

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ КОМБИНИРОВАННОГО ПОКРЫТИЯ TiO-N/TiN-Ti

В изделиях авиационной техники практически на все металлические детали и узлы наносятся те или иные покрытия в целях защиты их от коррозии, действия высоких температур и придания требуемого декоративного вида. Применяют такие виды покрытий как лакокрасочные покрытия, гальванические и металлизационные покрытия, а также комбинированные нанопокрывтия. Учитывая жёсткие условия эксплуатации, для обеспечения максимальной адгезии лакокрасочных слоев широко используются в качестве предварительного подслоя анодно-оксидные и химические конверсионные покрытия. Гальванические покрытия получили в авиастроении большое распространение для защиты и придания специальных свойств поверхностям стальных деталей. Кадмирование и цинкование применяются для защиты деталей, работающих при средних температурах (до 300°C). Эти виды покрытий являются эффективным средством предотвращения контактной коррозии при соединении деталей из разнородных металлов.

Наряду с гальваническими и металлизационными покрытиями в авиастроении получили распространение и другие виды металлических покрытий. Для повышения жаростойкости жаропрочных материалов, используемых в авиационных двигателях при температурах выше 1000°C, применяются такие методы формирования покрытий, как электронно-лучевое напыление, термодиффузионная обработка и некоторые другие. Использование покрытий в производстве летательных аппаратах, работающих в условиях высокой влажности при низких и высоких температурах, требует высокой износостойкости.

Результаты этих исследований обобщены в монографиях [1, 5], что позволяет проанализировать возможности технологий нанесения покрытий и упрочнения. Все это свидетельствует об актуальности проводимых исследований. Анализ показал, что необходимым комплексом свойств не обладает ни одно из ранее исследованных покрытий и упрочнений.

Как показали наши исследования [1-7], монопособия позволяют повысить износостойкость в 2,5-3,5 раза, а многослойные покрытия могут существенно увеличить работоспособность покрытий в несколько раз, особенно при динамическом действии нагрузок (ударные нагрузки, прерывистое резание и т.п.). Видно, что для повышения износостойкости необходимо повысить микротвердость поверхностного слоя и в то же время иметь демпфирующий слой для релаксации напряжений и остановки роста трещины под влиянием упругих и термоупругих напряжений.

Поэтому в качестве поверхностного слоя используют покрытия TiO-N. Оксинитриды титана обладают высокой твердостью, антикоррозионными свойствами, биологической индифферентностью, совместимостью с тканями человека [8]. Однако покрытия TiO-N обладают большей хрупкостью, чем нитриды титана, и поэтому самостоятельно для увеличения износостойкости изделий не применяются. По этой же причине их можно применять в виде слоев толщиной не более одного микрона, что и делает большинство исследователей, а вторым слоем был слой TiN-Ti, который применяют для уменьшения разупрочняющего воздействия покрытия на подложку (т.е. для снижения сжимающих напряжений в покрытии) и увеличения усталостной прочности изделий с покрытиями. Обычно используют многослойные структуры TiN-Ti [9]. В частности, нанесение покрытий TiN-Ti на поршневые кольца двигателя внутреннего сгорания увеличило срок их службы в три раза по сравнению с кольцами без покрытий и в 1,7 раза по сравнению с кольцами, покрытыми гальваническим хромом. При этом износ цилиндров уменьшился на 30 % [10]. Такие многослойные конструкции также увеличивают коррозионное сопротивление покрытия, так как препятствуют росту в нём сквозных столбчатых зёрен, облегчающих создание сквозных пор.

Путем введения промежуточных слоев титана и получения, таким образом, многослойной системы TiN-Ti можно повысить уровень пластической деформации и в связи с более низким модулем упругости Ti по сравнению с TiN затормозить развитие трещин в таком слоистом покрытии. Следовательно, многослойные TiN-Ti покрытия проявляют повышенное сопротивление разрушению при механическом нагружении и улучшенные антикоррозионные свойства по сравнению с однослойными (монофазными) TiN покрытиями[9].

Приборы и методы исследования

Многослойные покрытия TiN-Ti были осаждены в установке «Булат-б» по схеме, показанной на рис.1.

Вакуумная камера была снабжена системой автоматического поддержания давления азота 2 и двумя испарителями. Оба испарителя 1 и 2 содержали в качестве испаряемого материала титан VT1-0. На поворотном устройстве камеры размещали подложкодержатель 4 в виде пластины из нержавеющей стали размером 200x200 мм. В центре подложкодержателя размещали подложки 3. В установке имеется источник постоянного напряжения 9, величина отрицательного постоянного напряжения, подаваемого на подложку, может регулироваться в пределах 200...1000 В.

Система автоматического поддержания давления газа в вакуумной камере на заданном уровне и источники питания дуги 5 и 6 в испарителях связаны с блоком управления нанесением многослойных покрытий 7.

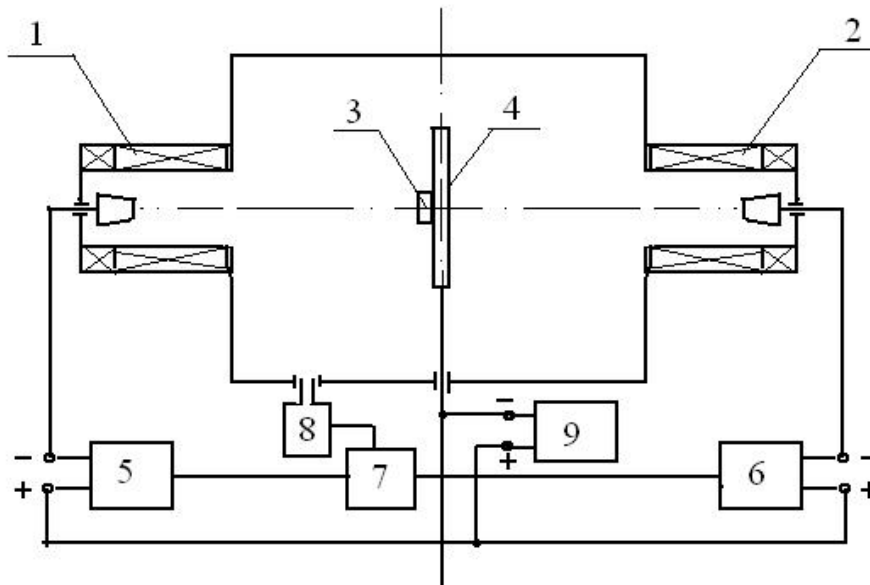


Рисунок 1 – Схема нанесения многослойных покрытий TiN-Ti:
 1, 2 – вакуумно-дуговые испарители; 2, 3 – подложка;
 4 – подложкодержатель, 5 – источник питания вакуумно-дугового испарителя; 1, 6 – источник питания вакуумно-дугового испарителя;
 2, 7 – блок управления работой вакуумно-дуговых испарителей и натекателя; 8 – натекатель; 9 – источник питания подложки

Полированные подложки 3 из нержавеющей стали X18H9T с размерами 18x19x2 мм и медной фольги толщиной 0,2 мм предварительно промывали щелочным раствором в ультразвуковой ванне, затем дистиллированной водой и потом протирали белой бязью, смоченной нефрасом С2-80/120. Затем подложки были размещены в вакуумной камере на вертикально расположенном подложкодержателе на расстоянии от среза испарителя 250 мм.

После откачивания вакуумной камеры до давления $1 \cdot 10^{-3}$ Па на подложки подавали отрицательный потенциал 1000 В и при токе дуги 90 А проводили очистку и активацию их поверхности бомбардировкой ионами титана в течение 3...4 мин. Затем в камеру напускали азот, на подложки подавали отрицательный потенциал смещения величиной 2150 В. Ток дугового разряда в испарителе составлял 110 А. При осаждении слоя TiN давление азота составляло 0,66 Па. Во время осаждения титанового слоя подачу азота в камеру прекращали, одновременно включали испаритель 2, который выполнял роль дополнительного геттерного насоса, обеспечивающего быструю откачку остаточных газов (рис. 2)

Это способствовало минимизации ширины границы между слоями TiN и Ti. Давление остаточных газов устанавливали на уровне $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Толщина слоя TiN составляла 300 нм, толщину слоя Ti изменяли в пределах – 30...200 нм.

Число слоев при разной их толщине подбирали таким образом, чтобы суммарная толщина покрытия составляла около 6 мкм.

Фазовый состав и структурное состояние исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении $\text{Cu-K}\alpha$. Съёмку дифракционного спектра для фазового анализа проводили в схеме 0-20 сканирования с фокусировкой по Брегу-Брентано [10] в интервале углов от 25...90 град. Съёмку осуществляли в поточечном режиме с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = 0,05...0,2$ град и длительностью накопления импульсов в каждой точке 20...40 с. Для расшифровки дифрактограмм использовали базу дифракционных данных JCPDS. Размер кристаллитов определяли по уширению первых дифракционных линий (для наименьшего влияния микродеформации) из соотношения Селякова-Шеррера [13].

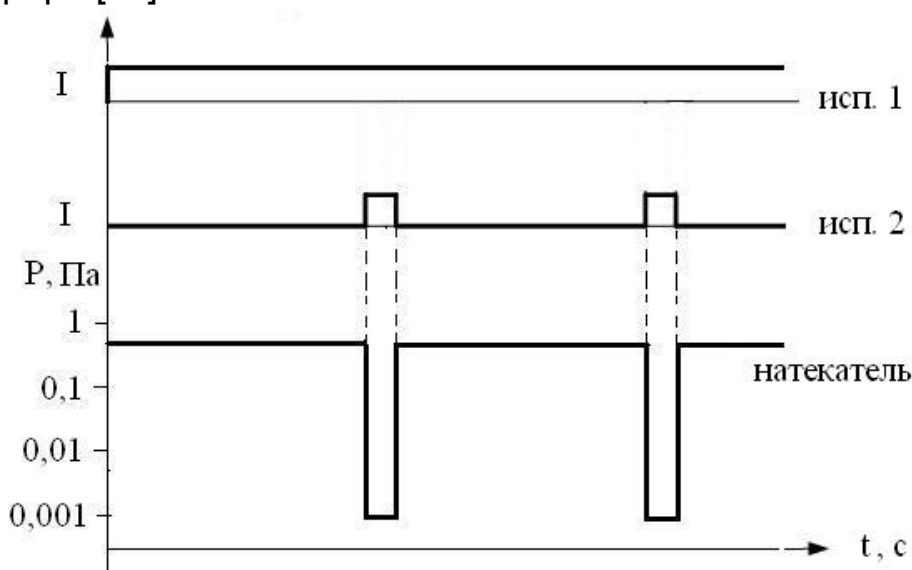


Рисунок 2 – Диаграмма работы испарителей и нагревателя

Морфологию поверхности, а также микрофрактографии покрытий, подвергнутых разрушению изгибом, исследовали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840.

Измерение твердости осуществляли с помощью микротвердомера ПМТ-3.

Исследование адгезионной прочности, стойкости к царапанию и определение механизма разрушения проводили с помощью скретч-тестера REVETEST (CSM Instruments). Царапины наносились на поверхность алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм при непрерывно нарастающей нагрузке, при этом регистрировали физические параметры: акустической эмиссии, коэффициента трения и глубины проникновения индентора.

След деформирования алмазным индентором покрытия Ti-O-N/TiN-Ti показан на рис. 3.

Испытания проводили при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н, скорость – 1 мм/мин, длина царапины

составила 5 мм, скорость нагружения 6,91 Н/мин, акустическая эмиссия – 9.

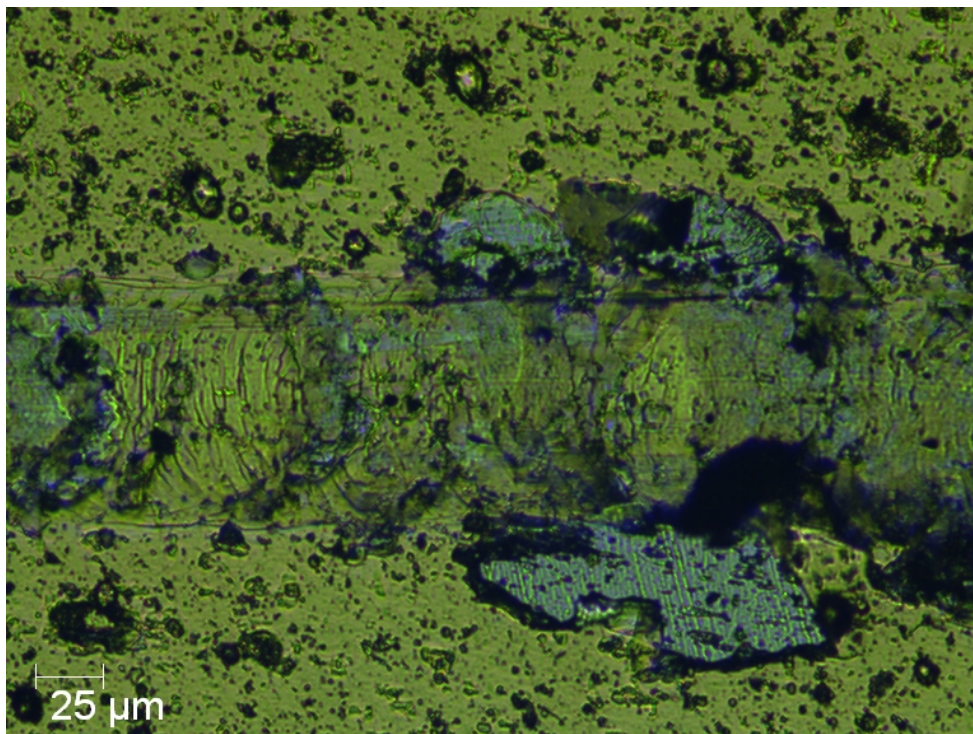


Рисунок 3- Фотоснимок поверхности покрытия после воздействия алмазного скретч-тестера при нагрузке 70 Н

Для получения достоверных данных проведено нанесение двух царапин на каждый образец. Фиксировали следующие основные критические нагрузки по изменению кривых зависимости коэффициента трения и акустической эмиссии от нагрузки скрайбирования: L_{C1} – обозначает момент появления когезионного разрушения покрытия; L_{C2} – характеризует пластичное истирание покрытия (адгезионное разрушение). Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксировали после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по изменению акустической эмиссии.

В результате испытаний определяли минимальную (критическую) нагрузку L_C , вызывающую разрушение покрытия. Совокупность различных параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки.

Регистрация различных параметров в процессе тестирования позволила зафиксировать этапы разрушения покрытий. На рис. 3 показана фотография царапин покрытия Ti-O-N/TiN-Ti.

Анализ царапин покрытия свидетельствует о том, что при нагрузке Н (рис. 3) происходит появление трещин и сколов. Это подтверждается ростом амплитуды акустической эмиссии.

Следует отметить, что не все регистрируемые события, связанные с разрушением покрытия, описывают адгезию покрытия в подложке. Так,

L_{C1} – локальное отслаивание участков покрытия, L_{C2} – пластичное истирание покрытия до подложки, потеря адгезионной прочности.

Процесс разрушения покрытий при царапании алмазным индентором можно разделить на несколько стадий. В начале процесса происходит монотонное проникновение индентора в покрытие.

При проникновении индентора в покрытие наблюдается сопротивление его проникновению индентора, изменяется коэффициент трения и амплитуда сигнала акустической эмиссии.

В дальнейшем с увеличением нагрузки наблюдается появление сколов покрытий.

Коррозионные свойства комбинированных покрытий Ti-O-N/TiN-Ti

Испытания на коррозионную стойкость модифицированных покрытий проводили с помощью электрохимического оборудования.

Электрохимические методы давно и плодотворно применяют для изучения коррозии металлов. В основу механизма коррозии положены электрохимические процессы, которые отличаются от химических тем, что окислительная и восстановительная стадии химического превращения происходят не в едином акте, а протекают отдельно с участием металлической поверхности, которая или принимает (окисление), или отдает (восстановление) электроны реагирующим частицами. Вследствие этой особенности окислительная и восстановительная стадии химического превращения протекают по электрохимическому механизму и представляют собой самостоятельные электродные реакции, но их скорости не зависят от концентрации реагирующих компонентов, а также от величины заряда металлической поверхности, или, точнее, от скачка потенциала на границе металла с раствором электролита. Эти зависимости различны: в то время как скорость окислительной (анодной) реакции увеличивается с ростом потенциала, скорость восстановительной (катодной) реакции уменьшается. Выражения для скоростей катодной и анодной реакции имеет такой вид:

$$I_k = K_1 C_{ок} \exp(-\alpha n F \varphi / RT) \quad (1)$$

$$I_a = K_2 C_{вос} \exp(-\beta n F \varphi / RT) \quad (2)$$

где: K_1, K_2 – константы;

$C_{ок}$ – концентрация окислительной компоненты;

$C_{вос}$ – концентрация восстановительной компоненты;

n – число электронов, участвующих в процессе;

F – постоянная Фарадея, равная 96485,34 Кл/моль;

φ – электродный потенциал;

α , β – числа переноса, которые при условии, что переносчиком зарядов в противоположных направлениях является одна и та же частица, удовлетворяют условию:

$$\alpha + \beta = 1.$$

Из уравнений (1) и (2) следует, что между потенциалом и логарифмом скорости электродной реакции существует линейная зависимость, известная в электрохимии как соотношение Тафеля.

Электрохимическая реакция записывается уравнением Тафеля:

$$I = I_0 \cdot e^{(2,303(E-E_0))/\beta} \quad (3)$$

где: I – ток, следующий из реакции;

I_0 – константа реакции, называемая обменным током;

E – потенциал электрода;

E_0 – потенциал равновесного состояния (константа для данной реакции);

β – коэффициент реакции (константа для данной реакции).

Уравнение Тафеля описывает поведение одной изолированной реакции. Уравнения Тафеля для анодной и катодной реакции в системе коррозии могут быть объединены, чтобы получить уравнение Батлера-Фольмера, приведенное ниже:

$$I = I_{corr} \cdot \left(e^{(2,303(E-E_{corr}))/\beta_a} - e^{-(2,303(E-E_{corr}))/\beta_c} \right), \quad (4)$$

где: I – взвешенный ток ячейки в амперах;

I_{corr} – ток коррозии в амперах;

E_{corr} – потенциал коррозии в вольтах;

β_a бета – коэффициент анодной реакции;

β_c бета – катодный коэффициент реакции.

Характерное для рассматриваемой системы соотношение между скоростями электродных реакций (выраженных в единицах плотности электрического тока) и внешним током графически представлено на рис. 4. Эту зависимость I от E как правило называют кривой Тафеля (или поляризационными кривыми).

Скорость коррозии можно определить из следующего выражения:

$$CR = I_{кор} K EW / d A, \quad (5)$$

где: CR – скорость коррозии, единицы измерения ее даются выбором K ;

$I_{кор}$ – ток коррозии в амперах;

K – константа, которая определяет единицы измерения скорости коррозии;

EW – эквивалентный вес в г/эквивалент,

d – плотность в г/см³,

A – площадь образца в см².

Эквивалентный вес можно вычислить по формуле:

$$EW = AW/n, \quad (6)$$

где: AW – атомный вес разновидностей;
 n – количество электронов, переданных в молекулу или атом.

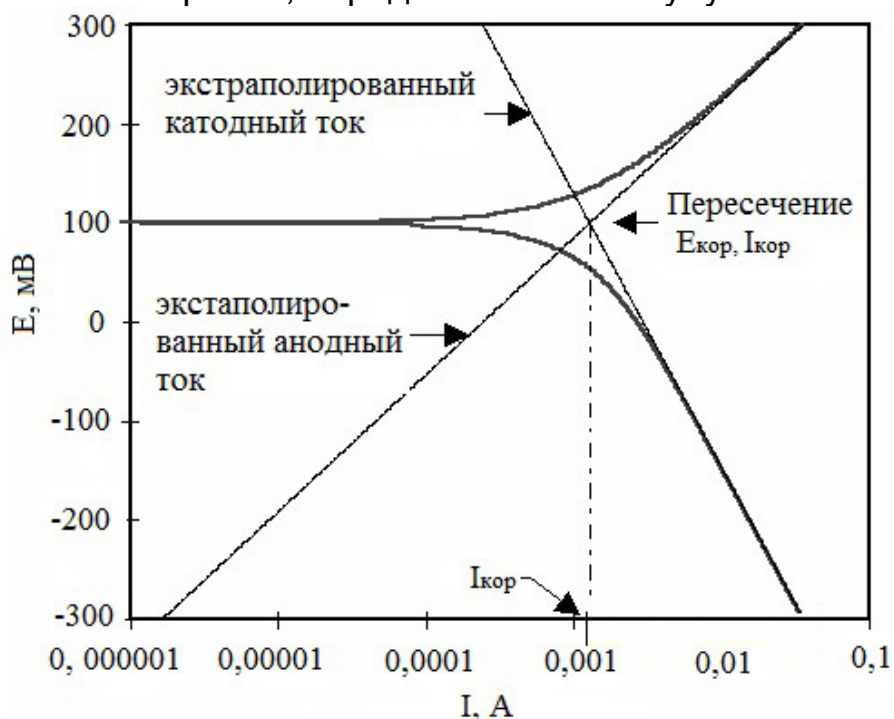


Рисунок 4 – Схема поляризационных кривых

Для сложных сплавов, которые подвергаются однородному растворению, эквивалентный вес является взвешенным средним числом эквивалентных весов компонентов сплава. Доля моля, не массовая доля, используется как фактор надбавки. Если растворение неоднородно, для измерения продуктов коррозии необходимо вычислить EW .

Коррозионные испытания покрытия проводили с помощью электрохимического оборудования. Для проведения коррозионных исследований использовалась фундаментальная электрохимическая система, включающая в себя: PCI 4/300 - потенциостат/гальваностат ZRA, электрохимическое программное обеспечение DC 105 и коррозионную ячейку. Испытания образцов проводились в 2% водном растворе NaCl при $T = 18^{\circ}\text{C}$. При проведении коррозионных исследований определены скорость коррозии, коррозионные потенциалы, токи и коэффициенты Тафеля экспериментальных образцов и их покрытий. Все потенциалы представлены относительно насыщенного каломельного электрода сравнения. В процессе исследований на образцах осуществлялось сканирование поверхности, позволяющее прогнозировать общие коррозионные свойства материала и его сопротивление внешнему воздействию в условиях агрессивной среды.

На рис. 5 представлена экспериментальная кривая Тафеля коррозионных испытаний для образца с наноструктурированным композитным покрытием Ti-O-N/TiN-Ti, а в табл. 1 – результаты коррозионных испытаний.

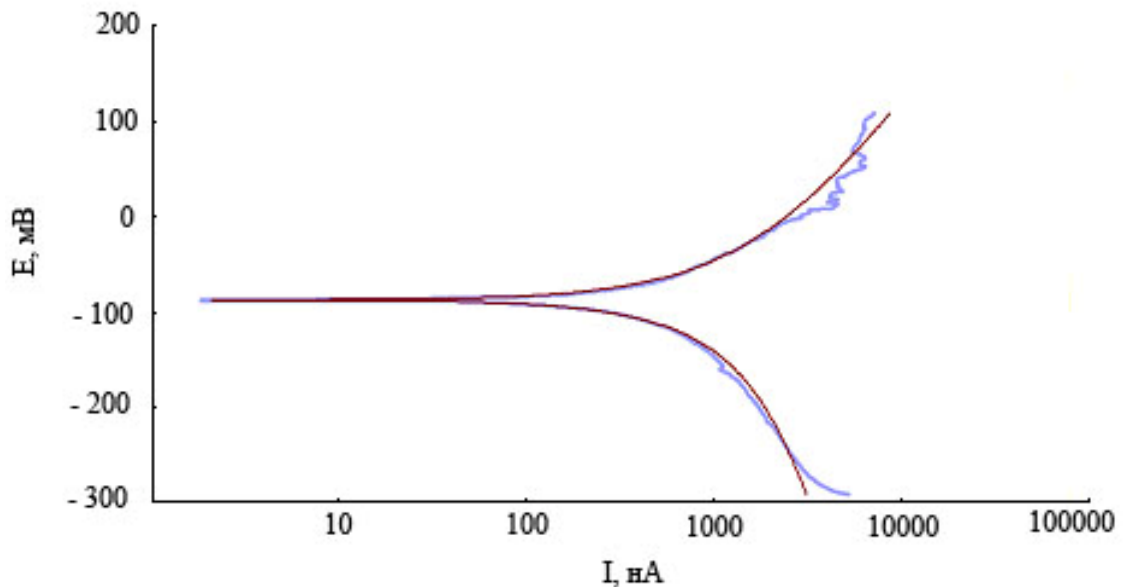


Рисунок 5 – Поляризационные кривые Тафеля образца Ti-O-N/TiN-Ti

Таблица 1 Результаты тестов образца Ti-O-N/TiN-Ti на стойкость к коррозии в 2 % водном растворе NaCl

Параметр	Значение
β_a	$250,9 \times 10^{-3}$ В/десятилетие
β_c	$632,1 \times 10^{-3}$ В/десятилетие
$I_{кор.}$	1,880 мкА
$E_{кор.}$	-87,60 мВ
CR (скорость коррозии)	6,883 мкг/год

В системе коррозии мы имеем две противостоящих реакции. Учитывая неодинаковую зависимость от потенциала анодной и катодной реакции, можно всегда подобрать такую область потенциалов, где практически протекает одна из них. В этом случае подвод электронов к металлу или отвод от него должен осуществляться за счет внешнего тока, величина которого может служить мерой скорости соответствующей реакции. При этом условии зависимость внешнего тока от потенциала, состава раствора, температуры, условий перемешивания и других факторов фактически определяет соответствующую зависимость и для скорости реакции. Условие Тафеля выполняется при экстраполяции линейных частей кривой регистрационного тока от потенциала в месте их пересечения ($E_{кор.}$).

Как видно из этих результатов и данных расчетов, представленных табл. 1, полученные в этом эксперименте покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью и имеют очень низкую скорость коррозии и ток коррозии, что говорит об очень высоких эксплуатационных характеристиках.

Список использованных источников

1. Костюк, Г.И. Физико-технические основы нанесения покрытий, ионной имплантации и ионного легирования, лазерной обработки и упрочнения, комбинированных технологий [Текст] / Г.И. Костюк.: в 2 кн. – К.: Изд-во АИНУ, 2002. – 1030 с.
2. Костюк, Г.И. Нанотехнологии: теория, эксперимент, техника, перспективы [Текст]: моногр. / Г.И. Костюк. – К.: Изд-во Международной академии наук и инновационных технологий, 2012.- 648 с.
3. Костюк, Г.И. Наноструктуры и нанопокрyтия: перспективы и реальность [Текст] / Г.И. Костюк. – Х.: Национальный аэрокосмический университет «ХАИ», 2009.-405 с.
4. Костюк, Г.И. Эффективные покрытия и модифицированные упрочненные слои на режущих инструментах [Текст] / Г.И. Костюк. – К.: Изд-во Международной академии наук и инновационных технологий, 2012.- 728 с.
5. Физико-механические характеристики плазменно-ионных нанопокрyтий Ti-TiN в медицине и в технике [Текст]: сб. науч. тр. / А.А. Андреев, Г.И. Костюк, Н.А. Минаев // Х.: Вестник Национального технического университета «ХПИ» 2011. – 340 с.
6. Палатник, Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок [Текст] / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич – М.: Наука, 1972. – 320 с.
7. Broad beam source of fast atoms produced as a result of charge exchange collisions of ions accelerated between two plasmas [Текст] / S.N. Grigoriev, Yu.A. Melnik, A.S. Metel, V.V. Panin // Instruments and experimental techniques. No. 4 (Jul 2009), pp. 602 – 608.
8. Фромм, Е. Газы и углерод в металлах [Текст] / Е. Фромм, Е. Гебхард. – М.: Металлургия, 1980. – 593 с.
9. Genzel, C. Study of X-ray Residual-Stress Gradient Analysis in Thin-Layers with Strong Fiber Texture [Текст] / C. Genzel, W.A. Reinmers // Phys. Stat. Solidi: A-Applied Research. – 1998. Vol.166, №2. – P.751 – 762.

Поступила в редакцию 16.02.2012.

*Рецензент: д-р техн. наук, проф., А.И. Долматов,
Национальный аэрокосмический университет
им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», г. Харьков.*