

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.793.184

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ  
ПОВЕДЕНИЕ arc-PVD ПОКРЫТИЙ Ti–Al–Mo–Ni–N

© 2020 г. А. П. Демиров<sup>1</sup>, \*, В. С. Сергеев<sup>1</sup>, И. В. Блинков<sup>1</sup>, Д. С. Белов<sup>1</sup>, А. О. Волхонский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,  
В-49, Ленинский проспект, Москва, 4119049 Россия

\*e-mail: apdemirov@gmail.com

Поступила в редакцию 03.05.2019 г.

После доработки 10.05.2019 г.

Принята к публикации 17.05.2019 г.

В работе проведены исследования электрохимического поведения arc-PVD покрытий Ti–Al–Mo–Ni–N с содержанием молибдена 20 и 25 ат. %. Для покрытий второй серии характерно присутствие Mo как в виде Mo<sub>2</sub>N (как и для первой серии), так и в несвязном состоянии. С учетом многослойной архитектуры покрытий на основе сложного нитрида (TiAl)N и молибден содержащих фаз их коррозионное разрушение происходит послойно с учетом разной стойкости этих фаз в кислотной и щелочной средах. При отжиге в вакууме при температуре 600°C в покрытиях развиваются диффузионные процессы, приводящие к увеличению размеров кристаллитов нитридной фазы (TiAl)N и уменьшению значений их микродеформаций. Данное явление проявляется в значительной степени для покрытий второй серии, что объясняется большей диффузионной подвижностью атомов Mo, находящихся в металлической фазе, относительно атомов, присутствующих в составе нитрида.

*Ключевые слова:* arc-PVD покрытие, электрохимическое поведение, термическая стабильность, наноструктура

DOI: 10.31857/S0044185620020059

ВВЕДЕНИЕ

Из литературы известно [1], что покрытия на основе TiN с добавлением никеля демонстрируют склонность к уменьшению размера зерна за счет ограничения роста зародышей нитридной фазы, что в свою очередь оказывает положительное влияние на твердость покрытия. Покрытия Ti–Al–Ni–N и Ti–Al–Si–N одновременно характеризуются и повышенной жаростойкостью, и стойкостью в химически агрессивных средах [2].

В то же время существует перспектива дальнейшего улучшения характеристик таких покрытий. На сегодняшний день большой интерес для исследователей представляют адаптивные износостойкие покрытия, полученные с использованием arc-PVD технологии, ввиду их перспективности для использования в средах с нестабильными параметрами (меняющейся температурой, химическим составом среды) и в переменных условиях трения, где вид и интенсивность изнашивания поверхности изделия может меняться непосредственно во время его эксплуатации. Такими покрытиями, например, могут являться многокомпонентные самосмазывающиеся покрытия, содержащие W, Mo, V, образующие твердые смазки на основе фаз Магнели – оксидов WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при нагреве в зоне трения [3–7], проявляя тем самым адаптивные свойства.

Данный подход был реализован в работах [8–10], согласно которым покрытия Ti–Al–Mo–N и Ti–Al–Mo–Ni–N, характеризующиеся слоистой архитектурой, демонстрировали адаптивные свойства и обладали высокой износостойкостью в условиях трения качения, при абразивном истирании и усталостном нагружении. Пик этих свойств достигался при содержании молибдена порядка 20–30 ат. %.

Данный эффект был связан с адаптацией покрытий к интенсивному трению путем образования твердой смазки MoO<sub>3</sub>, измельчения структурных составляющих твердых нитридных фаз в покрытии и получения многослойной архитектуры, наделяющих покрытия повышенной прочностью и трещиностойкостью [11, 12].

В то же время в литературе, касающейся разработки и исследования свойств адаптивных материалов, уделяется мало внимания изучению стойкости этих материалов в различных средах. При этом их адаптивность подразумевает отход от практики разработки отдельных классов материалов под каждое применение и переход к покрытиям, характеризующимся универсальностью и возможностью работы как в меняющихся условиях физического воздействия на поверхность, так и в переменных параметрах среды. Таким образом, помимо исследования прочностных характеристик и износостойкости адаптивных покры-

**Таблица 1.** Режим осаждения и составы полученных покрытий

Серия	$I_{\text{VT5}}, \text{A}$	$I_{\text{TiNi}}, \text{A}$	$I_{\text{Mo}}, \text{A}$	$U_{\text{b}}, \text{B}$	$P(\text{N}_2), \text{Па}$
1	120	120	80	-120	0.8
2	100	130	80	-120	0.8

тий, для определения их возможных областей применения и границ их универсальности существует необходимость изучения вопроса их устойчивости в условиях повышенных температур и химически агрессивных сред, с которыми материал может взаимодействовать в процессе работы в тех или иных условиях.

Так, касательно влияния молибдена на коррозионную стойкость покрытий, в этой области проведены отдельные исследования, в [13] определено влияние изменения концентрации молибдена в покрытии Ti–Mo–N от 8 до 28 ат. % на его электрохимическое поведение в растворе, который имитирует работу топливного элемента с протонно-обменной мембраной. Отмечается тенденция уменьшения потенциала коррозии с увеличением содержания молибдена. В [14] описывается электрохимическое поведение в водном растворе 0.5 М NaCl покрытия (TiAl)N, модифицированного молибденом в количествах до 7.7 ат. %. Наблюдается увеличение потенциала коррозии и незначительное увеличение тока коррозии с увеличением количества молибдена в покрытии.

Так как важное влияние на характеристики покрытий оказывают их структурные особенности (наноструктура, слоистость), кроме влияния химических параметров среды также важно оценить стабильность этой структуры в меняющихся температурных условиях. Нитридные покрытия на основе TiN, особенно многокомпонентные, наноструктурные и слоистые из-за неравновесности их структуры часто подвержены структурным изменениям, таким как рост зерна и изменение макронапряженного состояния, при попадании в условия повышенных температур уже от 400°C [15–18].

Целью данной работы было исследование электрохимического поведения покрытий Ti–Al–Mo–Ni–N в кислотной и щелочной средах, а также получение сведений о термической устойчивости структуры этих покрытий при нагреве в вакууме до 600°C.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Покрытия Ti–Al–Mo–Ni–N были синтезированы на твердосплавной подложке WC–Co (6 мас. %) методом ионно-плазменного вакуумного-дугового осаждения. Установка оснащена тремя испаряемыми катодами и системой сепарации капельной фазы [19], образующейся при испарении материалов катодов вакуумной электрической дугой. Обеспечивалось вращение подложки относительно испарителей для создания многослойной структуры покрытий. В табл. 1 и 2 приведены режимы осаждения покрытий и их фазовый состав соответственно.

Электрохимическое поведение покрытий исследовалось в кислотной и щелочной средах с использованием потенциостата IPC-ProMF при комнатной температуре скорость развертки потенциала составляла 0.2 мВ/с. Анодные поляризационные кривые снимались после достижения стационарных потенциалов образцов.

В качестве щелочного раствора (I) использовался 0.12 г/л NaOH ( $\text{pH} \approx 12.7$ ), кислый раствор (II) имел следующий состав: 100 см<sup>3</sup> (20 гр. FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O + 5% HNO<sub>3</sub>) + 19 H<sub>2</sub>O г/см<sup>3</sup> ( $\text{pH} \approx 0.0$ ). Для измерения pH использовался pH-метр эксперт-0.001–4.01

После электрохимических испытаний была исследована морфология образцов на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) послойным распылением элементов при травлении поверхности ионами Ag<sup>+</sup> при энергии 2 кэВ были построены концентрационные профили покрытий. Травление производилось в течение 30 мин, скорость травления составляла около 10 нм/мин. Для определения химического состава и энергии связи элементов фаз после травления был использован рентгеновский фотоэлектронный спектрометр PHI 5500 ESCA (Perkin Elmer, США).

Для определения термической стабильности покрытия производился их отжиг в вакууме ( $5 \times 10^{-3}$  Па) в алундовых тиглях при температурах 400, 500, 600°C в течение часа с последующим анализом фазового состава и характеристик их структуры методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Ultima 4 (Rigaku, Япония) с использованием CoK $\alpha$  излучения и графитового монохроматора. Методом Ритвельда определялся фазовый состав. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) (для данных покрытий совпадает с размером зерен

**Таблица 2.** Фазовый и химический составы агс-PVD покрытий Ti–Al–Mo–Ni–N

Серия	Фазовый состав	Химический состав				
		Ti	Al	Mo	Ni	N
1	(TiAl)N, Ni, Mo <sub>2</sub> N	30 ± 2	1 ± 0.5	20 ± 1	1.4 ± 0.2	48 ± 5
2	(TiAl)N, Ni, Mo <sub>2</sub> N, Mo	36 ± 2	1 ± 0.5	25 ± 1	1.6 ± 0.2	36 ± 5

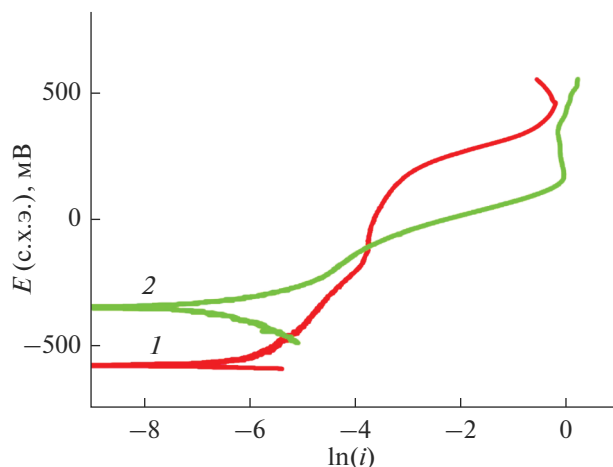


Рис. 1. Потенциодинамические кривые покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N, снятые в щелочной среде.

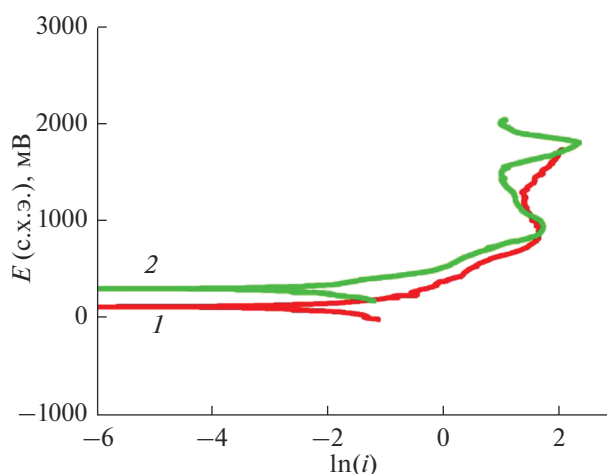


Рис. 2. Потенциодинамические кривые покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N, снятые в кислотной среде.

[11]) и величины микронапряжения определялись путем съемки двух порядков отражений в симметричной геометрии. Физическое уширения выделялось путем аппроксимации двух порядков эталона (порошок мелкозернистого германия) и образца псевдофункциями Фойгта.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Электрохимическое поведение Ti-Al-Mo-Ni-N

На рис. 1 и 2 представлены потенциодинамические кривые, снятые в щелочной и кислотной среде соответственно. Номер кривой на рисунке соответствует номеру серии покрытия.

Из рис. 1 заметно, что изменение содержания молибдена в системе Ti-Al-Mo-Ni-N приводит к изменению электрохимического поведения покрытия в щелочной среде, которые заключаются в увеличении потенциала коррозии ( $E_{кор}$ ) и снижении тока коррозии ( $i_{кор}$ ) с увеличением содержания молибдена. При содержании Mo 20 ат. %:  $E_{кор} = -580$  мВ,  $i_{кор} = 2$  мкА/см<sup>2</sup> (рис. 1, кривая 1), а при содержании Mo 25 ат. %:  $E_{кор} = -350$  мВ,  $i_{кор} = 0.7$  мкА/см<sup>2</sup> (рис. 1, кривая 2). При этом в обоих случаях на кривой не наблюдается пассивных областей, что говорит об образовании несплошных оксидных пленок или растворяющихся продуктах коррозии. В сравнении с покрытием серии Ti-Al-Ni-N [2] покрытия серии Ti-Al-Mo-Ni-N менее устойчивы к воздействию щелочной среды, поскольку в покрытиях серии Ti-Al-Ni-N наблюдается пассивное состояние при небольших значениях тока коррозии (1.5 мкА/см<sup>2</sup>) в области потенциалов от 600 до 1200 мВ. Это может быть связано тем, что при воздействии щелочной среды молибден склонен к образованию молибдатов с щелочными металлами, но достаточно низкие токи коррозии говорят о медленной скорости образования данных соединений.

В кислотном растворе заметно увеличение потенциалов коррозии двух покрытий относительно потенциалов в щелочной среде. Однако потенциал коррозии покрытия серии 1 составляет 95 мВ (рис. 2 кривая 1), а для покрытия серии 2 потенциал коррозии равен 490 мВ (рис. 2 кривая 2). Вероятно, в кислотных средах большее значение играет содержание молибдена в покрытии, так как образующиеся оксиды молибдена растворяются в кислотной среде и повышают pH среды, делая ее более нейтральной [14]. При этом никель не обладает устойчивостью к окислительным кислотам (HNO<sub>3</sub>) и к FeCl<sub>3</sub>, поэтому в данном растворе не выполняет защитной функции. Значение тока коррозии для обоих покрытий примерно одинаково ( $i_{кор} = 0.8$  мА/см<sup>2</sup> (рис. 2, кривые 1 и 2).

Концентрационные профили представлены на рис. 3 и 4.

После испытаний в щелочной среде концентрация молибдена в покрытии изменяется слабо (рис. 3а и 4а). Также заметно что содержание кислорода изменяется не существенно и находится в области 10 и 20 ат. % в покрытиях серии 1 и 2 соответственно. Как уже отмечалось ранее, процесс взаимодействия щелочной среды с молибденом может происходить медленно.

В покрытиях серии 1 и 2 наблюдается одинаковое изменение концентрации молибдена относительно глубины травления покрытия после испытаний в кислотной среде (рис. 3б и 4б) — содержание молибдена на поверхности составляет порядка 1–2 ат. %, а на расстоянии порядка 80 нм от поверхности его содержание составляет порядка 40. Это можно объяснить многослойной структурой исследуемых покрытий. При этом слой, преимущественно состоящий из нитрида молибдена, растворяется в кислоте, а слой, обогащенный нитридом титана, который по составу аналогичен покрытию Ti-Al-N [2], обладает повышенной стойкостью, что и объясняет резкое снижение со-

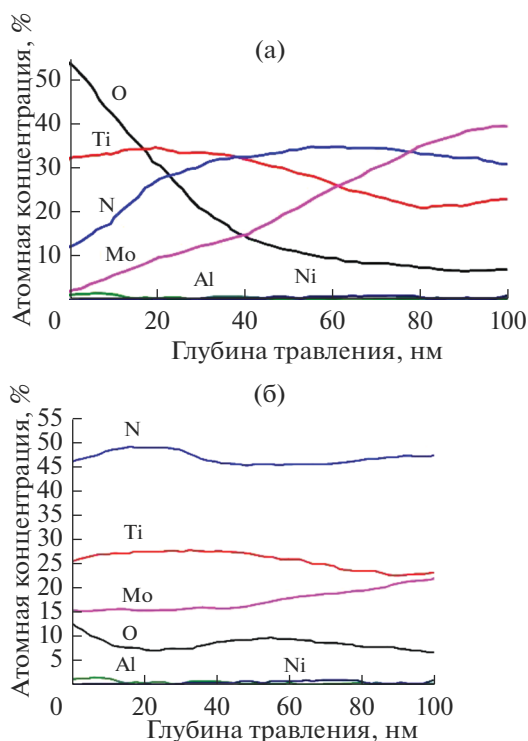


Рис. 3. Концентрационные профили покрытия серии 1, снятые после электрохимических испытаний в щелочной (а) и кислотной (б) средах.

держания кислорода с 55 до 5 ат. % (рис. 3б) и с 57 до 17 ат. % (рис. 4б) в покрытиях серии 1 и 2 соответственно.

Полученные значения энергий связи фотоэлектронных спектров Ti, Al, Mo, Ni и N до и после травления в течение десяти минут позволили определить фазовый состав покрытий на поверхности и на глубине 100 нм путем сравнения полученных значений со справочными.

В покрытиях 1 серии на поверхности после испытаний в обоих средах энергетический пик  $Ti2p_{3/2}$  имеет значение 458.9 эВ, что соответствует фазе  $TiO_2$ , пики  $Mo3d_{5/2}$  на уровне шума. На глубине 100 нм в обоих покрытиях наблюдаются только нитридные фазы: пик  $Mo3d_{5/2}$  имеет значение  $228.0 \pm 0.2$  эВ его можно отнести к  $Mo_2N$ , согласно методике [20], а пик  $Ti2p_{3/2}$  расположенный на  $454.8 \pm 0.2$  эВ соответствует фазе  $TiN$  [21].

В покрытии 2 серии на поверхности после испытания в щелочной среде значения энергетических пиков для спектров  $Ti2p_{3/2}$  (458.4 эВ) и  $Mo3d_{5/2}$  (232.8 эВ) соответствуют  $TiO_2$  и  $MoO_3$ , а после испытания в кислотной среде наблюдается пик  $Ti2p_{3/2}$  (460.2 эВ), который также говорит об окисленном состоянии титана. На глубине 100 нм спектр  $Mo3d_{5/2}$  (228 эВ) в обоих средах, соответствует нитридной или металлической фазе, значения пиков для металлической и нитридной фаз достаточно близки, поэтому данный метод не

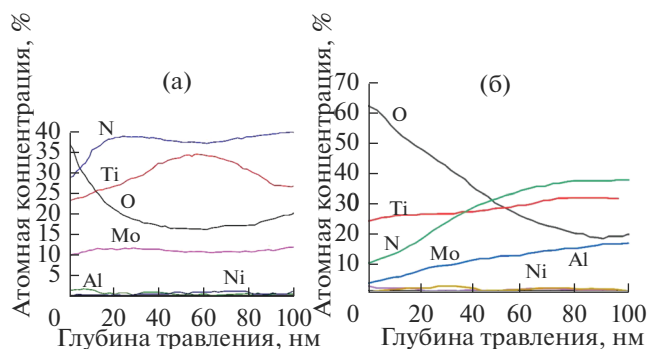


Рис. 4. Концентрационные профили покрытия серии 2, снятые после электрохимических испытаний в щелочной (а) и кислотной (б) средах.

позволят достоверно определить фазовый состав и заключение о наличии металлической фазы в покрытии делается на основании метода рентгеновской дифрактометрии. Спектр  $Ti2p_{3/2}$  (454.8 и 459.0 эВ) после испытаний в обоих средах свидетельствует о частичном окислении  $TiN$ .

На рис. 5 и 6 представлены снимки поверхности покрытий до и после электрохимических испытаний. На поверхности покрытий серий 1 (рис. 5) и 2 (рис. 6) не наблюдается следов коррозии, которые могли бы достигать подложки. Растворение этих покрытий происходит послойно или островками что позволяет использовать данные покрытия в качестве временной защиты подложки от коррозии.

#### Термическая стабильность покрытий

Изменение ОКР  $(TiAl)N$  с увеличением температуры отжига покрытий серии 1 и 2 по сравнению с исходным состоянием после термической обработки при  $600^\circ C$  ОКР возрастает с 20 и 13 нм до 24 и 25 нм соответственно для покрытий первой и второй серии. Одновременно с этим в покрытии серии 1 значения микродеформаций решетки  $(TiAl)N$  слабо изменяются с увеличением температуры отжига и примерно равны 1%. В покрытии второй серии наблюдается заметное снижение их величины с 1 до 0.06%. Высокое значение микродеформаций до отжига указывает на его концентрационную природу. Снижение микродеформаций может быть связано с замещением атомов Al в сложном нитриде  $(TiAl)N$  атомами Mo, поскольку размер атомов Mo ближе к размеру атомов Ti, чем размер атомов Al [22]. Учитывая различие в фазовом составе можно предположить, что в покрытии, которое содержит металлический Mo (серия 2), резкое снижение микродеформаций связано с большей диффузионной подвижностью атомов Mo, находящихся в металлической фазе относительно атомов, присутствующих в составе нитрида.

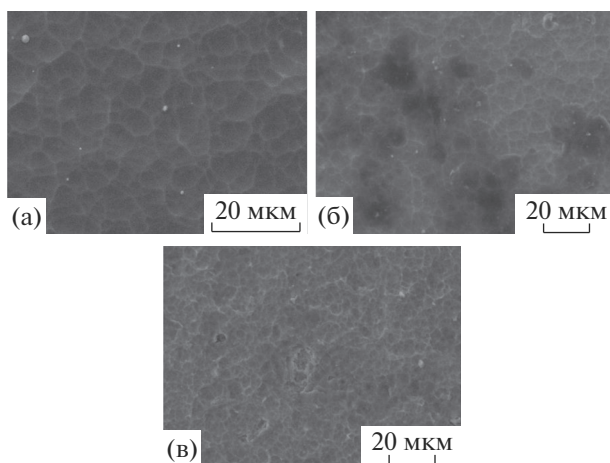


Рис. 5. СЭМ изображения поверхности покрытия серии 1 до (а) и после электрохимических испытаний в щелочной среде (б) и кислотной среде.

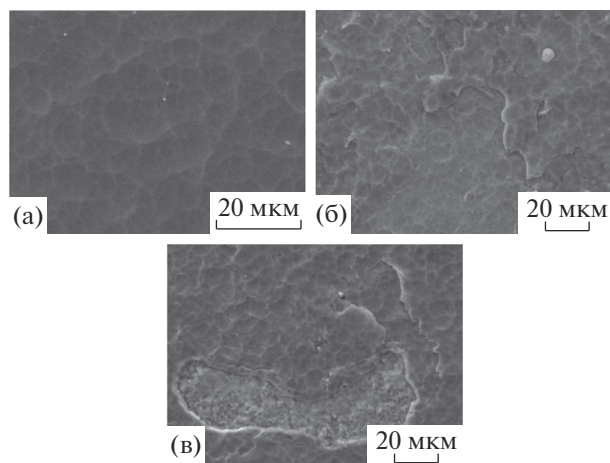


Рис. 6. СЭМ изображения поверхности покрытия серии 2 до (а) и после электрохимических испытаний в щелочной (б) и кислотной (в) средах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Arc-PVD были синтезированы покрытия Ti–Al–Mo–Ni–N в различных режимах осаждения. Установлено, что введение Mo снижает антикоррозионные свойства покрытия, изменяя тип коррозии на островковый. Однако, характер растворения является послойным, что обеспечивает временную защиту подложки от воздействия коррозионной среды. Результаты РФЭС демонстрируют, что при воздействии как щелочной так и кислотной сред состав покрытий на глубине 100 нм аналогичен исходному, из чего можно предположить, что функциональные свойства покрытия будут сохранены.

Отжиг при 600°C в вакууме приводит к увеличению размеров ОКР (TiAl)N с 20 до 24 нм и с 13 до 25 нм для покрытий Ti–Al–Mo–Ni–N первой и второй серий, в которых молибден присутствует в виде нитрида Mo<sub>2</sub>N и металлической фаз соответ-

ственно. При этом у покрытия второй серии наблюдается 15-ти кратное снижение микродеформаций с увеличением температуры отжига. У покрытия первой серии значение микродеформаций сохраняется в области 1%, характерного для исходного состояния покрытий обеих серий. Различие в поведении покрытий первой и второй серий при нагреве может быть связано с большей диффузионной подвижностью атомов молибдена, находящихся в покрытиях второй серии как в связанном состоянии (Mo<sub>2</sub>N), так и в виде металлической фазы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00321.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belov D.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O.* // Surface & Coating Technology. 2014. V. 260. P. 186–197.
2. *Блинков И.В., Белов Д.С., Волхонский А.О. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 1. С. 80–88; 2018. Т.54. №3. С. 269–279.
3. *Yang Q., Zhao L.R., Patnaik P.C. et al.* // Wear. 2006. V. 261. № 2. P. 119–125.
4. *Lugscheider E., Knotek O., Bobzin K. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2000. V. 133–134. P. 362–368.
5. *Franz R., Mitterer C.* // Surface and Coatings Technology. 2013. V. 228. P. 1–13.
6. *Solak N., Ustel F., Urgen M. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 174–175. P. 713–719.
7. *Gassner G., Mayrhofer P.H., Kutschej K. et al.* // Surface & Coatings Technology. 2006. V. 201. P. 3335–3341.
8. *Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O. et al.* // Applied Surface Science. 2016. V. 388. P. 13–23.
9. *Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Belov D.S. et al.* // The International J. Advanced Manufacturing Technology. 2018. V. 98. P. 593–601.
10. *Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O. et al.* // Surface & Coatings Technology. 2018. Article in press.
11. *Lihua Y., Dong S., Xu J., Kojima I.* // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 1864–1870.
12. *Soderberg H., Molina-Aldareguia J.M., Hultman L. et al.* // J. Applied Physics. 2005. V. 97. P. 114327.
13. *MinZhang, Kwang HoKim, ZhigangShao et al.* // J. Power Sources. 2014. № 253. P. 201–204.
14. *Tomaszewski Ł., Gulbinski W., Urbanowicz A. et al.* // Vacuum. 2015. № 121. P. 223–229.
15. *Belov D.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O. et al.* // Applied Surface Science. 2016. V. 388. P. 2–12.
16. *Heau C., Fillit R.Y., Vaux F. et al.* // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 120–121. P. 200–205.
17. *Barshilia H., Prakash M.S., Jain A. et al.* // Vacuum. 2005. № 77. P. 169–179.
18. *Barshilia H.C., Jain A., Rajam K.S.* // Vacuum. 2004. V. 72. P. 241–248.
19. *Ryabchikov A.I., Ryabchikov I.A., Stepanov I.B. et al.* // Vacuum. 2005. V. 78. P. 445–449.
20. *Sanjines R., Wiemer C., Almeida J. et al.* // Thin Solid Films. 1996. V. 290. P. 334–338.
21. *Chourasia A.R., Chopra D.R.* // Thin Solid Films. 1995. V. 266. P. 298.
22. *Shannon R.D.* // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics. 1976. V. 32. P. 238.