

## Пористость ионно-плазменных покрытий из нитрида титана

**Костржицкий А.И., Чебан Т.В.**

*Украина, г. Одесса, Одесская национальная академия пищевых технологий*

*В данной работе было изучено влияние режимов нанесения ионно-плазменных покрытий из нитрида титана на пористость покрытий; проанализированы некоторые особенности защитных свойств покрытий данного типа с учетом специфики образования и функционирования очагов коррозионных разрушений в порах покрытий. Приведенные эмпирические зависимости  $n = f(t)$  использованы при оптимизации технологических параметров нанесения покрытий с требуемыми эксплуатационными характеристиками в конкретных условиях эксплуатации.*

Полученные методами ионно-плазменной технологии конденсационные покрытия из нитрида титана, нашли наиболее широкое применение для поверхностного упрочнения металлообрабатывающего инструмента [1], повышения работоспособности и долговечности деталей сельскохозяйственных машин, работающих в узлах трения [2], в ряде других отраслей сельскохозяйственной промышленности; общий анализ соответствующей информации впервые был сделан авторами работ [3, 4]. В настоящее время по данному вопросу имеется колоссальный объем информации о технологии получения, свойствах и областях применения покрытий данного класса.

В данной работе была поставлена задача изучить влияние режимов нанесения ионно-плазменных покрытий из нитрида титана на пористость покрытий; проанализировать некоторые особенности защитных свойств покрытий данного типа с учетом специфики образования и функционирования очагов коррозионных разрушений в порах покрытий.

Образцы покрытий из TiN были получены на установке "Булат – 3Т"; технология получения покрытий предусматривает использование электродуговых испарителей и варьирования основных параметров процесса осаждения  $p$ ,  $I_d$ ,  $U_n$  и  $T_k$  ( $p$  – давление в вакуумной камере,  $I_d$  – ток дуги испарителя,  $U_n$  – ускоряющее напряжение на подложке,  $T_k$  – температура конденсации) в пределах, предусматривающих оптимальные режимы получения покрытий данного класса с требуемыми механическими, структурными и поверхностными характеристиками. В ходе предварительных исследований [5] было установлено, что на защитные свойства ионно-плазменных покрытий параметры металлизации влияют слабо; основные закономерности коррозионно-электрохимического поведения определяются толщиной покрытия. Это характерно для подавляющего большинства катодных конденсационных покрытий [6]. В этой связи получение образцов для исследования пористости осуществлялось при фиксированных параметрах металлизации:  $p = 0,35 \dots 0,40$  Па,  $I_d =$

80 ... 120 А,  $U_{п} = 200$  В,  $T_{к} = 775 ... 825$  К. В качестве подложек использована тонколистовая сталь марок 0,8 кп и У8А.

Результаты исследований кинетики нарастания "работающих" пор в покрытиях из TiN на стали приведены на рис. 1 и табл. 1. Обработка результатов наблюдений показала, что в системе координат  $n - \lg \tau$  ( $n$  – пористость,  $см^{-2}$ ;  $\tau$  – время наблюдений, часы) характер нарастания "работающих" очагов коррозионного разрушения описывается линейной функцией типа

$$n = A + B \cdot \lg \tau \quad (1)$$

где эмпирические коэффициенты А и В рассчитываются по результатам обработки данных наблюдений (табл. 1), анализ которых позволяет сделать следующие выводы. Скорость нарастания числа "работающих" очагов коррозии (пропорциональна  $dn/dt$ ) выше, как правило, на образцах стали с тонкими покрытиями. Это объясняется влиянием геометрического фактора  $d/h$  ( $d$  – диаметр пор,  $h$  – толщина покрытия) и капиллярных эффектов на характер зарождения и развития очагов коррозионных разрушений по электрохимическому механизму [6, 7, 8]. С возрастанием толщины покрытия доля сквозных пор, имеющих высокие значения  $d/h$ , уменьшается. При малых значениях  $d/h$  (характерно для толстых покрытий) доступ агрессивного агента к основанию поры (к подложке) затруднен, очаг поражения начинает работать через определенный промежуток времени после начала испытаний, что и определяет наблюдаемые различия в кинетических зависимостях  $n = f(\tau)$  для покрытий различной толщины.

Таблица. Параметры изменения во времени пористости ионно-плазменных покрытий из нитрида титана (формула (1)) в различных агрессивных средах

№ п/п	Среда для проведения испытаний	Толщина покрытий, мкм	Коэффициент уравнения (1)	
			А	В
1	Водопроводная вода	2 ... 3	0,600	1,31
2	Водопроводная вода	6 ... 8	0,183	0,62
3	Раствор хлорида натрия	2 ... 3	2,800	5,50
4	Раствор хлорида натрия	6 ... 8	1,000	3,78
5	Атмосфера с примесью сернистого газа	2 ... 3	8,000	5,50
6	Атмосфера с примесью сернистого газа	6 ... 8	6,100	7,50
7	Влажная субтропическая атмосфера (100 % влажность, $T = 298$ К)	2 ... 3	-1,190	0,44

Примечание: значения А и В соответствуют интервалу наблюдений 0,75 ... 72 часа (п.п. 1-6) и 2 ... 15 месяцев (п.7)

Второй характерной особенностью, вытекающей из анализа данных табл. 1, является влияние степени агрессивности среды на кинетику нарастания очагов поражения и на

общее их количество. В уравнении 1 и в табл. 1 этот факт иллюстрируется численными значениями параметра  $B$ . В атмосфере с примесью  $SO_2$  (модельная промышленная атмосфера) скорость нарастания числа работающих очагов коррозии максимальная, во влажной субтропической атмосфере – минимальная.

Распределение очагов коррозионных разрушений на поверхности образца носит случайный характер: на одних образцах очаги распределены равномерно, на других зафиксированы скопления густо расположенных очагов и одиночные очаги, находящиеся на значительном расстоянии от скоплений. Это обстоятельство определяет резкие различия в характере развития коррозионно-электрохимических процессов в порах. Так, например, в местах скопления очагов отмечено незначительное углубление коррозионных язв вглубь подложки при достаточно обильном выделении продуктов коррозии. В одиночных порах отмечено, как правило, сквозное поражение основы и незначительный выход продуктов коррозии на поверхность образца. Эти различия можно объяснить с позиций повременной или поэтапной реализации электрохимического [8] и механохимического [7] механизмов развития коррозионных процессов в порах катодных конденсационных покрытий [6].

Приведенные выше результаты исследования пористости покрытий из TiN на стали, а также обсуждение основных экспериментально установленных закономерностей соответствуют режимам предварительной подготовки поверхности в атмосфере остаточных газов при давлениях  $(2 \dots 4) \cdot 10^{-3}$  Па и ускоряющем напряжении разряда порядка 1,1 кВ. Время достижения рабочей температуры конденсации ( $T_k = 775 \dots 825$  К) определялось массой образцов и при выбранных режимах работы электродугового испарителя составляло 90 ... 120 с. Если же разогрев подложки на стадии очистки и активации ее поверхности проводился в атмосфере аргона с последующим нанесением покрытий по стандартной технологии [1, 2], то защитные свойства покрытий (обусловлены пористостью) резко улучшаются. Так, например, для случая испытаний в водопроводной воде зависимость  $n = f(\tau)$  имеет вид

$$n = -36,4 + 12,8 \lg \tau, \quad (2)$$

что в сравнении с данными табл. 1 указывает на существенно более низкую скорость нарастания работающих очагов коррозии. Изменяется и характер очагов поражения. На образцах фиксируются только мелкие очаги коррозии, которые через 30 суток можно различить только в микроскопе (увеличение  $30^x$ ), а через 6 месяцев испытаний просматриваются и без микроскопа. Сквозного поражения основы, как правило, не наблюдается.

Результаты проведенных исследований показывают, что защитные свойства катодных ионно-плазменных покрытий из TiN и характер коррозионно-электрохимического их поведения в различных агрессивных средах определяются, в основном, пористостью покрытий и их толщиной. При оценке пористости как объективного показателя защитных свойств целесообразно использовать подсчет очагов коррозии при испытании в различных средах. Приведенные эмпирические зависимости  $n = f(\tau)$  можно использовать при оптимизации технологических параметров нанесения покрытий с требуемыми эксплуатационными характеристиками в конкретных условиях эксплуатации.

### Литература

1. Андреев В.Н. Исследование эффективности применения износостойких покрытий на резаках из быстрорежущей стали. - Станки и инструмент, 1982, № 9, с.18-20.
2. Ханзаров Г.Н., Магомедов Б.Р., Абдуллаев Э.Г. Повышение износостойкости деталей литейных машин плазменным нападением. - Защита металлов, 1982, т.18, № 3, с.453-454.
3. Карпов В.Ф., Костржицкий А.И. Нанесение износостойких покрытий на инструмент из быстрорежущей стали. – Киев, УкрНИИНТИ, 1985, №2699 – Ук85. – 13 с.
4. Костржицкий А.И., Карпов В.Ф., Паскал В.В. Методы нанесения износостойких покрытий на детали машин и конструкций. – Киев, УкрНИИНТИ, 1986, №23 – Ук 86, Деп., – 49 с.
5. Карпов В.Ф., Костржицкий А.И., Паскал В.В. Коррозионно-электрохимическое поведение вакуумных покрытий из нитрида титана на сталь. – "Вакуумные покрытия – 87"/Тез. докл. 4-й науч.-техн. конф. – Рига, ЛатНИИНТИ, 1987, с. 153-155.
6. Костржицкий А.И. Способы получения и свойства коррозионно-стойких вакуумных многокомпонентных пленок и покрытий / Автореф. дисс... докт. техн. наук. – М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1988. – 37 с.
7. Костржицкий А.И. О механизме развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий на стали. - Защита металлов, 1985, т.21, № 1, с.64-68.
8. Костржицкий А.И. Электрохимия местной коррозии в порах катодных вакуумных покрытий на стали. - Физико-химическая механика материалов, 1985, № 3, с. 48-54.