

УДК 621.793

Латушкина С. Д., Посылкина О. И., Комаровская В. М.,
Романов И. М., Шкробот В. А.

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-AL-N, СФОРМИРОВАННЫХ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

БНТУ, г. Минск, Республика Беларусь

В настоящее время практически в каждой области промышленности встает вопрос продления срока службы металлических изделий и повышения их устойчивости к процессам коррозионного разрушения. Рационально организованная борьба с коррозией металлов складывается как из исследования природы коррозионных процессов и на основе этого изыскание новых эффективных методов защиты от коррозии, так и осуществления широких практических мероприятий по защите металлических изделий от коррозионного разрушения.

В связи с тем, что функциональные возможности изделий зачастую обусловлены не объемными, а поверхностными свойствами, одной из приоритетных концепций развития современного производства является разработка и использование ресурсосберегающих технологий поверхностного модифицирования материалов. Причем, с ужесточением условий эксплуатации металлических изделий и, следовательно, постоянно возрастающими потерями металла из-за коррозионного повреждения проблема защитных покрытий, определения рациональных режимов их осаждения и эксплуатации, а также теоретического прогнозирования их рабочего ресурса с учетом физико-химических превращений в системе изделие-покрытие приобретает особую актуальность.

В настоящее время особое место занимает защита металлических изделий от коррозии путем осаждения покрытий методами конденсации плазменных потоков в вакууме. Среди данных методов с практической точки зрения выгодно отличаются

ся электродуговое осаждение с ионной бомбардировкой (метод КИБ) и метод магнетронного распыления [3-4]. Данные методы обеспечивают высокую адгезию и плотность покрытия за счет высоких степеней ионизации потока и энергии конденсирующих ионов, а также контролируемое изменение технологических условий осаждения, определяющих характеристики наносимого покрытия.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и защитных свойств многокомпонентных покрытий на основе соединений титана и алюминия, сформированных методами вакуумно-дугового осаждения и магнетронного распыления.

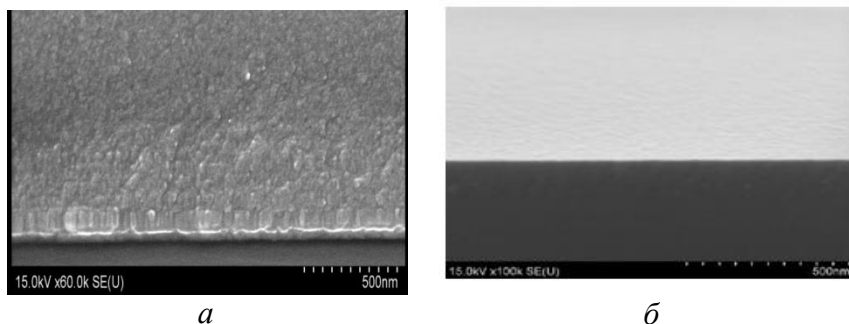
Осаждение покрытий методом КИБ осуществлялось на вакуумно-дуговой модернизированной установке 01ИН-6-008. Для осаждения многокомпонентных покрытий различного элементного состава использовались катоды из титана марки ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91) и алюминия марки А99 (ГОСТ 4784-97), в качестве реакционного газа использовали азот чистотой 99,98% (ГОСТ 9293-74). Режимы вакуумно-дугового осаждения выбраны с учетом формирования покрытий с различной атомной концентрацией алюминия, что позволило получить покрытия с различными физико-механическими свойствами [5]: токи дуги 40-70 А, напряжение смещения на основе 60 В, давление азота $0,3 \cdot 10^{-2}$ Па.

Покрытия, сформированные магнетронным методом, были получены на вакуумной установке с помощью магнетронного распыления мишеней двух составов: Ti+Al (50:50 ат.%), TiN+Al (50:50 ат.% по Ti и Al), полученных методом импульсного пресования смеси порошков соответствующих составов с использованием бризантных взрывчатых веществ. Рабочие величины напряжения и тока магнетрона составляли 380–400 В и 0,25–0,3 А соответственно, давление азота $1,6 \cdot 10^{-2}$ Па.

Методами растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии исследовались морфология поверхности и структура осажденных покрытий Ti-Al-N. Фазовый

состав покрытий определялся двумя методами: электронографией тонких пленок на отражение и рентгеновским дифрактометрическим методом. Рентгеноструктурный анализ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН -3 в интервале углов $30\text{--}120^\circ$ в фильтрованном Cu-K_α -излучении.

Морфология поверхности покрытий, сформированных как методом КИБ так, и методом магнетронного распыления, характеризуется бездефектной и плотной структурой (рисунок 1).



а – осажденных методом КИБ, *б* – полученных методом магнетронного распыления:

Рисунок 1 – Морфология поверхности Ti-Al-N покрытий

Отсутствие дефектов на поверхности и в объеме покрытий способствует уменьшению пористости, что является немаловажным фактором для улучшения износо- и коррозионных свойств покрытий.

С точки зрения коррозионных свойств материалов широкий ряд технологических сред является химически агрессивным, взаимодействие с которым приводит к электрохимической коррозии рабочих поверхностей ответственных деталей машиностроительного оборудования. Интенсивность процессов взаимодействия металла с агрессивной средой в значительной степени обуславливается факторами, вызывающими электрохимическую гетерогенность поверхности и появление коррозионных микро- и макрогальванических пар. Все структурные и суб-

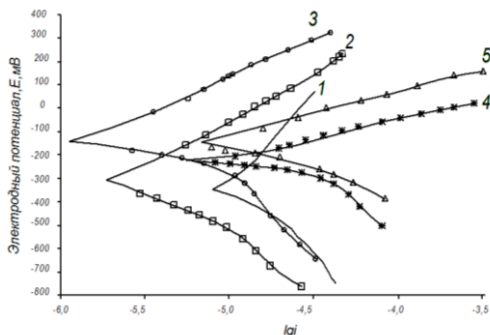
структурные неоднородности строения поверхностного слоя металла повышают в определенной мере его электрохимическую гетерогенность и способствуют тем самым возрастанию скорости растворения металла, а также протеканию локальных коррозионных процессов. В результате происходит потеря металлическими изделиями эксплуатационных свойств из-за разрушения сравнительно небольших участков поверхности.

Для исследования коррозионных свойств покрытий проведены измерения электродных потенциалов. Измерение стационарных электродных потенциалов системы покрытие-основа показало, что покрытия Ti-Al-N, сформированные обоими методами обладают защитным действием по отношению к стали 12X18H10T в 3% растворе NaCl. Установлено, что повышение атомной концентрации алюминия в вакуумно-дуговых покрытиях Ti-Al-N приводит к сдвигу в положительную сторону стационарного электродного потенциала (табл.1). Однако, для покрытий, сформированных магнетронным методом, характерны более положительные значения стационарных электродных потенциалов.

Таблица 1 – Стационарные электродные потенциалы системы покрытие Ti-Al-N -основа

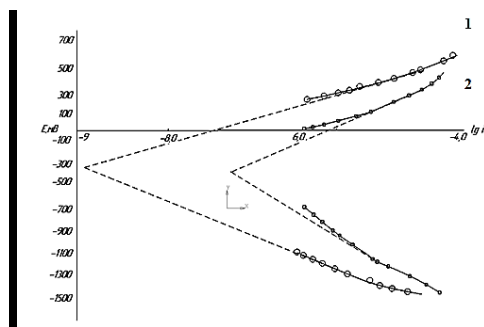
Материал	Состав покрытий Ti-Al-N		$\varphi_{ст}$, мВ
Сталь 12X18H10T	–	–	-200
образец с покрытием Ti-Al-N, осажденным методом КИБ	Ti _{0,90} Al _{0,10} N		-154
	Ti _{0,70} Al _{0,30} N		22
	Ti _{0,60} Al _{0,40} N		-125
	Ti _{0,45} Al _{0,55} N		-93
образец с покрытием Ti-Al-N, полученными магнетронным распылением	Ti _{0,65} Al _{0,35} N (мишень Ti+Al)		45
	Ti _{0,68} Al _{0,32} N (мишень TiN +Al)		70

Для более детального изучения электрохимического поведения были проведены поляризационные измерения в 3%-ном растворе NaCl для стальных образцов с вакуумно-плазменными покрытиями Ti-Al-N (рис.2,3).



1 – сталь 12Х18Н10Т; 2 – $Ti_{0,90}Al_{0,10}N$; 3 – $Ti_{0,70}Al_{0,30}N$;
4 – $Ti_{0,60}Al_{0,40}N$; 5 – $Ti_{0,45}Al_{0,55}N$:

Рисунок 2 – Поляризационные кривые стальных образцов без покрытия и с вакуумно-дуговыми покрытиями Ti-Al-N



1 – мишень TiN+Al; 2 – мишень Ti+Al:

Рисунок 3 – Поляризационные кривые стальных образцов с покрытиями Ti-Al-N, сформированных магнетронным распылением

Экстраполяция тафелевских участков поляризационных кривых, позволила определить значения потенциала коррозии ($E_{корр}$) и скорости коррозии ($i_{кор}$) (таблица 2).

Таблица 2 – Теоретически рассчитанные значения потенциала и скорости коррозии покрытий Ti-Al-N

Материал	Состав Ti-Al-N покрытий	$\lg i_{\text{корр}}$	$i_{\text{корр}} \cdot 10^{-6}, \text{A}/\text{cm}^2$	$E_{\text{корр}}, \text{мВ}$
Сталь 12X18H10T	-	-5,1	8,033	-350
образец с вакуумно – дуговым покрытием Ti-Al-N	$\text{Ti}_{0,90}\text{Al}_{0,10}\text{N}$	-5,7849	1,640	-308
	$\text{Ti}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{N}$	-5,9570	1,404	-146
	$\text{Ti}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$	-5,3199	4,787	-214
	$\text{Ti}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$	-5,2031	6,266	-143
образцы с покрытием Ti-Al-N, полученными магнетронным распылением	$\text{Ti}_{0,65}\text{Al}_{0,35}\text{N}$ (мишень Ti+Al)	-8,79	0,0016	-345
	$\text{Ti}_{0,68}\text{Al}_{0,32}\text{N}$ (мишень TiN +Al)	-6,8	0,158	-330

Установлено, что сформированные как методом вакуумно-дугового осаждения, так и методом магнетронного распыления покрытия Ti-Al-N характеризуются повышенной коррозионной стойкостью по отношению к стали, о чем свидетельствуют низкие токи коррозии и сдвиг стационарных электродных потенциалов в более положительную сторону. Однако покрытия, сформированные методом магнетронного распыления, характеризуются более высокой коррозионной стойкостью в сравнении с покрытиями, осажденными вакуумно-дуговым методом. Осаждение многокомпонентных покрытий Ti-Al-N вакуумно-плазменными методами позволило существенно увеличить коррозионную стойкость защищаемых поверхностей. Повышенная коррозионная стойкость покрытий обусловлена формированием плотной и однородной микроструктуры, отсутствием в них сквозных дефектов.