

УДК 669.056.9

**В. А. Белоус¹, В. В. Васильев¹, С. К. Голтвяница², В. С. Голтвяница²,
Ю. А. Заднепровский¹, В. И. Коваленко¹, А. С. Куприн¹, Н. С. Ломино¹, А. А.
Лучанинов¹, В. Г. Маринин¹, В. Д. Овчаренко¹, Е. Н. Решетняк¹, В. Е. Стрель-
ницкий¹, Г. Н. Толмачева¹**

¹ Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины,
² ООО «Риал»; г. Харьков

АБРАЗИВНАЯ И КАВИТАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ TiN ПOKPЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ Al, Si, Y

Экспериментально изучено влияние состава структуры и условий формирования TiN покрытий, легированных Al, Si, Y, на механические свойства, кавитационную и абразивную стойкости. Покрытия получены на подложках из стали 12X18H10T в среде азота из потоков эрозионной плазмы катодов вакуумного дугового разряда с сепарацией и без сепарации макро-частиц. В качестве катодов использован титан с различным содержанием Al, Si, Y. Установлено, что легирование покрытий иттрием вызывает в зависимости от его процентного содержания в покрытии, уменьшения абразивного и кавитационного износа в несколько раз.

Ключевые слова: покрытия, нитриды, титан-алюминий, абразивный износ, кавитационный износ, катод.

Введение

В связи с возрастающими требованиями к повышению эксплуатационного ресурса оборудования транспортного, энергетического и авиационного машиностроения при сохранении его высокой надежности актуальными являются разработки по повышению соответствующих механических характеристик используемых конструкционных материалов. Одним из методов, активно разрабатываемых в последнее время, является создание на поверхности материалов защитных покрытий. Наиболее перспективными в этом направлении являются методы формирования ионно-плазменных покрытий предпочтительно с ионной имплантацией упрочняемой поверхности. Поэтому защита компрессорных лопаток авиационных ГТД, в ряде случаев, осуществляется формированием на их поверхности ионно-плазменных TiN покрытий. Эксплуатация лопаток с покрытиями и ранее проведенные нами исследования [1] показали, что ионно-плазменные покрытия TiN, полученные с применением вакуумного дугового разряда, имеют достаточно высокие стойкости к воздействию кавитации и воздушно-пылевого потока. Однако, сформулированные в последнее время требования по существенному увеличению эксплуатационных параметров оборудования, вызывают необходимость в дальнейшем увеличении стойкости защитных покрытий на его элементах.

В данной работе представлены результаты исследования свойств TiN покрытий, полученных

из потоков эрозионной плазмы катодов вакуумно-дугового разряда, изготовленных из титана с различным содержанием Al, Si, Y. При этом применены различные способы транспортировки плазмы.

Оборудование и методики исследований

Покрытия осаждали на установках типа «Булат» с системой сепарации плазмы от макро-частиц и без нее (НПП) [2]. Сепарацию осуществляли, используя систему формирования радиальных потоков (СФРП) [3] и с прямолинейным магнитоэлектрическим фильтром (ПМЭФ) [2]. Принципиальная схема установки с СФРП приведена на рис. 1, а установки с ПМЭФ – на рис. 2.

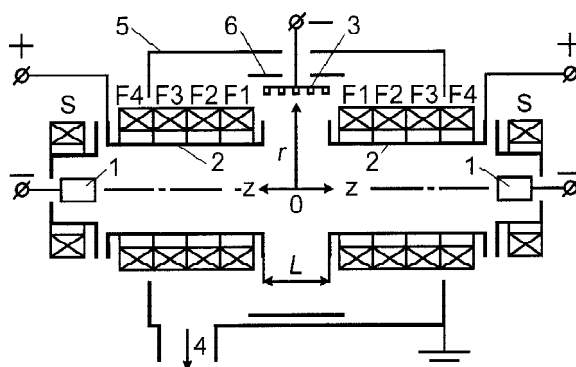


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с СФРП: 1 – катод; 2 – анод; 3 – подложки для нанесения покрытий; 4 – откачка; 5 – вакуумная камера; 6 – защитный экран; F1–F4 – секции фокусирующих соленоидов; S – стабилизирующие катушки

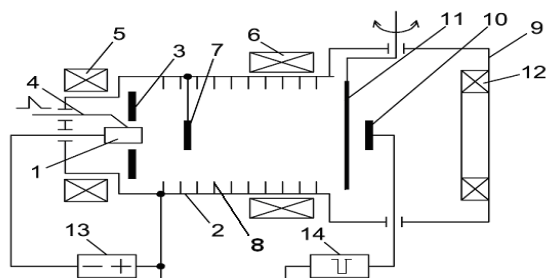


Рис. 2. Схема вакуумно-дугового источника с прямоточным фильтром: 1 – катод; 2 – анод; 3 – вспомогательный анод; 4 – поджиг; 5, 6, 12 – магнитные катушки; 7 – экран; 8 – диафрагмы; 9 – вакуумная камера; 10 – подложкодержатель; 11 – заслонка; 13 – источник питания дуги; 14 – генератор высоковольтных импульсов

Осаждение покрытий на установке с СФРП осуществляли в атмосфере азота при совместной работе двух источников металлической плазмы, расположенных соосно навстречу друг другу, а на установках с ПМЭФ и НПП из эрозионной плазмы потоков с одного катода. В первом случае подложкодержатель для образцов располагался вне зоны прямой видимости с катодов на расстоянии $r = 175$ мм, а в остальных случаях на расстоянии 260 мм и 350 мм соответственно. Детальное описание работы установок представлено в монографии [3]. Подложки размером $20 \times 10 \times 1$ мм изготавливали преимущественно из стали 12Х18Н10. Нанесение покрытий проводили при давлении азота в вакуумной камере $0,09\text{--}0,16$ Па и отрицательном потенциале $100\text{--}200$ В на установках с НПП и СФРП, а на установке с ПМЭФ при подаче импульсов отрицательного потенциала амплитудой 1500 В, длительностью импульса 5 мкс с частотой 24 кГц. Ток дуги поддерживали на уровне $90\text{--}100$ А. Для нанесения покрытий использованы катоды из титана ВТ1-0, сплавов Ti-Si, Ti-Al, Ti-Al-Si, Ti-Al-Y с различным содержанием легирующих элементов. Состав покрытий определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа на вакуумном сканирующем кристаллдифракционном спектрометре «СПРУТ». Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3,0 в фильтрованном излучении $\text{Cu-K}\alpha$. При этом в приведенных составах получаемых покрытий концентрация азота не учитывалась. Нанотвердость и модуль Юнга измеряли с помощью прибора Nanoindenter G200 методом непрерывного измерения жесткости. Значение H определяли на глубине индентации, равной 10% от толщины пленки. В качестве служебных характеристик покрытий исследованы их абразивная и кавитационная (эрозионная) стойкости. Эрозионную стойкость оценивали гравиметрическим методом по результатам испытаний на установке МСВ-1 с магнитоотрицательным преобразователем при частоте колебаний излу-

чателя 20 кГц и амплитуде 30 мкм [4]. Морфологию поверхности до и после испытания изучали при помощи оптического микроскопа ММУ-3. Абразивный износ определяли по схеме плоскость – диск. Поверхность диска с жестко закрепленными абразивными зёрнами контактировала с плоскостью образца с покрытием. Скорость движения поверхности диска вблизи покрытия составляла $4,38$ м/с при нагрузке на образец $2,2$ Н. Испытания на жаростойкость проведены в условиях воздушной атмосферы до температуры 1000 °С.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования структуры и состава покрытий, проведенные с применением рентгеновского флуоресцентного анализа, рентгеновской дифрактометрии, металлографии показали, что при использованных параметрах осаждения покрытий с применением ПЭМФ соотношение компонентов в катоде достаточно хорошо воспроизводится в пленках, а для НПП на уровне 50% . Значения периода кристаллической решетки (ПКР) покрытия (Ti,Al)N лежат в интервале $0,4196\text{--}0,4212$ нм и существенно ниже, чем в конденсатах TiN. В пленках TiN период кристаллической решетки составляет $0,4279$ нм при $0,4243$ нм, характерных для структуры TiN. Уменьшение ПКР покрытия с Al обусловлено образованием твердого раствора (Ti,Al)N с замещением атомов Ti в структуре меньшими по размеру атомами Al. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) в покрытиях (Ti,Al)N почти в два раза ниже, чем в TiN и составляет $6,7$ нм. При легировании покрытий небольшим количеством иттрия ПКР нитрида уменьшается, а средний размер ОКР увеличивается до $9,4$ нм. Это свидетельствует о том, что в пленках $\text{Ti}_{0,5-x}\text{Al}_{0,5}\text{Y}_x\text{N}$ атомы иттрия не замещают атомы металла в кубической решетке нитрида, но способствуют стабилизации пересыщенного твердого раствора (Ti,Al)N и играют важную роль в формировании межкристаллитных границ.

Зависимость структурных параметров покрытий от содержания иттрия представлена на рис. 3.

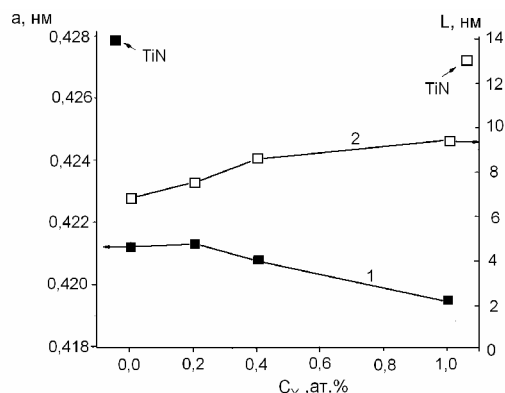


Рис. 3. Зависимости периода решетки (1) и размера ОКР (2) нитрида со структурой типа NaCl от концентрации Y в покрытиях $\text{Ti}_{0,5-x}\text{Al}_{0,5}\text{Y}_x\text{N}$

Анализ микрофотографий шлифов поперечных сечений покрытий системы (Ti-Al-Y)N, отличающихся концентрацией иттрия, показывает, что увеличение процентного содержания добавки существенным образом изменяет характер структуры покрытия: при малом (0,5 вес. %) количестве Y сохраняется свойственная для TiN столбчатость зерен, а при увеличении его содержания до 3,5 вес. % структура становится псевдоаморфной. Аналогичная картина наблюдается и в случае покрытий на основе (Ti-Si)N с различным содержанием добавок кремния.

В соответствии со структурой и составом покрытий их механические характеристики и характер износа при различных видах нагружения различен. Покрытия, содержащие кремний в количествах до 2,9 вес. % разрушаются при воздействии кавитации относительно равномерно по всей поверхности под вибратором, создающим кавитационную зону. Типичные кинетические кривые разрушения, полученные при осаждении с НПП при различных условиях формирования покрытия системы (Ti-Si)N представлены на рис. 4. Видно, что ход кинетических кривых, характеризующих износ покрытий, одинаков, однако величина разрушения зависит как от давления, так и от величины отрицательного потенциала, при котором находится подложка в процессе осаждения покрытия.

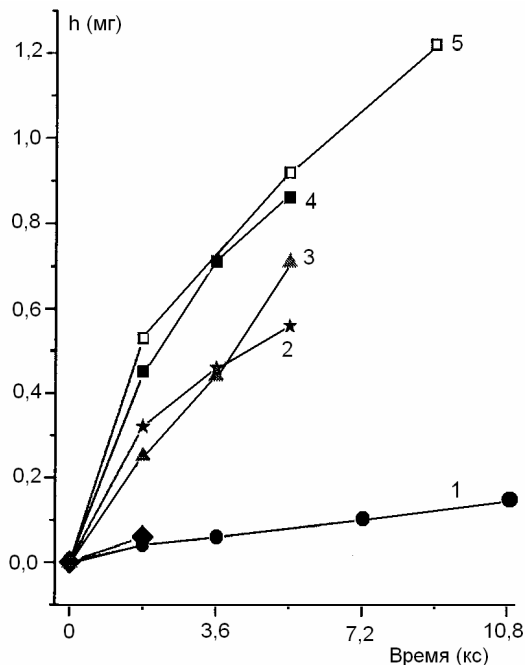


Рис. 4. Кинетические кривые разрушения (Ti-Si)N покрытий, полученных при различных условиях осаждения при воздействии на них кавитации:

1 – TiN ($p = 0,12$ Па, $U = -250$ В); 2 – ($p = 1,06$ Па, $U = -150$ В); 3 – ($p = 1,06$ Па, $U = -25$ В); 4 – ($p = 1,06$ Па, $U = -50$ В); 5 – ($p = 0,13$ Па, $U = 50$ В); p – давление реакционного газа; U – потенциал подложки; h – средняя глубина разрушения

Испытания покрытий системы (Ti-Al-Y)N, полученных при осаждении с НПП показали, что ход кинетических кривых подобен ходу у покрытий (Ti-Si)N, однако величина разрушения уменьшается. При исследовании покрытий этой же системы (Ti-Al-Y)N, но с использованием осаждения с ПЭМФ характер кинетических кривых несколько изменяется, что иллюстрирует рис. 5.

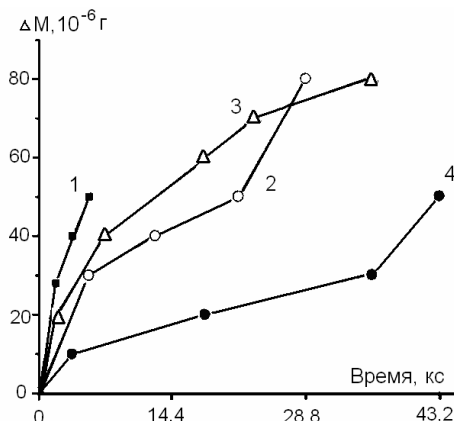


Рис. 5. Кинетические кривые кавитационного износа покрытий различного состава:
1 – Ti-N; 2 – (Ti-Al)N; 3 – (Ti-Al)N+0,4 вес. % Y;
4 – (Ti-Al)N+1 вес. % Y

Данные рис. 5 показывают, что фактически на кинетических кривых имеется три участка. Первый участок соответствует удалению с поверхности покрытия слабо связанных частиц, второй – разрушению собственно покрытия, третий – разрушению покрытия совместно с подложкой. Характер разрушения и влияние на него иттрия представлены на рис. 6.

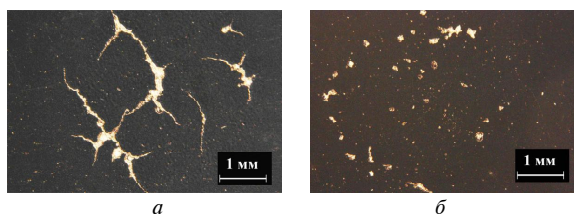


Рис. 6. Микрофотографии зоны разрушения поверхности покрытий после кавитационных испытаний:
а – покрытие (Ti,Al)N, длительность испытаний 8 часов;
б – покрытие (Ti,Al)N+1at % Y, длительность испытаний 10 часов

Из рис. 5, 6 видно, что легирование покрытий иттрием приводит с ростом количества иттрия к переходу разрушения от преобладающего в виде трещин к точечному, обусловленному наличием дефектов. При этом скорость разрушения ниже, по сравнению с покрытием без иттрия (Ti-Al)N. Величины средней стойкости покрытий, определенные из кинетических кривых до третьего участка представлены в таблице совместно с другими характеристиками механических свойств.

Механические характеристики покрытий представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав покрытия	Транспортировка плазмы	Твердость, Н, ГПа	Модуль Юнга Е, ГПа	H^3/E^2 , ГПа	Относительная кавитационная стойкость	Относительная абразивная стойкость	Величина импульсного напряжения на подложке
Ti-N	НПП	33,3	486	0,16	1	1	
(Ti-1,0Si)N	"-	34,5	445	0,21	0,274	1,86	
(Ti-1,6Si)N	"-	35	490	0,18	0,174	-	
(Ti-2,4Si)N	"-	35,7	481	0,2	0,182	4,3	
(Ti-26Al-0,5Y)N	"-	37,1	480	0,22	0,56	0,35	
(Ti-22Al-3,5Y)N	"-	35,1	440	0,22	0,27	1,1	
(Ti-20Al-4,5Y)N	"-	31,8	394	0,21	0,42	8,2	
Ti-N	СФРП	31	438	0,16	1	1	
Ti-TiN-Ti	"-	29	380	0,17	0,25	0,73	
(Ti-2Al)N	"-	36	437	0,24	0,19	0,61	
(Ti-8,5Al-1,5Si)N	"-	40	452	0,31	0,38	5,5	
(Ti-31,7Al-0,3Y)N	"-	37	448	0,25	0,24	2,75	
Ti-N	ПЭМФ	30,3	415	0,161	1	1	
(Ti-36Al)N	"-	31,4	436	0,163	1,65	2,5	
(Ti-36Al-0,5Y)N	"-	32,8	453	0,172	1,7	6,6	
(Ti-36Al-1Y)N	"-	37	499	0,203	4,13	2,5	
(Ti-36Al-2,5Y)N	"-	36	445	0,236	3,3	20	0
(Ti-36Al-2,5Y)N	"-	34,1	408	0,238	6,6	8	0,5
(Ti-36Al-2,5Y)N	"-	35,8	418	0,263	10	13,3	1
(Ti-36Al-2,5Y)N	"-	28	380	0,152	7,2	14,5	2

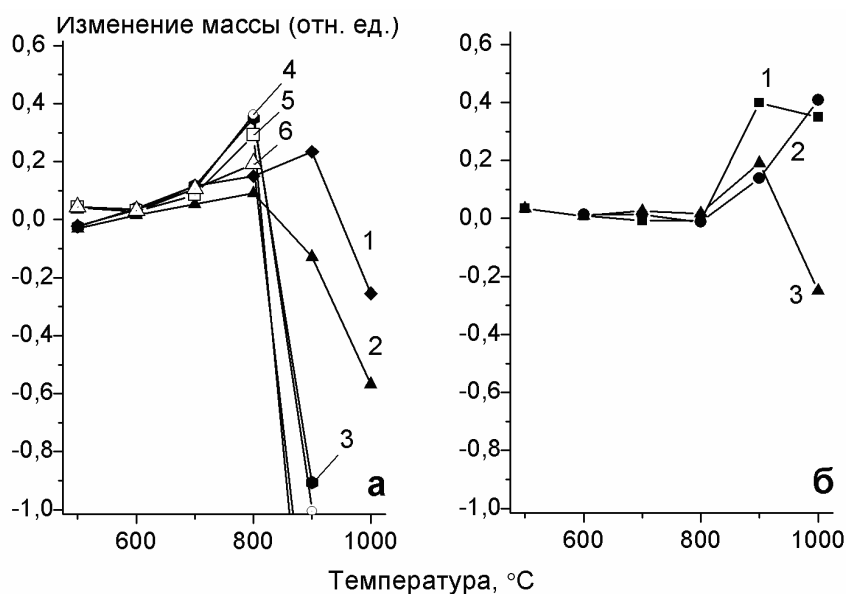


Рис. 7. Жаростойкость покрытий с разным содержанием добавок:

а – (Ti-Si)N–покрытия, содержание кремния составляет 2,9 вес. % (1); 2,0 вес. % (2); 1,3 вес. % (3); кривые 4, 5 и 6 соответствуют TiN–покрытиям, полученным в разных режимах осаждения;
 б – (Ti-Al-Y)N–покрытия, содержание иттрия составляет: 0,5 вес. % (1); 3,5 вес. % (2); 4,5 вес. % (3)

На рис. 7 приведены результаты испытаний покрытий с НПП на жаростойкость при атмосферном отжиге. В качестве измеряемой величины использовали изменение массы образцов с покрытиями: положительные значения изменения масс относятся к процессам образования окисных пленок, а отрицательные – к их отшелушиванию. Из рисунка следует, что все исследован-

ные покрытия состава (Ti-Si)N не окисляются вплоть до температуры 600 °С, а покрытия (Ti-Al-Y)N – до 800 °С. Добавка иттрия способствует повышению стойкости к окислению вследствие образования при нагреве на границах зерен фазы Y_2O_3 . При повышении температуры выше 800 °С наблюдается растрескивание и отслаивание покрытий. Такая резкая их деграда-

ция, по-видимому, происходит в результате различий в КТР окисленного по всей толщине покрытия и материала подложки, когда преодолеваются силы сцепления пленки с подложкой.

Выводы

1. Определены технологические параметры получения защитных покрытий на основе нитрида титана, легированных Si, Al, Y, с применением катодов различного состава и способов транспортировки эрозионной плазмы вакуумно-дугового разряда.

2. Установлено, что наличие в плазме кремния и иттрия при формировании покрытий приводит к созданию безстолбчатой субмикроскопической структуры.

3. В зависимости от способа транспортировки эрозионной плазмы, состава и структуры покрытий их твердость изменяется от 29 до 37 ГПа, а модуль Юнга от 380 до 499 ГПа, что существенно выше по сравнению с данными для нитрида титана.

4. Показано, что в исследованном интервале значений содержания иттрия в покрытиях, его влияние на кавитационную и абразивную стойкость наиболее существенно при транспортировке плазмы с ПЭМФ.

5. Средние скорости кавитационного и абразивного износа (Ti-Al-Y)N покрытий в 3–5 раз ниже, чем покрытий (Ti-Al)N и до 10 раз ниже, чем TiN, что обусловлено ключевой ролью иттрия в подавлении столбчатого роста и формиро-

вании нанокристаллической структуры с прочными межзеренными границами.

Таким образом, полученные легированные покрытия на основе нитрида титана эффективно противостоят комплексу разрушающих факторов и могут быть использованы для продления ресурса работы деталей, работающих в экстремальных условиях.

Список литературы

1. Исследование эрозии покрытий из нитрида титана под воздействием кавитации и воздушно-абразивного потока / [Г. Н. Картмазов, В. В. Кунченко, В. И. Коваленко и др.] // Вопросы атомной науки и техники, сер. ФРП и РМ. — 1998. — 5(71). — С. 71–73.
2. Аксенов И. И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы / И. И. Аксенов. — Харьков : ННЦ ХФТИ, 2005. — 212 с.
3. Transformation of axial vacuum arc plasma flows into radial stream and their use in coating deposition / [I. I. Aksenov, V. M. Khoroshih, N. S. Lomino, etc.] // IEEE Trans. on Plasma Science. — 1999. — Vol. 27. — № 4. — P. 1026–1029.
4. Коваленко В. І. Обладнання для дослідження ерозії покриттів при мікроударному діянні / В. І. Коваленко, В. Г. Маринін // Вопросы атомной науки и техники. Сер.ФРП и РМ. — 1998. — 5(71). — С. 83–85.

Поступила в редакцию 08.09.2011

Білоус В.А., Василь'єв В.В., Голтвяниця С.К., Голтвяниця В.С., Задніпровський Ю.О., Коваленко В.І., Купрін О.С., Ломіно М.С., Лучанінов О.А., Маринін В.Г., Овчаренко В.Д., Решетняк О.М., Стрельницький В.Є., Толмачева Г.М. Абразивна та кавітаційна стійкість TiN покриттів, легованих Al, Si, Y

Експериментально вивчено вплив елементного складу, структури та умов формування TiN покриттів, легованих Al, Si, Y, на механічні властивості, кавітаційну та абразивну стійкість. Покриття були осажені на підкладки із сталі 12X18H10T в середовищі азоту з потоків ерозійної плазми катодів вакуумного дугового розряду з сепарацією та без сепарації макрочасток. В якості матеріалу катодів використано титан з різним вмістом Al, Si, Y. Встановлено, що легування покриттів ітрієм призводить, в залежності від його процентного вмісту в покритті, до зменшення абразивного та кавітаційного зносу в декілька разів.

Ключові слова: покриття, нітриди, титан-алюміній, абразивний знос, кавітаційний знос, катод.

Belous V., Vasyliiev V., Goltvyanitsa V., Goltvyanitsa S., Luchaninov A., Zadniprovsyky Yu., Kovalenko V., Kuprin A., Lomino N., Marinin V., Ovcharenko V., Reshetnyak E., Strel'nitskij V., Tolmacheva G. Abrasive and cavitation durability of tin coatings doped with Al, Si, Y

The influence of the composition, structure and deposition conditions on the mechanical properties, abrasive and cavitation durability of TiN coatings doped with Al, Si, Y was experimentally studied. The coatings were deposited on the substrates of stainless steel from the streams of vacuum arc plasma generated in the nitrogen gas both with macroparticle filtration and without one. Ti alloys with different content of Al, Si, Y were used as the material for the cathodes of the vacuum arc plasma sources. It was shown that doping coatings with a few percents of Y resulted in considerable decrease in their abrasive and cavitation wear.

Key words: coatings, nitrides, titanium-aluminum, abrasive wear, cavitation wear, cathode.