

Научноёмкие технологии в машиностроении. 2022. №10 (136). С. 26-33.
Science intensive technologies in mechanical engineering. 2022. №10 (136). P. 26-33.

Научная статья
УДК 539.234/620.193.43
doi:10.30987/2223-4608-2022-10-26-33

Роль фазового и элементного состава, структуры и текстуры покрытий AlN и $Ti_{1-x}Al_xN$ в их защитном эффекте

Анна Львовна Каменева, д.т.н.
ПНИПУ, г. Пермь, Россия
annkam789@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2882-1682>

Аннотация. Изучена роль фазового и элементного состава покрытий AlN и $Ti_{1-x}Al_xN$ в их защитном эффекте в 3 % масс. растворе NaCl. Установлены зависимости плотности тока коррозии и поляризационного сопротивления покрытий AlN и $Ti_{1-x}Al_xN$ от соотношения в них Al/Ti и фаз, обогащенных алюминием $c-AlN + h-AlN$ и титаном $c-TiN + h-Ti_3Al_2N_2$. Показана возможность управления коррозионными свойствами покрытий.

Ключевые слова: покрытия AlN и $Ti_{1-x}Al_xN$, структура, фазовый и элементный состав, 3 % масс. раствор NaCl, коррозионные свойства

Для цитирования: Каменева А.Л. Роль фазового и элементного состава, структуры и текстуры покрытий AlN и $Ti_{1-x}Al_xN$ в их защитном эффекте // Научноёмкие технологии в машиностроении. – 2022. – №10 (136). – С. 26-33. doi: 10.30987/2223-4608-2022-10-26-33.

Original article

The importance of phase and elemental composition, structure and texture of AlN and $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings in their protective effect

Anna L. Kameneva, Dr. Sc.Tech.
PNRPU, Perm, Russia
annkam789@mail.ru

Abstract. Phase and elemental composition of AlN and $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings in their protective effect in a 3% wt NaCl solution, are examined. The dependences of the corrosion current density and polarization resistance of AlN and $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings on the ratio of Al/Ti and phases enriched with aluminum $c-AlN + h-AlN$ and titanium $c-TiN + h-Ti_3Al_2N_2$ are found. The possibility of controlling the corrosion properties of coatings is shown.

Keywords: AlN and $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings, structure, phase and elemental composition, 3% wt NaCl solution, corrosion properties

For citation: Kameneva A.L. The importance of phase and elemental composition, structure and texture of AlN and $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings in their protective effect. / Science intensive technologies in Mechanical Engineering, 2022, no. 10 (136), pp. 26-33. doi: 10.30987/2223-4608-2022-10-26-33.

Коррозионное поведение покрытий чаще всего характеризуется плотностью тока коррозии $i_{кор}$ и поляризационным сопротивлением R_p (при потенциале коррозии). В работах [9 – 10] установлено, что покрытия AlN, $Ti_{1-x}Al_xN$, $Cr_{1-x}Al_xN$ и $Zr_{1-x}Al_xN$ (за исключением AlN) являются электрохимически

активными и процессы коррозии происходят не только на подложке в несплошностях покрытия, но и на его поверхности. Плотность тока коррозии для данных покрытий на быстрорежущей стали P18 составляет около 0,1 мкА см⁻².

В данном исследовании будет установлено

влияние фазового и элементного состава, строения и текстуры покрытий AlN и Ti_{1-x}Al_xN, осажденных методами магнетронного распыления и электродугового испарения, на их коррозионные свойства 3 % масс. растворе NaCl.

Материалы и методы

Покрытия AlN и Ti_{1-x}Al_xN наносили на различные подложки импульсным магнетронным напылением (ИМП) на автоматизированной установке UNICOAT600, оснащенной дуальной магнетронной системой с двумя плоскими мишенями 80×470 мм. Дополнительно покрытия Ti_{1-x}Al_xN наносили методом электродугового испарения (ЭДИ) для установления влияния микрокапель на коррозионную стойкость покрытий. Была использована модернизированная установка ННВ-И1 с двумя дугowymi испарителями с композитными катодами Ti_{0,5}Al_{0,5} и четырьмя протяженными несбалансированными

магнетронами прямоугольной формы с размером мишени 800×80 мм, закрепленными в дверце вакуумной камеры.

Размер тестовых образцов из сталей Ст3 и P18 составлял 10×10×3 мм, из твердого сплава ВК8 – 12×5×8 мм. Перед осаждением все тестовые образцы (подложки) были сначала механически отполированы, очищены ацетоном, обработаны в Нефрассе ультразвуковым методом, промыты водой, затем высушены теплым воздухом и, наконец, очищены этиловым спиртом для удаления поверхностных загрязнений и поверхностных оксидных слоев.

Вакуумную камеру откачивали до базового давления 9·10⁻⁴ Па. Ионную очистку-нагрев подложек осуществляли в среде Ag при высоком напряжении 950 В в течение 10 минут. Для увеличения адгезии покрытий AlN и Ti_{1-x}Al_xN к подложке наносили подслои Ti и/или TiN различной толщины (табл. 1).

1. Технологические параметры осаждения покрытий AlN и Ti_{1-x}Al_xN.

nc – нанокристаллический слой, *a* – аморфный слой

№ образца	Подложка	Покрытие	Метод осаждения	Толщина покрытия (мкм)	U _{см} (В)	Газовая смесь (%)		I, (А)	
						N ₂	Ar	Ti	Al
1	P18	Подслой 1 – TiN	ИМП	0,4	-60	25	75	15	-
		Подслой 2 – Ti	ИМП	0,1	-45	-	100	15	-
		Покрытие – nc-AlN	ИМП	2,6...2,7	-55	15	85	-	15
		Верхний слой a-AlN	ИМП	0,1	-40	15	85	-	15
2	Ст3	Подслой 1 – TiN	ИМП	0,1	-60	25	75	15	-
		Покрытие – Ti _{1-x} Al _x N	ИМП	1,6...1,7	-60	30	70	15	12
3	P18	Подслой – TiN	ИМП	1,2	-60	25	75	15	-
		Покрытие – Ti _{1-x} Al _x N	ИМП	3,0...3,1	-60	30	70	15	15
4	VK8	Подслой 1 – Ti	ЭДИ	0,2	-280	-	100	100	-
		Подслой 2 – TiN	ЭДИ	0,4	-280	100	-	100	-
		Покрытие – Ti _{1-x} Al _x N	ЭДИ	2,5...2,6	-280	100	-	100	100

Давление газовой смеси $P = 0,28$ Па в процессе ИМП и $P = 0,3$ Па в процессе ЭДИ оставалось неизменным в процессе осаждения покрытий AlN и Ti_{1-x}Al_xN. Фазовый и элементный состав покрытий AlN и Ti_{1-x}Al_xN изменяли путем управления током магнетрона (I), приложенным к Al мишени (чистота > 99 %), и напряжением смещения на подложке ($U_{см}$). Ток на Ti мишени (чистота > 99 %) в процессе ИМП, а также ток на композитных катодах Ti_{0,5}Al_{0,5} (производство «Гиредмет») в процессе ЭДИ оставался неизменным. Подробная информация о параметрах осаждения покрытий AlN и Ti_{1-x}Al_xN и их толщине представлена в табл. 1.

Элементный состав, толщину, морфологию поверхности и изломов покрытий AlN и Ti_{1-x}Al_xN, дефектность и их элементный состав изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 со

спектрометром Oxford X-Max и программным пакетом AZtec. Объемные доли фаз покрытий AlN и Ti_{1-x}Al_xN исследовали с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в Cu-K α -излучении при напряжении 30 кВ и токе 20 мкА [4 – 5].

Коррозионное поведение покрытий оценивалось плотностью тока коррозии $i_{кор}$ и поляризационным сопротивлением R_p . Электрохимические измерения (поляризационные кривые; спектры импеданса) проводились в 3 % масс. растворе NaCl (открытом для воздуха) при комнатной температуре (19...22 °C). Электрохимическая ячейка, подготовка электродов и ход измерений были описаны в других работах [6 – 8]. Все электродные потенциалы приведены по отношению к стандартному водородному электроду. Защитный эффект покрытий P оценивали по формуле ($i_{кор,подл}$ – плотность тока коррозии подложки):

$$P = \left[1 - \frac{i_{\text{кор}}}{i_{\text{кор.подл}}} \right] \cdot 100, \% \quad [9]$$

Пористость P определяли по формуле:

$$P = \frac{i_{\text{кор}}}{i_{\text{кор.подл}}} \cdot 100, \% \quad [10]$$

Результаты

Сводная дифрактограмма покрытий AlN, Ti_{1-x}Al_xN/12A, Ti_{1-x}Al_xN/15A, полученных методом ИМР, и покрытий Ti_{1-x}Al_xN/100A, осажденных методом ЭДИ, показана на рис. 1.

В табл. 2 приведены объемные доли (V) фаз, обогащенных алюминием с-AlN + h-AlN и титаном с-TiN + h-Ti₃Al₂N₂, а также степень текстурированности покрытий; в табл. 3 – элементный состав покрытий на большой площади

(основного покрытия). В табл. 4 приведен элементный состав капельных тел, несплошностей и участков покрытий AlN и Ti_{1-x}Al_xN вокруг них.

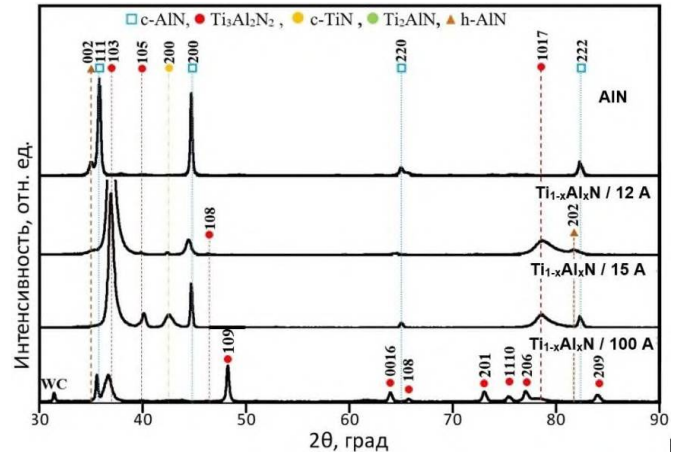


Рис. 1. Дифрактограммы участков покрытий AlN, Ti_{1-x}Al_xN / 12A Ti_{1-x}Al_xN / 15A, Ti_{1-x}Al_xN / 100A

2. Фазовый состав и степень текстурированности покрытий AlN и Ti_{1-x}Al_xN

№ обр.	Покрытие	Объемные доли фаз V , %					T
		WC	с-AlN	с-TiN	h-AlN	h-Ti ₃ Al ₂ N ₂	
1	AlN	-	91,56	-	8,44	-	0,24
2	Ti _{1-x} Al _x N/ 12A	3,82	15,00	21,64	-	59,54	0,55
3	Ti _{1-x} Al _x N/ 15A	-	5,24	0,66	4,38	89,72	0,75
4	Ti _{1-x} Al _x N/ 100A	-	21,82	7,60	-	70,58	0,30

3. Элементный состав покрытий AlN и Ti_{1-x}Al_xN (ат. %)

№ образца	Покрытие	Al	Ti	N	O	Ar	Fe	Al/Ti	(Al+Ti)/N
1	AlN	50,35	0,09	49,56	3,72	0,27	0,48	-	
2	Ti _{1-x} Al _x N/ 12A	24,50	40,18	35,32	-	-	-	0,61	1,83
3	Ti _{1-x} Al _x N/ 15A	28,25	43,20	28,55	-	-	-	0,65	2,50
4	Ti _{1-x} Al _x N/100A	31,07	34,88	34,05	-	-	-	0,89	1,94

4. Элементный состав участков покрытий AlN и Ti_{1-x}Al_xN вокруг их дефектов (отношения элементов в Al/Ti*, O, Fe и W приведены в ат. %)

Участок покрытия	Al/Ti			Al/N	(Al+Ti)/N			
	Ti _{1-x} Al _x N			AlN	Ti _{1-x} Al _x N			
	12 A	15 A	100 A	15 A	12 A	15 A	100 A	100 A
Площадь 1	28,09/22,49* = 1,25	27,49/22,87* = 1,20	21,48/30,60* = 0,70	1,11	1,03	1,02	1,09	
Участок 2	24,78/19,62* = 1,26	30,44/29,40* = 1,04	19,83/23,71* = 0,84	1,22	0,80	1,51	0,77	
Участок 3	7,01/5,71* = 1,23 O 10,53, Fe 20,87	16,7/37,87* = 0,44	2,98/15,84* = 0,19 O 14,52, W 25,41	-	0,36	2,04	0,50	

Нанокристаллитное покрытие AlN имеет преимущественную кристаллографическую ориентацию (111). Направление преимущественной кристаллографической ориентации (103) у покрытий Ti_{1-x}Al_xN при увеличении тока на магнетроне с Al мишенью не изменяется (см. рис. 1). Однако при увеличении тока на магнетроне с алюминиевой мишенью до 15 A степень текстурированности покрытия

Ti_{1-x}Al_xN повышается до 0,75 (см. рис. 1, табл. 2). Расширение пика (103) указывает на минимальный размер зерен и высокие напряжения, возникающие в кристаллической решетке. Покрытие Ti_{1-x}Al_xN, осажденное обладает минимальной степенью кристалличности и текстурированности (см. рис. 1).

В процессе осаждения покрытий AlN и Ti_{1-x}Al_xN в них образуются кубические с-AlN,

c-TiN и гексагональные h-AlN, h-Ti₃Al₂N₂ фазы. Покрытие AlN с объемными долями основной c-AlN ($V_{c-AlN} = 91,56\%$) и дополнительной h-AlN ($V_{h-AlN} = 8,44\%$) фаз максимально обогащено алюминием Al (50,35 ат. %) по сравнению с покрытиями Ti_{1-x}Al_xN (см. табл. 2, 3). Основное покрытие AlN_{0,9} незначительно обеднено азотом и имеет близкий к стехиометрическому состав (см. табл. 3, 4).

Покрытия Ti_{1-x}Al_xN, осажденные ИМР, максимально обогащены Ti, по сравнению с другими покрытиями (см. табл. 2, 3). В основном трехфазном покрытии Ti_{1-x}Al_xN / 12 А на основе h-Ti₃Al₂N₂, c-TiN и c-AlN фаз наблюдается минимальная величина соотношений элементов Al/Ti=0,61 и (Al+Ti)/N = 1,83 по сравнению с аналогичными покрытиями (см. табл. 3). Отношение Al/Ti в капельных телах и участках покрытия вокруг них увеличивается вдвое, в связи с двойным уменьшением Ti при сохранении содержания Al. Величина (Al+Ti)/N уменьшается до 0,8...1,03. По предельно минимальному содержанию Al и Ti в глубоких несплошностях покрытия Ti_{1-x}Al_xN / 12 А и минимальному соотношению их с азотом (Al+Ti)/N = 0,36, а также максимальному количеству Fe (20,87 ат. %), N (35,08 ат. %) и O (10,53 ат. %) можно судить об образовании в них окислов и/или оксидов и нитридов Fe (см. табл. 4).

Элементный состав основного покрытия Ti_{1-x}Al_xN / 15 А на основе фазы h-Ti₃Al₂N₂ отношение металлических элементов в нем Al/Ti = 0,65 и (Al+Ti)/N = 2,50 наиболее близко к стехиометрическому составу трехкомпонентной фазы h-Ti₃Al₂N₂ pdf card 01-071-4030: 28,57 ат. % Al, 42,86 ат. % Ti 28,57 ат. % N ат.%; Al/Ti = 0,67; (Al+Ti)/N = 2,50) (см. табл. 3). Кроме того, степень текстурированности данного покрытия максимальна и соответствует 0,75.

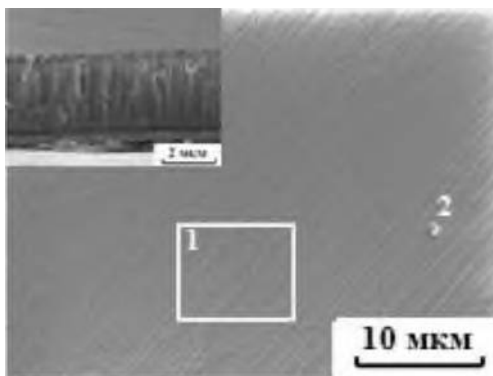
Содержание как Al, так и Ti в микрокаплях, участках покрытия Ti_{1-x}Al_xN и его несплошно-

стях максимально растет при повышении тока на магнетронах до 15 А, что отражается в уменьшении отношения металлических элементов Al/Ti до 1,04 и 1,2, соответственно (см. табл. 4).

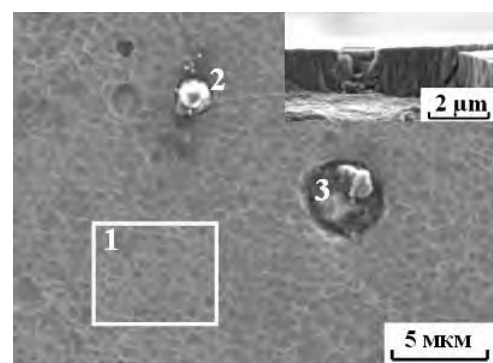
Содержание Ti 37,87 ат. % и Al 16,70 ат. % в несплошностях поверхности покрытия Ti_{1-x}Al_xN / 15 А максимально по сравнению с аналогичными покрытиями. По незначительно сниженному содержанию Al в несплошностях покрытия Ti_{1-x}Al_xN / 15 А и меньшим величинам Al/Ti = 0,44; (Al+Ti)/N = 2,04 по сравнению со стехиометрическим составом трехкомпонентной нитридной фазы h-Ti₃Al₂N₂ можно предположить образование в несплошностях покрытия нестехиометрического соединения Ti_{1-x}Al_xN, обогащенного Ti (см. табл. 4).

Трехфазное основное покрытие Ti_{1-x}Al_xN / 100 А на основе фаз h-Ti₃Al₂N₂, c-TiN и c-AlN, сформированное ЭДИ, с Al/Ti = 0,89 и (Al+Ti)/N = 1,94 наиболее обогащено алюминием по сравнению с другими покрытиями Ti_{1-x}Al_xN. Однако содержание Al многократно снижено в капельных телах Al/Ti=0,84, (Al+Ti)/N = 0,77, покрытия вокруг них Al/Ti = 0,70, (Al+Ti)/N = 1,09 и, особенно, в несплошностях Al/Ti = 0,19, (Al+Ti)/N = 0,50 (см. табл. 4). Несплошности поверхности покрытия Ti_{1-x}Al_xN / 100 А наиболее обеднены Al при максимальном количестве Ti (15,84 ат. %) и N (37,49 ат. %), что свидетельствует о преимущественном образовании в них нестехиометрического TiN (см. табл. 4). Возможно образование в несплошностях окислов и/или оксидов и нитридов W в связи с высоким содержанием W (25,41 ат. %) и O (14,52 ат. %). Присутствие кислорода несплошности поверхности покрытия Ti_{1-x}Al_xN / 100 А, как и покрытия Ti_{1-x}Al_xN / 12 А объясняется наличием остаточного кислорода в вакуумной камере.

Морфология поверхности и изломов AlN и Ti_{1-x}Al_xN покрытий показана на рис. 2.



а)



б)

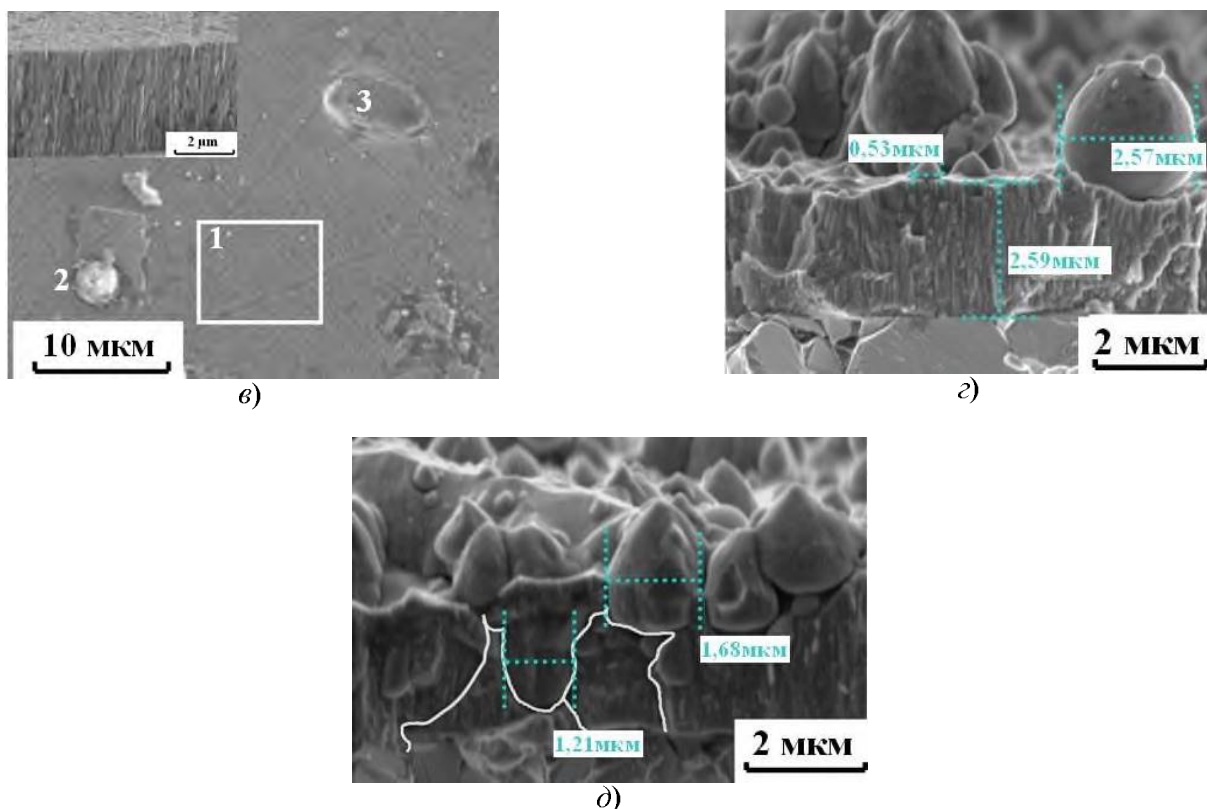


Рис. 2. Морфология поверхности и изломов покрытий:
а – AlN; б – $Ti_{1-x}Al_xN$ /СТ3; в – $Ti_{1-x}Al_xN$ /P18; г, д – $Ti_{1-x}Al_xN$ /BK8

Покрытие AlN с подслоями *nc*-TiN и Ti, основным слоем *nc*-AlN и верхним аморфным слоем *a*-AlN имеет плотную и свободную от дефектов структуру всех слоев (см. рис. 2, а). Локальное разрушение $Ti_{1-x}Al_xN$ / 12 А со столбчатой структурой, открывшейся после изготовления излома, вызвано образованием высоких внутренних напряжений, низкой когезионной прочностью микрокапель на его поверхности и внутри покрытия (см. рис. 2, б).

Глубина несплошностей на поверхности покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ / 15 А с нанокристаллической структурой, сформированного при увеличении тока на Al мишени до 15 А, и дефектность микрокапель снижается за счет увеличения плотности покрытия (см. рис. 2, в). На последних стадиях формирования покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ / 15 А образуются единичные

микрокапли с зернистой структурой (см. рис. 2, в).

На поверхности покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ / 100 А, сформированного ЭДИ, образуется большое количество аморфных микрокапель диаметром от 0,53 до 2,59 мкм, что характерно для данного метода (см. рис. 2, г). Микрокапли формируются на протяжении всего процесса формирования структуры покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ (см. рис. 2, г). Обнаружены единичные несплошности глубиной 0,29...0,65 мкм до подложки. Каналы, образуемые между микрокаплями и покрытием $Ti_{1-x}Al_xN$ / 100 А, выделены на рис. 2, д белым цветом.

Сравнение защитного эффекта многослойных покрытий AlN и $Ti_{1-x}Al_xN$ на различных подложках в 3 %-ном растворе NaCl приведено в табл. 5.

5. Коррозионные потенциалы, плотности тока коррозии и поляризационные сопротивления для подложек и покрытий в 3 %-ном растворе NaCl

№ образца	Покрытие	$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, мкА см ⁻²	$R_{п}$, кОм см ²	П, %	P, %
	P18	-0,330	16,70	1,7		
	СТ3	-0,283	23,20	1,8		
	BK8	-0,072	2,30	8,5		
1	AlN	-0,290	0,18	360	1,08	98,92
2	$Ti_{1-x}Al_xN$ / 12 А	-0,208	0,57	68	2,46	97,54
3	$Ti_{1-x}Al_xN$ / 15 А	-0,256	0,27	150	1,62	98,38
4	$Ti_{1-x}Al_xN$ / 100 А	-0,002	0,29	550	12,61	87,39

Зависимости коррозионных свойств $E_{кор}$, $i_{кор}$ и $R_{п}$ покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$ от соотношения в них *c*-AlN

фазы, обогащенной Al, и *h*- $Ti_3Al_2N_2$ фазы, обогащенной Ti, продемонстрированы на рис. 3.

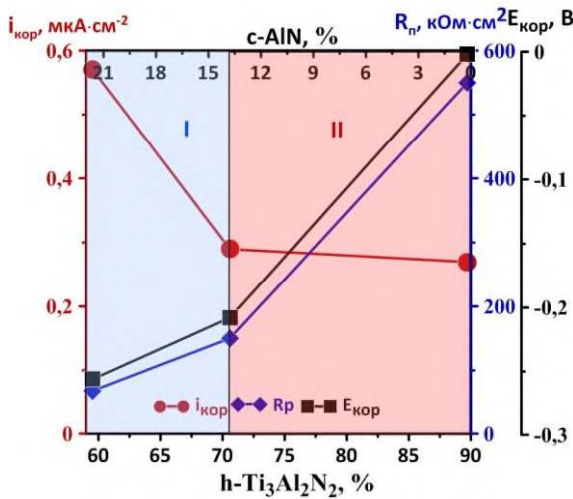


Рис. 3. Зависимость коррозионных свойств покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$ от соотношения фаз, обогащенных алюминием c-AlN и титаном h-Ti₃Al₂N₂

Наблюдается два интервала изменения коррозионных свойств двухфазных покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$, соответствующие объемным долям фаз $V_{h-Ti_3Al_2N_2} \sim 59...70\%$ и $V_{c-AlN} \sim 23...14\%$ для интервала I, и $V_{h-Ti_3Al_2N_2} \sim 70...90\%$, $V_{c-AlN} \sim 14...0\%$ – для интервала II. Рост объемной доли h-Ti₃Al₂N₂ фазы до 70% приводит к резкому снижению плотности тока коррозии, повышению потенциала коррозии и поляризационного сопротивления и, таким образом, к резкому улучшению коррозионных свойств покрытия. Многократное снижение или исключение c-AlN фазы способствует дополнительному улучшению коррозионных свойств покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$ (см. рис. 3).

Обсуждение

Более низкая плотность тока коррозии $i_{корр} = 0,18 \text{ мкА см}^{-2}$, высокое поляризационное сопротивление $R_{п} = 360 \text{ кОм см}^2$ и, как следствие, максимальная защитная эффективность $P = 98,92\%$ барьерного изоляционного покрытия AlN с электрохимически инертной поверхностью [6 – 8] на инструментальной стали P18 объясняется диэлектрическими и высокими защитными свойствами, высокой плотностью, минимальной пористостью $\Pi = 1,08\%$ и оптимальной толщиной 3,2...3,3 мкм.

Коррозионные свойства $E_{корр}$, $i_{корр}$ и $R_{п}$ покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$ зависят от их элементного и фазового состава, структуры и строения основного покрытия и его дефектных участков, толщины и пористости. Основное трехфазное покрытие $Ti_{1-x}Al_xN / 12 \text{ А}$, содержащее максимальное количество обогащенных титаном фаз (c-TiN или h-Ti₃Al₂N₂) и, как следствие более высокое содержание Ti по отношению к Al, и

имеющее максимальный градиент Ti и Al в различных участках покрытия, низкую когезионную прочность капельных тел, разрушающихся вследствие образования в них высоких внутренних напряжений, обладает меньшей защитной эффективностью $P = 97,54\%$ по сравнению с другими покрытиями. Причиной повышения $i_{корр}$ и уменьшения $R_{п}$ более, чем 3 и 5 раз, соответственно, является увеличение пористости до $\Pi = 2,46\%$, образование окислов и/или оксидов и нитридов Fe в глубоких несплошностях покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ и минимальная общая толщина покрытия 1,7...1,8 мкм. Однако более положительный коррозионный потенциал $E_{корр}$ покрытия $Ti_{1-x}Al_xN / 12 \text{ А}$ свидетельствует о его лучшей коррозионной стойкости по сравнению с углеродистой сталью Ст3.

Наноструктурированное покрытие $Ti_{1-x}Al_xN / 15 \text{ А}$ на стали P18 на основе фазы h-Ti₃Al₂N₂, наиболее близкое к ее стехиометрическому составу, характеризуется незначительно большей величиной $i_{корр} = 0,27 \text{ мкА см}^{-2}$, меньшими величинами $R_{п} = 150 \text{ кОм см}^2$ и $P = 98,38\%$ по сравнению с покрытием AlN. Данное покрытие имеет максимальное количество Ti, как в основном покрытии, так и во всех его участках, максимальную степень текстурированности, максимальную общую толщину 4,2...4,3 мкм, минимальную пористость $\Pi = 1,62\%$ и нестехиометрическое соединение $Ti_{1-x}Al_xN$, обогащенного Ti, в несплошностях покрытия.

Трехфазное наноструктурированное покрытие $Ti_{1-x}Al_xN / 100 \text{ А}$ на твердом сплаве BK8 на основе фаз h-Ti₃Al₂N₂, c-AlN и c-TiN (многократно меньшее количество) с общей толщиной 3,1...3,2 мкм, максимальным количеством Al в основном покрытии и обедненное им в несплошностях, коррозионностойким TiN в несплошностях покрытия, максимальным количеством аморфных капельных тел имеет лучший комплекс коррозионных свойств: минимальную скорость коррозии $i_{корр} = 0,29 \text{ мкА см}^{-2}$, наиболее положительный потенциал коррозии $E_{корр} = -0,002 \text{ В}$ и максимальное поляризационное сопротивление $R_{п} = 550 \text{ кОм см}^2$. Однако минимальная защитная эффективность $P = 87,39\%$ данного покрытия объясняется как более высокой коррозионной стойкостью самого твердого сплава BK8, так и повышенной пористостью покрытия $\Pi = 12,61\%$ вследствие образования многочисленных каналов между аморфными капельными телами и основным наноструктурированным покрытием, образованием в несплошностях окислов и/или оксидов и

нитридов W.

Полученные результаты показывают, что величина Al и преимущественно фазы c-AlN играет важную роль в коррозионной стойкости исследуемых покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$. Покрытие $Ti_{1-x}Al_xN$ с минимальным содержанием алюминия ($Al/Ti = 0,67$) в основном объеме и меньшим количеством фаз AlN, обогащенных Al, имеет минимальную скорость коррозии. Данный факт согласуется с работой [6 – 8].

Многослойные покрытия AlN и $Ti_{1-x}Al_xN$ имеют более высокий потенциал коррозии и поляризационное сопротивление, более низкую плотность тока коррозии в 3 %-ном растворе NaCl, характеризующие их более медленную коррозионную реакцию, тем самым более низкую скорость коррозии, защиту сталей Ст3, P18 и твердого сплава BK8 от коррозии несмотря на наличие в них дефектов.

Заключение

Эволюция коррозионных свойств покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$ в 3 %-ном растворе NaCl анализировалась по соотношению фаз, обогащенных алюминием c-AlN + h-AlN и титаном c-TiN + h-Ti₃Al₂N₂, и соотношениям элементов Al/Ti и (Al+Ti)/N в основном покрытии, капельных телах, несплошностях и участках покрытий вокруг них; степени текстурированности, толщины и пористости покрытий, их фазового и элементного состава в несплошностях.

Защитный эффект AlN и $Ti_{1-x}Al_xN$ и покрытий зависит от содержания в них Al, соотношения фаз, обогащенных Al (c-AlN и h-AlN), и фаз, обогащенных Ti (c-TiN и h-Ti₃Al₂N₂), структурного состояния покрытий, наличия сквозных дефектов до подложки, фазового и элементного состава в несплошностях. При росте содержания Ti и фазы h-Ti₃Al₂N₂ в покрытии скорость коррозии уменьшается.

Пористость покрытия, которая является мерой плотности дефектов, напрямую влияет на коррозионную стойкость, измеряемую защитной эффективностью. Защитная эффективность увеличивается с уменьшением пористости.

Наименьшая плотность тока коррозии наблюдается для:

– плотного наноструктурированного электрохимически инертного покрытия AlN на основе c-AlN фазы с минимальным содержанием h-AlN фазы, аморфным верхним слоем и максимальным содержанием Al;

– плотного наноструктурированного стехиометрического покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$, соответствующего фазе Ti₃Al₂N₂ с $Al/Ti = 0,65$ и

$(Al+Ti)/N = 2,50$.

Не электрохимически инертные покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$, электрохимические реакции в которых происходят не только на подложке (при разрыве покрытия), но и на границе покрытие/раствор, имеют плотность тока коррозии $0,27...0,57$ мкА см⁻², полярное сопротивление $68...550$ кОм см², потенциал коррозии $E_{кор} = -0,290...-0,002$ В.

Улучшению коррозионной стойкости покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$ в 3 %-ном растворе NaCl способствует плотная наноструктура, минимальная глубина несплошностей покрытия, минимальное количество капельных тел и их дефектность. Степень текстурированности покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$ в меньшей степени влияет на защитный эффект покрытий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Wang, L., Wang, M., Chen, H. Corrosion mechanism investigation of TiAlN/CrN superlattice coating by multi-arc ion plating in 3.5 wt% NaCl solution // Surface & Coatings Technology. – 2020. – V. 391. – 125660.
2. Замалетдинов, И.И., Кичигин, В.И., Каменева, А.Л., Ключков, А.Ю. Влияние покрытий TiN на коррозионное поведение сплава BK8 // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 6. – С. 32-38.
3. Wang, Q., Zhou, F., Yan, J. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests // Surface & Coatings Technology. – 2016. – V. 285. – PP. 203-213.
4. Каменева, А.Л. Влияние фазового и элементного состава $Ti_{1-x}Al_xN$ системы на ее трибологические свойства // Известия Самарского научного центра РАН. – 2013. – Т. 15. – № 4-1. – С. 59-64.
5. Каменева, А.Л., Сошина, Т.О. Закономерности влияния концентрации Al на свойства $Ti_{1-x}Al_xN$ пленок // Конструкции из композиционных материалов. – 2014. – № 3. – С. 40-45.
6. Kameneva, A., Antonova, N., Pesin, M., Makarov, V., Nikitin, S., Bublik, N. Structural and phase transformations control in Ti and Al cathode materials, WC-Co substrate, and $Ti_{1-x}Al_xN$ coating to improve their physico-mechanical and wear properties // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – V. 102. – 105726.
7. Kameneva, A.L., Kichigin, V.I. Corrosion, wear, and friction behavior of a number of multilayer two-, three- and multicomponent nitride coatings on different substrates, depending on the phase and elemental composition gradient // Applied Surface Science. – 2019. – V. 489. – PP. 165-174.
8. Kameneva, A.L., Kichigin, V.I., Bublik, N.V. Effect of structure, phase, and elemental composition of AlN, CrAlN, and ZrAlN coatings on their electrochemical behavior in 3% NaCl solution. Materials and corrosion. – 2022.
9. Yoo, Y.H., Le, D.P., Kim, J.G., Kim, S.K., Vinh, P.V. Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516. – № 11. – PP. 3544-3548.
10. Мрочек, Ж.А., Вершина, А.К., Латущкина, С.Д. Влияние технологических параметров процесса

осаждения TiN-покрытий на их защитные свойства // Технология ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки: материалы 5-й междунар. практ. конф.-выставки. СПб. – 2003. – С. 36-39.

REFERENCES

1. Wang, L., Wang, M., Chen, H. Corrosion mechanism investigation of TiAlN/CrN superlattice coating by multi-arc ion plating in 3.5 wt% NaCl solution // *Surface & Coatings Technology*. 2020. V. 391. 125660.

2. Zamaletdinov, I.I., Kichigin, V.I., Kameneva, A.L., Klochkov, A.Yu. Influence of TiN coatings on the corrosion behavior of VK8 alloy // *Corrosion: materials, protection*. 2011. No. 6. P. 32-38.

3. Wang, Q., Zhou, F., Yan, J. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests // *Surface & Coatings Technology*. 2016. V. 285. P. 203-213.

4. Kameneva, A.L. Influence of the phase and elemental composition of the Ti_{1-x}Al_xN system on its tribological properties // *Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2013. T.15. No. 4-1. P. 59-64.

5. Kameneva, A.L., Soshina, T.O. Patterns of the effect of Al concentration on the properties of Ti_{1-x}Al_xN films // *Structures from composite materials*. 2014. No. 3. P. 40-45.

6. Kameneva, A., Antonova, N., Pesin, M., Makarov, V., Nikitin, S., Bublik, N. Structural and phase transformations control in Ti and Al cathode materials, WC-Co substrate, and Ti_{1-x}Al_xN coating to improve their physico-mechanical and wear properties // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2022. V. 102. 105726.

7. Kameneva, A.L., Kichigin, V.I. Corrosion, wear, and friction behavior of a number of multilayer two-, three- and multicomponent nitride coatings on different substrates, depending on the phase and elemental composition gradient // *Applied Surface Science*. 2019. V. 489. P. 165-174.

8. Kameneva, A.L., Kichigin, V.I., Bublik, N.V. Effect of structure, phase, and elemental composition of AlN, CrAlN, and ZrAlN coatings on their electrochemical behavior in 3% NaCl solution. *materials and corrosion*. 2022. DOI: 10.1002/maco.202213073.

9. Yoo, Y.H., Le, D.P., Kim, J.G., Kim, S.K., Vinh, P.V. Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution // *Thin Solid Films*. 2008. V. 516. No. 11. P. 3544-3548.

10. Mrochek, Zh.A., Vershina, A.K., Latushkina, S.D. Influence of technological parameters of the process of deposition of TiN-coatings on their protective properties // *Technology of repair, restoration and hardening of parts of machines, mechanisms, equipment, tools and technological equipment: materials of the 5 th Intern. practical conf.-exhibitions*. SPb. - 2003. - P. 36-39.

Статья поступила в редакцию 05.06.2022; одобрена после рецензирования 17.06.2022; принята к публикации 25.06.2022.

The article was submitted 05.06.2022; approved after reviewing 17.06.2022; assepted for publication 25.06.2022.

