

разцов, расположенных перпендикулярно к оси катода. Эти данные согласуются с результатами работы [7], где показано, что основное количество капель молибдена распространяется в этом же направлении.

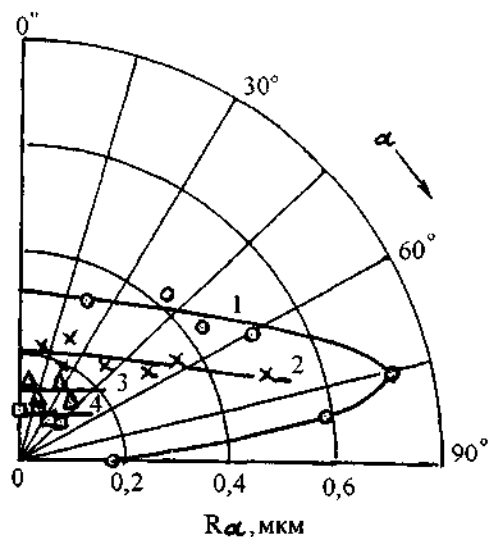


Рис.2. Угловые распределения шероховатости молибденовых покрытий, осажденных при $R = 6,5(1); 11(2); 20(3)$ и $35,5(4)$ см.

По величине изменения коэффициента переноса массы на поверхность сегмента с удалением ее от катода в области больших телесных углов можно предположить, что на долю «капель» приходится не менее 20% сконденсированного молибдена (при $\Omega = 1,5\pi$ ср).

Выводы. 1. Показано, что при осаждении молибдена из плазмы вакуумной дуго-

вого разряда основное количество материала ($\sim 60\%$) конденсируется в интервале телесных углов $\leq \Omega = 1,5$ пср при расстоянии катод-подложка 6,5 см.

2. С удалением от катода на расстояние от 6,5 до 35,5 см массоперенос значительно снижается (в $\sim 1,4$ раза при $\Omega = 1,5$ пср), что связано с отражением капель.

Библиографический список

1. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. *Металловедение тугоплавких и редких металлов.* – М.: Наука, 1971. – 240с.
2. Аксенов И.И., Коновалов И.И. и др. Исследование капельной фазы эрозии катода стационарной вакуумной дуги // *ЖТФ.* – 1984. – Т.54. – Вып.8. – С.1530-1534.
3. Егоров В.Д., Клубович В.В., Литвинов А.А. Фазовый состав плазмы, генерируемой стационарной вакуумной дугой // *Физика и химия обработки материалов.* – 1992. – Вып.6. – С.69-75.
4. Саблев Л.П., Долотов Ю.И., Ступак Р.И., Осипов В.А. Электродуговой испаритель металлов с магнитным удержанием катодного пятна // *ПТЭ.* – 1976. – Вып.4. – С.247-249.
5. Лунев В.М., Падалка В.Г., Хороших В.М. Исследование некоторых характеристик плазмы вакуумной металлической дуги // *ЖТФ.* – 1977. – Т.47. – Вып.7. – С. 1491-1495.
6. Белоус В.А., Лунев В.М. Шероховатость титановых покрытий, получаемых из несепарированных потоков плазмы вакуумного дугового разряда: Сб. ВАНТ. – Харьков. – 1998. – Вып.5(71). – С.89-90.
7. Хороших В.М. Об эрозии катода стационарной вакуумной дуги в капельной фазе // *Труды XIV Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению:* Сб. ВАНТ. – Алушта, 2000. – С.238-239.

УДК 533.9

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭРОЗИОННОСТОЙКИХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА

В.В.Кунченко, А.А.Андреев, Г.Н.Картмазов

г.Харьков, ННЦ "Харьковский физико-технический институт"

В настоящей работе представлены результаты комплексных исследований взаимосвязей состава, структуры, условий осаждения вакуумно-дуговых покрытий на основе нитридов Тi с их эрозионными свойствами. Исследования проведены на образцах из сплавов титана ВТ-6 и сплава ВТ-8 в исход-

ном состоянии ($HRC = 40...42$, $H_{05} = 3,2 \cdot 10^3$ МПа) и отожженных в вакууме при 920°C , 2 часа и 590°C – 2,5 часа ($HRC = 36...38$, $H_{05} = 2,8 \cdot 10^3$ МПа) ОТ-4 и на образцах из сталей 12Х18Н10Т, Х18Н9Т.

Нанесение покрытий производилось на установке типа "Булат". Толщина покрытий

составляла 4...15 мкм. Первичный вакуум – 10^{-4} Па. В ходе реализации технологического процесса в камеру напускался азот до давления 10^{-3} ...10 Па. Исследовались фазовый состав, структурные характеристики и микротвердость покрытий, проводились испытания на эрозионный износ в воздушно-пылевом потоке (молотый кварцевый песок) с концентрацией пыли $(2...3) \cdot 10^{-3}$ кг·м⁻³, размером частиц до 300 мкм и скоростью потока ~ 200 м·с⁻¹.^{*} Эрозионный износ определялся путем взвешивания образцов. Оценивался коэффициент эрозии (ξ) и коэффициент относительной стойкости (K), равный отношению ξ материала с покрытием к ξ материала без покрытия.

Целью работы являлась оценка возможности использования разрабатываемых покрытий в качестве эрозионностойких для лопаток компрессоров ГТД и оковок лопастей вертолетов.

Результаты исследований свидетельствуют о влиянии на эрозионную стойкость покрытий как условий их синтеза, так и параметров испытаний [1...5].

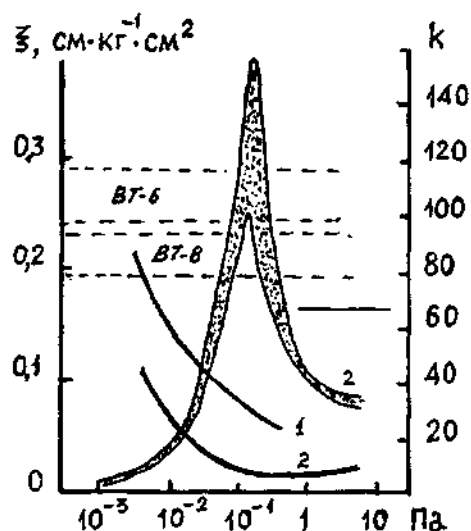


Рис. 1. Зависимость коэффициента эрозии (ξ) и относительной стойкости (K) покрытия от давления азота при конденсации. Толщина покрытия 10 мкм; $\alpha=70^\circ$, $U_n=-200$ В, покрытие на VT-6 (кривая 1) и на VT-8 (кривые 2).

Увеличение давления реакционного газа в процессе конденсации, а также энергии

* Испытания проведены при участии сотрудников ХВВАИУ (Л.И.Пятыхин, Е.П.Гурин) и ЦИАМ (Ю.А.Ножницкий, С.К.Юрасов).

осаждаемых ионов (потенциала подложки) способствует снижению значений коэффициента эрозии (ξ) и, следовательно, увеличению коэффициента относительной стойкости (K) (рис. 1, 2).

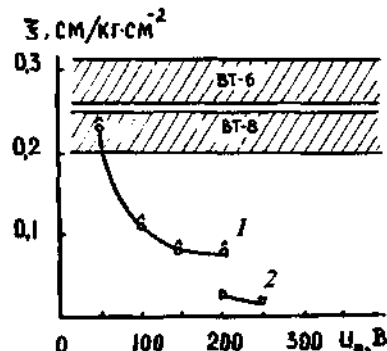


Рис. 2. Зависимость коэффициента эрозионного износа (ξ) покрытий от потенциала подложки при конденсации: 1-TiN_x, при $P_N=2,2 \cdot 10^{-2}$ Па на VT-8; 2-TiN_x, при $P_N=5,3 \cdot 10^{-1}$ Па на VT-8 (т/о).

Толщина покрытий ~ 10...15 мкм эффективно повышает эрозионную стойкость сплавов VT-6, VT-8, стали X18H10T как при малых, так и при больших углах падения (α) воздушно-пылевого потока (рис. 3). Из рисунков видно, что предварительный отжиг в вакууме сплава VT-8, приводящий к снижению микротвердости подложки, способствует повышению эрозионного износа покрытия при равных условиях конденсации и

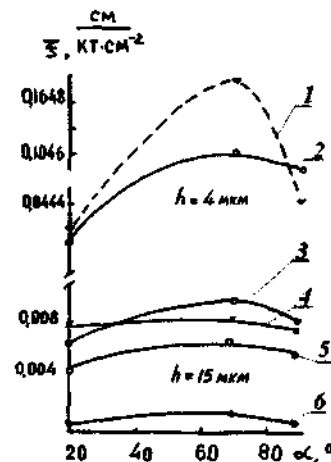


Рис. 3. Зависимость коэффициента эрозии (ξ) от угла падения потока (α) при $h=4\mu$:

- 1-TiN на VT-8, $P_N=4,5$ Па; $U_n=-200$ В;
 - 2-TiN на VT-8; $P_N=1,5 \cdot 10^{-1}$ Па; $U_n=-200$ В;
 - при $h=10...15\mu$:
 - 3-TiN, VT-8 (т/о), $P_N=5,2 \cdot 10^{-1}$ Па, $U_n=-200$ В;
 - 4-TiN, VT-8 (т/о), $P_N=1,5 \cdot 10^{-1}$ Па, $U_n=-200$ В;
 - 5-TiN, VT-8 (т/о), $P_N=5,2 \cdot 10^{-1}$ Па, $U_n=-250$ В;
 - 6-TiN, VT-8, $P_N=5,2 \cdot 10^{-1}$ Па, $U_n=-200$ В;
- (т/о – отжиг, в вакууме, 920 С, 2 ч. и 590 С – 2,5 ч.).

испытаний. Покрытия TiN, нанесенные на образцы стали, значительно уступают по эрозионной стойкости аналогичным покрытиям на титановых сплавах. Причиной этого могут быть: образующиеся на границе раздела подложка-покрытие переходные слои, значительно более низкие значения микротвердости стали, практически в 2 раза более высокий уровень сжимающих макронапряжений в покрытиях на стали по сравнению с таковыми на сплавах титана. Покрытия на основе нитридов титана, нанесенные на титановый сплав, не подвергавшийся вакуумному отжигу, превосходят по эрозионной стойкости материалы подложки в десятки раз и при угле падения потока $\alpha = 20^\circ$ сохраняют высокую эрозионную стойкость при расходе абразива вплоть до $220 \text{ г}\cdot\text{см}^3$ (рис. 4).

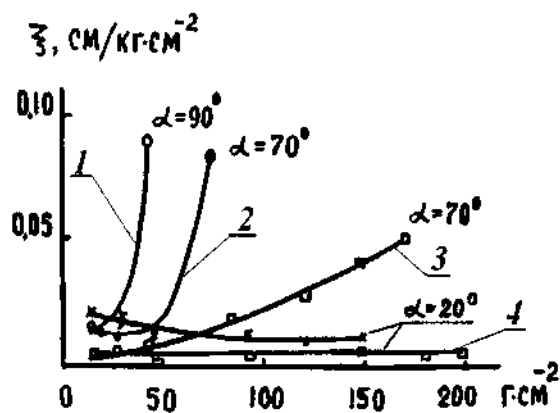


Рис. 4. Зависимость коэффициента эрозионного износа (ξ) покрытий от удельного расхода абразива при различных углах (α): 1, 2, 4 – TiN_x на VT-8 (т/о), $P_N = 5,5 \cdot 10^{-1}$ Па; 3, 5 – TiN_x на VT-8 (т/о), $P_N = 1,5 \cdot 10^{-1}$ Па.

Зависимости значений коэффициента относительной стойкости покрытия на основе нитридов титана от давления азота при конденсации (рис. 1) свидетельствуют о том, что максимальными значениями эрозионной и кавитационной стойкости [6] обладают монофазные покрытия, близкие к стехиометрическому составу TiN с минимальным уровнем микроискажений кристаллической решетки и преимущественной ориентацией (текстурой) (111) [7] плоскостей TiN-решетки в плоскости конденсата, полученные осаждением в области давлений 10^{-1} Па. Структура таких покрытий обладает нанослоистостью (средняя толщина слоев составляет $30 \dots 10 \text{ нм}$) (рис. 5).



Рис. 5. Электронно-микроскопическая фотография поперечного шлифа ионно-плазменного покрытия TiN, полученного в оптимальных условиях осаждения ($\times 50000$).

Гетерофазные покрытия, полученные в области давлений $P_N \leq 10^{-1}$ Па и $P_N \geq 1$ Па, отличающиеся высоким уровнем микроискажений кристаллической решетки составляющих их фаз и высокими значениями микротвердости [8], более интенсивно разрушаются под воздействием воздушно-пылевой и водно-кавитационной эрозии.

Очагами эрозионного разрушения покрытий являются макроскопические включения, главным образом, капли металла. Размер отдельных капель достигал $10 \dots 15 \text{ мкм}$. На рис. 6, 7 представлены электронно-микроскопические фотографии поверхности двух типов покрытий в области характерных очагов разрушения. Для покрытий, полученных в неоптимальных условиях, разрушение происходит послойно, занимая значительную зону вокруг сравнительно крупных очагов – выбитых из покрытия микрокапель. Стенки образующегося кратера имеют ступенчатый характер, свидетельствующий о послойном разрушении покрытия. Форма кратера не воспроизводит форму включений и является следствием хрупкого разрушения слоев покрытия на значительном удалении от кратера за счет распространения по микрослоям покрытия трещин, начинающихся от краев кратера (рис. 7).

Для покрытий, полученных в оптимальных условиях, разрушение также развивается

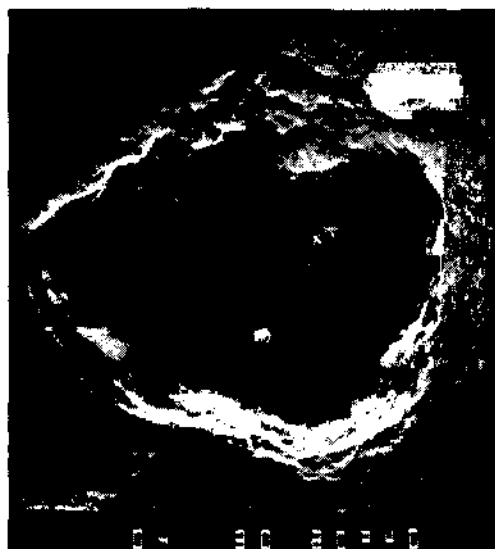


Рис. 6. Электронно-микроскопическая фотография зоны эрозионного разрушения TiN-покрытия, полученного в оптимальных условиях осаждения ($\times 3000$).

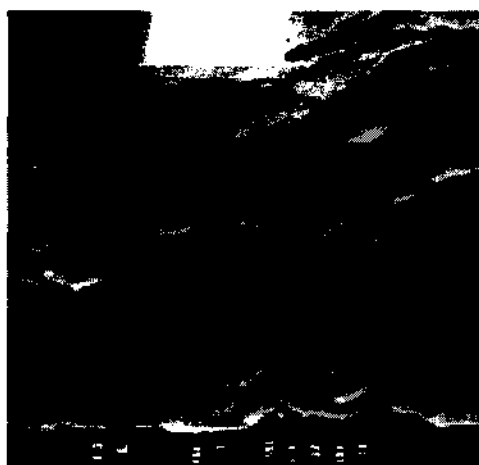


Рис. 7. Электронно-микроскопическая фотография одного из участков стенки эрозионного кратера гетерофазного покрытия ($\text{TiN}_x, \text{Ti}_2\text{N}$) ($\times 20000$).

ся от стенок кратера путем послойного скалывания и постепенного расширения кратера. Однако существенно меньшая толщина слоев обуславливает значительно более низкую скорость и менее хрупкий характер разрушения покрытий. Фотография поверхности свидетельствует о практическом отсутствии трещин в зоне разрушения (рис. 6). Более равновесное структурное состояние материала покрытия, достигаемое путем увеличения энергии ионов конденсируемого потока (U_{ii}), также способствует снижению коэффициента эрозии (рис. 2). Такие покрытия повышают предел усталости в 1,4 раза

(испытания на базе $N = 10^6$ циклов), в 1,2 раза снижают скорость коррозии титановых сплавов в 3%-м растворе NaCl [9].

Анализ результатов эрозионных испытаний позволяет сделать вывод о том, что эрозионная стойкость покрытий определяется их структурно-фазовым состоянием.

Область давлений $P \sim 10^{-1}$ обеспечивает получение более равновесных и практически монофазных покрытий на основе TiN стехиометрического состава с меньшими искажениями кристаллической решетки и микротвердостью на уровне $2,4 \cdot 10^4$ МПа. Формирование такой структуры покрытий частично уже объясняет их более высокие антиэрозионные свойства. Однако, по-видимому, основным объяснением повышения стойкости следует считать наблюдаемую для этих покрытий нанослоистость (толщина слоя $\sim 30 \dots 10$ нм). Согласно широко проводимым в настоящее время исследованиям наноструктурных твердых тел, такие размеры структурных составляющих приводят к одновременному повышению прочностных и пластических свойств материала, появлению вязкости при разрушении даже весьма хрупких материалов типа кубического нитрида бора, карбидов титана, кремния и др. [10].

Могут быть предложены различные механизмы естественного формирования многослойных и ультраногослойных структур. Одним из них может быть следующий.

При совместной конденсации двух компонентов (основного и примесного) первоначально оба компонента образуют достаточно однородную смесь. Этому способствуют активные процессы, протекающие на поверхности конденсации, связанные с перезарядкой ионов, выделением осаждающимися частицами избыточной кинетической энергии, теплоты конденсации. Часть этой энергии расходуется на нагрев подложки с установлением определенного градиента температуры. Другая часть в виде остаточной энергии сконденсировавшихся частиц обеспечивает повышенную радиационно стимулированную подвижность атомов, находящихся на поверхности. Состояние атомов на поверхности вследствие этого может быть охарактеризовано более высокой температурой. В ряде случаев данное

состояние на поверхности характеризуется как «псевдожидкое».

По мере нарастания покрытия часть его, прилегающая к подложке, вследствие охлаждения выходит из этого состояния, и примесные атомы, находящиеся в нем, перераспределяются. При определенных термодинамических условиях, например, при большей растворимости в жидком состоянии, они могут диффундировать в поверхностный («псевдожидкий») слой, создавая в нем повышенную концентрацию примесей. Аналогично протекают, например, процессы жидкофазной очистки металлов от примесей. Концентрация примесей в приповерхностном слое может достичь значений, соответствующих химическому соединению, которое в определенный момент и выделяется в виде слоя. Под ним остается слой конденсата, обедненный примесным элементом. В дальнейшем кристаллизация происходит на поверхности химического соединения с повторением всего цикла и образованием новых слоев.

Здесь рассмотрен случай образования химического соединения, но аналогично могут формироваться и твердые растворы с различной растворимостью примесей и др.

Слоистость, в том числе и наноразмерная, может создаваться также искусственно, путем изменения технологических параметров.

Выводы. 1. Показано, что за счет оптимизации состава покрытий, физико-технологических параметров их осаждения, формирования нанослойной (~20 нм) структуры, снижения уровня микроискажений и др. относительная эрозионная стойкость вакуумно-дуговых покрытий, в том числе TiN, по сравнению с титановыми сплавами увеличивается в 50...100 раз. При этом такие покрытия повышают предел усталости в 1,4 раза (испытания на базе $N=10^6$ циклов), в 1,2 раза снижают скорость коррозии титановых сплавов в 3%-м растворе NaCl.

2. Покрытия эффективнее на сплавах титана по сравнению со сталями. Разработаны опытные процессы нанесения покрытий с использованием установок типа «Булат» на лопатки компрессора ГТД и оковки лопастей вертолетов.

Библиографический список

1. Белан Н.В., Омельченко В.В., Прокопенко А.Н. и др. Повышение эрозионной стойкости рабочих лопаток компрессора ГТД // *Авиационная промышленность*. – 1986. – №10. – С 19-20.
2. Jonsson B. and Anre L. et. al. Avacuation of hard coatings on Steel by particle erosion // *Thin Sol. Films*, 137 (1986), 65-77.
3. Motojima S. and Kohno M. Corrosion and abrasion resistivities to sea water and whirled sea sand of TiN-coated stainless steel // *Thin Sol. Films*, 137 (1986), 59-63.
4. Odohira T. and Wada T. et. al. Cavitation-erosion resistance of ion plated Cr-TiN multilayer coating // *Surf. and Coat. Technol.*, 33 (1987), 301-308.
5. Rickerby D.S. and Burnett P.J. The wear and erosion resistance of hard PVD coatings // *Surf. and Coat. Technol.*, 33 (1987), 191-211.
6. Карпмазов Г.Н., Коваленко В.И., Кунченко В.В., Маринин В.Г. Исследование эрозии покрытий из нитрида титана под воздействием кавитации и воздушно-абразивного потока // *ВАНТ. Сер.: Физика рад. повреждений и рад. материаловед.* – Вып. 5 (71). – 1998. – С 71-73.
7. Sue J.E. and Troue H.H. Effect of crystallographic orientation on erosion characteristics titanium nitride coating // *Surf. and Coat. Technol.*, 33 (1987), 169-181.
8. Кунченко В.В., Кудрявцева Е.Е., Сопрыкин Л.И., Романов А.А., Гурин Е.П. О взаимосвязи структурного состояния материала покрытия и характера акустической эмиссии, возникающей при деформации сосредоточенной нагрузкой // *Дефектоскопия*. – 1994. – №3. – С. 85-89.
9. Пятыхин Л.И., Падалка В.Г., Кунченко В.В. и др. Исследование коррозионных свойств вакуумно-плазменных нитридно-титановых покрытий на сплаве ВТ-8 // *Защита металлов*. – Т.24. – С 996-998.
10. Шоршоров М.Х., Алымов М.И. Структурное состояние частиц ультрадисперсного размера и его влияние на физические и химические свойства массивных нанокристаллических материалов // *Материаловедение*. – 1998. – №8. – С. 1986 30-34.