

Влияние режимов формирования нанокристаллических покрытий TiN на их коррозионно-защитные свойства

В. В. Васильев^a, А. А. Лучанинов^a, Е. К. Севидова^b,
И. И. Степанова^b, В. Е. Стрельницкий^a

^aННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

^bНациональный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина, e-mail: sevidova.1954@mail.ru

Электрохимическим методом в 3% растворе NaCl исследованы коррозионно-защитные свойства нанокристаллических покрытий TiN ($d \sim 15\text{--}25$ нм) относительно подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Показано, что в диапазоне исследуемых толщин 1–9 мкм защитные свойства покрытий, сформированные вакуумно-дуговым методом, в основном зависят от толщины и факторов, влияющих на уровень остаточных напряжений, определяющих их дефектность (пористость). Такими факторами являются: скорость напыления, плотность плазменного потока на подложку и амплитуда импульсного потенциала отрицательного смещения на ней, а также давление реакционного газа.

Ключевые слова: нанокристаллические покрытия, нитрид титана, защитные свойства, коррозионная стойкость, остаточные напряжения, электрохимическая активность.

УДК 621.793:620.178.16

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплен большой объем информации о высоком уровне физико-механических свойств нанокристаллических материалов, в том числе применительно к покрытиям [1–5]. Существенное повышение микротвердости, модуля упругости и, как следствие, износостойкости нанокристаллических структур предопределяет основное перспективное направление их использования – повышение стойкости изделий и инструментов [4, 5].

В некоторых случаях нанокристаллические покрытия используются на объектах, которые подвергаются одновременному воздействию механических и коррозионно-химических факторов, в частности, на различных деталях и узлах химического машиностроения, компонентах газотурбинной и ракетной техники, объектах медицины и биологии. Их эффективное применение должно обеспечиваться высокой коррозионной стойкостью и защитными свойствами покрытий.

К сожалению, литературные сведения об этих свойствах наноматериалов носят ограниченный и зачастую противоречивый характер, что связано прежде всего с особенностями их структуры – наличием большого количества поверхностей раздела в виде границ зерен и тройных стыков [6]. В зависимости от характера взаимодействия коррозионной сферы с наноструктурой (пассивирующего или активирующего) будет превалировать один из противоположных факторов – ускоренное растворение участков с разупорядоченной структурой или интенсивное диффузион-

ное образование защитных поверхностных (пассивирующих) пленок на тех же участках.

При рассмотрении системы «подложка – наноструктурное покрытие» однозначная интерпретация полученных результатов вызывает еще большие затруднения, поскольку из-за пористости покрытий материал основы также участвует в коррозионном процессе, в том числе и за счет образования контактных гальванопар.

Цель настоящей работы – оценка влияния основных параметров формирования нанокристаллических покрытий из нитрида титана (TiN) на их коррозионно-защитные свойства применительно к подложке из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На основе анализа литературы и предварительных экспериментальных исследований установлено, что к основным факторам, влияющим на физико-механические свойства нанокристаллических покрытий, определяющие их функциональные и эксплуатационные характеристики, относятся: давление реакционного газа, скорость осаждения и толщина покрытия, а также величина импульсного и постоянного потенциалов отрицательного смещения на подложке. От них зависят структура покрытия, величина кристаллитов (зерен) и остаточные внутренние напряжения в них, которые при критических величинах могут вызывать отслоение формируемых слоев от подложки или их растрескивание.

Поэтому в качестве потенциально значимых факторов для оценки коррозионно-защитных

Таблица 1. Влияние давления азота при осаждении покрытий на потенциалы коррозии

P_{N_2} , Па	h , мкм	V_{oc} , мкм/час	t_{oc} , мин	$E_{кор}$, В через τ , час		
				0,5	1,0	120
0,04	6,0	20,0	18	0,01	-0,14	-0,09
	3,3	11,0	18	-0,19	-0,19	-0,15
	1,2	4,1	18	-0,19	-0,19	-0,20
0,13	8,0	16,0	30	0,08	0,05	0,03
	3,6	10,8	30	-0,14	-0,14	-0,10
	1,4	2,9	30	-0,12	-0,05	-0,01
0,28	6,9	20,8	20	-0,24	-0,21	-0,11
	3,4	10,1	20	-0,21	-0,24	-0,20
	1,5	4,4	20	-0,1	–	0,11

Таблица 2. Влияние амплитуды импульсного напряжения на потенциалы коррозии при $P_{N_2} = 0,13$ Па

U , кВ	h , мкм	V_{oc} , мкм/час	t_{oc} , мин	$E_{кор}$, В через τ , час		
				0,5	1,0	120
2,5	8	16	30	0,08	0,17	0,03
	4,8	9,6	30	-0,28	-0,09	-0,15
	1,9	3,7	30	-0,05	-0,30	-0,04
1,0	8	16	30	-0,22	-0,18	-0,16
	3,6	7,2	30	-0,21	-0,15	–
	1,6	3,2	30	-0,16	-0,08	-0,17
0,5	9	18	30	0,05	0,03	-0,05
	5,2	10,4	30	-0,12	0,08	-0,12
	1,8	3,6	30	-0,02	0,03	0,08

свойств нанокристаллических покрытий TiN в данной работе выбирали давление газа (азота) и величина импульсного потенциала отрицательного смещения, подаваемого на подложку, рассматриваемые применительно к сериям образцов с покрытиями различной толщины, осаждёнными с различной скоростью (табл. 1 и 2).

Формирование покрытий производили вакуумно-дуговым методом на установке «Прогресс» с использованием прямолинейного источника фильтрованных потоков вакуумно-дуговой катодной плазмы (ПИФПВДКП), разработанным в ННЦ ХФТИ [7]. Схематическое изображение установки представлено на рис. 1.

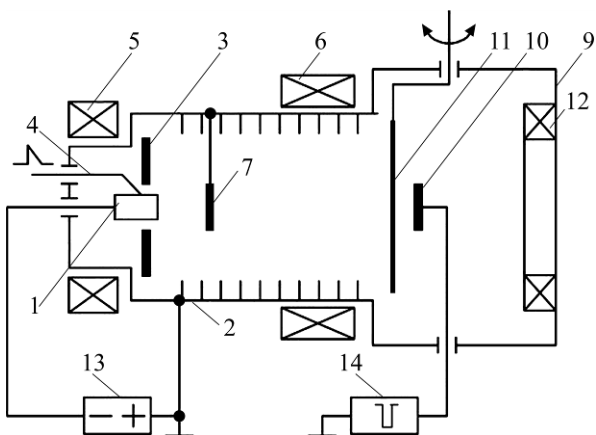


Рис. 1. Схема вакуумно-дугового источника с прямолинейным фильтром: 1 – катод; 2 – анод; 3 – вспомогательный анод; 4 – поджиг; 5, 6, 12 – магнитные катушки; 7 – экран; 9 – вакуумная камера; 10 – подложкодержатель; 11 – заслонка; 13 – источник питания дуги; 14 – генератор высоковольтных импульсов.

Покрытия осаждали на полированные подложки размером $17 \times 20 \times 0,6$ мм, изготовленные из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Подложки размещали вдоль оси вакуумной камеры одновременно на трёх различных позициях L от выходного отверстия ПИФПВДКП: 1-я позиция – $L = 150$ мм, 2-я позиция – 210 мм и 3-я позиция – 360 мм. Подложки, располагаемые на 2-й позиции, находились в области минимальных значений напряжённостей магнитного поля, создаваемого электромагнитными катушками 6 и 12 (рис. 1), по сравнению с подложками, расположенными на 1-й и 3-й позициях, соответственно вблизи катушек 6 и 12.

Перед размещением в вакуумной камере подложки очищали ацетоном и спиртом в ультразвуковой ванне в течение 15 минут.

В камере поверхность образцов последовательно подвергалась очистке ионной бомбардировкой в тлеющем импульсном разряде в среде аргона при давлении 4 Па и импульсах отрицательного смещения 2,5 кВ, а затем распылению ионами катодной плазмы при том же импульсном потенциале смещения и давлении аргона 0,01 Па. Время обработки составляло 5 и 3 минуты соответственно.

Формирование покрытий TiN на первом этапе исследований проводили с током дуги 100 А в смеси азота и аргона при парциальных давлениях азота 0,04, 0,13 и 0,29 Па и аргона – на уровне 0,013 Па. Подложка находилась под отрицательным самосогласованным «плавающим» потенциалом порядка 13 В.

На втором этапе проведения экспериментов величина давления азота при синтезе покрытий принята постоянной, а значения импульсных потенциалов смещения, прикладываемых к подложке, изменялись и были равны -0,5, -1,0 и -2,5 кВ. Частота и длительность высоковольтных импульсов составляли 24 кГц и 5 мкс соответственно. В интервалах между импульсами подложка находилась под самосогласованным потенциалом.

Величину кристаллитов сформированных покрытий ($d \sim 15\text{--}25$ нм) оценивали рентгенографическим методом по области когерентного рассеивания (ОКР). Толщину покрытий определяли на микроинтерферометре МИИ-4.

Коррозионно-защитные свойства покрытий исследовали электрохимическим методом в коррозионной среде 3% раствора NaCl путем измерения установившихся потенциалов коррозии, $E_{кор}$ и определения электрохимической активности путем снятия анодных поляризационных кривых ($V = 1$ мВ/сек от значения $E_{кор}$). Электродом сравнения при электрохимических измерениях служил стандартный хлорсеребряный электрод (х.с.э.). Режимы формирования исследуемых покрытий представлены в табл. 1 и 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ значений потенциалов коррозии (см. табл. 1) не позволяет сделать однозначный вывод о влиянии давления азота P_{N_2} на коррозионно-электрохимическую активность образцов с покрытием в среде NaCl. Их изменение в течение длительной выдержки в растворе носит случайный характер, не зависящий также от толщины и скорости осаждения покрытий. Различные значения $E_{кор}$ в рамках серии образцов с одинаковым параметром P_{N_2} свидетельствуют о пористости (дефектности) напыленных слоев в диапазоне исследуемых толщин (1–9 мкм) и влиянии материала подложки – нержавеющей стали – на формирование интегральной величины потенциала коррозии.

Анализ поляризационных кривых (рис. 2) показывает, что на исследуемых образцах происходят различные по природе окислительные процессы. С учетом пористости внешних слоев и термодинамических характеристик, входящих в систему субстанций – 12X18H10T и TiN, рост анодного тока можно связать как с образованием оксидов различного состава на стали и TiN, так и с активным растворением в виде хлоридов (питтинговым пробоем). При потенциалах $> 0,82$ В по отношению к н.в.э. (нормальному водородному электроду) в растворе NaCl термодинамиче-

ски возможна также параллельная реакция выделения кислорода [8].

Характерно, что при относительно малых и средних толщинах покрытий (рис. 2а и б) наблюдается корреляция между давлением азота P_{N_2} и электрохимической активностью образцов – она падает с ростом P_{N_2} . Для диапазона толщин порядка 6–8 мкм такой порядок нарушается (рис. 2в). Вероятно, это связано с недостаточным уровнем адгезии покрытия к подложке и, возможно, с формированием при $P_{N_2} = 0,29$ Па сравнительно больших внутренних напряжений сжатия в покрытии и соответственно образованием сквозных пор в местах наибольших дефектов самой подложки, проявляющихся активацией анодных процессов в порах покрытий. Лучший результат по коррозионно-защитным свойствам при максимальных толщинах был зафиксирован для образца 2 (рис. 2в) с покрытием, сформированным при $P_{N_2} = 0,13$ Па. Характерный подъем (скачок) анодного тока, связанный с питтингообразованием, начинается при потенциалах $> 0,8$ В. С учетом лучших показателей по износостойкости такого варианта покрытия, зависящего от сочетания его толщины, твердости, внутренних напряжений и адгезионной прочности, дальнейшие исследования проводили при $P_{N_2} = 0,13$ Па. Были изготовлены три партии образцов с покрытиями, нанесенными при амплитудах импульсного потенциала 0,5; 1,0; 2,5 кВ (табл. 2).

Представленные в табл. 2 режимы осаждения и значения потенциалов коррозии не позволяют однозначно интерпретировать характер влияния амплитуды импульсного напряжения на коррозионно-защитные свойства исследуемых покрытий. Как и в случае анализа результатов, приведенных в табл. 1, можно только подтвердить влияние материала подложки на коррозионно-электрохимическую активность образцов с нанокристаллическими покрытиями в рассматриваемых вариантах.

Определенная закономерность влияния амплитуды импульсного потенциала на исследуемые свойства проявляется при снятии поляризационных зависимостей (рис. 3). Заметное повышение анодной активности образцов с покрытиями большей и средней толщины, нанесенных в магнитном поле большей напряженности (1-я позиция), наблюдается при увеличении $U_{имп}$ от 0,5 до 2,5 кВ (рис. 3б и в). В то же время для образцов средней толщины с покрытиями, нанесенными в магнитном поле меньшей интенсивности (2-я позиция), наблюдается более существенное повышение анодной активности, но при увеличении $U_{имп}$ больше 1,0 кВ. То есть при

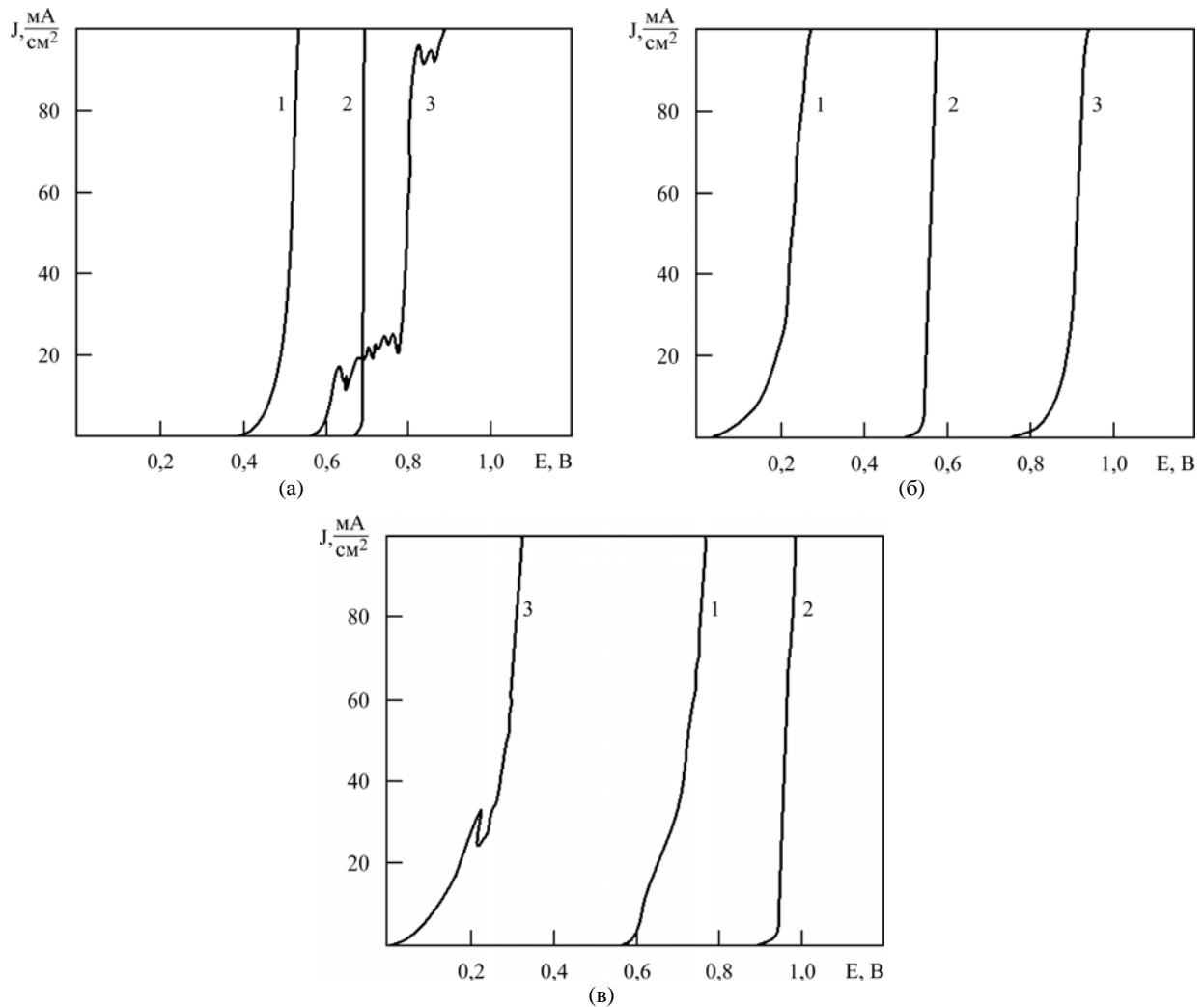


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые образцов с покрытиями TiN в диапазоне толщин 1,2–1,8 мкм (а), 3,3–3,6 мкм (б) и 6,9–8,0 мкм (в), сформированными при различном давлении азота, Па: 1 – 0,04; 2 – 0,13; 3 – 0,29.

уменьшении плотности ионного потока на подложку эффект увеличения анодной активности образцов с покрытиями TiN при увеличении амплитуды импульсного потенциала смещается в сторону больших амплитуд. С учетом ранее установленного факта падения внутренних напряжений с ростом $U_{имп.}$ [9] можно предположить, что электрохимическое поведение зависит также от структуры покрытий и связанной с ней ориентации главных плоскостей нанокристаллов относительно нормали к поверхности покрытия [10]. С увеличением амплитуды импульсного потенциала на подложке текстура [111] перестраивается на [220], что приводит к уменьшению внутренних напряжений в покрытии за счёт уменьшения ретикулярной плотности атомов в плоскости (220), параллельной плоскости подложки. При этом с увеличением амплитуды импульсного потенциала увеличиваются как размер областей когерентного рассеяния (ОКР), так и поперечный размер зёрен, имеющих столбчатую структуру [10]. В то же время, возможно, увеличивается толщина межзёренных границ в результате уменьшения их сум-

марной площади (столбчатая структура становится более ярко выраженной [10]). Увеличение толщины межзёренных границ может приводить к увеличению коррозионно-электрохимической активности образца с таким покрытием, которая наблюдается в проведенных экспериментах. Изменение порядка положения анодных кривых образцов с диапазоном минимальных толщин защитных слоев (рис. 3а), скорее всего, вызвано со сменой приоритетного влияния относительно наибольших значений внутренних напряжений в покрытии, возникающих при $U_{имп.} = 0,5$ кВ.

Сопоставление поляризационных зависимостей для образцов с различной толщиной покрытий, синтезированных при одинаковом давлении азота (рис. 2) и значении $U_{имп.}$ (рис. 3), позволяет сделать некоторые обобщения. В частности, очевидно, что коррозионно-защитные свойства исследуемых нанокристаллических покрытий, проявляющиеся электрохимической активностью, зависят от толщины покрытий, определяющих длину межзёренных границ, и факторов, влияющих на остаточные напряжения в покрытиях, на количество и размер сквозных пор в покрытиях,

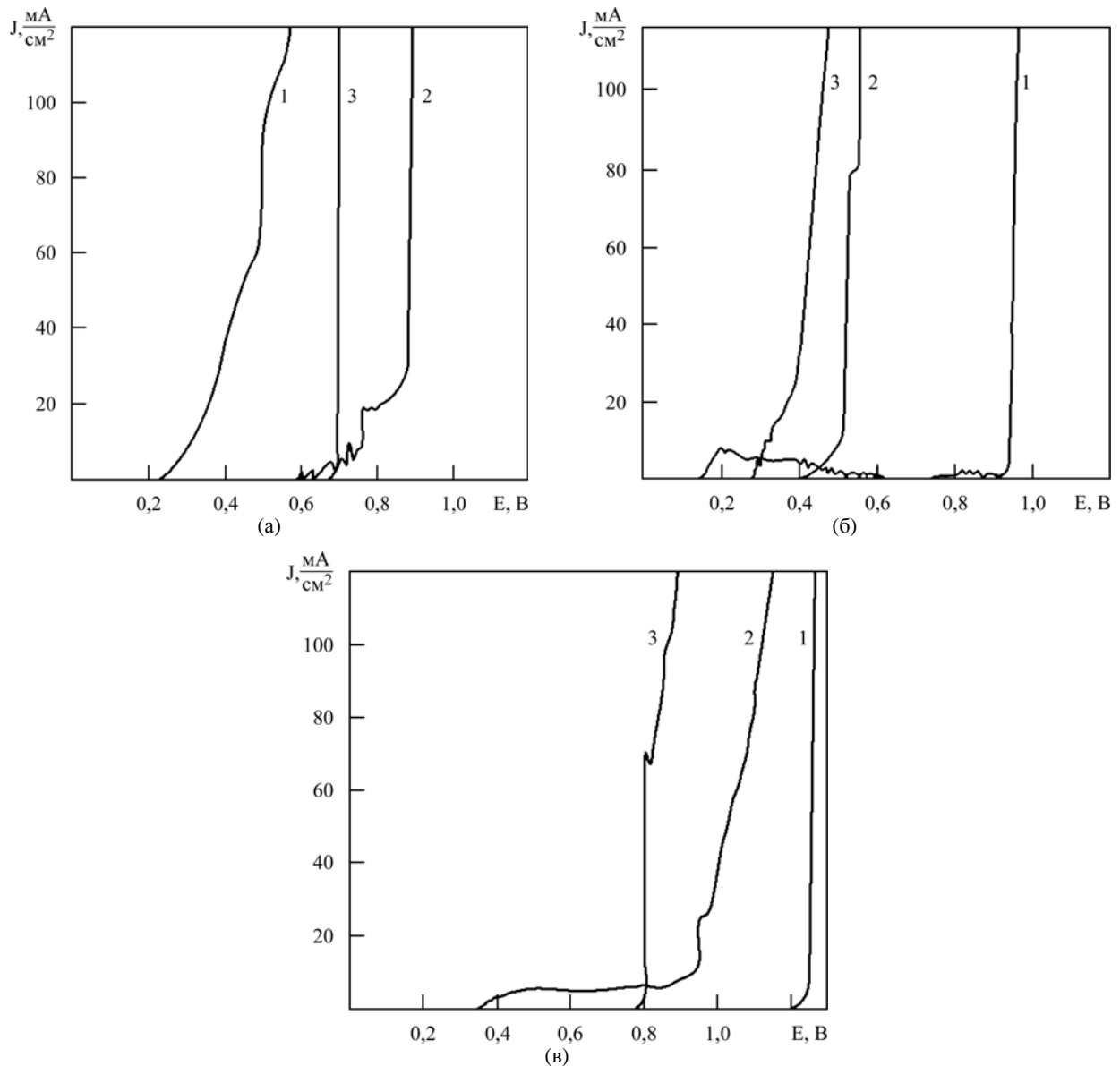


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые образцов с покрытиями TiN в диапазоне толщин 1,6–1,8 мкм (а), 3,6–5,2 мкм (б) и 8–9 мкм (в), сформированными при различной амплитуде импульсного напряжения отрицательного смещения, кВ: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,5. Давление азота 0,13 Па.

связанных с поверхностными дефектами подложки.

Адгезия покрытий к подложке зависит от их толщины, давления реактивного газа, скорости напыления и величины импульсного напряжения. В различных толщинах защитных слоев приоритетное влияние отдельных факторов на электрохимическую активность системы, состоящей из подложки и покрытия, меняется. Это может быть связано как со скоростью осаждения покрытий на подложках, расположенных на различных расстояниях от выходного отверстия источника фильтрованной плазмы, так и от плотности плазменного потока на подложку.

Лучшие коррозионно-защитные свойства зафиксированы для покрытий с максимальными скоростями осаждения (16–18 мкм/час) и максимальными плотностями плазменных потоков на

подложку, реализуемых в условиях максимальных значений напряженностей магнитного поля на подложке. В этих условиях при амплитуде импульсного смещения на подложке в 500 В получены покрытия с большой толщиной (9 мкм), которые обеспечивают электрохимическую инертность образцам в широком диапазоне положительных потенциалов. Анодная активация, связанная с реакцией питтингообразования на основе, начинается при $E_a \geq 1,2$ В.

ВЫВОДЫ

На основе анализа результатов электрохимических исследований установлено, что коррозионно-защитные свойства нанокристаллических покрытий TiN в исследуемом диапазоне толщин – 1,2–9 мкм в основном зависят от ско-

рости осаждения, толщины и режимов их нанесения.

Показано, что при одинаковых толщинах в диапазонах 1,2–3,6 мкм повышение давления азота от 0,04 до 0,29 Па приводит к снижению электрохимической активности образцов с покрытиями, то есть к улучшению коррозионно-защитных свойств.

Лучшие коррозионно-защитные свойства зафиксированы для покрытий TiN с максимальными скоростями осаждения (16–18 мкм/час) при давлении азота 0,13 Па и максимальными плотностями плазменных потоков на подложку при амплитуде импульсного отрицательного смещения в 500 В. Данный эффект объясняется тем, что формируемые в этих условиях покрытия толщиной 8–9 мкм характеризуются высоким уровнем адгезии к подложке и минимальной пористостью.

Установлено, что увеличение амплитуды импульсного потенциала отрицательного смещения от 0,5 до 2,5 кВ активизирует анодные процессы на образцах. При уменьшении скорости осаждения активизация анодных процессов начинается на образцах, осажденных при больших амплитудах импульсного потенциала смещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блинков И.В., Волхонский А.О., Аникин В.Н., Конюхов Ю.В. Наноструктурированные износостойкие покрытия на основе многокомпонентных нитридов, получаемые методом вакуумно-дугового ионно-плазменного осаждения. *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2012, **48**(6), 546–553.
2. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокомпозитных покрытий. *УФН*. 2009, **179**(1), 35–64.
3. Решетняк В.Н., Стрельницкий В.Е. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий. *Вопросы атомной науки и техники*. 2008, (2), 119–130.
4. Veprek Stan, Maritz J.G. Veprek-Heijman-Industrial Applications of Superhard Nanocomposite Coatings. *Surf Coat Tech.* 2008, **202**, 5063–5073.
5. Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Ильяшенко М.В. и др. Триботехнические, физико-механические свойства и термическая стабильность нано- и микрокомпозитных покрытий на основе Ti-Al-N. *Физическая инженерия поверхности*. 2010, **8**(1), 20–27.
6. Андриевский Р.А. Роль размерных эффектов в реакциях взаимодействия наноструктурных материалов с окружающей средой. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013, **49**(5), 491–504.
7. Васильев В.В., Стрельницкий В.Е. *Способ транспортировки с фильтрованием от макрочастиц вакуумно-дуговой катодной плазмы и устройство для его осуществления*. Патент России № 2507305, 20.02.2014, приоритет 01.09.2011.
8. Антропов Л.И. *Теоретическая электрохимия*. Учебник для студентов химических и химико-технологических специальностей вузов. 3-е издание, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1975. 560 с.
9. Васильев В.В., Лучанинов А.А., Решетняк Е.Н., Толмачева Г.Н., Стрельницкий В.Е. Влияние импульсного потенциала смещения на структуру и твердость покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы. *Сборник трудов 4 Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур»*. ФММН-2010, 6–8 октября 2010, Харьков, Украина, Т. 1. С. 85–89.
10. Akkaya S.S., Vasyliiev V.V., Reshetnyak E.N., Kazmanlı K., Solak N., Strel'nitskij V.E., Ürgen M. Structure and Properties of TiN Coatings Produced with PIII&D Technique using High Efficiency Rectilinear Filter Cathodic Arc Plasma. *Surf Coat Tech.* 2013, **236**, 332–340.

Поступила 19.09.14

После доработки 12.11.14

Summary

The corrosion protection properties of TiN ($d \sim 15\text{--}25$ nanometers) nanocrystalline coatings related to the substrate of 12X18H10T stainless steel was studied in a 3% solution of NaCl via electrochemical method. It is shown that in the range of the thickness 1–9 μm , protection properties of the coatings formed by the vacuum-arc method, mainly depend on the thickness and the factors which affect the level of residual stresses in them, which determines their defects (porosity). Such factors are: the deposition rate, the plasma flow density near the substrate surface and the amplitude of the substrate pulse bias, as well as the reaction gas pressure.

Keywords: nanocrystalline coatings, titanium nitride, protection properties, corrosion resistance, residual stress, electrochemical activity.