

Е.К. Севидова, канд. техн. наук, Харьков, Украина

## **ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ИМПУЛЬСНОГО НАПРЯЖЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УПРОЧНЯЮЩИХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

*Проведено дослідження корозійно-електрохімічних властивостей нанокристалічних покриттів TiN з розміром кристалітів 15 ... 25нм, які осаджували PIII&D методом на підкладку з нержавіючої сталі 12X18H10T. Встановлено, що збільшення амплітуди імпульсної напруги відємного зміщення щодо підкладки від 0,5 до 2,5 кВ призводить до активізації анодних процесів системи підкладка-покриття в розчині 3% NaCl. Показано, що корозійно-електрохімічна активність падає з ростом товщини покриття в діапазоні 1,6...9 мкм.*

*Проведены исследования коррозионно-электрохимических свойств нанокристаллических покрытий TiN с размером кристаллитов 15...25нм, осажденных PIII&D методом на подложку из нержавеющей стали 12X18H10T. Установлено, что увеличение амплитуды импульсного напряжения отрицательного смещения на подложке от 0,5 до 2,5 кВ приводит к активизации анодных процессов системы подложка-покрытие в растворе 3 % NaCl. Показано, что коррозионно-электрохимическая активность падает с ростом толщины покрытия в диапазоне 1,6...9 мкм.*

*Investigations of corrosion-electrochemical properties of nanocrystalline coatings TiN with crystallite size 15 ... 25nm deposited by PIII&D on a stainless steel substrate 12X18H10T are done. It has been established that the increase of the amplitude of the pulse voltage with negative bias on the substrate of from 0.5 to 2.5 kV leads to activation of anode processes of the substrate-coating system in a solution of 3% NaCl. It is shown that corrosion electrochemical activity decreases with film thickness increasing in the range of 1.6...9  $\mu$ m.*

### **Введение**

Многочисленные исследования в области разработки наноструктурных покрытий, в т.ч. нанокристаллических, показали, что их уникальные физико-механические свойства и функционально-эксплуатационные характеристики существенно зависят от способа и режимных параметров формирования защитных слоёв [1-5].

Применительно к методу плазменной иммерсионной ионной имплантации и осаждения (РП&D) из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы [2, 6] было установлено, что к таким параметрам относятся: давление реакционного газа, скорость напыления, плотность плазменного потока, вид и величина отрицательного смещения на подложке, в частности амплитуда импульсного потенциала. Оптимальное сочетание этих факторов должно обеспечивать функциональную долговечность покрытий, зависящую не только от высоких значений микротвёрдости и модуля упругости, но также от

уровня остаточных напряжений в них, толщины, адгезионной и когезионной прочности, дефектности и т.п.

В случае использования наноструктурных покрытий на изделиях и инструментах, эксплуатируемых в агрессивных средах, необходимо учитывать их коррозионно-защитные свойства, которые будут определяться коррозионной стойкостью материала самого покрытия и его сплошностью, зависящей, в свою очередь, от толщины и внутренних напряжений. Изменение режимных параметров зачастую по-разному влияет на физико-механические и коррозионно-химические свойства.

Целью настоящей работы являлась оценка влияния величины амплитуды импульсного потенциала отрицательного смещения на коррозионно-электрохимические свойства износостойких наноструктурных покрытий нитрида титана.

### **Методика экспериментов**

Осаждение покрытий производили вакуумно-дуговым методом на установке «Прогресс» с использованием прямолинейного источника катодной плазмы, разработанным в ННЦ ХФТИ [7].

Покрытия напыляли на полированные подложки размером 17x20x0,6 мм, изготовленные из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

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 распылением ионами катодной плазмы при том же импульсном потенциале смещения и давлении аргона 0,01 Па. Время обработки соответственно составляло 5 и 3 минуты.

Формирование покрытий TiN проводили с током дуги 100 А, давлением азота 0,13 Па и аргона 0,013 Па. Значения амплитуды импульсного потенциала  $U_{\text{амп}}$ , прикладываемого к подложке, изменялось и было равно – 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 “плавающим” потенциалом порядка 13 В.

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

Коррозионно-электрохимические свойства покрытий оценивали путём снятия анодных кривых (АПК) и измерения потенциалов коррозии ( $E_{\text{кор}}$ ). В качестве коррозионной среды использовали 3%-ный раствор хлорида натрия.

Значения потенциалов в таблице приведены относительно хлорсеребряного электрода.

### **Обсуждение результатов исследования**

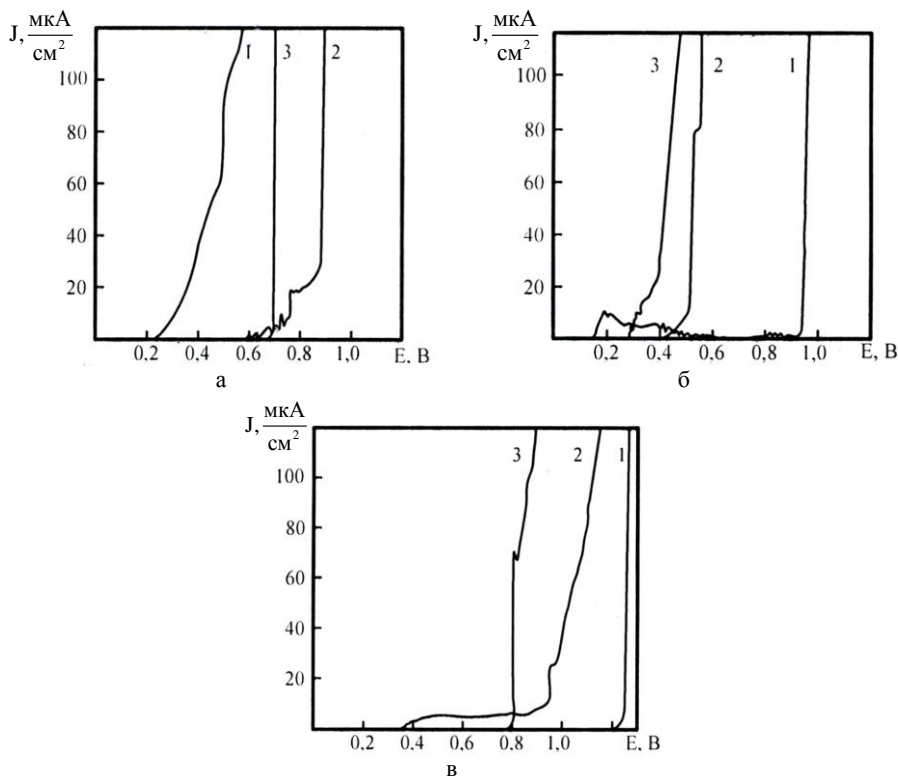
Анализ представленных в таблице значений  $E_{кор}$  не позволяет сделать однозначный вывод о характере влияния амплитуды импульсного напряжения на коррозионно-электрохимическую активность исследуемых покрытий. Их изменение во времени для всех групп образцов носит нерегулярный характер, связанный с «облагораживанием» (сдвигом в область положительных значений) или «разоблагораживанием», что косвенно свидетельствует о затихании или активации коррозионно-электрохимических процессов, происходящих в системе: подложка (12X18H10T) – покрытие (нанокристаллический TiN). Различные значения  $E_{кор}$  для образцов с покрытиями, напылёнными при идентичном давлении азота и импульсном потенциале, но с различными толщинами, свидетельствуют также о пористости (дефектности) напылённых слоёв в диапазоне толщин  $h=1,8...9$  мкм (см. табл.) и влиянии материала подложки – стали 12X18H10T – на формирование интегральной величины потенциала коррозии.

Таблица – Влияние амплитуды импульсного напряжения на потенциалы коррозии

$U_{амп},$ кВ	$h,$ мкм	$E_{кор}$ В через $\tau,$ час		
		0,5	1,0	120
2,5	8	0,08	0,17	0,03
	4,8	-0,28	-0,09	-0,15
	1,9	-0,05	-0,30	-0,04
1,0	8	-0,22	-0,18	-0,16
	3,6	-0,21	-0,15	-
	1,6	-0,16	-0,08	-0,17
0,5	9	0,05	0,03	-0,05
	5,2	-0,12	0,08	-0,12
	1,8	-0,02	0,03	0,08

Подтверждением вышеприведенному служат характеристики АПК (см. рис.). Их анализ показывает, что на исследуемых образцах происходят различные по природе окислительные процессы. С учётом пористости внешних слоёв и термодинамических характеристик, входящих в систему субстанций 12X18H10T и TiN, рост анодного тока может быть связан как с образованием оксидов различного состава на стали и TiN, так и активным растворением в виде хлоридов (питтинговым пробоем). При потенциалах  $>0,82$  В по отношению к н.в.э. (нормальному водородному электроду) в

растворе NaCl термодинамически возможна также параллельная реакция выделения кислорода.



Диапазоны толщин покрытия, мкм:

а – 1,6...1,8;

б – 3,6...5,2;

в – 8,0...9,0

Амплитуда импульсного напряжения, кВ:

1 – 0,5;

2 – 1,0;

3 – 2,5

Рисунок – Анодные поляризационные кривые образцов с покрытиями TiN различной толщины, сформированными при различной амплитуде импульсного напряжения отрицательного смещения под давлением азота 0,13 Па

Поляризационные зависимости позволяют выявить определённую закономерность влияния амплитуды импульсного потенциала на электрохимическую активность образцов с покрытием TiN – она растёт при увеличении  $U_{амп}$  от 0,5 до 2,5 кВ. Однозначно этот эффект проявляется на покрытиях средней (рис., б) и большей толщины (рис., в).

Полученные результаты не вписываются в концепцию объяснения их с точки зрения взаимосвязи с ростом остаточных напряжений сжатия в покрытии и, соответственно, растяжения в подложке, что вызывало бы активацию анодных процессов на ней в местах дефектов защитного слоя. В работе [8] было установлено, что внутренние напряжения падают с ростом  $U_{амп}$ . Следовательно, можно предположить, что преобладающее влияние на электрохимическое поведение образцов с покрытием в данном случае оказывает структура покрытий и связанная с ней ориентация главных плоскостей нанокристаллов относительно нормали к поверхности покрытий. В работе [8] было также установлено, что с увеличением амплитуды импульсного потенциала текстура [111] перестраивается на [220], столбчатая структура становится более ярко выраженной. При этом растёт как область когерентного рассеивания, так и поперечный размер зёрен. При столбчатой структуре возможно увеличение толщины межзёренных границ, что в свою очередь может привести к коррозионно-электрохимической активации образцов с такими покрытиями. Изменение порядка положения анодных кривых образцов с диапазоном минимальных толщин защитных слоёв (рис., а) вызвано, скорее всего, сменой приоритетного влияния относительно наибольших значений внутренних напряжений в покрытии, возникающих при  $U_{амп}=0,5$  кВ.

Сопоставление АПК для образцов с покрытиями различной толщины и одинаковыми значениями  $U_{амп}$  (рис., а-в) позволяет констатировать, что минимальную электрохимическую активность при всех вариантах значений  $U_{амп}$  проявляют образцы с максимальной толщиной (рис., в). Именно этот фактор (толщина слоя) можно считать одним из определяющих в формировании коррозионно-защитных свойств нанокристаллических покрытий, поскольку от него зависит укрывная сплошность защитного слоя, количество и размер сквозных дефектов (пор), оголяющих подложку.

### **Заключение**

1. На основе анализа результатов электрохимических исследований установлено, что увеличение амплитуды высоковольтного импульсного напряжения отрицательного смещения от 0,5 до 2,5 кВ активизирует анодные процессы на образцах с нанокристаллическими покрытиями TiN. С учётом ранее установленного факта падения внутренних напряжений в покрытии с ростом  $U_{амп}$  данный эффект можно объяснить изменением структуры покрытий, столбчатый характер которой становится более выраженным.

2. Выявлено, что при одинаковых значениях  $U_{амп}$  электрохимическая активность образцов с покрытием падает с ростом толщины последнего, что свидетельствует об уменьшении в нем сквозных дефектов.

Автор благодарит В. В. Васильева, А. А. Лучанинова и В. Е. Стрельниченко за предоставленные образцы, советы и комментарии.

**Список литературы:** 1. Погребняк, А. Д. Влияние параметров осаждения нитридов высокоэнтропийных сплавов (TiZrHfVNb)N на их структуру, состав, механические и трибологические свойства / А. Д. Погребняк, И. В. Якущенко, G. Abadias и др. // Сверхтвёрдые материалы. – 2013. – № 6. – С. 36-51. 2. Белоус, В. А. Структура и механические свойства защитных покрытий Ti-Al-Si-N, осаждённых из сепарированной плазмы вакуумной дуги / В. А. Белоус, А. С. Куприн, С. Н. Дуб и др. // Сверхтвёрдые материалы. – 2013. – № 1. – С. 27-39. 3. Решетняк, В. Н. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий / В. Н. Решетняк, В. Е. Стрельницкий // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 2. – С. 119-130. 4. Veprek, S. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings / S. Veprek, M. J. G. Veprek-Heijman // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – PP. 5063-5073. 5. Погребняк, А. Д. Триботехнические, физико-механические свойства и термическая стабильность нано- и микрокомпозиционных покрытий на основе Ti-Al-N / А. Д. Погребняк, А. А. Дробышевская, М. В. Ильяшенко и др. // Физическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8. – № 1. – С. 20-27. 6. Васильев В. В. Коррозионная стойкость наноструктурных TiAlYN покрытий, синтезированных PIII&D методом из фильтрованной вакуумно-дуговой катодной плазмы / В. В. Васильев, А. А. Лучанинов, Е. К. Севидова, В. Е. Стрельницкий // Вопросы атомной науки и техники. – 2015. – № 2. – С. 100-104. 7. Васильев В. В. Способ транспортировки с фильтрованием от макрочастиц вакуумно-дуговой катодной плазмы и устройство для его осуществления / В. В. Васильев, В. Е. Стрельницкий // Патент России № 2507305, 20.02.2014, приоритет 01.09.2011. 8. Васильев В. В. Влияние импульсного потенциала смещения на структуру и твердость покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы / В. В. Васильев, А. А. Лучанинов, В. Н. Решетняк и др. // Сб. тр. 4-й междунар. науч. конф. «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» (ФММН-2010, 6-8 окт. 2010, Харьков). – Т. 1. – С. 85-89.

**Bibliography (transliterated):** 1. Pogrebnyak, A. D. Vliyanie parametrov osazhdeniya nitridov vysokoentropijnnyh spлавov (TiZrHfVNb)N na ih strukturu, sostav, mehanicheskie i tribologicheskie svoystva / A. D. Pogrebnyak, I. V. Yakushhenko, G. Abadias i dr. // Sverhtvjordye materialy. – 2013. – № 6. – S. 36-51. 2. Belous, V. A. Struktura i mehanicheskie svoystva zashhitnyh pokrytij Ti-Al-Si-N, osazhdjonnyh iz separirovannoj plazmy vakuumnoj dugi / V. A. Belous, A. S. Kuprin, S. N. Dub i dr. // Sverhtvjordye materialy. – 2013. – № 1. – S. 27-39. 3. Reshetnjak, V. N. Sintez uprochnjajushhih nanostrukturnykh pokrytij / V. N. Reshetnjak, V. E. Strel'nickij // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. – 2008. – № 2. – S. 119-130. 4. Veprek, S. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings / S. Veprek, M. J. G. Veprek-Heijman // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – PP. 5063-5073. 5. Pogrebnyak, A. D. Tribotekhnicheskie, fiziko-mekhanicheskie svoystva i termicheskaja stabil'nost' nano- i mikrokompozitnyh pokrytij na osnove Ti-Al-N / A. D. Pogrebnyak, A. A. Drobyshevskaja, M. V. Il'jashenko i dr. // Fizicheskaja inzhenerija poverhnosti. – 2010. – T. 8. – № 1. – S. 20-27. 6. Vasil'ev V. V. Korrozionnaja stojkost' nanostrukturnykh TiAlYN pokrytij, sintezirovannyh PIII&D metodom iz fil'trovannoj vakuumno-dugovoj katodnoj plazmy / V. V. Vasil'ev, A. A. Luchaninov, E. K. Sevidova, V. E. Strel'nickij // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. – 2015. – № 2. – S. 100-104. 7. Vasil'ev V. V. Sposob transportirovki s fil'trovaniem ot makrochastich vakuumno-dugovoj katodnoj plazmy i ustrojstvo dlja ego osushhestvlenija / V. V. Vasil'ev, V. E. Strel'nickij // Patent Rossii № 2507305, 20.02.2014, prioritet 01.09.2011. 8. Vasil'ev V. V. Vlijanie impul'snogo potentsiala smeshhenija na strukturu i tverdst' pokrytij, osazhdennyh iz fil'trovannoj vakuumno-dugovoj plazmy / V. V. Vasil'ev, A. A. Luchaninov, V. N. Reshetnjak i dr. // Sb. tr. 4-j mezhdunar. nauch. konf. «Fiziko-himicheskie osnovy formirovanija i modifikacii mikro- i nanostruktur» (FMMN-2010, 6-8 okt. 2010, Har'kov). – T. 1. – S. 85-89.