

Виталий БЕЛОУС, Юрий ЗАДНЕПРОВСКИЙ, Николай ЛОМИНО

**СКВОЗНАЯ ПОРИСТОСТЬ И КОРРОЗИОННО-КАВИТАЦИОННАЯ
СТОЙКОСТИ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ ТИТАНА С ДОБАВКАМИ Si, Al и Y**

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108. E-mail: yaz@kipt.kharkov.ua*

Vitaliy BELOUS, Yuriy ZADNEPROVSKIY, Nikolay LOMINO

**OPEN PORES AND CORROSION-CAVITATION RESISTANCE OF
VACUUM-ARC NITRIDE COATINGS ON TITANIUM-BASE MATERIAL
WITH ADDITIVES Si, Al AND Y**

*National Science Center “Kharkiv Institute of Physics & Technology”
1, Akademicheskaya Str., Kharkiv, 61108, Ukraine. E-mail: yaz@kipt.kharkov.ua*

ABSTRACT

In work open porosity and corrosion resistance of vacuum-arc nitride multicomponent coatings with various contents of additives Si, Al and Y are investigated. Comparison of their characteristics with characteristics of the TiN-coatings widely used in practice were made. Research of corrosion resistance of samples with coatings of various contents analyzing methods potentiometric in the environment with 3 % NaCl solutions. It has been shown that multicomponent coatings used in given experiments are characterized by essentially improved anticorrosive properties in comparison with titanium nitride. Use of alloying additives in composition of coatings leads to change of physicomechanical characteristics of received condensates. In particular, level of internal stress is essentially higher, that can lead to precipitation of splits on surface of coatings, and at this decrease cavitation resistance of multicomponent coatings comparison with coatings TiN is observed.

KEY WORDS: *coatings, pores, corrosion, cavitation.*

Известно, что покрытия, осаждённые вакуумно-дуговым способом из прямого (нефильтрованного) потока металлической плазмы, характеризуются дефектной структурой. Одна из особенностей такого дефектообразования проявляется в процессе осаждения в образовании сквозных пор, снижающих коррозионную стойкость покрытий. Поэтому для достижения сплошности покрытий либо увеличивают их толщину, либо используют фильтрацию потока от макроблоков и капель. Для широко используемых на практике покрытий на основе нитрида титана граничная толщина образования “беспористости” составляет ~ 15 μm . В случае использования фильтров для сепарации плазменного потока этот параметр может быть снижен в несколько раз.

В работе проведены сравнения коррозионной стойкости в среде 3%-го раствора NaCl материала подложки (сталь 12X17) и покрытий различного состава, осаждённых вакуумно-дуговым способом на эти подложки. В качестве материала катодов использован титан марки VT1-0, а также титан с различным содержанием добавок кремния, алюминия и иттрия: Ti-4,5%Si, Ti-4,5%Si-2,5Y и Ti-28%Al-0,8%Y. Элементный анализ состава материала катодов и покрытий производили с помощью прибора “Спрут” по методу рентгено-флуоресцентного анализа. Необходимо отметить, что содержание элементов в покрытии зависело от параметров процесса осаждения и могло не повторять их содержание в используемых катодах. Вакуумно-дуговые покрытия осаждались на стальные образцы размером 10x20x2 mm, расположенные на расстоянии 25 cm от катода источника плазмы. К образцам прикладывали отрицательное смещение в пределах 100...200 V. Осаждение производили в среде реакционного газа (азота)

при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Торр. Толщину покрытий регулировали временем осаждения и измеряли на микроскопе по высоте ступеньки, образованной при экранировании части образца. Твёрдость покрытий была измерена с помощью прибора Nanoindenter G200.

Сквозные поры в покрытиях обнаруживали по методике наложения фильтрованной бумаги, пропитанной химическим раствором. Он состоял из водных растворов калия железосинеродистого, аммония хлористого и натрия хлористого. После выдержки в течение 10 min бумага снималась и в местах сквозных пор невооруженным глазом обнаруживались окрашенные точки.

Связь сквозной пористости с толщиной для покрытия (Ti-Al-Y)N определённого состава продемонстрирована на рис. 1, из которого следует, что при толщинах, превышающих 12 μm , сплошные поры в таких покрытиях отсутствуют.

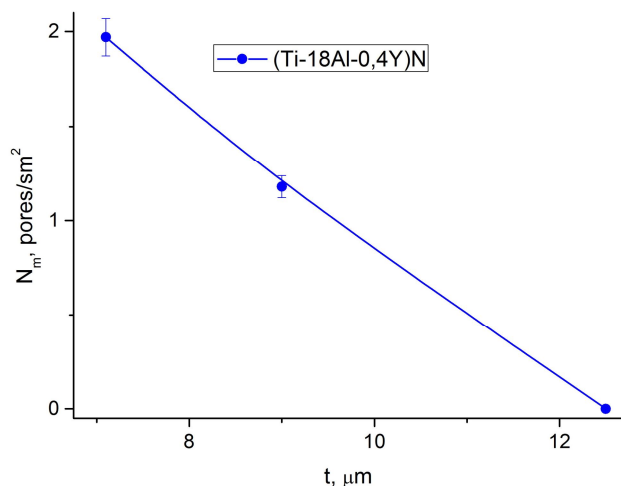


Рис. 1. Плотность сквозных пор при различных толщинах покрытий.

Fig. 1. Density of open pores for various thickness of coatings.

В таблице 1 приведены результаты исследований по выявлению сквозных пор на покрытиях различного состава толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$.

Таблица 1. Плотность сквозных пор в покрытиях разного состава
Table 1. Density of open pores in coatings with various contents of additives

Покрытие	N_{cp}, cm^{-2}
TiN	1,3
(Ti-2,2Si)N	1,6
(Ti-1,9Si-1Y)N	0
(Ti-22Al-1Y)N	1,1

Из таблицы 1 следует, что все исследованные нами покрытия имеют достаточно высокую сплошность, и при этом число пор на единицу площади поверхности отличается незначительно.

Антикоррозионные характеристики покрытий с толщинами $\geq 10 \mu\text{m}$, гарантирующие отсутствие сквозных пор, исследованы методами потенциометрии. На рис. 2 представлены сравнительные вольт-амперные характеристики, полученные для различных образцов.

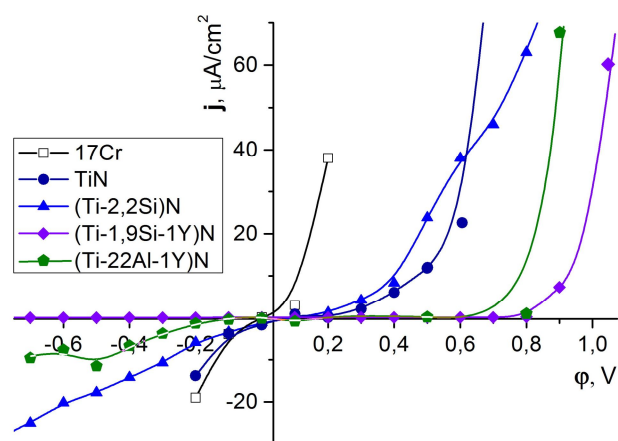


Рис. 2. Сравнительные вольт-амперные характеристики образцов с покрытиями при потенциостатических измерениях.

Fig. 2. Comparative volt-ampere characteristics of specimen with coatings on potentiometric admeasurement.

Из этого рисунка следует, что исследованные покрытия обладают улучшенными антикоррозионными характеристиками по сравнению с материалом стали 12X17, однако при этом кривые растворения для разных покрытий отличаются существенно. Наилучший результат по антикоррозионной защите стали связан с покрытиями, в состав которых входит иттрий. Таким образом, антикоррозионные свойства покрытий, осаждаемых вакуумно-дуговым методом, при толщинах свыше 10 μm связаны не столько с наличием или отсутствием сквозных пор, а в большей степени определяются химическим составом и структурными характеристиками этих покрытий. Ранее нами было показано, что введение в базовый состав покрытия различных добавок приводит к существенным изменениям структуры материала покрытия. При этом базовое покрытие на основе TiN характеризуется крупнокристаллическим строением с размерами кристаллитов микронного диапазона. Присутствие в покрытии кремния в количестве 0,4% приводит к измельчению структурных образований с характерными размерами на уровне десятков нанометров. При дальнейшем увеличении содержания кремния до 2,8% в покрытии реализуется аморфно-кристаллическая структура [1].

Нами показано, что в отличие от TiN-покрытий многокомпонентные покрытия представляют собой конденсаты, находящиеся в существенно более напряжённом состоянии. Визуально это может проявляться в появлении на поверхности покрытий многочисленных сколов. Такие напряжённые слои, характеризующиеся повышенным уровнем хрупкости, хуже противостоят ударным нагрузкам, что, в частности, может проявиться при кавитационных воздействиях. Действительно, повышение содержания кремния в покрытии состава (Ti-Si)N приводит к повышению твёрдости покрытий H_n и, соответственно, их хрупкости, как это показано в таблице 2.

Таблица 2. Нанотвёрдость покрытий (Ti-xSi)N с различным содержанием кремния

Table 2. Nanohardness of coatings (Ti-xSi)N with various contents of silicon

Состав покрытия, mass. %	Ti-N	(Ti-1,0Si)N	(Ti-1,6Si)N	(Ti-2,4Si)N
H_n , GPa	33,3	34,5	35,0	35,7

При толщинах покрытий состава (Ti-Si)N вплоть до значений $\sim 8...10 \mu\text{m}$ внутренние напряжения ещё не проявляют себя так, как это наблюдается при больших толщинах, когда на их поверхности начинают появляться отстрелы фрагментов покрытий. Количество таких дефектов на поверхности покрытий увеличивается с увеличением относительного содержания кремния в их составе, как это представлено на рис. 3.

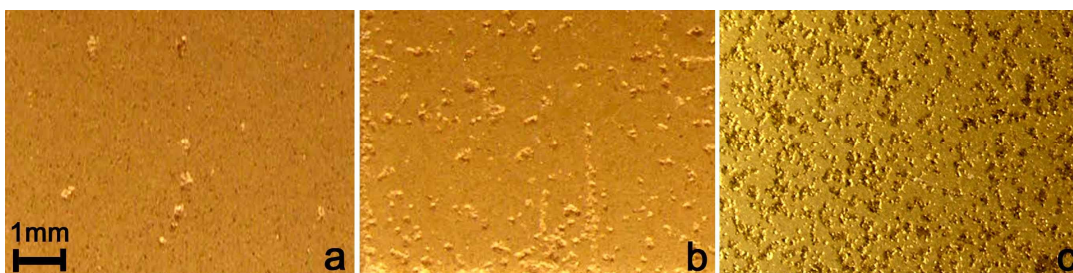


Рис. 3. Влияние концентрации кремния в $(\text{Ti-xSi})\text{N}$ покрытии на морфологию его поверхности. $x = 0,4$ вес.%, (a), $x = 1,6$ вес.%, (b), $x = 2,4$ вес.%, (c). Толщина покрытий 12 мкм.

Fig. 3. Influence silicon of content in $(\text{Ti-xSi})\text{N}$ coatings on surface morphology $x = 0,4$ w.p. (a), $x = 1,6$ w. p. (b), $x = 2,4$ w.p (c). Thickness of coatings 12 μm .

На рис. 4 представлены результаты испытаний стойкости при кавитационном воздействии по изменению веса образцов с покрытиями в зависимости от времени. Эти исследования были проведены на специальном стенде с использованием ультразвукового излучателя.

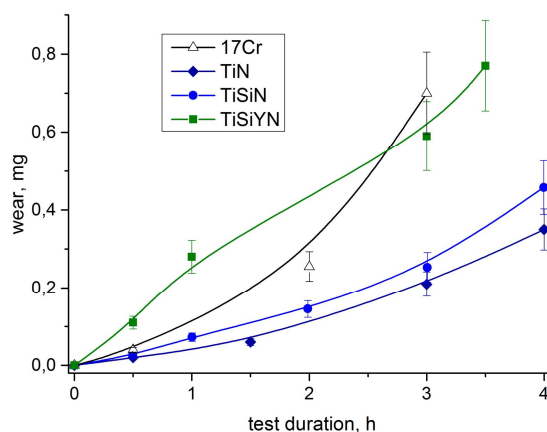


Рис. 4. Весовые потери покрытий разного состава при кавитационном воздействии.

Fig. 4. Weight loss of coatings of various contents under cavitation attack.

Из хода кривых этого рисунка следует, что при кавитационном воздействии все исследованные нами покрытия характеризуются повышенной стойкостью по сравнению со сталью без покрытия, но наиболее стойким против износа является двухкомпонентное покрытие на основе нитрида титана.

ВЫВОДЫ

Многокомпонентные нитридные покрытия на основе титана с добавками Si, Al и Y обладают существенными преимуществами в качестве коррозионной защиты сталей. Однако их повышенная хрупкость является причиной снижения их стойкости при кавитационных воздействиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоус В.А., Заднепровский Ю.А., Ломино Н.С. Влияние параметров вакуумно-дугового осаждения на наноструктурные характеристики покрытий системы TiN с легирующими добавками Si и Y. // В сб. матер. 12-ой Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», 19-22 сентября 2017 г., Минск, Беларусь. – С. 364–366.