капустин И.А., Мрочек Ж.А. Проблемы и перспективы получения коррозионноустойчивых металлических покрытий в вакууме. РНТК, Минск, 1978.

УДК 621.791.927

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ СОВРЕМЕННЫХ АГРАРНЫХ КЛАСТЕРОВ

*Студент – Легкобыт А.Н.<sup>1</sup>, ТС18влог-2м УНИ ТС  
Научные*

*руководители – Скобло Т.С.<sup>1</sup>, д.т.н., профессор;  
Гончаренко А.А.<sup>1</sup>, к.т.н., доцент;  
Фирсова Н.В.<sup>2</sup>, заместитель директора*

*<sup>1</sup>Харьковский национальный технический университет  
сельского хозяйства имени Петра Василенки, г. Харьков, Украина.*

*<sup>2</sup>Общество с ограниченной ответственностью  
«Научный парк «Агрозовет», г. Харьков, Украина*

**Аннотация.** Представлены результаты сравнительного исследования электродуговой наплавки в среде аргона проволокой ER-321 с введением различных типов порошков вторичного сырья.

**Ключевые слова:** кластер, шликерное покрытие, детонационная шихта, микротвердость, научный парк.

В современных условиях кластерного развития аграрного производства, как при конструировании, так при изготовлении и восстановлении деталей необходимо внедрение ресурсосберегающих, малоотходных и безотходных технологий, а также разработка новых высокоэффективных материалов, которые отличаются повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Известно [1], чем мельче зерно, тем выше предел текучести и прочность металла. Широкое применение в машиностроении методов упрочняющих покрытий [2, 3], позволяет существенно повысить свойства поверхностных слоев деталей, изготовленных из конструкционных материалов. Это связа-