

ФОРМИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti – Cu МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.В. Белый, С.Д. Латушкина, О.И. Посылкина, И.А. Сечко, В.М. Комаровская

Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск

FORMATION OF CORROSION-RESISTANT MULTILAYER COATINGS BASED ON THE Ti – Cu SYSTEM BY VACUUM-ARC DEPOSITION

A.V. Belyi, S.D. Latushkina, O.I. Posylkina, I.A. Sechko, V.M. Komarovskaya

Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

Аннотация. Методом вакуумно-дугового осаждения из сепарированных плазменных потоков получены многослойные покрытия TiN – TiCuN – TiN – TiCuN и TiN – TiCuN – TiCuCO. Испытания показали, что адгезионная прочность многослойных покрытий зависит как от их архитектуры, так и от различия в химическом составе. Использование в качестве дополнительного реакционного газа CO₂, также увеличение количества слоев при осаждении существенно снижает показатели нагрузки до появления первой трещины. Изучено электрохимическое поведение многослойных покрытий TiN – TiCuN – TiN – TiCuN и TiN – TiCuN – TiCuCO от их толщины и количества в них слоев. Установлено, что для всех покрытий наибольшее влияние на коррозионную стойкость покрытий оказывает толщина слоя TiCuN, увеличение которой приводит к улучшению коррозионной стойкости покрытий вне зависимости от соотношения в них слоев, что обусловлено снижением пористости покрытий из-за формирования в них микроструктурных барьеров, а также способностью элементов материала покрытия образовывать пассивные поверхностные слои в агрессивных средах.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое осаждение, многослойные покрытия, коррозионная стойкость, электрохимические испытания, адгезионная стойкость.

Для цитирования: Формирование коррозионностойких многослойных покрытий на основе системы Ti – Cu методом вакуумно-дугового осаждения / А.В. Белый, С.Д. Латушкина, О.И. Посылкина, И.А. Сечко, В.М. Комаровская // Проблемы физики, математики и техники. – 2025. – № 3 (64). – С. 112–118. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2025_3_64_112. – EDN: CAJESQ

Abstract. Multilayer TiN – TiCuN – TiN – TiCuN and TiN – TiCuN – TiCuCO coatings were obtained by vacuum-arc deposition from separated plasma flows. It has been established that the adhesive strength of the formed multilayer coatings depends both on their architecture and on the difference in chemical composition. The use of TiCuCO as a surface layer increases the corrosion resistance of the multilayer coating, but reduces the load indicators before the first crack appears. The electrochemical behavior of multilayer TiN – TiCuN – TiN – TiCuN and TiN – TiCuN – TiCuCO coatings was studied depending on their thickness and the number of layers in them. It is shown that for all coatings the greatest influence on the corrosion resistance of the coatings is exerted by the thickness of the TiCuN layer, an increase in which leads to an improvement in the corrosion resistance of the coatings regardless of the ratio of layers in them, which is due to a decrease in the porosity of the coatings due to the formation of microstructural barriers in them, as well as the ability of the elements of the coating material to form passive surface layers in aggressive environments.

Keywords: vacuum arc deposition, multilayer coatings, corrosion resistance, electrochemical testing, adhesion resistance.

For citation: Formation of corrosion-resistant multilayer coatings based on the Ti – Cu system by vacuum-arc deposition / A.V. Belyi, S.D. Latushkina, O.I. Posylkina, I.A. Sechko, V.M. Komarovskaya // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2025. – № 3 (64). – P. 112–118. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2025_3_64_112 (in Russian). – EDN: CAJESQ

Введение

В настоящее время существенное значение для различных отраслей промышленности имеет защита от коррозии конструкционных материалов, работающих в агрессивных жидких и активных газовых средах. Экономическое и экологическое воздействие коррозии существенно, что приводит к значительным финансовым потерям и негативным последствиям для инфраструктуры, отраслей промышленности и экосистем [1]–[3].

Необходимость решения проблемы повышения экономической эффективности промышленного производства посредством снижения темпа роста коррозионных производственных потерь отмечается во всех промышленно развитых странах. Одной из концепций развития современного производства является разработка и использование покрытий, полученных вакуумно-плазменными методами, при защите поверхностей при коррозионно-абразивном изнашивании.

Известно, что вакуумно-дуговое осаждение является эффективным способом формирования на различных деталях из металлов и сплавов покрытий, которые характеризуются высокими механическими свойствами [4]–[6]. С точки зрения обеспечения противокоррозионной защиты основным недостатком вакуумно-плазменных покрытий является их столбчатая структура, обусловленная преимущественным ростом зерен в направлении нормали к поверхности. Для управления структурой покрытий, осаждаемых вакуумно-дуговым методом, перспективными являются два основных метода: введение в состав растущего конденсата легирующих элементов и формирование многослойных структур.

Введение легирующих элементов в состав конденсатов на основе нитридов металлов позволяет сформировать наноразмерную структуру материала покрытия [7]–[9]. Уменьшение размера зерна покрытий обеспечивает накопление на границах зерен повышенной энергии, что способствует торможению движения и генерации дислокаций, увеличивая стойкость к разрушению и деформированию покрытий. Также получены научные результаты, свидетельствующие об увеличении коррозионной стойкости наноструктурированных покрытий. Однако вследствие высоких остаточных напряжений, возникающих в таких покрытиях, существуют ограничения по увеличению их толщины из-за ухудшения адгезионной прочности последних. Кроме того, несоответствие механических свойств (микротвердость, модуль упругости) между подложками и покрытиями также снижает эксплуатационные характеристики однослойных покрытий.

Одним из перспективных направлений в области инженерии поверхности и современного материаловедения является разработка многослойных покрытий, которые могли бы быть использованы для повышения широкого спектра функциональных свойств различных деталей и механизмов [10]–[12]. Так, формирование наноструктурных многослойных структур позволяет обеспечить упрочнение материала покрытия за счет микроструктурных барьеров. Однако применение многослойных покрытий для повышения коррозионной стойкости остается малоизученным процессом.

Как показали проведенные ранее нами исследования, эффективность таких покрытий определяется наличием резкой границы между слоями, что не всегда является простой задачей вследствие диффузионных процессов высокоэнергетических частиц на поверхности конденсации. Задачу формирования границ между слоями в покрытии можно решить при использовании слоев с различной структурой, например, чередованием моонитридных слоев со столбчатой структурой и многокомпонентных нитридов с мелкодисперсной структурой. В этом случае

каждый слой представляет собой самостоятельное керамическое покрытие со своим набором положительных свойств, не присущих другим слоям. Общее количество слоев покрытия должно выбираться в зависимости от решаемых технологических задач.

В настоящей работе была предложена концепция чередования слоев со столбчатой структурой (TiN) и слоев с наноразмерной структурой (Ti – Cu – N) в составе многослойного покрытия, что должно привести к повышению коррозионной стойкости формируемого покрытия за счет увеличения протяженности межфазных границ как между слоями, так и в слое с наноразмерной структурой. Такая архитектура покрытия должна обеспечивать торможение движения дислокаций при деформации, уменьшать уровень остаточных напряжений и препятствовать формированию сквозной пористости в покрытии. Для разработки условий повышения коррозионной стойкости многослойной системы также были проведены эксперименты, когда в качестве верхнего слоя осаждалось соединение Ti – Cu – C – O.

1 Методы исследований

Получение покрытий осуществлялось на вакуумной установке нанесения упрочняющих покрытий 01ИН-6-008, оснащенной системой магнитной сепарации плазменного потока. Для осаждения многокомпонентных покрытий использовались катоды из титана марки ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91), меди марки М1 (ГОСТ 859-2001). Осаждение слоев покрытий проводилось как в среде азота ($P = 0,04$ Па), так и углекислого газа ($P = 0,04$ Па). Толщина многослойного покрытия составляла $600 + 10,0$ без учета постоянной для всех экспериментов толщины подслоя титана 100 нм.

Для определения содержания химических элементов в составе покрытий использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (TESCAN MIRA 3). Изучение фазового состава покрытий проводилось с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в Cu-K α излучении (длина волны $\lambda = 0,15418$ нм) в условиях фокусировки по Брегу – Брентано с последующей обработкой посредством пакета программ DIFFRACTOMETER.

Для определения адгезии осажденных покрытий применяли скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments). В качестве индентора использовался алмаз конической формы с радиусом закругления при вершине 0,2 мм. Момент адгезионного и когезионного разрушения фиксировался после испытаний с помощью оптического микроскопа, а также по изменению акустической эмиссии: $Lc1$ – момент появления первой трещины; $Lc3$ – отслаивание участка покрытия (адгезионное разрушение).

Коррозионно-электрохимические исследования полученных покрытий осуществлялись в потенциодинамическом режиме со скоростью подачи потенциала 2 мВ/с в 3%-м растворе NaCl с использованием потенциостата Multi Autolab M 204. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод.

2 Результаты и их обсуждение

При осаждении покрытий вакуумно-дуговым методом фазовый состав, структурное состояние, следовательно, и свойства конденсатов изменяются в широких пределах в зависимости от давления активного газа и энергии ионов осаждаемого потока плазмы. Метастабильность свойств вакуумно-дуговых покрытий определяется неравновесными условиями процесса формирования их структуры (высокие степени переохлаждения при конденсации, радиационное воздействие высокоэнергетичных частиц конденсируемого потока плазмы, сложные многокомпонентные виды межатомных связей в синтезируемых соединениях, влияние примесей и т. д.). Получение нитридных покрытий в присутствии химически активной азотной атмосферы позволяет широко варьировать микроструктуру материала путем изменения размера зерен, кристаллографической ориентации, дефектов решетки, текстуры, а также фазового состава [13].

Как показали проведенные нами ранее исследования, для формирования наноразмерной структуры и обеспечения коррозионной стойкости однослойных покрытий Ti – Cu – N оптимальная концентрация меди в составе покрытий не должна превышать 7% [14]. Данное содержание меди в составе слоев Ti – Cu – N обеспечивалась в экспериментах при осаждении многослойных покрытий варьированием токов дугового разряда на испарителях (таблица 2.1).

Результаты фазового состава многослойных покрытий TiN – TiCuN – TiN – TiCuN при изменении соотношения между толщинами слоев TiN – TiCuN приведены в таблице 2.2. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, для исследуемых покрытий характерно отсутствие дифракционных максимумов на рентгенограммах, соответствующих фазе Cu, что свидетельствует о рентгеноаморфности последней (рисунок 2.1).

Увеличение толщины слоя TiCuN в составе многослойного покрытия приводит к изменению фазового состава от тетрагонального Ti₂N с преимущественной кристаллографической ориентацией зерен в направлении (200) и размером ОКР = 17 нм к твердому раствору на основе кубического TiN (111) и размером ОКР = 14,2 нм. Данный результат согласуется с результатами элементного состава покрытий.

Таблица 2.1 – Элементный состав многослойных покрытий

Покрытие	Толщина слоев, нм	Ti, ат. %	Cu, ат. %	N, ат. %	C, ат. %	O, ат. %
1. TiN – TiCuN – TiN – TiCuN	150 – 150 – 150 – 150	49,13	4,66	46,21	–	–
2. TiN – TiCuN – TiN – TiCuN	100 – 200 – 100 – 200	42,3	8,65	49,05	–	–
3. TiN – TiCuN – TiCuCO	100 – 300 – 200	29,18	4,34	17,66	8,11	40,72
4. TiN – TiCuN – TiN – TiCuN – TiCuCO	50 – 150 – 50 – 150 – 200	28,68	4,55	16,32	7,53	42,92
5. TiN – TiCuN – TiN – TiCuN – TiN – TiCuN – TiCuCO	70 – 70 – 70 – 70 – 70 – 70 – 20	30,33	3,36	17,02	6,42	42,88

Таблица 2.2 – Фазовый состав, структурные характеристики и адгезионная прочность многослойных покрытий

Покрытие	Толщина слоев, нм	Фазовый состав	ОКР, нм	Параметр решетки, нм	Lc, H
1. TiN – TiCuN – TiN – TiCuN	150 – 150 – 150 – 150	TiN	17	$c = 0,2995$ ($c_{\text{табл}} = 0,3034$) $a = 0,4975$ ($a_{\text{табл}} = 0,4945$)	20,52
2. TiN – TiCuN – TiN – TiCuN	100 – 200 – 100 – 200	TiN	14,2	$a = 0,4258$ ($a_{\text{табл}} = 0,4242$)	26,08
3. TiN – TiCuN – TiCuCO	100 – 300 – 200	TiCN	13,2	0,4303	16,01
4. TiN – TiCuN – TiN – TiCuN – TiCuCO	50 – 150 – 50 – 150 – 200	TiCN	14,0	0,4309	7,01
5. TiN – TiCuN – TiN – TiCuN – TiN – TiCuN – TiCuCO	70 – 70 – 70 – 70 – 70 – 70 – 200	TiCN	14,4	0,4315	5,8

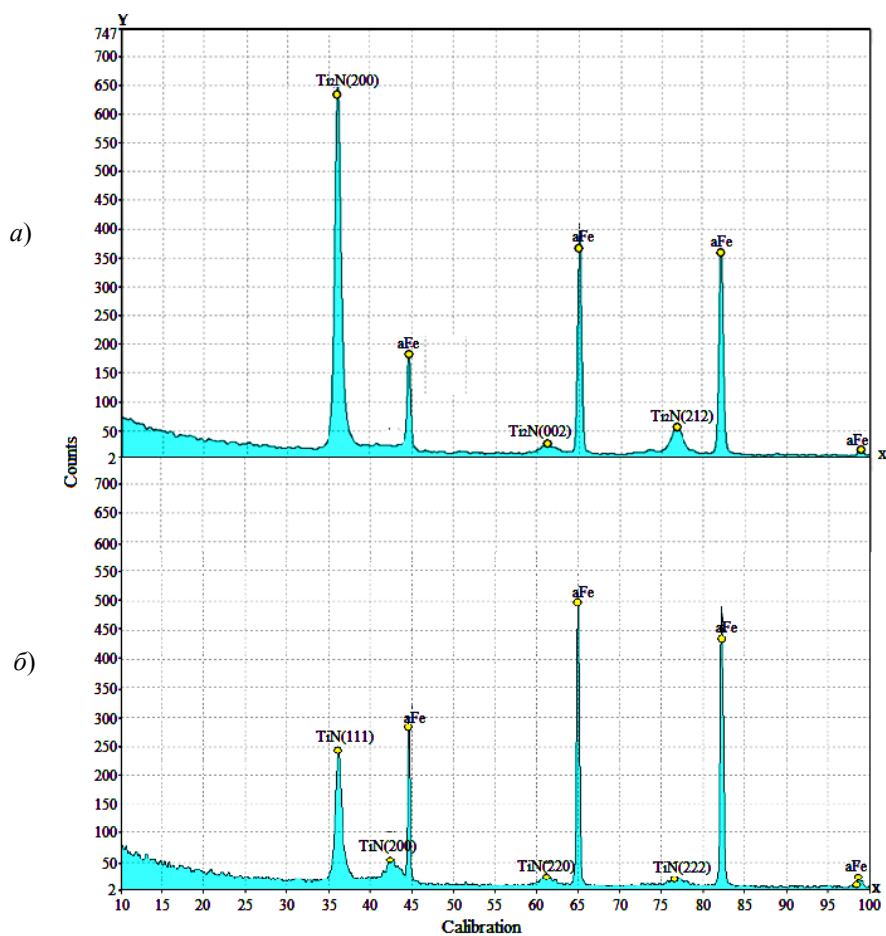


Рисунок 2.1 – Рентгеновская дифрактограмма покрытий TiN – TiCuN – TiN – TiCuN с различной толщиной слоев (таблица 2.1): а) образец 1, б) образец 2

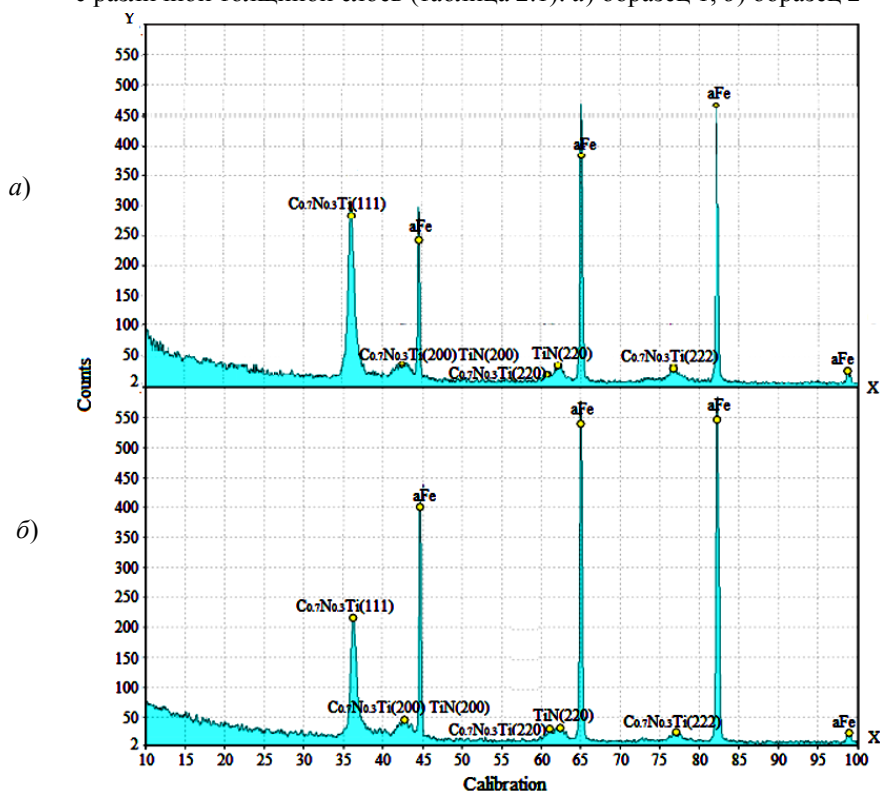


Рисунок 2.2 – Рентгеновская дифрактограмма покрытия системы TiN – TiCuN – TiCuCO с различной толщиной слоев (таблица 2.1): а) образец 3, б) образцы 4, 5

Как показали результаты рентгеноструктурного анализа многослойных покрытий системы TiN – TiCuN – TiCuCO, вне зависимости от количества слоев происходит формирование соединения TiCN, рефлексов, характерных для меди также не обнаружено (рисунок 2.2). По-видимому, медь, находясь в рентгеноаморфном состоянии, как и в предыдущих экспериментах, располагается по границам зерен TiN или TiCN.

Одним из определяющих условий долговременной эксплуатации деталей и инструмента является высокая адгезионная прочность покрытия к подложке. Основное влияние на величину адгезионной прочности оказывают физико-химические процессы, происходящие на границе раздела «покрытие – подложка». К ним относятся химическое взаимодействие и механическое зацепление, адсорбция молекул на границе раздела фаз, взаимная диффузия молекул контактирующих тел и другие.

Исследования показали, что все покрытия TiN – TiCuN – TiN – TiCuN и TiN – TiCuN – TiCuCO разрушаются по механизму изнашивания, связанному с пластической деформацией и образованием усталостных трещин в материале покрытия (рисунок 2.3).

Установлено, что для покрытий TiN – TiCuN – TiN – TiCuN характерны высокие значения адгезионной прочности ($L_c = 20,52 \text{ Н} - 26,08 \text{ Н}$). В тоже время различие в показателях для данных покрытий может вносить свой вклад в изменение их фазового состава от Ti_2N до TiN, соединения с другой кристаллической решеткой.

Так же стоит отметить, что покрытия, в которых присутствует слой, сформированный в среде углекислого газа TiCuCO, имеют меньшую адгезионную прочность, чем нитридные покрытия. Наблюдаемый эффект может говорить о более напряженном состоянии данных покрытий, на что также может указывать повышение их параметра решетки до 0,4298–0,4315 нм.

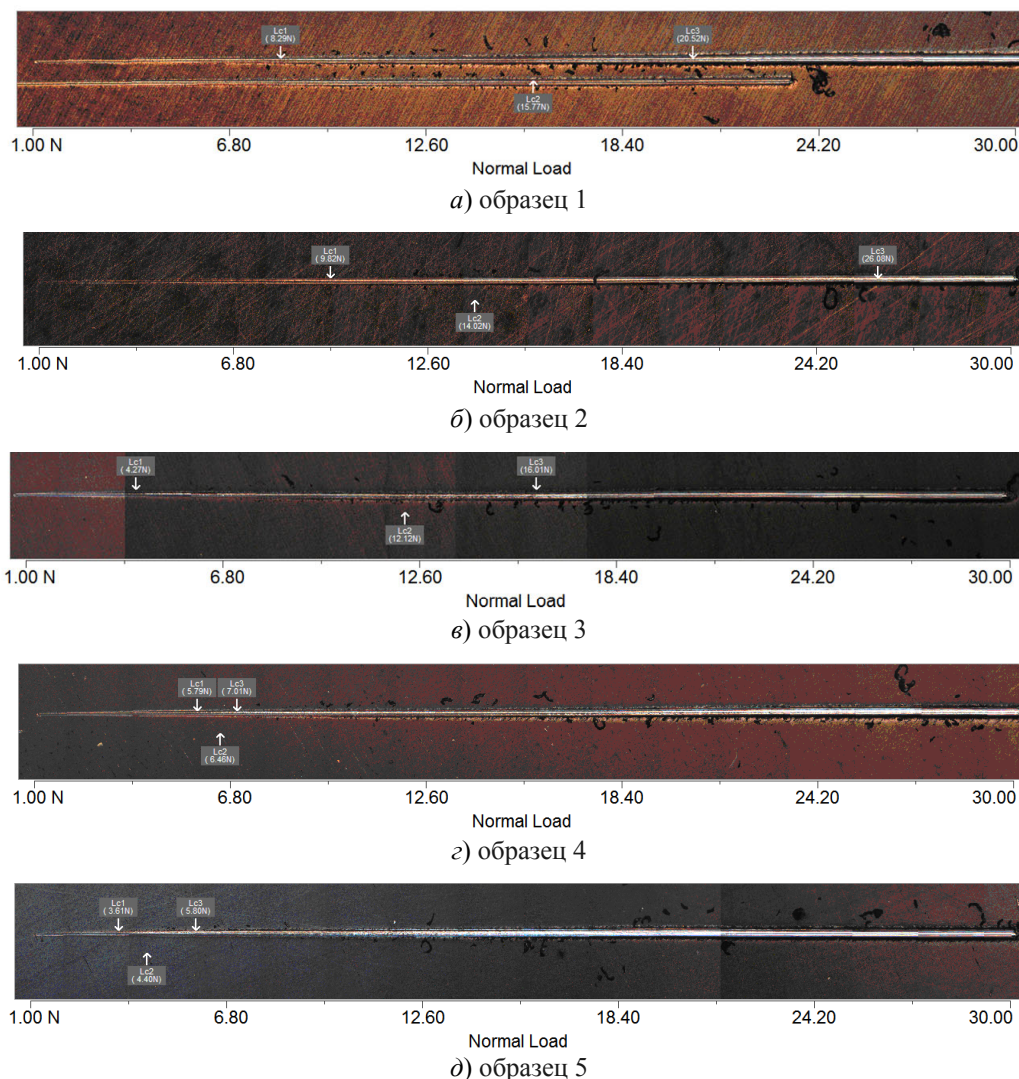


Рисунок 2.3 – Дорожки трения после испытаний на адгезионную прочность многослойных покрытий (таблица 2.1)

Таблица 2.3 – Электрохимические характеристики многослойных покрытий

Покрытие	Толщина слоев, нм	Электрохимические характеристики		
		$E_{см}$, мВ	E_k , мВ	$j_k \cdot 10^{-8}$, А/см ²
Сталь 12Х18Н10Т		–200	–230	13,2
1. TiN – TiCuN – TiN – TiCuN	150 – 150 – 150 – 150	–130	–95	3,42
2. TiN – TiCuN – TiN – TiCuN	100 – 200 – 100 – 200	–22	–64	1,7
3. TiN – TiCuN – TiCuCO	100 – 300 – 200	–69	–99	0,026
4. TiN – TiCuN – TiN – TiCuN – TiCuCO	50 – 150 – 50 – 150 – 200	–195	–65	0,29
5. TiN – TiCuN – TiN – TiCuN – TiN – TiCuN – TiCuCO	70 – 70 – 70 – 70 – 70 – 70 – 200	–72	–1	0,14

Увеличение количества слоев в архитектуру такого покрытия приводит к значительному ухудшению адгезионной прочности (с $L_c = 16,01$ Н до $L_c = 5,8$ Н) покрытий. По-видимому, уменьшение толщины слоев не приводит к формированию четких границ между ними, и причины наблюдаемого эффекта требуют дальнейшего изучения.

Определение электрохимических характеристик многослойных покрытий (стационарный электродный потенциал $E_{см}$, потенциал коррозии E_k , плотность анодного тока j_k) позволяет определить влияние покрытий на коррозионную стойкость системы покрытие-основа, провести сравнительный анализ защитной способности многослойных покрытий различной архитектуры и фазового состава (таблица 2.3).

Анализ электрохимических характеристик многослойных покрытий TiN – TiCuN – TiN – TiCuN показал, что данные покрытия повышают коррозионную стойкость стали 12Х18Н10Т, о чем говорят более низкие значения плотности тока для данных покрытий $(2,7–3,42) \cdot 10^{-8}$ А/см². Причем рост толщины наноразмерного слоя TiCuN в покрытиях приводит к снижению плотности тока и одновременному повышению значений потенциала коррозии, и, соответственно, к росту коррозионной стойкости.

Свой вклад в повышение коррозионной стойкости покрытий также может вносить и формирование четких границ раздела в их структуре, которые способствуют подавлению роста столбчатых зерен через всю толщину покрытия, снижая сквозную пористость, тем самым тормозя протекание коррозионных процессов (электрохимических процессов) (рисунок 2.4).

Изучение электрохимических характеристик покрытий TiN – TiCuN – TiCuCO показало, что увеличение толщины слоя TiCuN приводит к значительному снижению плотности тока анодного растворения (с $0,48 \cdot 10^{-8}$ А/см² до $0,026 \cdot 10^{-8}$ А/см²) и росту потенциала коррозии (с –139 мВ до –99 мВ), свидетельствуя об повышении коррозионной стойкости покрытий. Высокая стойкость покрытий обусловлена

снижением пористости за счет формирования в них микроструктурных барьеров и увеличения объемной доли TiCuN с наноразмерной структурой.

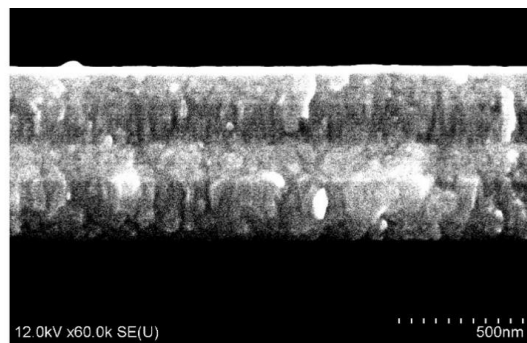


Рисунок 2.4 – Фрактограмма покрытий TiN – TiCuN – TiN – TiCuN

В то же время увеличение количества слоев в покрытиях TiN – TiCuN – TiCuCO обеспечивает снижение потенциала коррозии, но не приводит к значительному снижению плотности тока коррозии (с $0,48 \cdot 10^{-8}$ А/см² до $0,14 \cdot 10^{-8}$ А/см²). Это может быть обусловлено тем, что в покрытиях не успевают сформироваться четкие границы раздела между слоями по причине межслойной диффузии атомов при катодно-дуговом осаждении из-за недостаточного времени формирования слоев.

Заключение

Проведенные исследования фазового состава многослойных покрытий, осажденных методом вакуумно-дугового осаждения из сепарированных плазменных потоков, показали, что увеличение толщины слоя TiCuN в составе многослойного покрытия приводит к изменению его фазового состава от тетрагонального Ti₂N с преимущественной кристаллографической ориентацией (200) к твердому раствору на основе кубического TiN (111).

Установлено, что влияние на такие физико-химические свойства многослойных покрытий как адгезионная прочность и коррозионная

стойкость оказывают их архитектура и объемная доля слоев с многокомпонентной структурой. Использование в качестве дополнительного реакционного газа CO_2 при осаждении улучшает показатели коррозионной стойкости покрытий, но при этом существенно снижает показатели нагрузки до появления первой трещины.

Как показали эксперименты, увеличение количества слоев в составе многослойной композиции не приводит к улучшению ее физико-химических свойств, вследствие высокой диффузионной подвижности конденсируемых частиц, что не позволяет сформировать границы раздела между слоями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aljibori, H.S. Advances in corrosion protection coatings: A comprehensive review / H.S. Aljibori, A. Alamiery, A.A.H. Kadhum // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2023. – Vol. 12, № 4. – 1476–1520.
2. Кулак, В.В. К вопросу о защите металлов от коррозии / В.В. Кулак, В.Д. Слабышева, С.В. Гиннэ // Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения: труды Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ, 2016. – Вып. 20. – С. 19–22.
3. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования: учебное пособие / М.И. Жарский [и др.]. – Минск: Высшая школа, 2012. – 303 с.
4. Плазменно-вакуумные покрытия / Ж.А. Мрочек [и др.]. – Минск: Технопринт, 2004. – 368 с.
5. Структурные аспекты износостойкости вакуумных ионно-плазменных покрытий / В.И. Колесников [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2020. – Т. 23, № 1. – С. 62–77.
6. Шулаев, В.М. Сверхтвердые наноструктурные покрытия в НИЦ ХФТИ / В.М. Шулаев, А.А. Андреев // Физическая инженерия поверхности. – 2008. – Т. 6, № 1–2. – С. 4–19.
7. Veprek, S. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings / S. Veprek, M. Veprek-Heijman // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – P. 5063–5073.

8. Nanostructured Coatings (Ti, Zr)N as a Barrier to Hydrogen Diffusion into Ti0.16Pd (wt.%) Alloy / L. Aleksandr [et al.] // Metals. – 2021. – Vol. 11. – P. 1332.

9. Hasegawa, H. Effects of second metal contents on microstructure and micro-hardness of ternary nitride films synthesized by cathodic arc method / H. Hasegawa, T. Suzuki // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 188–189. – P. 234–240.

10. Влияние толщины наноразмерного слоя на структуру и свойства многослойных покрытий TiN / MoN / А.Д. Погребняк [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2014. – Т. 40, № 5. – С. 59–66.

11. Микроструктура и фазовый состав многослойных покрытий ZrN / SiNx, сформированных методом реактивного магнетронного осаждения / В.В. Углов [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Физика. – 2019. – № 2. – С. 105–111.

12. Влияние потенциала смещения на фазовый состав, структуру и свойства вакуумно-дуговых многослойных покрытий CrAlN / CrAlY / А.А. Леонов [и др.] // Materials. Technologies. Design. – 2023. – Т. 5, № 2 (12). – С. 39–47.

13. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов / Н.А. Азаренков [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т. 35, № 8. – С. 1001–1024.

14. Formation of wear-resistant nanostructured TiN / Cu coatings / S.D. Latushkina [et al.] // Journal of Friction and Wear. – 2016. – Vol. 37, № 1. – P. 27–31.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Т23РНФМ-012.

Поступила в редакцию 17.07.2025.

Информация об авторах

Белый Алексей Владимирович – академик, главный научный сотрудник
Латушкина Светлана Дмитриевна – к.т.н., доцент
Посылкина Ольга Ивановна – к.т.н.
Сечко Иван Андреевич – аспирант
Комаровская Виктория Маратовна – к.т.н., доцент