

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

---

Национальный Институт Авиационных Технологий НИАТ

На правах рукописи



**СМИРНОВА Анастасия Николаевна**

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ВАКУУМНЫХ ИОННО-  
ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ  
КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ**

Специальность: 05.16.06 – «Порошковая металлургия  
и композиционные материалы»

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: –доктор технических наук, профессор  
Петров Леонид Михайлович

Москва 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

|    |                                                                                                                                       |      |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
|    |                                                                                                                                       | Стр. |
|    | Введение                                                                                                                              | 4    |
|    | Глава I. Состояние вопроса                                                                                                            | 11   |
|    | 1.1. Влияние технологических инструментальных воздействий на формирование физико-химических свойств поверхности и поверхностного слоя | 12   |
|    | 1.2 Роль поверхности и поверхностного слоя в формировании эксплуатационных характеристик изделий                                      | 18   |
|    | 1.3 Формирование поверхностного слоя деталей из конструкционных металлических материалов при вакуумной ионно-плазменной обработке     | 23   |
|    | 1.4 Технологическая наследственность и параметры поверхностного слоя, определяющие качество формируемых поверхностных слоев           | 30   |
|    | 1.4.1 Классификация процессов очистки металлической поверхности под воздействием плазмы                                               | 31   |
|    | 1.4.2 Влияние параметров ионного травления на энергетические и геометрические свойства поверхности                                    | 32   |
|    | 1.4.3 Принципы и этапы формирования диффузионной зоны и функциональных слоев при вакуумной ионно-плазменной обработке                 | 41   |
|    | 1.4.4 Формирование барьерного слоя                                                                                                    | 42   |
|    | 1.4.5 Формирование покрытий на основе системы Ti-N                                                                                    | 48   |
| II | Объекты и методы исследования                                                                                                         | 67   |
|    | 2.1. Объекты исследования                                                                                                             | 67   |
|    | 2.2. Оборудование и методы исследования                                                                                               | 67   |
|    | 2.2.1 Оценка изменения химического состава рентгенофлуоресцентным методом                                                             | 69   |
|    | 2.2.2 Оценка энергетического состояния поверхностного слоя                                                                            | 72   |
|    | 2.2.3 Оценка микротвердости поверхности                                                                                               | 75   |
|    | 2.2.4 Исследование энергетического состояния поверхностного слоя на нано-уровне с помощью ВАХ-ик                                      | 76   |

|     |                                                                                                                                                                                |     |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|     | 2.2.5 Послойный количественный анализ в тлеющем разряде                                                                                                                        | 78  |
|     | 2.2.6 Ускоренные сравнительные испытания в камере<br>соляного тумана                                                                                                           | 79  |
|     | 2.2.7 Исследование фазового состава методом<br>рентгеноструктурного анализа                                                                                                    | 80  |
|     | 2.2.8 Измерение шероховатости поверхностного слоя                                                                                                                              | 82  |
| III | Влияние параметров плазменных потоков при ВИП<br>обработке на изменение свойств поверхностного слоя КММ                                                                        | 84  |
|     | 3.1 Исследование влияния состояния поверхностного слоя<br>СТ1сп на защитные свойства поверхности в зависимости от<br>вида технологической обработки                            | 86  |
|     | 3.2 Исследование влияния состояния поверхностного слоя<br>конструкционной стали 30ХГСА на защитные свойства<br>поверхности в зависимости от вида технологической<br>обработки  | 106 |
| IV  | Влияние воздействия газо-металлических потоков на<br>структурное состояние и защитную способность<br>многослойных катодных покрытий                                            | 123 |
|     | 4.1 Влияние тока дуги катода на формирование защитной<br>способности титанового слоя                                                                                           | 124 |
|     | 4.2 Влияние схемы напыления и параметров ВИП обработки<br>на формирование защитной способности TiN покрытия                                                                    | 133 |
| V   | Формирование многослойных защитных покрытий системы<br>Ti -N и Ti -Z r -N                                                                                                      | 150 |
|     | Выводы по работе                                                                                                                                                               | 168 |
|     | Список литературы                                                                                                                                                              | 170 |
|     | Приложение 1. Титульный лист (ММ) 1.4.2402-2017 «Ускоренные<br>коррозионные испытания поверхностного слоя конструкционных<br>металлических материалов в среде соляного тумана» | 179 |
|     | Приложение 2. Титульный лист 1.4.2403-2017 «Комплексная оценка<br>защитных свойств коррозионностойких катодных вакуумных ионно-<br>плазменных покрытий»                        | 180 |
|     | Приложение 3. Акт о внедрении ТР 1.4.2403-2017                                                                                                                                 | 181 |

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность работы**

Условия эксплуатации современной авиационной техники предполагают повышенные требования к физико-механическим и химическим свойствам изделий из конструкционных сталей (КС). Наиболее часто снижение ресурса и потеря работоспособности деталей происходит в результате повреждения их поверхности и поверхностного слоя при воздействии коррозионно-активных сред в условиях хранения и эксплуатации.

Для обеспечения работоспособности изделий в период эксплуатации применяются покрытия, формируемые различными технологиями поверхностной обработки, в том числе вакуумной ионно-плазменной (ВИП) обработкой. Основными преимуществами ВИП технологии являются экологическая чистота, широкий диапазон химического состава покрытий и возможность модифицирования поверхности деталей газовой и металлической плазмой. Это позволяет рассматривать ВИП технологии в качестве одного из наиболее перспективных методов поверхностной обработки.

Защитная способность коррозионностойких покрытий определяется их химическим составом и наличием структурных дефектов.

Так покрытия на основе коррозионностойкого титана (Ti) могут обладать переменной защитной способностью в зависимости от их целостности и наличия в них структурных дефектов.

Создаваемые при ВИП обработке покрытия являются катодными покрытиями, относительно обрабатываемой поверхности, и их защитная

способность зависит от эффективности и последовательности осуществления технологических этапов их формирования.

Обеспечение сплошности и бездефектности катодных покрытий является сложной научно-технической задачей, решение которой должно носить комплексный характер и учитывать эффективность всех технологических воздействий плазменных потоков, влияние их технологических параметров на тип, толщину и свойства создаваемых структур.

В настоящее время широкое использование ВИП технологий сдерживается рядом факторов: недостаточностью данных по контролю качества покрытий, отсутствием научнообоснованных критериев оценки эффективности технологических этапов очистки и активации поверхности, выбора параметров ВИП обработки.

Для формирования бездефектных или малодефектных покрытий на первых этапах воздействия плазменных потоков на поверхность решающее значение имеет оценка и контроль изменения свойств исходной поверхности. Это особенно важно на этапе осаждения первого слоя покрытия, когда происходит рост первичных наноразмерных металлических слоев, формируются зоны взаимной диффузии и могут возникать дефекты типа аномальных кристаллических образований.

Поэтому исследование условий и установление закономерностей формирования защитной способности коррозионностойких покрытий на основе титана и его нитрида при технологических воздействиях потоков газовой и металлической плазмы в процессах ВИП обработки КС являются актуальными.

**Цель работы:** установить закономерности формирования защитных свойств коррозионностойких покрытий из титана и его нитрида, сформированных на конструкционных сталях методом вакуумной ионно-плазменной обработки.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Установить закономерности развития коррозионных процессов в зависимости от процессов формирования микрогеометрии и физико-химических свойств поверхностей при технологических воздействиях (шлифовка, абразивная обработка, электронный нагрев, обработка в вакууме потоками металлической и газовой плазмы).

2. Установить закономерности влияния основных технологических параметров плазменных потоков на формирование нанорельефа и наноструктуры блокирующего слоя Ti на поверхности обрабатываемого материала при ВИП обработке.

3. Установить закономерности влияния параметров процесса осаждения TiN покрытий на формирование пограничного диффузионного поверхностного слоя системы «КС-покрытие».

4. Разработать экспресс-методики оценки коррозионной стойкости после различных видов технологической обработки и нанесения покрытий, позволяющие повысить точность получаемых результатов.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что воздействие плазменных потоков в процессе ВИП обработки изменяют технологическую наследственность КС, устраняя дефектность поверхностного слоя, сформированного в процессе инструментальной обработки.

2. Установлены зависимости влияния давления рабочего газа (аргон) на плотность и характер дефектов монослойного покрытия на основе титана, а также его защитную способность, определяемую пористостью покрытия.

3. Установлены закономерности влияния опорного напряжения ( $U_{оп}$ ), тока дуги ( $I_d$ ) и давления рабочего газа на формирование зоны взаимной диффузии элементов подложки и элементов покрытия.

Показано, что при  $I_d=70$  А глубина зоны взаимной диффузии и толщина монослойного покрытия TiN составляют около 6 мкм и 4-5 мкм, соответственно,

и не зависят от  $U_{оп}$  и давления азота. При увеличении  $I_d$  до 110А толщина покрытия и глубина зоны взаимной диффузии зависят от величин  $U_{оп}$  и рабочего давления азота.

4. Установлено влияние  $U_{оп}$  на кристаллографические особенности TiN покрытия и на микротвердость. При  $U_{оп}=U_{пл.}$  формируется практически бестекстурное монослойное TiN покрытие, обеспечивающее предельно высокую микротвердость порядка 90 ГПа. При  $U_{оп}=-100В$  формируется текстура с преимущественной ориентации плоскостей гранецентрированной решетки TiN (111) и (200) в плоскости покрытия. При этом микротвердость покрытий составляет около 50 ГПа.

5. Разработаны технологические условия обеспечения наилучшей защитной способности коррозионностойких ВИП-покрытий конструкционных сталей: шероховатость обрабатываемой поверхности  $\leq 0,05$  мкм, электронный нагрев до температуры 180 °С, ионная очистка низкотемпературным модулем «Плагус», пористость покрытия должна находиться в пределах 1-2 микропоры на 1 см<sup>2</sup>, формирование многокомпонентного покрытия Ti-N-Zr вместо однокомпонентного Ti-N.

### **Практическая значимость работы**

1. Разработана экспресс методика ускоренных коррозионных испытаний (около 24 минут) позволяющая определить влияние технологических воздействий параметров ВИП обработки на защитные свойства поверхности КС.

На ее основе в ОАО НИАТ разработан методический материал по проведению ускоренных коррозионных испытаний ММ 1.4.2402-2017 «Ускоренные коррозионные испытания поверхностного слоя конструкционных металлических материалов в среде соляного тумана».

2. Разработан ТР 1.4.2403-2017 «Комплексная оценка защитных свойств коррозионностойких катодных вакуумных ионно-плазменных покрытий» по проведению ускоренных коррозионных испытаний для оценки технологических

воздействий плазменных потоков на коррозионную стойкость осаждаемых покрытий».

3. Разработано коррозионностойкое вакуумное ионно-плазменное покрытие на основе системы Ti-Zr-N с высокой сплошностью на уровне 1-2 микропоры на  $\text{см}^2$  и защитной способностью, обусловленной эффектом самопассивации.

Разработанные в результате выполнения диссертационной работы технологические рекомендации по проведению оценки защитных свойств коррозионностойких катодных вакуумных ионно-плазменных покрытий ТР 1.4.2403-2017 и методики по ускоренным коррозионным испытаниям ММ 1.4.2402-2017 используются в ОАО НИАТ для исследований свойств поверхности при выполнении тематических и хоздоговорных работ.

### **Научные положения, выносимые на защиту**

1. Кинетические параметры развития коррозии для малоуглеродистой и низколегированной стали, не зависящие от вида технологической поверхностной обработки и позволяющие оценить степень сопротивления поверхности коррозионной среде.

2. Закономерности формирования структуры и свойств коррозионностойкого монослойного покрытия на основе Ti с защитной способностью, не уступающей многослойному покрытию системы Ti- TiN.

3. Закономерности формирования диффузионной пограничной зоны системы «КС-покрытие» и технологические способы управления процессами прямой и обратной диффузии элементов покрытия и подложки.

### **Апробация результатов**

Материалы работы доложены на 11 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: на VII научной конференции по гидроавиации «Гидро-авиасалон-2008», Россия, г. Геленджик, 5 - 6 сентябрь, 2008 г.; на 6 -ой международной конференции «Покрытия и обработка поверхности», Россия, г.

Москва, СК «Олимпийский», 18 -20 марта, 2009 г.; на 9 -ой международной конференции «Пленки и покрытия», Россия, г. Санкт-Петербург, 26-29 мая, 2009 г.; на IX научной конференции по гидроавиации «Гидро-авиасалон-2010», Россия, г. Геленджик, 5 - 6 сентябрь,; 2010 г. МГУ Аэроконгресс.; на 13-ой всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия», Россия, г. Москва, 25-26 ноября, 2014; на IV-ой международной научной конференции «Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении», Россия, г. Москва, 24-25 ноября, 2015 г.; на XIV международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия», Россия, г. Москва, 29-30 ноября, 2016 г.; на XII международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», Россия, г. Москва, 11-13 апреля, 2017 г.; на V-ой международной научной конференции «Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении», Россия, г. Москва, 8-10 ноября, 2017 г; на международном юбилейном постоянно действующем научно-техническом семинаре «Электровакуумная техника и технология», Россия, г. Москва, 10 апреля, 2018 г.

### **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликовано 26 печатных работ, в том числе 5 статей в журналах из Перечня ведущих научных журналов и изданий ВАК РФ. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация содержит 181 страницу машинописного текста, 89 рисунков, 15 таблиц. Работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы из 70 наименований и 3 приложений.

### **Краткое содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, отражены научная новизна, практическая значимость, приведены научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** обсуждаются современные тенденции и принципы формирования коррозионностойких покрытий на стальной подложке методами вакуумной ионно-плазменной обработки.

**Вторая глава** работы посвящена объектам и методам исследований, применяемых в ходе выполнения диссертационной работы.

**В третьей главе** приведены экспериментальные данные влияния плазменных потоков в процессе ВИП обработке на изменение поверхностных свойств сталей Ст1сп и 30ХГСА, определяющих чувствительность поверхности к данным технологическим воздействиям при ускоренных коррозионных испытаниях.

**В четвертой главе** приведены результаты исследований влияния потоков газометаллической плазмы на защитную способность монослойных вакуумных ионно-плазменных катодных покрытий на основе титана и его нитрида.

**В пятой главе** приведены результаты экспериментальных работ по формированию многослойных защитных покрытий систем Ti-N и Ti-Zr-N. В результате проведенных работ получено многослойное покрытие системы Ti-Zr-N со значением пористости равное 0,02% на 1 см<sup>2</sup>.

**Выводы по работе** содержат основные результаты диссертационной работы.

## **Глава 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА**

Любое технологическое инструментальное воздействие на поверхность КС, изменяя физико-химическое состояние поверхности и поверхностного слоя, воздействует на его работоспособность, определяя срок службы и надежность работы изделия в целом. Так микротвердость волнистого поверхностного слоя после механической обработки имеет неоднородный характер и чем выше шероховатость и больше неоднородность механических свойств по поверхности, тем хуже гидродинамические свойства и коррозионная стойкость конструкционной стали [3].

Коррозионные разрушения поверхности происходят в первую очередь из-за структурной неоднородности, дефектности поверхности и нестабильности физико-химических свойств, которые возникают при технологической обработке изделия и получают дальнейшее развитие в период их эксплуатации.

Изменять степень дефектности поверхностного слоя и тем самым технологическую наследственность можно путём удаления наиболее дефектного слоя или его изменения в процессах ВИП обработки, таких как модифицирование, диффузионное насыщение, бомбардировка газо-металлической плазмой и нанесение покрытий различного состава и конструкции.

Наиболее подробно в литературе рассмотрены вопросы изменения исходной технологической наследственности при формировании защитных свойств покрытий на основе титана и его нитрида (TiN). Изменение физико-химического состояния поверхностного слоя КС характеризуется упрочнением, остаточными

напряжениями, структурно-фазовым состоянием, химическим составом и изменением микрогеометрии поверхности. Информационными носителями изменения технологической наследственности являются структурно-энергетические поверхностные или объёмные превращения, полученные в ходе осуществления той или иной технологической операции. Для определения эффективности и проведения контроля полученной технологической наследственности необходимо иметь объективные параметры контроля, подтвержденные своей систематичностью.

В настоящее время работы, касающиеся формирования покрытий системы «КС-TiN», а так же анализа полученных свойств характеризуются не систематической методологией, которая не охватывает полностью изучение проблем касающихся формирования стабильных свойств системы «КС - покрытие». Это связано, в частности, с недостаточностью данных по вольтамперным (ВАХ) характеристикам, отражающим состояние поверхности, ее электрофизические и химические свойства, топографию и наноструктуру в процессах технологической ВИП обработки.

Принципы построения защитных коррозионностойких покрытий с учетом физико-химических свойств осаждаемых или модифицирующих химических элементов практически не описываются. Анализ применяемых в настоящее время методов контроля сплошности поверхностного слоя покрытий или степень её коррозионного поражения, определил необходимость создания дополнительного метода оценки защитных свойств формируемых покрытий.

На основе анализа литературных источников поставлена цель и сформулированы задачи исследований.

### **1.1. Влияние технологических инструментальных воздействий на формирование физико-химических свойств поверхности и поверхностного слоя**

Практически вся номенклатура деталей от простых до сложных форм изготавливается в процессах технологических инструментальных воздействиях, осуществляемых на исходных поверхностях заготовок. С помощью режущего, абразивного или иного вида инструмента получают изделия разных форм и размеров. Применение современного автоматизированного оборудования, при лезвийной обработке, с большими технологическими возможностями по параметрам резания, позволяет реализовывать различные виды и типы поверхностных структур обрабатываемого металла.

На обрабатываемой поверхности наибольшей степени пластической деформации подвергаются наружные приповерхностные слои металла, где микротвердость имеет максимальное значение, рисунок 1.1. По мере удаления от обработанной поверхности вглубь металла, степень пластической деформации уменьшается и соответственно ей, уменьшается микротвердость.

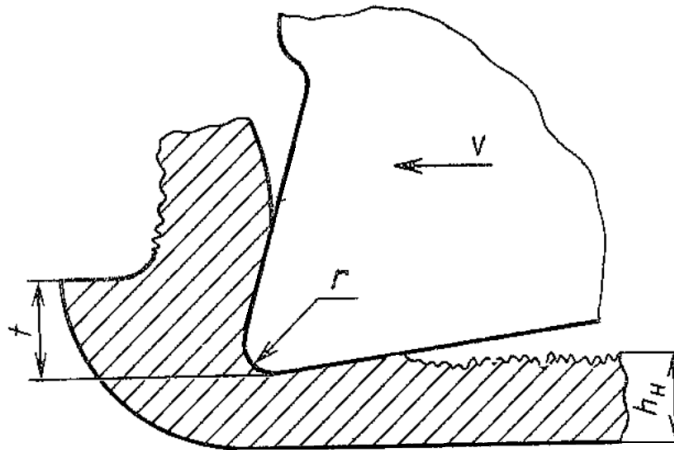
Упрочнение слоя пластически деформированного металла, прилегающего к обработанной поверхности, может быть оценено также значением остаточных напряжений  $\sigma_0$ , измеренным, например, рентгенографическим методом. В зависимости от характера предшествующих пластических деформаций остаточные напряжения могут быть растягивающими и сжимающими.

Обладая различными механическими свойствами металлы, в процессе стружкообразования, способны подвергаться, в различной степени, пластической деформации, что отражается на глубине упрочненного слоя.

Глубина упрочненного слоя тесно связана с режимами резания – она увеличивается с ростом подачи и, наоборот, уменьшается с увеличением скорости резания [3]. Формируемые свойства в процессе пластической деформации обычно не обладают структурной стабильностью, т.к. под влиянием внешней среды со временем могут, происходить процессы релаксации, естественного старения, изменение ползучести и твердости. Степень упрочнения слоя металла, непосредственно примыкающего к обработанной поверхности, а также степень

упрочнения деформированной стружки и нароста оценивается методом измерения микротвердости.

Наиболее интенсивная деформация наблюдается в металле срезаемой стружки, где и обнаруживаются максимальные значения микротвердости.



$t$ - глубина резанья;  $r$ -радиус кривизны;  $h_n$ - глубина наклепа.

Рисунок 1.1 - Схема формирования поверхностного слоя материала [3] при лезвийной обработке.

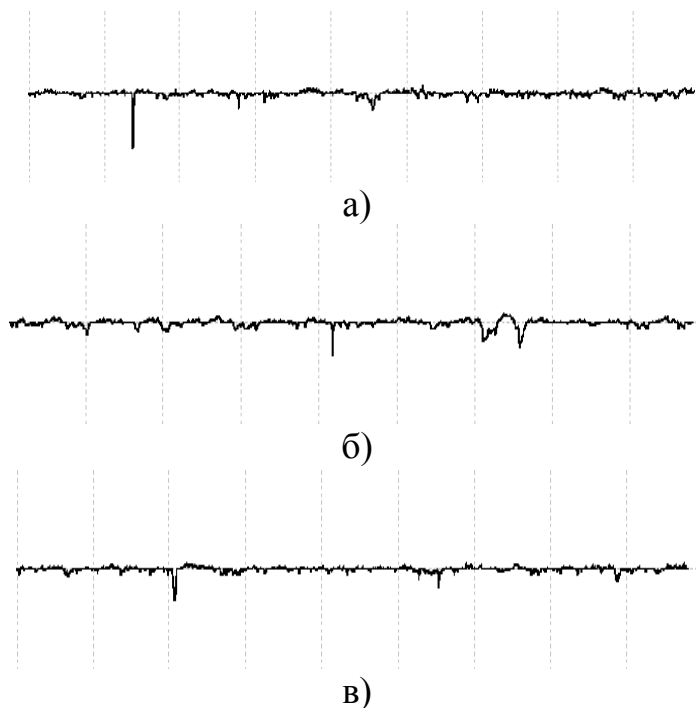
Сформированная обработанная поверхность в направлении подачи резания имеет закономерный геометрический рельеф (шероховатость), характеризующийся неровностями, высота которых, равна высоте не срезанных остаточных сечений и качественно определяется с помощью профилометров и профилографов. Характеристики шероховатости, измеряемые по высоте микронеровностей, приведены в ГОСТ 2789-73[4].

Измеряемая шероховатость обработанной поверхности по направлению траектории относительно рабочего движения и перпендикулярно ей имеет различный механизм формирования. Шероховатость вдоль траектории перемещения режущего инструмента относительно обработанной поверхности отражает микрорельеф, образованный при пластическом деформировании и

разрушении металла режущим лезвием и возникновении новой поверхности на детали.

Шероховатость в направлении, перпендикулярном траектории относительного перемещения, выражает макрорельеф обработанных поверхностей. Макрорельеф количественно выражает суммарную высоту микрорельефа, возникающую в результате разрушения предельно деформированного металла и высоту рельефа, образованного контурами остаточных сечений срезаемого слоя. Чем меньше высота неровностей микро- и макрорельефа, тем выше по признаку шероховатости качество обработанной поверхности.

Из приведённых данных на рисунке 1.2 видно, что обработанная поверхность детали имеет различную шероховатость в зависимости от направления её замера.



а - поперек направления шлифовки ( $R_a=0,081\text{мкм}$ );  
б - вдоль направления шлифовки ( $R_a=0,092\text{мкм}$ );  
в - под углом  $45^\circ$  к направлению шлифовки ( $R_a=0,065\text{мкм}$ )

Рисунок 1.2 - Профилограммы поверхности стали 30ХГСА [5].

Наличие наименьшей величины шероховатости отмечается при замере её в направлении под углом  $45^\circ$  относительно направления обработки.

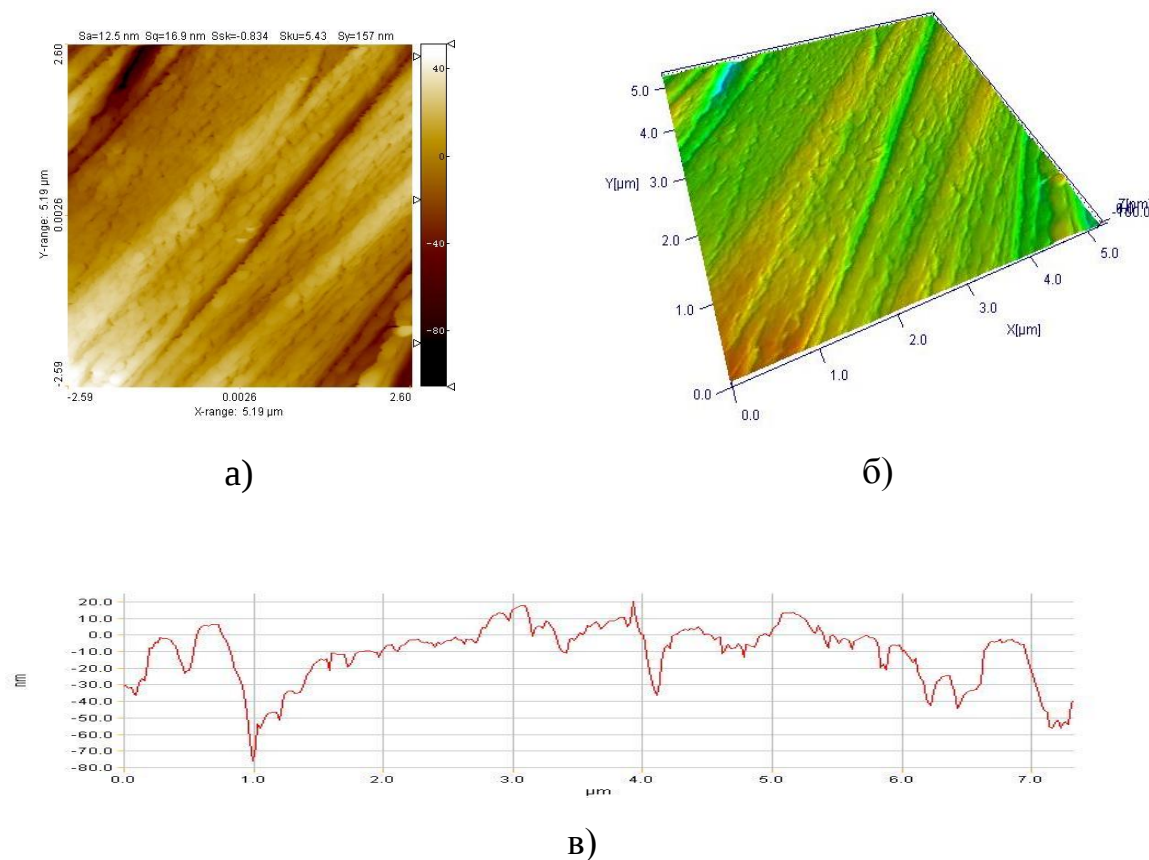
В работе [5] отмечается, что изменение морфологии и геометрии поверхности влияет на изменение физико-химических свойств поверхностного слоя, так как получаемый рельеф является «следом» инструмента на обрабатываемой поверхности.

Наличие отпечатка такого «следа» является нежелательным фактором при создании исходного рельефа в процессе нанесения защитных покрытий. Так в работе [6] рассмотрен вопрос изменения исходного рельефа в процессе суперфинишной обработки. Показано, рисунок 1.3, что полировка наждачной бумагой марки Р 2000 Aqua Fasunion поверхности образца из стали 30ХГСА после лезвийной обработки, создает нанорельеф поверхности, имеющий незначительное среднее отклонение неровностей по площади скана  $Sa = 10$  нм, при этом формируется наноструктура поверхности ровная без видимых дефектов.

Переход от полировки поверхности наждачной бумагой к полировке алмазной пастой создает совершенно другой эффект изменения рельефа исходной поверхности. Показано, рисунок 1.4, что поверхность образца из стали 30ХГСА после полировки алмазной пастой имеет среднее отклонение неровностей по площади скана ( $Sa$ ) равное 16 нм. По-видимому, такое изменение величины среднего отклонения связано с тем, что частички алмазной пасты создают новый наноструктурный элемент поверхности в виде рисок глубиной до 80 нм, что подтверждается изображением скана и наличием пиков на нанорельефе поверхности.

Проведенные наноструктурные исследования с помощью туннельного микроскопа показали, что нанорельеф обрабатываемой поверхности зависит от технологической наследственности (первичная структура исходного материала, виды последующей обработки). Структура и последующие эксплуатационные характеристики поверхности определяются технологией ее обработки, что

необходимо учитывать при разработке защитных композиций катодных покрытий.

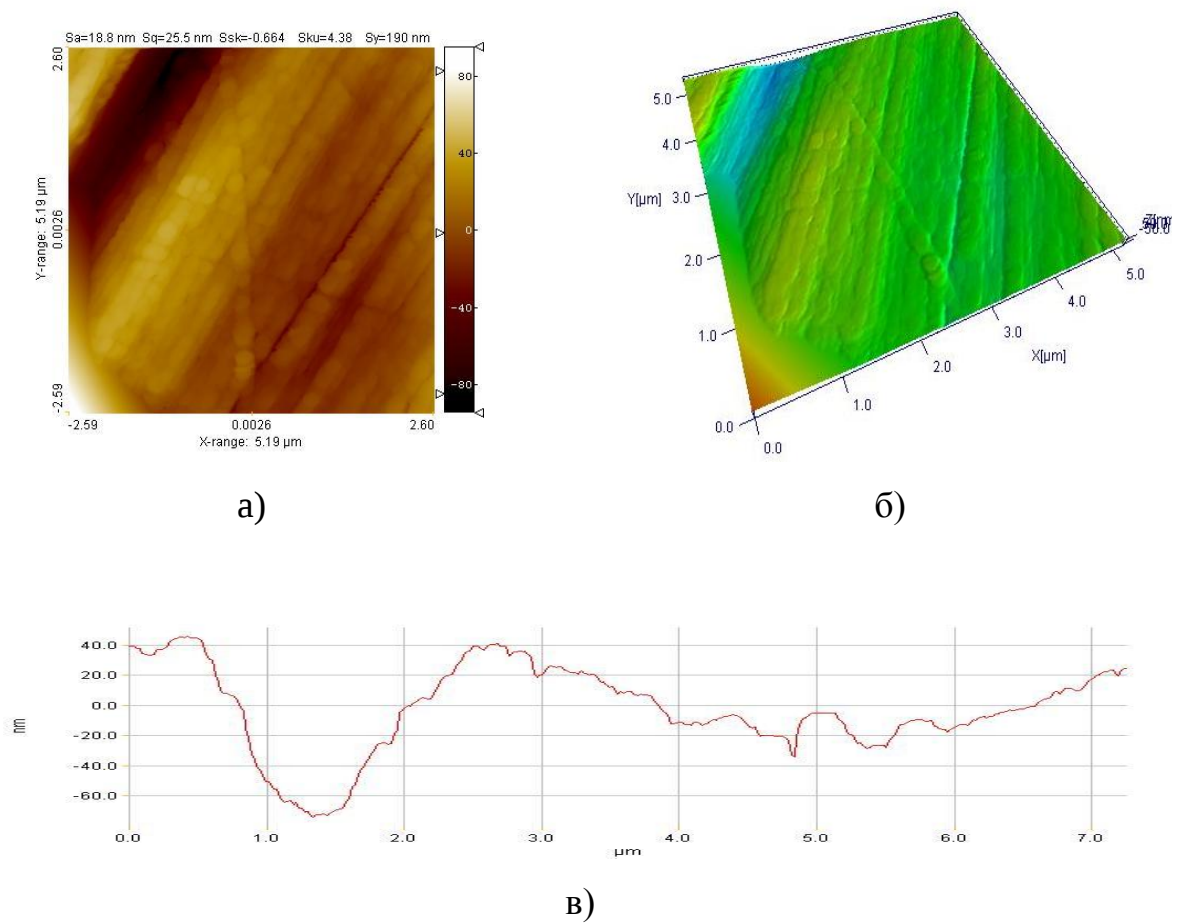


а) скан поверхности 5,23 x 5,23 мкм;

б) 3-d изображение скана в масштабе 1:1;

в) профиль поверхности по диагонали

Рисунок 1.3 - Морфология поверхности образца из стали 30ХГСА после полировки (наждачной бумагой), среднее отклонение неровностей по площади скана  $S_a = 10$  нм [6].



- а) скан поверхности 5,19 x 5,19 мкм;  
 б) 3-d изображение скана в масштабе 1:1;  
 в) профиль поверхности по диагонали

Рисунок 1.4 - Морфология поверхности образца из стали 30ХГСА после полировки (алмазной пастой), среднее отклонение неровностей по площади скана  $S_a = 19$  нм [6].

## 1.2 Роль поверхности и поверхностного слоя в формировании эксплуатационных характеристик изделий

Поверхностный слой, сформированный в процессе технологических воздействий, представляет собой сложную структурную объемно-градиентную композицию наружная граница, которой имеет контакт с внешней средой, а внутренняя граница плавно переходит в объемную структуру металла, детали.

Структура, фазовый и химический состав поверхности и поверхностного слоя, как правило, отличен от основного материала, из которого изготовлено изделие [3]. После механической обработки поверхностный слой неоднороден по строению. Граничный слой с внешней средой состоит из адсорбированной пленки газов, влаги, адсорбирующих частиц и смазочно-охлаждающей жидкости, которую можно удалить лишь нагревом деталей в вакууме. Внутренние слои, имея сложное строение, состоят из слоя деформированного раздробленного металла с искаженной решеткой кристаллов и с участками изменённого состава, сформированного под воздействием температур механической обработки. Толщина слоёв, степень их дефектности зависит от режимов и вида воздействия.

Поверхностный слой, как правило, имеет толщину при точении 0,25...2,0 мм, при шлифовании 12-75 мкм, при тонком шлифовании 2...25 мкм, при полировании 0,2 мкм.

Поверхностный слой имеет гетерогенную структуру, анизотропен по механическим свойствам и имеет высокую микрохимическую неоднородность.

В поверхностном слое КММ, рисунок 1.5, после технологического инструментального воздействия можно выделить 5 основных слоев:

1. Адсорбированный слой - зона адсорбированных из окружающей среды молекул и частиц органических и неорганических веществ (вода, жиры, растворители и т.п.). Толщина такой зоны находится в пределах от 1 до 102 нм;

2. Слой оксидов. В нем находятся продукты химического взаимодействия металла с окружающей средой, т.е. атмосферные оксиды по большей части. Толщина этой зоны находится в пределах от  $10^{-3}$  до 1 мкм;

3. Третий слой является граничным между зоной 2 и зоной 4. Толщина его составляет несколько межатомных расстояний.

4. Четвертый слой, возникший во время изготовления и технологической обработки изделия, обладает толщиной 0,01 -0,1 мм.

5. Объемный основной слой металла.

Любое технологическое инструментальное воздействие на поверхность КММ, изменяя физико-химического состояния поверхностного слоя, воздействует на его работоспособность, срок службы и надежность работы изделий в целом. Во время эксплуатационных нагрузок именно поверхностный слой подвергается наиболее сильному физико-химическому воздействию и именно с него начинается разрушение детали.

Обеспечить работоспособность изделия за счет создания идеальной поверхности, сформированной в процессе какой либо одной технологической обработкой практически не возможно. Необходимо определенное сочетание технологических инструментальных воздействий, для реализации определенного комплекса поверхностных свойств.

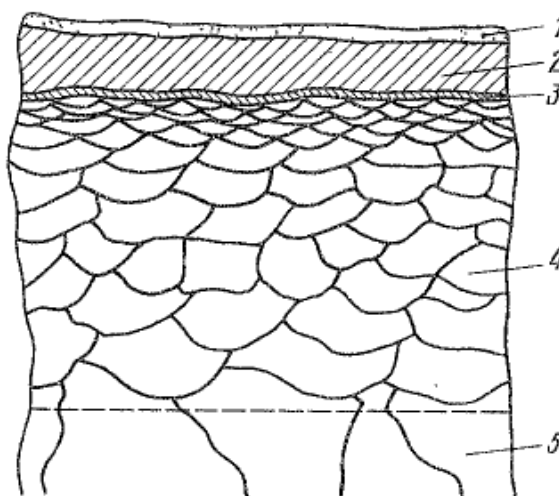


Рисунок 1.5 - Структура поверхностного слоя металла с пассивными загрязнителями, где: 1 - адсорбированный слой; 2 - слой оксидов; 3-промежуточный слой; 4 - слой с нарушением структуры, вызванным предшествующей обработкой; 5 - основной металл. [3]

Так при механической обработки в зависимости от ее параметров, возможно, получать поверхности различной кривизны, с разной шероховатостью. Шероховатость влияет на аэро- и гидродинамические свойства поверхности, на ее коррозионную стойкость. Чем выше шероховатость, тем хуже вышеперечисленные свойства. Микротвердость волнистого поверхностного слоя после механической обработки также неоднородна. Наличие волнистости ведет к неоднородности остаточных напряжений [3].

Это только пример влияния технологической наследственности одного из множества процессов применяемых в промышленности. Неоднородность физико-химического состояния поверхностного слоя может привести к разрушению изделия и катастрофе. Физико-химическое состояние (структура, фазовый состав и химический состав) в основном определяют упругопластическим деформированием и химическим взаимодействием металлов в зоне резанья с учетом влияния температуры. В процессе резанья поверхностный слой подвергается неоднородной пластической деформации, монотонно затухающей по глубине. В результате при пластической деформации изменяется структура поверхностного слоя, возрастает процент дислокаций, вакансий и других дефектов, изменяется форма и ориентация зерен. Они вытягиваются в направлении деформации. При этом поверхность металла, обладающая повышенной химической активностью благодаря увеличению дефектов кристаллической решетки, неизбежно адсорбирует атомы из окружающей среды [3]. Эти атомы в зависимости от их природы либо создают слой 1, либо вступают в реакцию с элементами сплава изделия. Происходит образование различных соединений, вначале атмосферных оксидов, а при более высоких температурах - окислов.

При абсорбции примесных атомов наиболее активных элементов воздуха, в частности кислорода, происходит изменение химического состава поверхностного слоя. Диффузия кислорода и взаимодействие с элементами сплава может привести к перераспределению концентрации легирующих элементов в

поверхностном слое (обезуглероживание стали, обеднение Cr и Al в никелевых сплавах при высоких температурах).

Механизмы абсорбции различны, но основными параметрами являются концентрация элементов на границе и термическая диффузия. Окислы образуются при эксплуатации деталей в условиях окислительного воздушно-газового потока, в результате чего происходят диффузионные процессы окисления и коррозионно-эрозионное разрушение поверхностного слоя.

Толщина абсорбированного слоя обычно находится в пределах от 0,1 до 1000 мкм.

Диффузия ионов кислорода внутрь поверхностного слоя идет за счет того, что ион металла вначале принявший ион кислорода восстанавливается за счет принятия свободных электронов от соседнего атома, в результате чего приобретает положительный заряд и перетягивает к себе ион  $O_2$ . В это время происходит дальнейшая ионизация диффузия и рост окисной пленки. Атомы металла с более глубоких слоев все тяжелее отдают электроны кислороду т.к. во время роста оксида возрастает энергия необходимая электрону металла для выхода во внешнюю среду через оксидный слой. Рост пленки прекращается, когда электрон не может пройти препятствие, вследствие этого не происходит ионизации атома металла, и наступает термодинамическое равновесие. На поверхности металла образовался оксид.

У стали оксидная пленка образовывается на воздухе толщиной от  $1 \cdot 10^{-9}$  до  $2 \cdot 10^{-8}$  мм, у алюминия от  $1 \cdot 10^{-8}$  до  $1,5 \cdot 10^{-8}$  мм. [3]

Из-за структурного несовершенства поверхности и физико-химических свойств, которые могут возникать как при технологической обработки изделия, так и при его эксплуатации происходит коррозионное разрушение поверхности.

На поверхности стали 30ХГСА, рисунок 1.6, прошедшей абразивную обработку наждачной бумагой коррозионные процессы развиваются уже на 6 минуте пребывания в соляном нейтральном тумане, ГОСТ 9.308-85 [6].

При протекании коррозии происходит снижение прочности и пластичности изделий, фрикционных свойств сопряженных деталей летательных аппаратов, а так же электрических и оптических свойств приборов и аппаратов.

Сложность и изменяемость строения поверхности и поверхностного слоя в зависимости от вида технологических инструментальных воздействий ставит задачу исследования особенностей формирования поверхностного слоя в процессе ВИП обработки, так как данный вид поверхностной обработки обладает большими технологическими возможностями по уменьшению исходной дефектности, создаваемой в процессе механообработки.

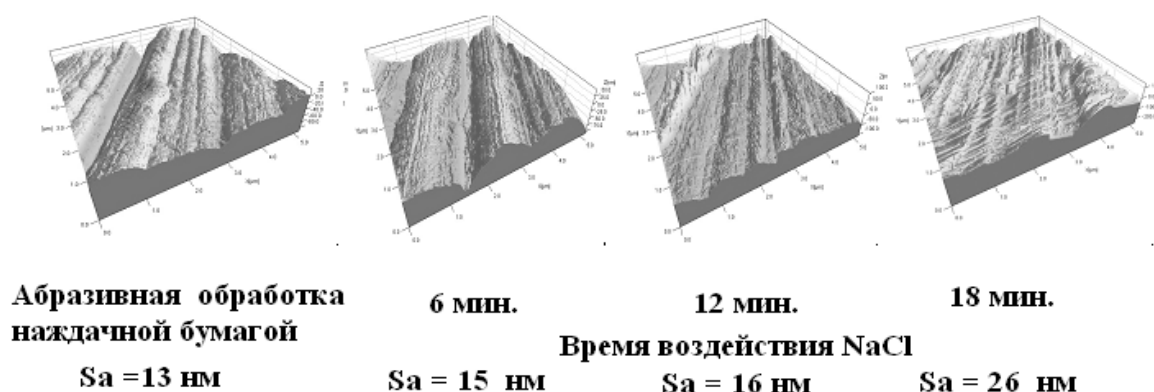


Рисунок 1.6 - Изменение морфологии поверхности стали 30ХГСА при воздействии коррозионно-активной среды (сканы туннельного микроскопа) [7].

### **1.3 Формирование поверхностного слоя деталей из конструкционных металлических материалов при вакуумной ионно-плазменной обработке**

Одним из наиболее эффективных методов антикоррозионной защиты КММ является электрохимическая защита, осуществляемая в процессе осаждения металлических композиций покрытий отличительных от основного материала с более высокими эксплуатационными свойствами, включая и защитную способность. Современное развитие вакуумной техники позволило создать

экологически чистый метод ВИП обработки и разработать на его основе целую гамму ВИП технологий и покрытий.

Наиболее применяемые в технике катодные покрытия, обладающие более положительным потенциалом относительно потенциала защищаемого металла. Эти покрытия создаются на основе хрома, никеля, кадмия, титана, циркония и их нитридных, карбидных соединений. Особенно широко применяются покрытия на основе нитрида титана.

Создаваемые этим методом функциональные поверхностные композиции, обладают широким диапазоном эксплуатационных свойств и формируются под воздействием высокоэнергетических потоков частиц газовой и металлической плазмы, реализующих атомарно - кластерно - наноструктурный механизм построения покрытий, однако, пути его осуществления весьма разнообразны и зависят от вида создаваемого покрытия.

Механизм создания поверхностных функциональных композиций при ВИП обработке различен, так формирование внутренних покрытий осуществляется путём имплантационно-диффузионного насыщения обрабатываемой поверхности элементами газовой и металлической плазмы, а формирование внешних покрытий осуществляется путём осаждения атомов и ионов из плазменных потоков. Формирование наиболее перспективных комбинированных композиций покрытий осуществляется путём совмещения двух предыдущих процессов в едином технологическом цикле.

В основе технологических этапов процессов ВИП обработки, по созданию внутренних, внешних и комбинированных покрытий, лежат процессы технологического взаимодействия ускоренными высокоэнергетическими потоками газовой и металлической плазмы, с обрабатываемым исходным поверхностным слоем КММ, и его составляющими: поверхностью, надповерхностным и подповерхностным слоем.

Результатом такого взаимодействия, прежде всего, являются: преобразование и изменение структуры и свойств исходной поверхности, а также

существенные изменения структуры и свойств надповерхностного и подповерхностного слоя, осуществляемые в нанометрическом диапазоне. В зависимости от энергии плазменных потоков и их элементного состава в поверхностном слое могут осуществляться такие процессы как:

- а) ионное травление газовой или металлической плазмой;
- б) ионно-электронный нагрев;
- в) имплантации газовой или металлической плазмы;
- г) осаждения элементов газовой и металлической плазмы с образованием различного рода соединений на основе чистых металлов и их оксидных, нитридных и карбидных соединений [8-20].

Осуществление этих процессов способствует изменениям: морфологии поверхности, её структурного и фазового состава, микротвёрдости, величины и знака остаточных напряжений, поверхностного химического состава, величины приведённого поверхностного потенциала, вольтамперных характеристик поверхностного слоя. Данные изменения поверхностного слоя оказывают значительное влияние на формирование качества и надёжности деталей и узлов, изготавливаемых из КММ [21, 22].

ВИП обработка делится на два основных этапа: 1- предварительная очистка; 2 - формирования комплекса функциональных слоев системы «металл-покрытие».

Первый этап необходим для удаления поверхностных загрязнений и атмосферных оксидов, с целью получения высокой адгезии покрытия с обрабатываемым материалом. При ВИП обработке применяют метод предварительной очистки в вакууме электронным нагревом и ионным травлением (ИТ) поверхности в среде химически инертного газа аргона.

Сущность метода ИТ заключается в направленном движении потока газовой плазмы к поверхности, обладающей проводимостью. В результате такого взаимодействия происходит ионная бомбардировка и обмен электронами между поверхностным слоем КММ и газовым потоком.

При ионной обработке все процессы происходят вблизи поверхности, это вносит свою специфику в процессы дефектообразования в приповерхностных слоях на нано-уровне.

После проведения предварительной очистки начинается этап формирования слоев покрытия, здесь так же важно учитывать получившиеся после ИТ свойства поверхности подложки.

Влияние подложки на формирование тонких покрытий, начальную стадию роста и структуру покрытий было рассмотрено в работе Андриевского Р.А. [23]. В его работе указано, что основным типом взаимодействия между атомами на поверхности обрабатываемого материала является электростатическое взаимодействие. Исходя из этого, можно предположить, что при зарождении и дальнейшем формировании покрытия с точки зрения адсорбции продолжают играть роль электростатические силы отталкивания (диполь-диполь) и Ван-дер-Ваальсова сила притяжения. Наведенный дипольный момент возникает при деформации электронной оболочки атома за счет взаимодействия с подложкой [24].

Процессы ВИП обработки деталей из КММ являются финишными, поэтому предшествующие технологические процессы, связанные с изготовлением деталей (механообработка, формообразование, процессы упрочнения), определяют изменения поверхностной структуры обрабатываемой детали в процессе инструментальных технологических воздействиях, что и приводит к формированию технологической наследственности поверхностного слоя, структура которого свойственна осуществлённым технологическим воздействиям. Приобретённая технологическая наследственность поверхностного слоя КММ способствует формированию морфологии поверхности, а также оказывает существенное влияние, как на процессы формирования структуры надповерхностного оксидного слоя, его толщины, плотности, дефектности, так и на процессы формирования структуры, толщины и дефектности

подповерхностного слоя, степень изменения которых зависит от уровня технологической наследственности.

Необходимость учёта технологической наследственности и структурных изменений в поверхностном слое, возникающих в процессе её создания, обоснованна тем, что при ВИП обработке возможно осуществление процессов корректировки поверхностной структуры, и, следовательно, технологической наследственности или создания новых структур поверхностного слоя и соответственно новой технологической наследственности, обеспечивающих структурное состояние поверхностного слоя, соответствующего заданным критериям усталостных характеристик. Процесс корректировки технологической наследственности поверхностного слоя или создание нового слоя осуществляется при энергетическом воздействии потоков газовой и металлической плазмы на обрабатываемую поверхность, на технологических этапах ионного травления или ионного осаждения элементов плазменных потоков. Изменяя энергию плазменных потоков и время воздействия на подложку можно проводить послойное изменение свойств поверхностных слоёв (удаление или залечивание дефектных поверхностных слоёв), улучшая технологическую наследственность или создать новый поверхностный слой с контролируемым уровнем функциональных свойств и новой позитивной технологической наследственностью, сформированной при технологическом воздействии потоков газовой и металлической плазмой. Все структурные изменения поверхностного слоя осуществляются на наноуровне, поэтому данный вид обработки является наноструктурообразующим.

В зависимости от технологических взаимодействий плазменных потоков с обрабатываемой поверхностью и достигаемых результатов формируются различные виды технологических процессов ВИП обработки, направленных на улучшение физико-химических и механических свойств поверхностного слоя и создания новых характеристик эксплуатационных свойств.

Осуществляемые при ВИП обработке технологические процессы, характеризуются значительным диапазоном различных сочетаний технологических воздействий потоков газовой и металлической плазмы с обрабатываемой поверхностью, реализация которых связана с формированием определённых структур поверхностного слоя и получением заданного комплекса свойств. Основными являются технологические воздействия, связанные с очисткой и активацией обрабатываемой поверхности, а также технологические воздействия, связанные с формированием внутренних, внешних и комбинированных покрытий [25-27].

Сочетания технологических воздействий потоков газовой и металлической плазмы направлены на взаимодействие ускоренных потоков с обрабатываемой поверхностью и осуществления следующих технологических процессов:

- нагрева поверхностного слоя, ударным электронно-ионно-атомным воздействием; с послойным регулируемым удалением оксидов и дефектного слоя с обрабатываемой поверхности; нанодиапазонная ионная имплантация элементов газовой или металлической плазмы;

- формирования внутренних покрытий, осуществляемых путём имплантации или диффузии элементов газовой и металлической плазмы в поверхностный слой, при этом происходит градиентное повышение поверхностной микротвердости, изменение химической активности поверхности, изменение структуры и фазового состава поверхности, повышение уровня сжимающих остаточных напряжений;

- формирования внешних покрытий (многослойных, многокомпонентных, градиентных, наноструктурированных) ионно-электронным потоком газовой и металлической плазмы, за счет изменения исходной морфологии поверхности

- осаждение элементов металлической плазмы или одновременного осаждения элементов газовой и металлической плазмы с осуществлением плазмо-химических реакций и изменением химического состава поверхности, повышением поверхностной микротвердости, изменением химической

активности поверхности, изменением структуры и фазового состава поверхности, повышением уровня сжимающих остаточных напряжений;

- создания комбинированных покрытий (модифицирование поверхности и осаждение многослойных, многокомпонентных, градиентных, наноструктурированных композиций) ионно-электронным потоком газовой и металлической плазмы [28-31].

При этом достигается:

- вакуумная ионно-электронная глубокая очистка поверхности с удалением оксидов, изменением химической активности поверхности;

- послойное регулируемое ионное травление поверхностного слоя газовой плазмой с изменением морфологии поверхности, создание заданного уровня нанорельефа поверхности, градиентное повышение поверхностной микротвёрдости, изменение химической активности поверхности, повышение уровня сжимающих остаточных напряжений; наноструктурное упрочнение поверхностного слоя ионной бомбардировкой потоком металлической плазмы;

- наноструктурное упрочнение поверхностного слоя ионной бомбардировкой потоком металлической плазмы с изменением морфологии поверхности, имплантация элементов плазмы в нанометрическом диапазоне, градиентное повышение поверхностной микротвёрдости, изменение химической активности поверхности, повышение уровня сжимающих остаточных напряжений;

- изменение свойств поверхностного слоя заключающееся: в очистке поверхности, улучшении механических характеристик (повышение микротвердости, усталости на стали), изменении химической активности поверхности;

- создание внутренних покрытий ионно-электронным потоком газовой плазмы, сохранение исходной морфологии поверхности, градиентное, градиентное повышение поверхностной микротвердости, изменение химической

активности поверхности, изменение структуры и фазового состава поверхности, повышение уровня сжимающих остаточных напряжений.

- создание внешних покрытий (многослойных, многокомпонентных, градиентных, наноструктурированных) ионно-электронным потоком газовой и металлической плазмы, с изменением исходной морфологии поверхности, путем осаждения элементов металлической плазмы или одновременным осаждением элементов газовой и металлической плазмы

- осуществление плазмо-химических реакций, изменение химического состава поверхности, повышение поверхностной микротвердости, изменение химической активности поверхности, изменение структуры и фазового состава поверхности, повышение уровня сжимающих остаточных напряжений.

- создание комбинированных покрытий (модифицирование поверхности с осаждением многослойных, многокомпонентных, градиентных, наноструктурированных композиций) ионно-электронным потоком газовой и металлической плазмы.

#### **1.4 Технологическая наследственность и параметры поверхностного слоя, определяющие качество формируемых поверхностных слоев**

Обеспечение ресурса и надёжности металлических деталей требует более основательного подхода к созданию высоких функциональных свойств поверхности. Прежде всего, требования, обеспечивающие функциональные свойства поверхности, предъявляются к ее морфологии и шероховатости, к минимизации или отсутствия различных видов дефектов, в поверхностном слое после применяемых технологических обработок, а также наличие определённого уровня сжимающих остаточных напряжений, задающихся величиной упрочнения поверхностного слоя.

Технологический процесс поверхностной вакуумной ионно-плазменной обработки, как самостоятельно, так и в составе комплексной системе

исследуемых технологий обеспечивает возможность получения требуемых параметров качества поверхностного слоя. Так заданный уровень шероховатости обеспечивается технологическим воздействием потока газовой или металлической плазмы на этапе ионной полировки или ионного травления. Изменять степень дефектности поверхностного слоя можно путём удаления наиболее дефектного слоя или его залечивания в процессах имплантации, диффузионного насыщения, бомбардировки металлической плазмой. Эффект поверхностного упрочнения и создания необходимого уровня сжимающих остаточных напряжений реализуется в процессах формирования внутренних, внешних и комбинированных покрытий. Однако для практического осуществления данных технологических процессов необходимо приборное и методическое обеспечение контроля температур в процессах формирования функциональных поверхностных слоёв на каждом технологическом этапе их создания с определением их энергетического состояния, реакционной способности, величины остаточных напряжений и поверхностной микротвердости [32-37].

#### **1.4.1 Классификация процессов очистки металлической поверхности под воздействием плазмы**

Процессом ионной очистки конструкционных металлических материалов принято считать удаление с ее поверхности инородных атомов и молекул, адсорбировавшихся в нормальной среде или при технологической обработке. Травление - это процесс удаления поверхностных атомов и молекул самого обрабатываемого материала. Многочисленные теоретические исследования и экспериментальные работы, обобщенные и систематизированные в [38] показывают, что основной механизм взаимодействия между бомбардирующими ионами и атомами материала это процесс передачи импульса.

По физико-химическому механизму взаимодействия частиц низкотемпературной плазмы с поверхностью обрабатываемого металлического материала процессы травления можно разделить на три группы:

1. ИТ, при котором поверхностные слои материала удаляются физическим распылением ионами газов, химически не реагирующими с обрабатываемым материалом (т.е. инертных или нейтральных, таких как Ar, He и т.п.). Ионы в таком процессе обладают энергией в диапазоне значений 0,1 - 2,0 кэВ. Когда поверхность обрабатываемого материала находится в контакте с плазмой, то травление называют ионно-плазменным (ИПТ). Если поверхность не контактирует с плазмой, которая используется только как источник ионов, осуществляющих травление, то травление называют ионно-лучевым (ИЛТ). В процессе ионно-плазменной обработки поверхность подвергается воздействию ионов, электронов, излучения и нейтральных частиц.

2. Плазмохимическим травлением (ПХТ) называют процесс, при котором поверхностные слои удаляются в результате химических реакций. Химические реакции происходят между химически активными частицами с большим количеством свободных связей и поверхностными атомами с образованием легкоудаляемых продуктов реакции, покидающих поверхность. Если поверхность обрабатываемого материала находится в контакте с плазмой, то травление называют плазменным (ПТ). При плазменном травлении обрабатываемый образец помещается в область химически активной плазмы и находится обычно под плавающим потенциалом [39]. Активирующее воздействие ионов и электронов зависит от потенциала на подложке относительно плазмы.

3. Реактивное ионное или ионно-химическое травление (ИХТ)- это удаление поверхностных слоев физическим распылением ионов совместно с удалением посредством химических реакций между химически активными частицами (ХАЧ) и атомами материала. Если поверхность обрабатываемого материала находится в контакте с плазмой, то травление называют реактивным ионно-плазменным (РИПТ). При РИПТ на поверхность воздействует максимальный набор частиц

плазмы. Образец обрабатываемого материала устанавливается на электроде, который подключен к источнику высокочастотного напряжения.

При этом процесс физического распыления может, как замедляться, так и ускоряться химическими реакциями (ускорение происходит в случае образования летучих соединений). Химические реакции, в свою очередь, могут активизироваться ионной, электронной и фотонной бомбардировкой. Если поверхность образца не контактирует с плазмой, которая используется только как источник энергетических химически активных ионов, то такое травление называют реактивным ионно-лучевым (РИЛТ). В процессе РИЛТ поверхность подвергается воздействию молекулярных или атомарных ионов, которые кроме физического распыления образуют ХАЧ на поверхности в результате их диссоциации и рекомбинации. Химические реакции между ХАЧ и атомами поверхности могут, как замедлять, так и ускорять процесс физического распыления.

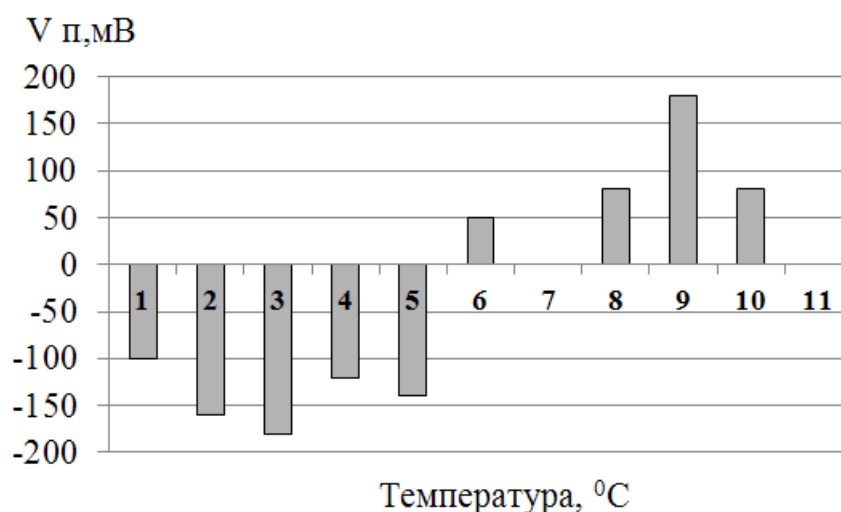
Процессы ПТ и РИПТ имеют много общего, так как происходят в плазме химически активных газов и обрабатываемая поверхность бомбардируется одинаковым набором частиц: ионов, свободных атомов, радикалов, молекул, электронов и фотонов. В качестве условной границы для разделения этих процессов можно использовать значение энергии ионов  $E_i$ , бомбардирующих поверхность. При  $E_i < 100$  эВ травление следует считать плазменным, так как при такой низкой энергии ионов физическое распыление не может заметно воздействовать на скорость удаления материала. При  $E_i > 100$  эВ основной вклад в процесс удаления материала могут вносить как химические реакции на поверхности, так и физическое распыление [40].

#### **1.4.2 Влияние параметров ионного травления на энергетические и геометрические свойства поверхности**

Эффективность удаления оксидов с поверхности зависит от энергии

воздействия плазмы и от температуры процесса очистки. Оптимальная температура удаления оксида может быть установлена на основании исследования изменения величины поверхностного потенциала ( $V_{\text{п}}$ , мВ) оксидов, образующихся на различных подложках при технологическом нагреве. Как правило, оксиды представляют собой плотные диэлектрические соединения, затрудняющие формирование бездефектных покрытий с высокой адгезией. Поэтому удаление существующих на исходной поверхности оксидов ионной очисткой создает необходимые условия для реализации адгезионной связи металл-покрытие на уровне когезионной [40].

В работе [41] приводится пример того, как температура процесса очистки поверхности титанового сплава влияет на его поверхностный потенциал, рисунок 1.7.



1- исходное состояние поверхности;  
 2- 50 °C; 3-100 °C; 4- 150 °C; 5- 200 °C; 6- 250 °C; 7- 300 °C; 8-350 °C; 9- 400 °C; 10- 450 °C; 11-500°C.

Рисунок 1.7 - Изменение величины поверхностного потенциала образцов из титановых сплавов ВТ23 в зависимости от температуры нагрева [41].

Выявлено, что для сплава ВТ23 оптимальной температурой ионной очистки от оксида в среде вакуума является  $400^{\circ}\text{C}$ . Температура на подложке при фиксированных значениях тока дуги катода наносимого материала, давлении регулируется потенциалом смещения на подложке. Чем выше потенциала смещения (опорное напряжение, В), тем выше температура подложки и тем сильнее идет растрав поверхности. Поэтому к каждому материалу в зависимости от предшествующей технологической обработки необходимо подбирать свои параметры ионной очистки с контролем поверхностного потенциала поверхности, шероховатости и микротвердости.

В работе [42] проведенные исследования о влиянии ионного травления при ВИП обработки на изменение структуры поверхностного слоя на микро- и макро- уровне. Качество вновь сформированной поверхности на производстве, как правило, оценивается её шероховатостью и микротвёрдостью. Однако необходимо помнить, что замер шероховатости осуществляется индентором с радиусом закругления 5 мкм (5000 нм), что является весьма существенной размерной величиной для процессов ВИПО, где формирование новых структурных образований осуществляется на атомном и наноструктурном уровне.

Для стальных подложек и сплава ВТ6 в работе [43] проводили исследования влияния напряжения смещения на энергетические характеристики поверхностного слоя. Сталь 30ХГСА, после осуществления процесса ионного травления, имеет величину поверхностного потенциала 86 мВ. Увеличение величины ускоряющего напряжения  $U_{оп}$  с -100В до -300В не приводит к значительным изменениям величины поверхностного потенциала  $V_{п}$  ( $86 \div 84$  мВ). При увеличении отрицательного потенциала на подложке в диапазоне - 400 ÷ - 500В эффективность очистки увеличилась, и потенциал поверхности  $V_{п}$  определяется значениями  $354 \div 252$  мВ, таблица 1.1.

Изменение величины поверхностного потенциала стали 12Х18Н10Т находится в большей зависимости от значения отрицательного потенциала

подложки. Здесь отмечается наибольшая эффективность очистки при значениях величины ускоряющего напряжения  $U_{оп}$  от -300 до -500 В, таблица 1.1.

Таблица 1.1

Изменение величины поверхностного потенциала сплавов ( $V_{п}$ ) в зависимости от опорного напряжения ( $U_{оп}$ ) в процессе ионной очистки поверхности

| $U_{оп},$<br>В | Величина поверхностного потенциала, $V_{п}$ (мВ) |               |                    |               |                    |               |                    |               |
|----------------|--------------------------------------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|
|                | 30 ХГСА                                          |               | X18H10T            |               | Р6М5               |               | ВТ6                |               |
|                | Исходное состояние                               | После очистки | Исходное состояние | После очистки | Исходное состояние | После очистки | Исходное состояние | После очистки |
| -100           | -792                                             | 86            | -1249              | 196           | -612               | -500          | -961               | 84            |
| -200           | -846                                             | 95            | -758               | 365           | -1568              | 287           | -668               | 162           |
| -300           | -826                                             | 84            | -1039              | 927           | -1028              | 365           | -1152              | 601           |
| -400           | -958                                             | 354           | -961               | 275           | -803               | 489           | -1253              | 826           |
| -500           | -826                                             | 252           | -1197              | 905           | -1208              | 365           | -1105              | 432           |

Аналогичная зависимость эффективности ионной очистки от величины отрицательного потенциала подложки отмечается у стали Р6М5 и у сплава ВТ6. Необходимо отметить, что такая зависимость эффективности очистки от величины ускоряющего напряжения на подложке наблюдалась у материалов без предварительного нагрева поверхности.

В случае применения предварительного нагрева обрабатываемых поверхностей зависимость изменяется. Применение предварительного нагрева, приводит к усилению процесса очистки поверхности, и максимальная её эффективность достигается при более низком значении ускоряющего напряжения на подложке. Так у стали 30ХГСА максимальная эффективность очистки наблюдается при -100В. У стали 12Х18Н10Т максимальная эффективность очистки наступает при - 200В и сохраняет своё значение в диапазоне от -200 до - 500В. У стали Р6М5 наблюдается максимальная эффективность очистки при -

200В, а у сплава ВТ6 максимальное значение эффективности достигается при -100В и сохраняется на всём диапазоне от -100 до -500В.

Температура предварительного нагрева поверхности составляла 350 °С. При этом необходимо учитывать, что повышение энергии ионов в потоке, за счет ускоряющего отрицательного напряжения на подложке может привести к ионному растрыву поверхности и изменению шероховатости.

В работе [43] проводили работы по изучению влияние энергии обработки поверхности стали 30ХГСА на ее морфологию, энергетические и электрохимические свойства определяющие стойкость к агрессивной среде. Результаты представлены на рисунке 1.8.

Как видно обработка потоками газовой плазмы изменяет геометрию поверхности, то выглаживая ее при высокой начальной шероховатости, то вытравливая при малой шероховатости.

При этом изменяются электрохимические свойства поверхности, влияющие на ход коррозионных процессов и скорость коррозии. Исходя из данных работы [43] можно сделать вывод, что создание поверхностей с определенными свойствами необходимы для стабильной работы изделия и что качество поверхности оказывает значительное влияние на его эксплуатационные свойства, в частности на сопротивление коррозии, трибологические и отражательные.

И так получается, что первичные изменения в структуре поверхности при ионном травлении наблюдается на наноуровне, когда отдельные наночастицы поверхностной структуры изменяют своё строение под воздействием энергетического потока газовой плазмы. Можно утверждать, что наноструктурные изменения приводят к макроструктурным изменениям всей поверхности.

В данной работе [44] говорится о том, что форма элементов шероховатости, их распределение на обрабатываемой площади после любых технологических воздействий, сильно отличаются от классического представления чередования «выступ-впадина».

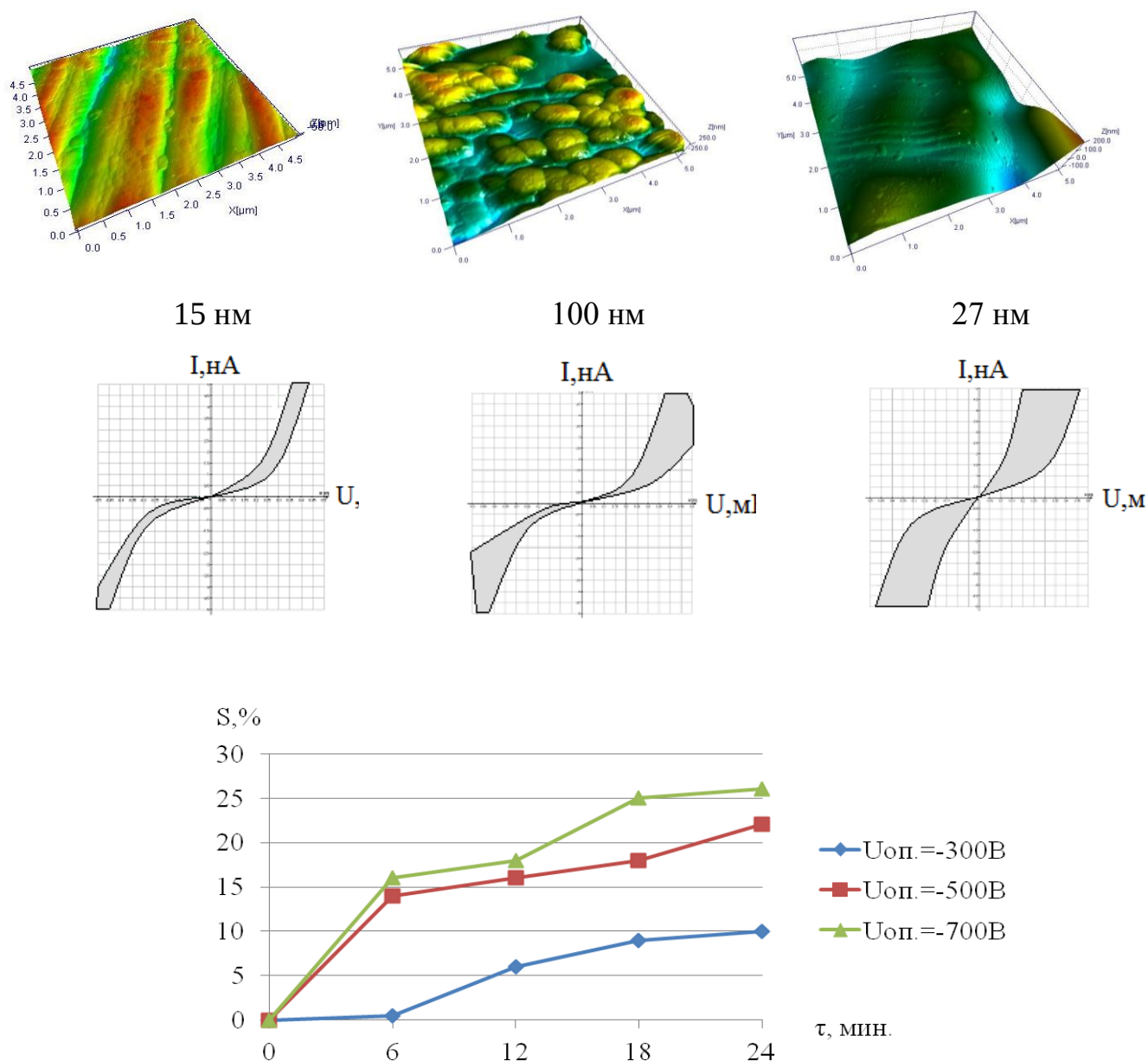


Рисунок 1.8 - Влияние режимов контактного воздействия газовой плазмы на изменение нано-структуры поверхностного слоя стали 30ХГСА на степень коррозионного поражения, где  $S_a$  - Среднее отклонение неровностей по площади скана (%),  $U$ - опорное напряжение на подложке, В [43].

Элементы шероховатости, возникающие при взаимодействии материала с потоками энергии, высокими давлениями, высокоскоростными газовыми средами и другими видами колебаний в замкнутой не стационарной

термодинамически системе специфичны и имеют разнообразную форму (грибовидную, вискеров, троидальную и т.п.) Распределение этих элементов носит периодичный характер и имеет различные плотности вероятностей.

При исследовании процессов ионной бомбардировки твердого тела выявлено [45] образование поверхностных неоднородностей- конусов, фасеток либо слоистых столбчатых структур, а так же крупных и нитевидных кристаллов - вискеров. Возникновение таких форм рельефа поверхности связано с проявлением нелинейных кинетических закономерностей в условиях отсутствия термодинамического равновесия. Существенный вклад в образования различного типа структур вносят несовершенства (дефекты) строения кристаллической решетки поверхности обрабатываемого материала, влияющие в свою очередь на равномерность распределения по площади обработки химических элементов, а так же на начало процесса растворения (ионного травления) или формирования покрытия.

Образование дефектов при ионной обработке рассмотрено в работе [46]. В процессах ионной обработки нейтральным газом поверхности мишени (обрабатываемого материала) основными радиационными эффектами являются ионизация и атомные смещения, происходящие за счет столкновения иона с ядром атома мишени. В результате такого взаимодействия происходит передача некоторого количества кинетической энергии, приводящего к каскадному атом атомному столкновению. В результате происходит образование зоны обогащенной вакансиями и зона, обогащенная междоузельными атомами, часть атомов выбивается и распыляется, происходит травление и ионизация поверхности [46]. Ионизация в металлах быстро релаксирует. Образование вакансий и вакансионных скоплений наблюдается при дозах  $10^{12}$  ион/см<sup>2</sup> и вид поверхности не меняется (число вакансий на 1 бомбардирующий ион равно 1-2 для  $Ag^+$  с энергией 60 кэВ. Средний размер скоплений  $25^0$  А) Дислокационные петли формируются при дозах  $10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> и их плотность остается постоянной до доз  $10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> не создавая в поверхности заметных разрушений. Внедрение

атомов инертных газов в мишень выглядит как скопление пузырьков, радиус которых зависит от дозы облучения, температуры формируемой пленки и других параметров. Образование блистеров приводит к увеличению распыляемости мишени (обрабатываемого материала). Появление ориентированных объектов, конусов, при ионной бомбардировке связано с преимущественным распылением вдоль определенных кристаллографических направлений, углом падения ионов, миграцией атомов на поверхности и обратное осаждение распыленного вещества на обрабатываемую поверхность.

Под действием ионной бомбардировки происходит разрушение границ зерен поликристалла, которые появляются на поверхности исследуемого материала в виде углублений, ложбин. При определенных режимах распыления внутри зерен поликристаллов и на гранях монокристаллов возникают углубления, обладающие симметрией той грани, на которой они расположены.

Подводя итоги можно сказать следующее: поверхностный слой после механической обработки, наиболее часто применяемой на производстве, как правило, неоднороден по строению и имеет гетерогенную структуру и высокую микрохимическую неоднородность. Все это приводит к снижению эксплуатационной способности. Вакуумная ионно-плазменная (ВИП) обработка в настоящее время является наиболее перспективной с точки зрения улучшения поверхностных физико-химических и геометрических свойств путем воздействия на поверхность потоками газо-металлической плазмы. В результате такой обработки для обеспечения требуемого комплекса свойств изделия должны формироваться функциональные слои стабильные химически и структурно во время эксплуатации. Для создания стабильных структур и покрытий с высокой адгезионной способностью необходимо наличие эффективной очистки от окислов и активированного слоя с положительными значениями поверхностного потенциала, при этом геометрия поверхности должна быть минимально развитой.

### **1.4.3 Принципы и этапы формирования диффузионной зоны и функциональных слоев при вакуумной ионно-плазменной обработке**

Повышения износостойкости, адгезионной прочности, стойкости к коррозионному воздействию достигается за счет правильного формирования всех основ системы «КС-покрытие» при плазмохимическом модифицировании и формирования наноструктурных покрытий. В таких покрытиях большинство физических явлений стандартных для твердых тел и кристаллов в нанометрических масштабах приобретает определенную специфику. С точки зрения теории и практического использования наноструктурные покрытия обладают наибольшим потенциалом. Их уникальные механические характеристики описаны в работах [47]. Свойства таких поверхностей определяются поверхностными явлениями и эффектами и существенно отличаются от свойств обычных покрытий с крупнозернистой структурой. Тем не менее, первым шагом к формированию стабильной структуры является степень эффективного насыщения подслоя материалом наносимого покрытия. В результате обработки поверхности металлического материала газо-металлической плазмой стехиометрического состава на основе TiN происходит насыщение поверхности элементами плазмы, диффузия, формирование и рост покрытий.

Для противостояния изменению стабильности структуры системы «КС-покрытие» в процессах эксплуатации при термическом воздействии или других факторах среды, вызывающих самодиффузию элемента подложки в покрытие, необходимо создание плотных диффузионных слоев, на которых образующие окислы химические элементы входят в состав какой-либо фазы или состав самого покрытия [48].

Проникновения ионов Fe в TiN покрытие осуществляется посредством диффузии по границам зерен и в диапазоне от 200<sup>0</sup>С до 600<sup>0</sup>С и описывается низкой энергетической активацией процессов. Диффузия атомов подложки особенно сильно проявляется в пористых покрытиях, где диффузия атомов

определяется наличием большого числа пор между зернами и на их границах [49], а так же высокой плотностью границ раздела и дефектов покрытия.

Процесс диффузии так же связан с потерей атомов покрытия через поверхность. Авторы [49] приводят пример изменение структуры и свойств тонких пленок из нитридов углерода, выращенных при температурах от 100<sup>0</sup>С до 550<sup>0</sup>С при отжиге. Выявлено что формообразующим фактором является температура роста пленок. При 100 <sup>0</sup>С было получено аморфное покрытие, при 350 <sup>0</sup>С происходила графитизация и потеря атомов азота и покрытия обладали фулероноподобной структурой. При проведении отжига от 300 <sup>0</sup>С происходила потеря атомов азота на всех поверхностях пленок, и происходили графитизация. При графитизации твердость покрытия уменьшалась и снижалась общее сопротивление материала деформации.

Можно сделать вывод, что из-за наличия градиента по химическому составу в диффузионных зонах, возникает большое количество дефектов, приводящее к усилению диффузии основного материала в подложку и наоборот. Поэтому как процессы диффузии могут подавляться только при наличии полностью насыщенных связей, отсутствия градиента химических соединений покрытия в диффузионной зоне и образования химических соединений. В настоящее время нет работ, посвященных данной проблематике из-за отсутствия все необходимых методов оценки диффузионного слоя с данной позиции.

После формирования диффузионного слоя вторым важным фактором является формирование и рост покрытия.

При конструировании покрытий на основе металлов необходимо обратить внимание на правильный выбор состава наносимого соединения.

#### **1.4.4 Формирование барьерного слоя**

Для защитных покрытий особенно важную роль играет пограничный барьерный слой, не позволяющий основному компоненту конструкционного

материала, для сталей это железо, диффундировать на поверхность, что в свою очередь приводит к формированию очагов коррозии. За качество такого слоя отвечает как свойства самого материала покрытия, так и технология и оборудования с помощью, которого была проведена обработка.

Если рассматривать материал пограничного барьерного слоя, без учета технологии нанесения, то, как было сказано выше для обеспечения высокой адгезии необходимо образования твердого раствора основного металла с материалом покрытия. Важным фактором при этом является размер атомного радиуса: радиус металла покрытия не должен превышать атомный радиус основного металла, что обеспечивает свободу перемещения атомов вглубь кристаллической решетки.

Эффективный барьерный слой должен получиться, когда металл или соединение, наносимые как защитный слой, хорошо растворяется в основном элементе подложки, диффундируя вглубь и образуя сцепление за счет образования химических связей, а элемент подложки не растворяется в нем, или имеет место малая растворимость. На образование соединений и растворимости металлических элементов друг в друге влияет их кристаллическое и электронное строение, наличие свободных связей, стремящихся дополнить себя за счет образования соединений, и схожесть металлов по химическим и физическим характеристикам.

На рисунке 1.9, созданным на основе диаграмм состояния [50], показана схема растворимости химических элементов (Ti, Al, Cr, Si, Nb, Mo, Zr) в Fe, являющимся основным элементом всех сталей.

Из данной схемы видно, что Cr скорее всего не способен подавить диффузию железа из-за их взаимной растворимости с ним при малой толщине наносимого слоя. Наиболее подходящими элементами для проведения процесса диффузии являются: титан, кремний и алюминий. Причем кремний и титан наиболее предпочтительны из-за достаточной растворимости в железе (Ti 8-13

ат.%, Si 3,84 ат.%) и малой растворимости в них железа (в Ti 0,014 ат.%, в Si при охлаждении ниже 1000 °C растворимости нет).

Тем не менее, учитывая такое требование, как образование хорошей адгезии между покрытием и обрабатываемым материалом кремний, не подходит для барьерного слоя из-за отсутствия растворимости в железе.

Для формирования защитного барьерного слоя, блокирующего диффузию основного компонента обрабатываемого материала, в частности для сталей это Fe, главным критерием является меньшее значение электроотрицательности (ЭО) химического элемента наносимого защитного слоя, по сравнению с ЭО обрабатываемой поверхности. ЭО железа равна 1,83 [51].

При формировании блокирующих металлических слоев коэффициент теплового расширения (КТР) является вторым важным фактором, т.е. важным является значение разности КТР наносимого слоя металла и КТР подложки.

В случае, когда КТР обрабатываемого материала (основы) много больше КТР наносимого покрытия происходит увеличения сил растяжения, что приводит к разрывам и образованию трещин, в обратном случае происходит сжатие и скол покрытия.

Поэтому чем меньше разность между КТР Ме основы и покрытия, тем более подходящим является химический элемент (металл), входящий в состав блокирующего слоя. В таблице 1.2, представлены данные значений КТР химических элементов.

В данной работе будут исследоваться композиты, формируемые на поверхности конструкционной стали, поэтому, как видно из таблицы видно, что наиболее приближенными по значениям КТР к железу КТР, которого равен 15,5 (300 °C) являются алюминий, цирконий, титан, хром.

Обобщив все полученные данные можно сформулировать требования к химическим элементам, формирующим барьерные слои и защитные покрытия, при эксплуатации поверхности стального изделия

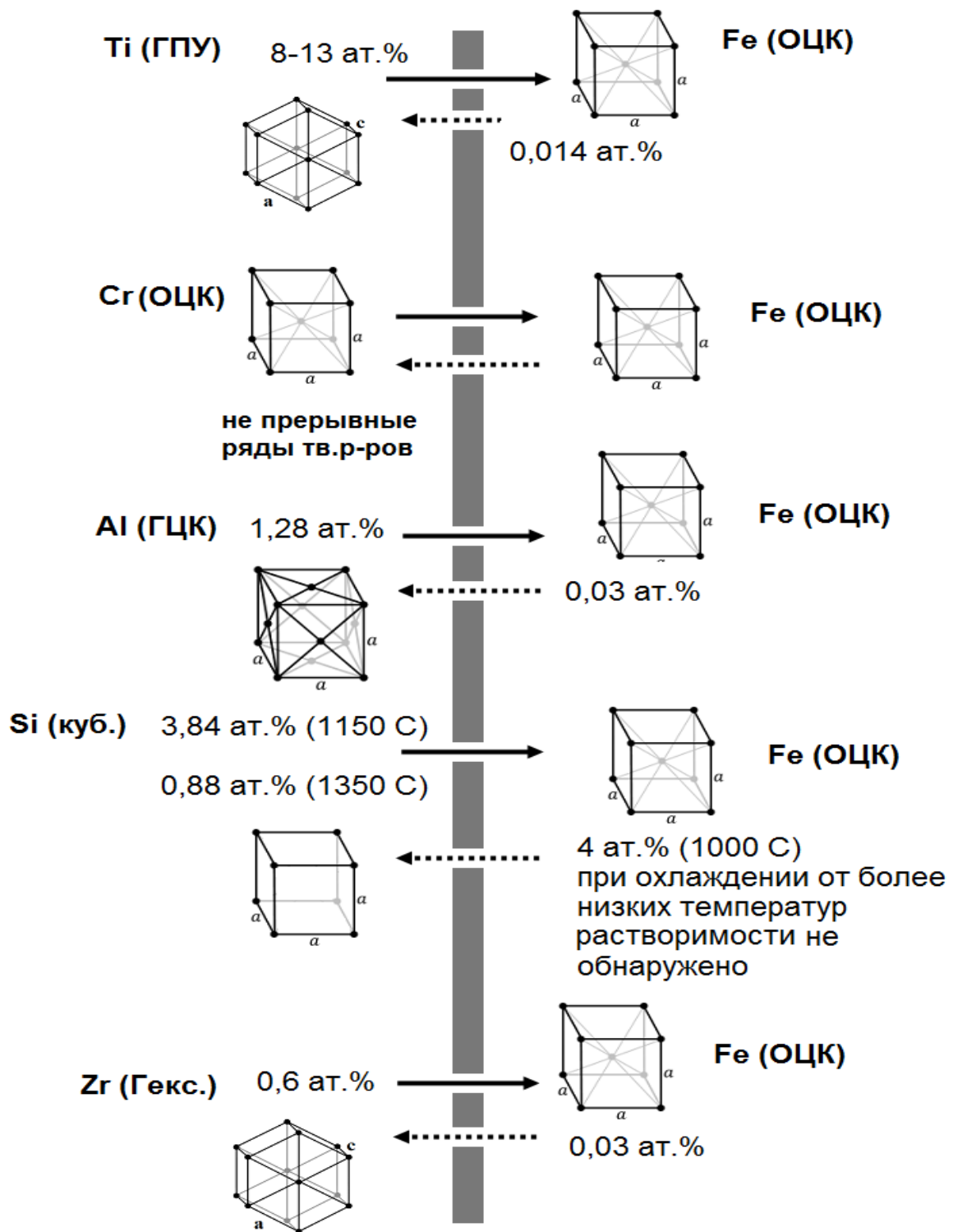


Рисунок 1.9 - Растворимость Ме в основном элементе стальной подложки (Fe)

Таблица 1.2

Электрофизические свойства химических элементов, где:  $E$  - модуль упругости,  $\Delta O$  - электростриктность, КТР- коэффициент термического расширения ( $10^{-6}$ ) для Fe=13.2.

| Элемент | Решетка    | $T_{пл}, ^\circ C$ | $E, ГПа$ | $\Delta O$ | Растворимость в Fe        | Растворимость Fe в данном элементе | Атомный радиус, $\text{\AA}$ | КТР  |
|---------|------------|--------------------|----------|------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------|------|
| Ti      | ГПУ        | 1675               | 115      | 1,54       | 8-13,7% при $500^\circ C$ | 0,057% при $790^\circ C$           | 1,47                         | 9,8  |
| Cr      | ОЦК        | 1890               | 280      | 1,66       | 10% при $500^\circ C$     | 16% при $500^\circ C$              | 1,3                          | 9,1  |
| Al      | ОЦК        | 660                | 70       | 1,61       | 1,28 % при $500^\circ C$  | 0,0025 % при $500^\circ C$         | 1,43                         | 26,2 |
| Si      | Кубическая | 1410               | 47       | 1,9        | Не растворяется           | 5% при $500^\circ C$               | 1,32                         | 3,68 |
| Zr      | ГПУ        | 1852               | 68       | 1,33       | 0,011% при $520^\circ C$  | 0,007% при $500^\circ C$           | 1,6                          | 9,9  |
| Nb      | ОЦК        | 2470               | 105      | 1,6        | 0,095% при $600^\circ C$  | 5% при $1300^\circ C$              | 1,46                         | 7,7  |
| Mo      | ОЦК        | 2610               | 330      | 2,16       | 13% при $950^\circ C$     | 6% при $950^\circ C$               | 1,39                         | 5,82 |

Правила подбора «барьерного» слоя с точки зрения химических и электрических свойств, для конструкционного стального материала:

1. растворимость элемента покрытия в элементе подложки должна быть намного больше, чем элемента подложки в элементе покрытия - для адгезии;

2. обязательно должна присутствовать растворимость элемента подложки в элементе покрытия, для образования устойчивых химических связей обеспечивающих адгезию покрытия с поверхностью обрабатываемого материала;

3. значения КТР металла покрытия и КТР обрабатываемого материала должны быть максимально приближены друг к другу;

4. химические элементы образующие непрерывные ряды твердых растворов с основным элементом обрабатываемого материала (для стали - это железо) не могут быть использованы как блокирующие слои из-за взаимной растворимости элементов друг в друге. В этом случае ничто не мешает выходу основного элемента обрабатываемого материала на поверхность, результате чего при взаимодействии с агрессивными компонентами окружающей среды происходит окисление и развивается процессы коррозии;

5. электроотрицательность химического элемента наносимого слоя должна быть меньше значения обрабатываемого материала.

Тем не менее, нельзя забывать, что при использовании технологии ВИП обработки не последнюю роль играют параметры технологического процесса.

Для выбора материала для заданной цели также не последнюю роль играет ценовая политика, таблица 1.3.

Учитывая все ранее рассмотренные факторы на роль покрытий, выполняющих роль блокирующего слоя был выбран Ti, т.е. при формировании барьерного слоя будут выбраны покрытия основную роль, в которых играет титан.

Таблица 1.3

Стоимость материала на примере прутков диаметром 80 мм. Российский рынок, по данным ООО ТД «ПОЛИАСМЕТ» и СпецМеталл по состоянию на март 2011 г. и 2018 г.

| Химический элемент | Марка катода | Стоимость руб./кг |       |
|--------------------|--------------|-------------------|-------|
|                    |              | 2011 г            | 2018г |
| Al                 | Д16          | 141               | 228   |
| Nb                 | НБ-1         | 1650              | 4500  |
| Ti                 | BT1-0        | 1473              | 3350  |
| Zr                 | КЦр          | 1875              | 4065  |

### 1.4.5 Формирование покрытий на основе системы Ti-N

Область гомогенности TiN очень широка, поэтому свойства TiN сильно зависят от количества азота в нитриде. При высокой скорости осаждения может быть получена очень мелкозернистая и искаженная структура, содержащая метастабильные фазы. При низких скоростях осаждения формируется чешуйчатая структура [52]. Микротвердость пленок TiN изменяется в широких пределах (20 - 40 ГПа) в зависимости от содержания азота и структурных особенностей. Большая твердость конденсированного TiN является следствием высокого уровня внутренних напряжений. Покрытия, полученные физическими методами, обычно находятся в состоянии сжатия, и измеренные напряжения составляют 109-1010 Па. Наличие таких напряжений подтверждается увеличением параметра решетки (а). Для стехиометрических пленок наиболее часто приводят величину,  $a = 0,425$  нм (для стехиометрического массивного TiN  $a = 0,424$  нм). Значение параметра решетки определяется рядом факторов: отмечают рост величины, а с увеличением содержания азота, с уменьшением толщины пленки, а также с ростом внутренних напряжений.

Для нитридов переходных металлов характерным является образование ими фаз внедрения [53]. Фазы внедрения стехиометрического состава имеют относительно простые кристаллические решетки на базе типичных металлических упаковок, в межатомных промежутках которых расположены атомы внедрения. Твердые растворы внедрения при определенных составах способны к упорядочению при понижении температуры.

Важным отличием тугоплавких соединений, построенных по типу фаз внедрения, является способность образовывать дефектные структуры с недостатком атомов неметалла в решетке. Дефектность структуры в большой степени влияет на их свойства. Идеальная стехиометрия в этих фазах обычно не наблюдается, для них более характерны отклонения от стехиометрии [53]. При образовании таких дефектных структур до определенного содержания неметалла

структура остается неизменной, меняется лишь параметр соответствующей кристаллической решетки, а также физические свойства. Ниже этого содержания неметалла решетка перестраивается. Таким образом, металлоподобные тугоплавкие соединения, построенные по типу фаз внедрения, обладают определенными областями гомогенности [54].

Вакуумные ионно-плазменные покрытия системы Ti-N отличаются высокой температурой плавления ( $1500-3400^{\circ}\text{C}$ ), высокой твердостью (20-30 ГПа), которая зависит от концентрации азота и фазового состава и высокой электропроводностью [55], поэтому для исследований в данной работе была выбрана эта система.

Из литературных источников было выявлено, что для ряда техпроцессов температура, составляющая  $500-600^{\circ}\text{C}$ , вызывает структурные изменения в материале изделия, что приводит к снижению их механических свойств [56].

В кристаллическом состоянии вещество обладает и ближним и дальним порядком расположения частиц, образуя кристаллы с пространственно сформированной решеткой. Характерной чертой твердого тела является анизотропия, зависимость физико-химических свойств от ориентации и расположения решеток при формировании твердого тела.

В металлах положительные ионы располагаются на некотором равноудаленном расстоянии друг от друга, которое равно минимальной энергии системы, и формируют кристаллическую решетку и кристаллическое тело в целом. Химическая связь в металлах определяется кулоновскими силами между коллективизированными электронами и ионами.

Покрывание нитрид титана представляет собой кристаллическое вещество, с размерами и расположением решетки, определяющимися технологией нанесения покрытия. Обычно нитрид титана обладает ГЦК решеткой,  $a=0,4244\text{ нм}$  [57]. Плотность монокристалла TiN составляет  $5,43\text{ г/см}^3$ , удельное сопротивление при комнатной температуре  $23\text{ мкОм}\cdot\text{см}$ . Нитрид титана является наиболее промышленно востребованным покрытием, обладающим высокой твердостью до 40

ГПа, износостойкостью и коррозионной стойкостью. Пленки данного состава являются поликристаллическими, вне зависимости от метода нанесения (CVD, PVD и т.п.) [57-59]

В работе [57] исследовалось изменения фазового состава и текстуры получаемого покрытия от технологических параметров процесса вакуумной ионно-плазменной обработки.

Покрытие  $\alpha$ -Ti при низких значениях опорного напряжения (-50 В) носит бестектурный характер, повышение напряжения на подложке до -150 В приводит к образованию выраженной, но недостаточно воспроизводимой текстуры. Наиболее часто наблюдаются ориентировки:  $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ ,  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ ,  $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$  и  $(1\ 2\ \bar{3}\ 0)$ .

Регулируемыми параметрами при вакуумной ионно-плазменной обработке на установке типа «Булат» ННВ-6И являются: ток дуги  $I_d$  (А), давление азота в вакуумной камере  $p$ , (Па или мм.рт.ст.) и величина опорного напряжения (напряжения смещения)  $U_{оп}$  (В). Эти параметры определяют значения плотностей молекулярных пучков металла и азота в зоне конденсации и их соотношение, энергию ионов, поступающих на поверхность растущего покрытия, температуру поверхности покрытия и подложки, состав пароплазменного потока. В последнем случае при больших давлениях азота нитрид титана может образовываться в газовой фазе, и на подложку будет поступать наряду с ионизованными молекулами и атомами готовое соединение в виде блоков от дуплетов и триплетов до многоатомных комплексов.

Указанные физические параметры определяют состав, структуру и скорость роста пленки и, соответственно, свойства покрытия. Чтобы сознательно управлять свойствами покрытия, необходимо знать влияние технологических параметров на процесс синтеза нитрида титана.

В работе [60] проводили исследования влияния температуры (т.е. энергии) на кинетику формирования и превращений в титановых пленках после облучения

плазмой содержащей азот. При воздействии на поверхность пленки титана плазмой дугового разряда происходит диффузия азота (атомарного) в титан по границам зерен.

В покрытиях, нанесенных при напряжении -200 и -250 В формируется выраженная однокомпонентная текстура  $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$ , рисунок 1.11.

Возникающие в результате разъединения (диссоциации) молекул ионы имеют не спаренный электрон, поэтому они обладают высокой химической активностью. Расчет электронограмм, полученных при облучении пленки при температуре 400 °С, показал увеличение периода решетки титана по сравнению с исходным состоянием. При данной температуре происходит диффузия азота в объем покрытия и формируется  $\alpha$ -твердый раствор. Увеличивая температуру до 500°С, наряду с твердым раствором выделяется  $Ti_2N$ , а увеличение до 550°С приводит к формированию  $TiN$  и пленка, образованная при таких условиях, состоит из  $Ti_2N + TiN$ . При 600 °С происходит перестроение исходной решетки нитрида титана (ГЦК) в кубическую и при 700°С никаких дальнейших изменений не происходит, рисунок 1.10, таблица 1.4.

В данной работе проводились исследования влияния времени и дозы облучения при постоянной температуре 700°С. При облучении титановой пленки с концентрацией  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  происходит образование  $Ti_2N + TiN$  и исчезает  $Ti$ . Увеличивая дозу до  $7,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  образуется решетка  $TiN$ . Дальнейшее увеличение дозы не сказывается на фазовом составе. Увеличение концентрации N, т.е. дозы облучения ведет к увеличению размеров зерна.

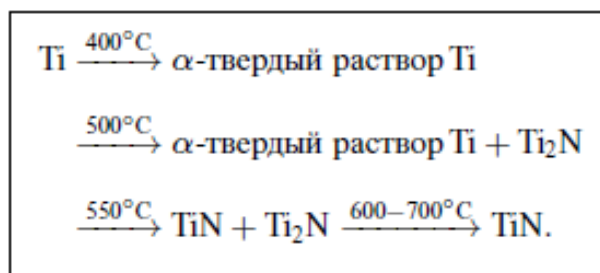


Рисунок 1.10 - Схема изменения фазового состава от температуры [60]

Таблица 1.4

Зависимость фазового состава пленок титана, облученных N-H плазмой, от температуры обработки

| <i>d</i> , nm | <i>hkl</i> | Исходные пленки | <i>T</i> , °C |                   |                   |     |     |
|---------------|------------|-----------------|---------------|-------------------|-------------------|-----|-----|
|               |            |                 | 400           | 500               | 550               | 700 | 800 |
| 0.261         | 010        | –               | Ti            | –                 | –                 | –   | –   |
| 0.259         | 101        | –               | –             | Ti <sub>2</sub> N | Ti <sub>2</sub> N | –   | –   |
| 0.256         | 010        | Ti              | –             | –                 | –                 | –   | –   |
| 0.247         | 200        | –               | –             | Ti <sub>2</sub> N | Ti <sub>2</sub> N | –   | –   |
| 0.244         | 111        | –               | –             | –                 | –                 | TiN | TiN |
| 0.229         | 111        | –               | –             | –                 | Ti <sub>2</sub> N | –   | –   |
| 0.228         | 011        | –               | Ti            | Ti                | –                 | –   | –   |
| 0.224         | 011        | Ti              | –             | –                 | –                 | –   | –   |
| 0.212         | 200        | –               | –             | –                 | TiN               | TiN | TiN |
| 0.179         | 211        | –               | –             | Ti <sub>2</sub> N | Ti <sub>2</sub> N | –   | –   |
| 0.151         | 002        | –               | –             | –                 | Ti <sub>2</sub> N | –   | –   |
| 0.1496        | 220        | –               | –             | –                 | TiN               | TiN | TiN |
| 0.136         | 103        | –               | Ti            | Ti                | –                 | –   | –   |
| 0.133         | 103        | Ti              | –             | –                 | –                 | –   | –   |
| 0.1277        | 311        | –               | –             | –                 | TiN               | TiN | TiN |
| 0.126         | 201        | –               | Ti            | –                 | –                 | –   | –   |
| 0.125         | 213        | –               | –             | Ti <sub>2</sub> N | Ti <sub>2</sub> N | –   | –   |
| 0.1233        | 201        | Ti              | –             | –                 | –                 | –   | –   |
| 0.122         | 222        | –               | –             | –                 | TiN               | TiN | TiN |
| 0.099         | 211        | –               | Ti            | Ti –              | –                 | –   | –   |
| 0.0946        | 211        | Ti              | –             | –                 | –                 | –   | –   |
| 0.094         | 420        | –               | –             | –                 | TiN               | TiN | TiN |

При осаждении нитридных покрытий путем электродугового испарения металла в среде азота, давление последнего оказывает существенное влияние на процесс распыления катода и состав паро-плазменного потока, условия в пролетном пространстве и на подложке и, как следствие, определяет содержание азоте в покрытии и его свойства.

Рабочее давление азота в камере обычно находится в пределах  $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  Па. Повышение давления азота в указанном диапазоне приводит к

уменьшению эффектов разбрызгивания катода и количества капель, генерируемых катодным пятном дуги. Это связано с образованием на поверхности катода пленки тугоплавкого нитрида и уменьшением газовой выделения из титана в дуге [61].

Диаметр капель титана на подложке составляет 2-50 мкм. Высота капель обычно не превышает 1-2 мкм. Наблюдаются следы кристаллизации капель на поверхности, что свидетельствует об их конденсации в жидком состоянии. С увеличением давления азота меняется цвет покрытия от серого стального ( $P_{N_2} \approx 10^{-2}$  Па) до желтого и при  $P_{N_2}$  более чем  $5 \cdot 10^{-1}$  Па красновато-коричневого.

Экспериментально установлено, что оптимальным диапазоном давления азота следует считать  $5 \cdot 10^{-2}$  -  $2 \cdot 10^{-1}$  Па, рисунок 1.11 (в). Именно в этом диапазоне наблюдается максимум в концентрации  $Ti^{2+}$ , резкий рост  $Ti^{+}$  и уменьшение многозарядных ионов  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{4+}$ . Содержание азота в пленке при давлении  $1 \cdot 10^{-1}$  Па практически достигает насыщения и с дальнейшим ростом давления азота увеличивается незначительно.

Предельные свойства нитридных покрытий по твердости и износостойкости могут быть достигнуты при условии синтеза нитрида непосредственно на покрываемой поверхности. Однако, по мере увеличения давления, растет вероятность образования нитридных комплексов в газовой фазе с последующим их осаждением на покрываемой поверхности, что разрушает покрытие и уменьшает его характеристики. При давлении более  $10^{-2}$  Па нитрид титана выпадает в виде ультрадисперсного порошка с большим содержанием металлической фазы. Скорость реакции в газовой фазе можно считать пропорциональной давлению, следовательно, с ростом давления увеличивается объемной содержание и размер нитридных блоков в покрытии, имеющих слабую адгезию и увеличивающих пористость покрытий.

При нанесении покрытий из плазменного потока покрываемое изделие находится под отрицательным потенциалом, определяемым величиной опорного напряжения, которое на существующих установках может задаваться в пределах

$U_{оп}=0 \div -2,2$  кВ. В процессе нанесения покрываемая поверхность и растущее покрытие подвержены бомбардировке ионами азота и металла.

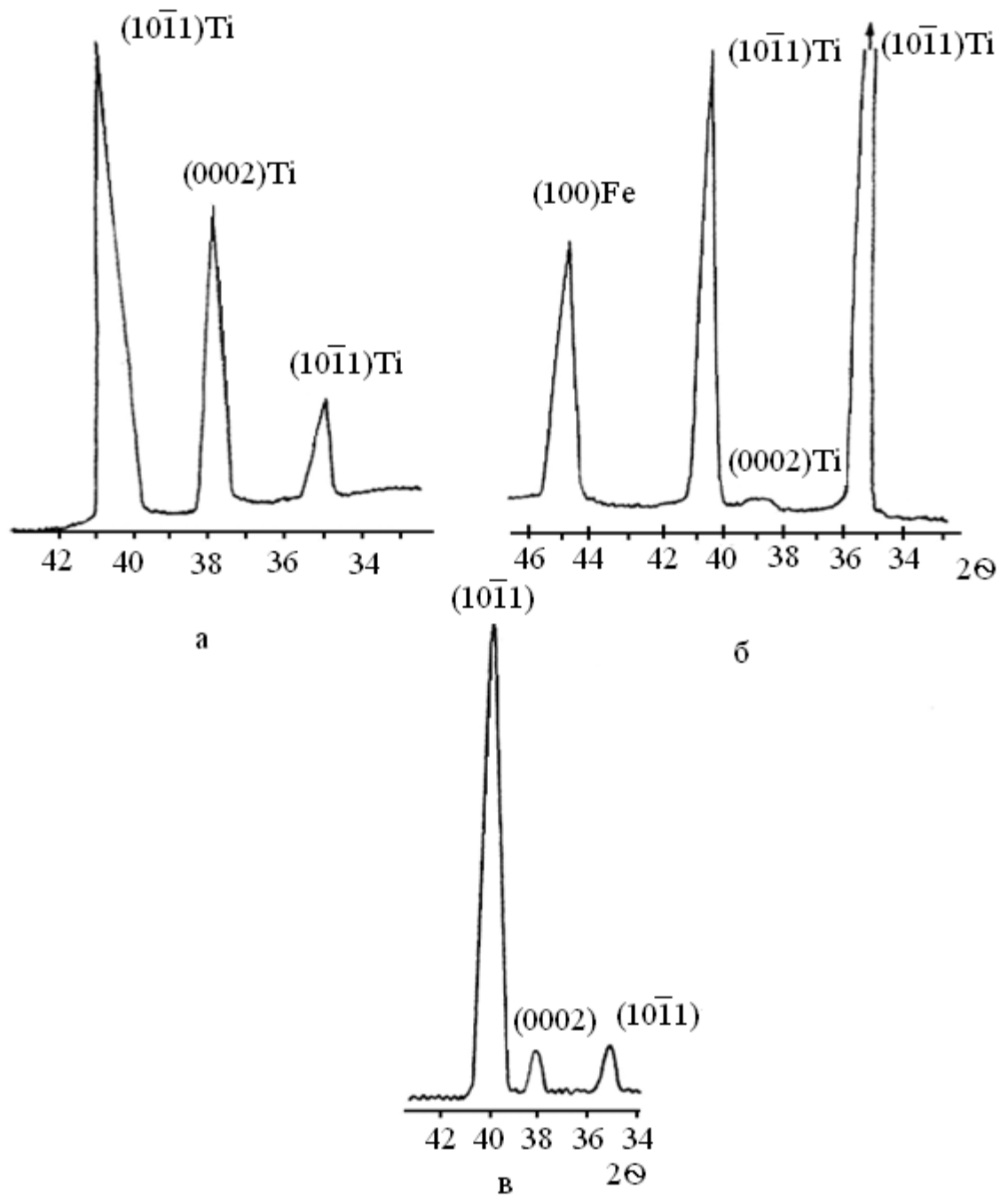
При этом имеют место два процесса: осаждение покрытия и травление поверхностей, скорость которых определяется энергией ионов.

Содержание азота и свойства нитридного покрытия при осаждении нитридов из плазменного потока определяется термодинамическими характеристиками и состоянием реактивного газа, поскольку металлическая компонента поступает в зону реакции в атомарном и ионизованном состоянии. Наличие потенциального барьера реакции, определяемого энергией диссоциации азота, определяет нижний предел энергии падающих ионов, после которого она не влияет на содержание неметалла в пленке, но может влиять на плотность, структуру и ее свойства.

Установлено, что при синтезе нитрида титана содержание азота в пленке и микротвердость покрытия достигают максимального значения при величине  $U_{оп}=-100 \div -150$  В, рисунок 1.12 (а). При повышении давления азота те же результаты получаются при более высоких значениях опорного напряжения. При увеличении давления с  $10^{-1}$  до  $4 \cdot 10^{-1}$  Па, энергия ионов, соответствующая насыщению твердости, возрастает.

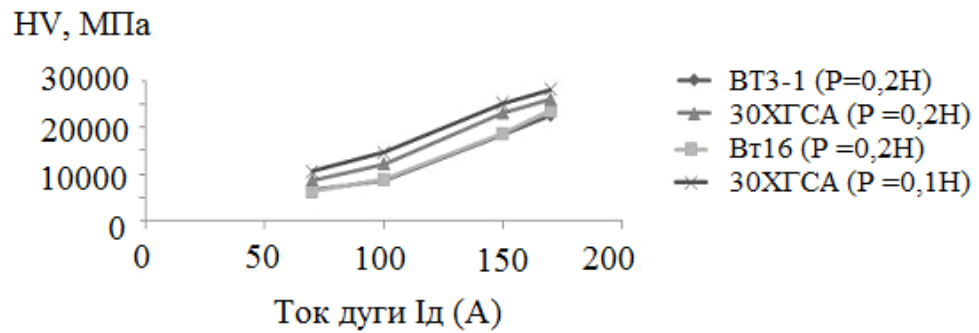
Таким образом, повышение давления азота требует повышения величины опорного напряжения, так как энергия конденсирующихся ионов рассеивается в результате столкновений. Вакуумной дугой обычно называют низковольтный сильноточный разряд, горящий в глубоком вакууме ( $P \approx 10^{-3}$  Па) в парах материала катода, экструдирующего в микропятнах. Источником первичной плазмы является катодное пятно (КП). Катодное пятно представляет собой небольшую (порядка  $10^{-4} \div 10^{-2}$  см) яркосветящуюся область на катоде [62].

Стационарные вакуумные дуги реализуются на принудительно охлаждаемых катодах из любых проводящих материалов.

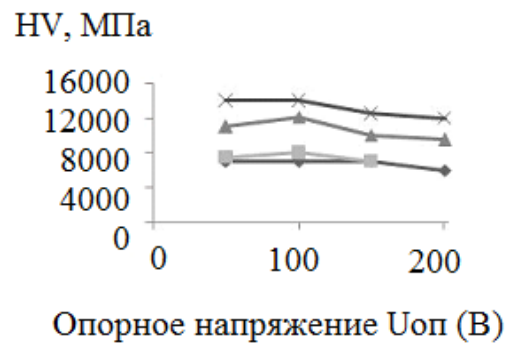


а)  $U_{оп} = -50$  В; б)  $U_{оп} = -100 \div -150$  В; в)  $U_{оп} = -200 \div -250$  В

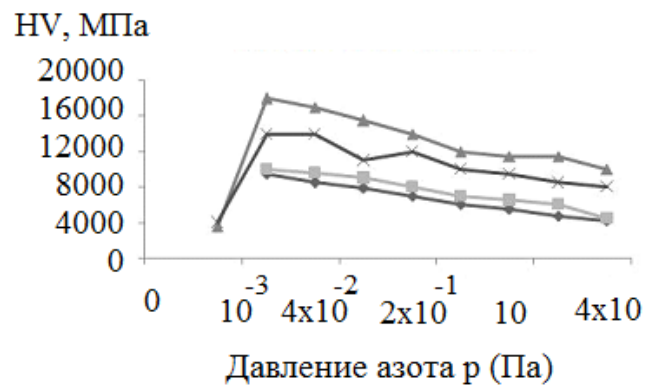
Рисунок 1.11 - Изменение кристаллографической ориентации титанового покрытия в зависимости от величины опорного напряжения [56].



а



б



в

Рисунок 1.12 - Изменение значения твердости покрытия TiN от параметров напыления, где: а- от тока дуги; б- от ускоряющего (опорного) напряжения; в- от давления азота[56].

При этом средний по поверхности поток мощности отводится теплопроводностью при установлении на поверхности такой температуры, при которой процессы испарения и эмиссии электронов незначительны.

На катоде разряд горит в "горячих" микропятнах с  $j_k = 10^5 - 10^{12}$  А/см<sup>2</sup>, где осуществляется генерация электронов плазменного пучка, ускоренных в при электродном слое до десятков эВ.

Под действием пучка происходит локальный процесс испарения материала катода, при этом часть продуктов испарения возвращается в виде ионного пучка на катод (поддерживая процессы генерации и эмиссии электронов), а остальная их доля поступает в объем системы, формируя плазму с концентрацией  $n \approx 10^{11} - 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, составляющую эффективный продукт генерации. Скорость генерации пропорциональна току дуги.

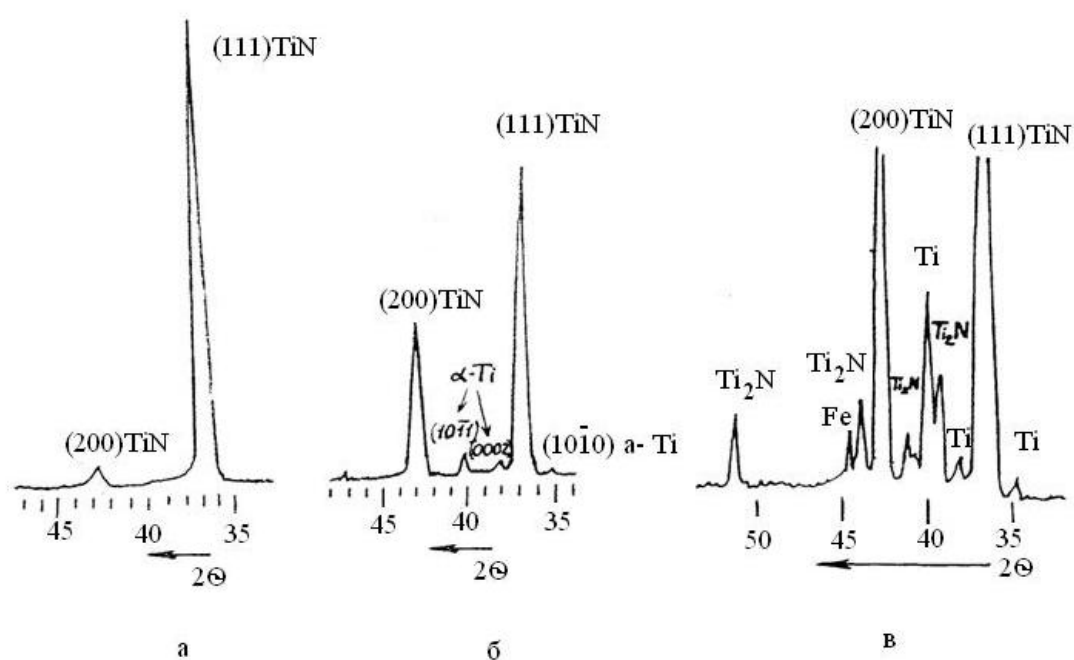
Продукты генерации, фазовый состав которых определяется в основном видом материала катода, содержат микрокапельную (размеры частиц от нескольких десятков микрон и ниже), паровую и ионизованную фазы (ионы различной кратности).

На тугоплавких металлах доля капельной фракции составляет менее 1% от полного расхода, на легкоплавких может достигать десятков процентов. Средняя энергия ускоренных в микропятнах ионов, составляющих для тугоплавких металлов основную долю продуктов генерации, изменяется в пределах 10 – 100 эВ.

Степень ионизации плазмы для дуги, горящей в микропятнах, не зависит от тока дуги и составляет  $\approx 40\%$ . Характер изменения твердости от тока дуги представлен на рисунке 1.13(а) [63].

Как уже отмечалось, присутствие в составе покрытия  $\alpha$ -Ti и  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N нитрида определяется в основном давлением азота и опорным напряжением, таблица 1.5.

При высоких давлениях  $(5 \div 10) \cdot 10^{-1}$  Па покрытие имеет однофазную структуру нитрида, рисунок 1.13 (а).



а- образец 7; б – образец 8; в- образец 11

Рисунок 1.13 - Участки дифрактограммы покрытия TiN на стали 13X11H2B2MФ [63].

Таблица 1.5

Изменение фазового состава покрытия TiN в зависимости от параметров процесса

| №  | $P_{N_2}, 10^1$<br>Па | I, A | U, B    | Фазовый состав                                               | Текстура      |                          |
|----|-----------------------|------|---------|--------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------|
|    |                       |      |         |                                                              | $\delta$ -TiN | $\alpha$ -Ti             |
| 1  | 0                     | 60   | 50      | $\alpha$ -Ti                                                 | -             | Her                      |
| 2  | 0                     | 60   | 100-150 | $\alpha$ -Ti                                                 | -             | (hki0+(1 0 $\bar{1}$ 1)) |
| 3  | 0                     | 60   | 200-250 | $\alpha$ -Ti                                                 | -             | (1 0 $\bar{1}$ 1)        |
| 4  | 0,8                   | 60   | 200     | $\delta$ -TiN+ $\alpha$ -Ti                                  | (111)         | Her                      |
| 5  | 1,5                   | 60   | 190     | $\delta$ -TiN + $\alpha$ -Ti                                 | (111)         | Her                      |
| 6  | 2,5                   | 60   | 200     | $\delta$ -TiN + $\alpha$ -Ti                                 | (111)         | Her                      |
| 7  | 5,6                   | 60   | 190     | $\delta$ -TiN                                                | (111)         | Her                      |
| 8  | 0,8                   | 140  | 100     | $\delta$ -TiN + $\alpha$ -Ti                                 | (111)+(100)   | Her                      |
| 9  | 5,6                   | 140  | 100     | $\delta$ -TiN                                                | (111)         | Her                      |
| 10 | 10,0                  | 140  | 100     | $\delta$ -TiN                                                | (111)         | Her                      |
| 11 | 3,0                   | 75   | 250     | $\delta$ -TiN + $\epsilon$ -Ti <sub>2</sub> N + $\alpha$ -Ti | (111)+(100)   | Her                      |

При более низких давлениях азота  $(0,8-3,0) \cdot 10^{-3}$  Па и напряжениях 100-200 В, кроме  $\delta$ -TiN, наблюдали также следы  $\alpha$ -Ti, рисунок 1.13 (б), а при напряжениях 250-300 В  $\alpha$ -Ti и  $\varepsilon$ -Ti<sub>2</sub>N, рисунок 1.13 (в).

Исследования текстуры покрытий представляет интерес из-за ее непосредственного влияния на служебные свойства.

Кроме того, чувствительность текстуры к условиям напыления позволяет использовать эту характеристику для структурного контроля технологии, а также для выявления особенностей механизма формирования покрытий. В отличие от текстуры монослоев  $\alpha$ -Ti, в которых практически отсутствует ориентировка (0001) текстура прослоек  $\alpha$ -Ti между слоями TiN в многослойных покрытиях характеризуется стабильно воспроизводящейся однокомпонентной текстурой (0001), рисунок 1.13(в). Покрытия TiN характеризуются выраженной текстурой (111).

Полуширина текстурного максимума составляет 10-15°. Такая текстура характерна для большинства покрытий.

Образованию менее выраженной текстуры (111)+(100) способствует понижение давления азота и увеличение тока или напряжения, рисунок 1.13(б).

Сопоставление текстур ионно-плазменных покрытий из  $\alpha$ -Ti и TiN, полученных в аналогичных условиях, отличающихся только присутствием или отсутствием азота в камере, позволяет выявить закономерности формирования TiN покрытий.

Анализ угловой зависимости дифракционных линий ионно-плазменных покрытий из  $\alpha$ -Ti и  $\delta$ -TiN показали, что уровень искажений решетки заметно выше для  $\delta$ -TiN по сравнению с  $\alpha$ -Ti. Величина микродеформации решетки ( $\Delta a/a$ ) составила  $3,0 \cdot 10^{-3}$  для  $\alpha$ -Ti и  $8,0 \cdot 10^{-3}$  для  $\delta$ -TiN. Этим величинам микродеформаций соответствуют плотности дислокации  $5 \cdot 10^9$  и  $4 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>.

В таблице 1.6 приведены результаты измерения остаточных макронапряжений в TiN покрытиях, нанесенных на различные подложки и при

различных давлениях азота в камере [64]. Покрытия характеризуются высокими сжимающими напряжениями, уровень которых зависит от типа подложки и давления азота.

Таблица 1.6

Изменение остаточных напряжений в покрытии TiN в зависимости от параметров напыления и материала подложки.

| Подложка    | Id, А | Uоп, В | p <sub>N2</sub> , ·10 <sup>1</sup> Па | σ <sub>н</sub> , МПа |
|-------------|-------|--------|---------------------------------------|----------------------|
| X18H10T     | 95    | 130    | 3,0                                   | -3000                |
| 13X11H2B2MФ | 140   | 100    | 0,8                                   | -900                 |
| 13X11H2B2MФ | 140   | 100    | 5,6                                   | -1400                |
| 13X11H2B2MФ | 140   | 100    | 10,0                                  | -1600                |

Наиболее высокие значения напряжений получены на покрытиях, нанесенных на нержавеющую сталь, напряжения увеличиваются при повышении давления азота. Обычно остаточные напряжения в покрытиях (σ<sub>н</sub>) рассматривают как сумму двух составляющих. Термические напряжения (σ<sub>т</sub>) обусловлены различием в коэффициентах теплового расширения покрытия α<sub>1</sub> и подложки α<sub>2</sub>. Напряжения роста (σ<sub>р</sub>) возникают в процессе формирования покрытия в основном в результате механического воздействия ионной бомбардировки.

$$\sigma_H = \sigma_P + \sigma_T = (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T [E_1 / (1 - \nu_1)] + \sigma_P, \quad (2.3)$$

где α<sub>1</sub>, E<sub>1</sub>, и ν<sub>1</sub> - коэффициент теплового расширения, модуль Юнга и коэффициент Пуассона покрытия; α<sub>2</sub> - коэффициент теплового расширения подложки; ΔT - температура максимального нагрева покрытия при напылении. Приняв следующие значения параметров: α<sub>1</sub>=9,5·10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>; E<sub>1</sub>=250 ГПа; ν<sub>1</sub>=0,2 для TiN; α<sub>2</sub>=17·10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup> для стали X18H10T; α<sub>2</sub>=1·10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup> для стали 13X11H2B2MФ и ΔT=500°С, получим значения термических напряжений соответственной для сталей X18H11T и 13X11H2B2MФ: 1200 и 450 МПа. Поскольку измеренные значения остаточных макронапряжений составляют 3000

МПа для нержавеющей стали и 900 - 1600 МПа для стали 13Х11Н2В2МФ, можно заключить, что напряжения роста в методе ВИП обработки превалируют над термическими напряжениями, что свидетельствует о сильном энергетическом воздействии ионной бомбардировки.

В таблице 1.7 приведены значения микротвердости HV, полученные при измерениях на различных покрытиях с нагрузкой 0,5 Н.

Таблица 1.7

Изменение толщины и микротвердости покрытия TiN в зависимости от параметров процесса напыления.

| №  | H, мкм | HV, МПа | B <sub>1</sub> , МПа·мкм | HV, МПа |
|----|--------|---------|--------------------------|---------|
| 1  | 5,7    | 4200    | 18030                    | -       |
| 2  | 5,4    | 5250    | 38560                    | 16260   |
| 3  | 4,1    | 6650    | 42680                    | 16800   |
| 4  | 1,1    | 8850    | 64400                    | 12660   |
| 5  | 2,5    | 8520    | 61210                    | 12610   |
| 6  | 3,3    | 6750    | 42590                    | 16130   |
| 7  | 4,7    | 7550    | 55690                    | 16520   |
| 8  | 8,2    | 15600   | 92110                    | 18520   |
| 9  | 10,8   | 18100   | 89300                    | 18130   |
| 10 | 11,5   | 22000   | 139800                   | 22990   |
| 11 | 16,5   | 24200   | 144680                   | 33470   |

Как следует из таблицы 1.7, микротвердость покрытий варьируется в широких пределах от 4000 МПа до 22000 МПа. Результаты данной работы демонстрируют, что величина микротвердости во многом определяется толщиной покрытия. Для тонкого покрытия HV лишь немного превышает твердость подложки (3000 МПа). Для покрытий толщиной 7-16 мкм твердость составляет 10000 - 22000 МПа. Приведенные результаты относятся к покрытиям, получен-

ным при различных режимах напыления, за исключением первых трех образцов, полученных из одной партии и которые отличаются только расположением в камере. Для этих образцов вариации микротвердости однозначно связаны с разной толщиной покрытий.

Для образцов № 6, 9, 10, условия нанесения которых, отличаются только временем напыления (соответственно 15, 60 и 90 минут), вариации толщины от 2,5 до 10,8 мкм обуславливают различия в измеренных значениях микротвердости от 8250 до 18100 МПа. Расчетная твердость покрытий также меняется в зависимости от условий напыления, достаточно сравнить HV и толщины образцов № 5 и 6.

Однако, как это следует из анализа таблицы 1.7, различия в толщине покрытий являются основной причиной наблюдаемого на практике разброса в значениях микротвердости. Сопоставление твердости различных покрытий возможно только при одинаковой толщине покрытий. Однако в реальности трудно обеспечить равномерную толщину покрытий по всей площади обрабатываемой поверхности при различных режимах напыления и даже при аналогичных режимах. В связи с этим делаются попытки создания аналитических методов введения поправок на толщину путем измерения твердости покрытий.

Исследования показали необходимость контроля толщины покрытий не только для обеспечения сопоставимости результатов измерения микротвердости, но и с точки зрения оценки работоспособности покрытий, которая во многом определяется толщиной слоя покрытия. Существенно и то, что измерение микротвердости с перемененно нагрузкой дает возможность оценивать толщину покрытий.

Рентгеноструктурные исследования ионно-плазменных покрытий позволяют получить ценную информацию о структуре покрытий, включающую фазовый состав, параметры решетки, текстуру, остаточные макронапряжения, искажения решетки. Однако до сих пор не вполне очевидна корреляция между параметрами процесса напыления и характеристиками структуры. Также нет

полной ясности в том, какое влияние оказывают эти структурные характеристики на служебные свойства. Фазовый состав покрытий отличается стабильностью, во всех исследованных случаях доминирует  $\delta$ -TiN. Измерения периодов решетки  $\delta$ -TiN представляют незначительный интерес из-за наличия в покрытиях высоких сжимающих напряжений.

Вклад напряжений в величину параметров решетки сопоставим с эффектом от вариации состава, что не позволяет использовать измерение параметров для оценки состава нитрида. Важной структурной характеристикой покрытия является кристаллографическая текстура. Однако следует иметь в виду, что почти во всех случаях напыления текстура ионно-плазменных покрытий однотипна.

До сих пор нет достоверной информации о влиянии величины остаточных макронапряжений на служебные свойства покрытий, несмотря на их высокие значения. Возможно положительное воздействие сжимающих напряжений, действующих в покрытиях, на усталостные характеристики.

Ценную информацию для осуществления контроля процесса нанесения покрытий дает измерение толщины. Прежде всего, это связано с очевидным влиянием толщины покрытия на его работоспособность и интерпретацию результатов измерения микротвердости. Кроме того, как показали наши исследования, наблюдаются значительные вариации толщины покрытий, полученных при идентичных условиях напыления. Это свидетельствует о нестабильности процесса нанесения покрытий и недостаточности контроля стандартных параметров процесса (давление азота, ток и напряжение) для обеспечения воспроизводимых результатов. Существенно, что структурные характеристики, такие как фазовый состав, текстура, остаточные напряжения, при этом могут оставаться без изменения.

При формировании износостойких покрытий на твердосплавных материалах картина изменения свойств несколько меняется. Так, остаточные напряжения в покрытиях на твердосплавных материалах являются растягивающими, в то время как на сталях они – сжимающие и гораздо более

высокие (250-600 МПа на твердосплавных материалах и 1000-1700 МПа на сталях). Остаточные напряжения в покрытиях из нитрида толщиной 6 мкм на титановом сплаве ВТ3-1 (определенные по стандартной методике по линии (422) нитрида титана) являлись сжимающими и достигали величины 760 МПа. В то же время у покрытий нитрид титана на волокнах остаточные напряжения могут достигать значения ~ 4000 МПа.

Проведённые исследования по формированию покрытий на основе элементов Al, Mo, Nb, Cr, показали, что данные элементы лучше всего применять в качестве легирующих при создании многокомпонентных покрытий, так как, образуя в покрытиях на основе Ti и Zr сложные соединения, они способствуют выделению вторичных упрочняющих фаз, существенно повышающих работоспособность композиций покрытий.

Для получения эксплуатационных свойств покрытий необходимо комплексное воздействие на материал. Сюда относится воздействие на исходную поверхность, на кинетические параметры процесса, а также на готовую структуру покрытия.

Основная задача при подготовке исходной поверхности заключается в создании оптимальных геометрических, энергетических и структурных параметров, формирующих наибольшую плотность и равномерность покрытия.

Эксплуатационные свойства покрытия такие, как стабильность [66] коррозионная стойкость и фреттингостойкость не всегда можно решить за счет обработки уже полученного покрытия, поэтому наиболее перспективным способом улучшения эксплуатационных характеристик покрытий все же является контроль и параметры процесса ВПП обработки.

Работы, касающиеся формирования покрытий системы TiN, а так же анализа полученных свойств характеризуются наличием отрывочной методологией изучения проблем касающихся формирования стабильных свойств всего комплекса «КММ - покрытие». Так ВАХи и наноструктура характеризует лишь поверхностные свойства на границе покрытие-атмосфера, не затрагивая при

этом внутренние зоны покрытия и объемную структуру комплекса, так же как и значения разности поверхностного потенциала.

Формирование бездефектных или малодефектных покрытий зависит также от первичной оценки наноструктурного состояния исходной поверхности и оценки его изменения при технологическом воздействии плазменных потоков. Особенно это важно на этапе осаждения покрытия по границе «металл-покрытие», когда наблюдается наноструктурный рост первичных металлических слоев на исходном нанорельефе. При этом возникают дефекты типа аномальных образований и капельной фракции, формируются зоны взаимной диффузии.

Исходя из литературных данных можно сделать следующие выводы:

1. Любая технологическая обработка поверхности несет свою наследственность, которая в свою очередь изменяет поверхностные свойства изделия и его рабочие характеристики. Следовательно, необходимо уметь контролировать и оценивать влияние технологических процессов на всех этапах формирования поверхности.

2. Контролировать технологическую наследственность можно через информационные носители, такие как изменение коррозионной стойкости, изменение химического состава, ВАХ-ки, морфология поверхностного слоя и значение поверхностного потенциала,  $V_{п}$  И делать это на нано-уровне в первую очередь, так как совокупность нанометрических изменений приводит к изменениям более крупного масштаба.

3. Для формирования функциональных покрытий наиболее эффективным способом является создание вакуумных ионно-плазменных покрытий, в частности катодных относительно материала основы, в частности TiN. Работы, касающиеся формирования покрытий системы TiN, а так же оценки полученных свойств характеризуются наличием отрывочной методологией изучения проблем касающихся формирования стабильных свойств всего комплекса «КММ - покрытие». ВАХи,  $V_{п}$  и наноструктура характеризует лишь поверхностные

свойства на границе покрытие-атмосфера, не затрагивая при этом внутренние зоны покрытия, отвечающие за стабильность покрытия и объемную структуру комплекса.

4. Не учтены все технологические возможности формирования защитных покрытий, в частности создания слоев TiN при  $U_{оп} \approx U_{пл}$  (плавающий потенциал).

Исходя из вышеперечисленного можно сказать, что существует сильная потребность установки четких правил и методик по оценке изменения технологической наследственности и формированию защитных ВИП покрытий, а информации по формированию покрытий TiN при  $U_{оп} = U_{пл}$ , В, с высокими значениями твердости в литературных данных нет.

Изучение зависимостей и закономерностей формирования защитной способности коррозионностойких ВИП покрытий при технологических воздействиях потоков газовой и металлической плазмы в процессах ВИП обработки КММ являются актуальными.

## Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Объекты исследования

Исследования проводили на образцах, вырезанных из промышленных сплавов, химический состав которых приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав исследуемых конструкционных материалов

| Сплав  | Полуфабрикат | Исх. состояние | Легирующие элементы |           |        |           |           |        |           |
|--------|--------------|----------------|---------------------|-----------|--------|-----------|-----------|--------|-----------|
|        |              |                | C                   | Cr        | Ni     | Si        | Mn        | Cu     | остальное |
| Ст1сп  | лист         | поставки       | 0,06-0,12           | до 0,3    | до 0,3 | до 0,05   | 0,25-0,5  | до 0,3 | до 0,05   |
| 30ХГСА | лист         | поставки       | 0,28 – 0,34         | 0,8 – 1,1 | до 0,3 | 0,9 – 1,2 | 0,8 – 1,1 | до 0,3 | до 0,05   |

### 2.2. Оборудование и методы исследования

Напыление ионно-вакуумных покрытий осуществлялось на установке РАДУГА (рисунок 2.1) с очисткой и активацией обрабатываемой поверхности ионным травлением газовой плазмой аргона. Параметры электродуговой ионно-плазменной установки РАДУГА представлены в таблице 2.2.

Нанесение покрытий осуществлялось путём конденсации металлической плазмы различного состава на обрабатываемую подложку при разных параметрах плазменного потока. В состав установки РАДУГА входят: камера с источниками

питания и шкафы управления. Установка снабжена механизмом, обеспечивающим планетарное перемещение обрабатываемых изделий в камере.



Рисунок 2.1 - Вакуумная электродуговая ионно-плазменная установка для  
ВИП обработки «РАДУГА».

Таблица 2.2

**Параметры вакуумной ионно-плазменной установки РАДУГА**

| Наименование показателя                                                                                                        | Значение                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Размеры рабочей камеры, мм:                                                                                                    |                                                 |
| ширина.....                                                                                                                    | 1000                                            |
| высота.....                                                                                                                    | 1000                                            |
| Количество электродов токопроводящих с магнитной фокусировкой плазменного потока и электронным бесконтактным поджигом, шт..... | 8                                               |
| Скорость осаждения покрытия, мкм/ч.....                                                                                        | от 4 до 10                                      |
| Диапазон регулирования величины напряжения источника питания рабочего стола, В.....                                            | от 50 до 1000                                   |
| Остаточное давление в камере, Па.....                                                                                          | от $6,65 \cdot 10^{-3}$ до $6,65 \cdot 10^{-1}$ |

### 2.2.1 Оценка изменения химического состава рентгенофлуоресцентным методом

Оценка изменения элементного химического состава в формируемых поверхностных слоях осуществлялась рентгенофлуоресцентным методом при помощи анализатора «Альфа-8000 LZХ» v-класса (Innox-x systems), рисунок 2.2.

Возможность определять химический состав с помощью рентгенофлуоресцентного метода основан на фиксировании излучения исходящего от облучаемого материала. Все атомы имеют фиксированное количество электронов (отрицательно заряженных частиц), вращающихся по орбитам вокруг ядра. Число электронов в данном атоме равно числу протонов (положительно заряженных частиц) в ядре; а число протонов соответствует атомному номеру в периодической таблице элементов. Каждому атомному номеру присваивается элементное имя, например, железо (Fe) с атомным номером 26. [10]



а) - внешний вид



б) вид на подставке

Рисунок 2.2 - Прибор для контроля химического состава поверхностного слоя металлов «Альфа-8000».

РФ спектрометрия, основанная на энергетической дисперсии (ЭД) и дисперсии по длине волны (ДДВ) обычно использует активность на первых трех орбитах электронов по линиям К, L и М, причем К расположена ближе всего к ядру. Каждая электронная орбита соответствует конкретному, отличному от других, энергетическому уровню данного элемента. В РФ спектрометрии высокоэнергетические первичные фотоны рентгеновского излучения выпускаются из источника (рентгеновской трубки) и ударяют в образец. Первичные фотоны из рентгеновской трубки обладают достаточной энергией, чтобы выбить электроны с самых внутренних орбит - К или L. Когда это происходит, атомы становятся ионами, которые нестабильны. Электроны стремятся к стабильности; поэтому электрон с внешней орбиты - L или М - передвинется на новое свободное место на внутренней орбите. Когда электрон с внешней орбиты перемещается на внутреннюю, он излучает энергию, известную

как вторичный фотон рентгеновского излучения. Это явление называется флуоресценцией. Каждому элементу свойственен свой вторичный фотон рентгеновского излучения. Энергия (E) излученного флуоресцентного фотона рентгеновского излучения определяется по разнице энергий между первой и последней орбитами отдельных переходов.

Это определяется по формуле

$$E=hc/\lambda,$$

где  $h$  – это постоянная Планка;  $c$  – скорость света и  $\lambda$  – характерная длина волны фотона. Длины волн обратно пропорциональны энергиям; они уникальны для каждого элемента. Например, энергия  $K\alpha$  железа (Fe) составляет примерно 6,4 кэВ. Число характерных для элемента рентгеновских излучений, производимых в образце за заданный период времени, или интенсивность, можно измерить и определить количество данного элемента в образце. В анализаторе реализована революционная вакуумная технология анализа “легких” элементов, основанная на создании разреженной среды между образцом и детектором. В результате появляется возможность анализа Mg, Al и Si – в дополнение к другим 25 элементам. Анализатор определяет концентрации химических элементов в диапазоне от  $Z=12$  (магний) до  $Z=92$  (уран). Одновременно определяются 28 элементов (предустановленный набор – Al, Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hf, Ta, W, Re, Pt, Au, Pb, Bi, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb). Пределы определения элементов зависят от матрицы (структуры) вещества и его химического состава и обычно составляют сотые доли процента. Альфа-2000 V-класса широко используется в металлургии, машиностроении и в научно-исследовательских целях.

Анализ химического состава поверхностного слоя проводился согласно нормативному документу, разработанному в ОАО НИАТ ММ 1.4.2252-2010

«Анализ элементного состава поверхностного слоя конструкционных металлических материалов при вакуумной ионно-плазменной обработке».

### **2.2.2 Оценка энергетического состояния поверхностного слоя**

Для исследования и контроля энергетических свойств поверхности металлов и сплавов применялся метод экзoeлектронной эмиссии [67-70]. Сущность метода заключается в регистрации и анализе параметров нестационарных эмиссионных токов малой величины, которые возникают с поверхности

Возможность использования эффекта экзoeлектронной эмиссии для исследования и контроля энергетической свойств поверхностных слоев основана на установленной взаимосвязи эмиссионных параметров с дефектностью материалов.

Оценка энергетического состояния поверхностного (ЭСП) слоя, формируемого в процессах упрочняющей поверхностной обработке, проводилась электрическим методом неразрушающего контроля на основе измерения контактной разности потенциалов (КРП), с помощью технического устройства - анализатора энергетического состояния поверхности (АЭСП), рисунок 2.3.

Устройство АЭСП состоит из датчика, адаптера питания и соединительных кабелей, для отображения пространственно-амплитудной характеристики измеряемой контактной разности потенциалов применяются цифровые осциллографы с запоминанием.

Для настройки прибора используется эталонный образец, изготавливаемый из материала аналогичного материалу подвижного электрода датчика устройства и чистого алюминия.

Эталоны хранятся в чашке «Петри» и находится в эксикаторе с силикогелем.

Принцип работы устройства АЭСП основан на методе контактной разности потенциалов (КРП).



Рисунок 2.3 - Устройство, позволяющее осуществить анализ энергетического состояния поверхности (АЭСП) после технологических инструментальных воздействиях, осуществляемых в процессах упрочняющей поверхностной обработки.

Если два металла с разными значениями поверхностного потенциала привести в соприкосновение, то между ними происходит обмен электронами от металла с меньшим значением потенциала к металлу с большим значением. Обмен происходит до тех пор, пока не установится разность потенциалов, препятствующая дальнейшему переходу электронов. Условием термодинамического равновесия данной системы является равенство электрохимических потенциалов.

Метод КРП относится к методам неразрушающего контроля и качественной оценки энергетического, который основан на регистрации энергии связи электрона с твёрдым телом. Мерой энергии связи электронов с атомами и ионами твёрдого тела является работа выхода (РВ) электрона.

Экспериментальные работы по исследованию значений поверхностного потенциала  $V_{п.п.}$  после различного рода технологических обработок показали, что любое воздействие влияет на значение РВ. Известны несколько способов измерения РВ, но большинство из них осуществимы только в вакууме и при значительном нагреве исследуемых металлов. Для анализа состояния поверхности до и после различных технологических воздействий наиболее подходящим способом измерения РВ является метод КРП. Разность потенциалов рассчитывается по формуле:

$$\Delta V_{п.п.} = V_{п.п. т} - V_{п.п. д}$$

где:

$\Delta V_{п.п.}$  - контактная разность потенциалов после технологического воздействия между разнородными поверхностями;

$V_{п.п.т}$  - работа выхода электрона исследуемого материала после технологического воздействия;

$V_{п.п.д}$  - РВ датчика.

Устройство АЭСП предназначено для исследования величины поверхностного потенциала  $V_{п.п.}$  после различных технологических и эксплуатационных воздействий (окисление, диффузионных и коррозионных процессах, пластических деформациях и т.д.).

Все работы по оценки изменения поверхностного потенциала после технологических воздействий потоков плазмы при ВИП обработки осуществлялась по ММ 1.4.2250-2010 «Оценка качества технологических воздействие потоков плазмы на этапах модифицирования и нанесения покрытий при вакуумной ионно-плазменной обработке конструкционных материалов», разработанного в ОАО НИАТ.

### 2.2.3 Оценка микротвердости поверхности

Измерение поверхностной микротвердости проводилось на приборе Micromet 5101, рисунок 2.4, согласно ГОСТ Р ИСО 6507-2007 «Измерение микротвердости по Виккерсу. Часть 1. Метод измерения»

Во время испытания наконечник автоматически приводится в контакт с поверхностью испытуемого образца, и увеличивают нагрузку в направлении, перпендикулярном к поверхности, без рывков или вибрации, пока прикладываемая нагрузка не достигнет определенной величины. Время выдержки составляло 10 секунд. Нагрузка на наконечник (четырехгранная алмазная пирамида) составляла 0,49Н (или 50 гр).

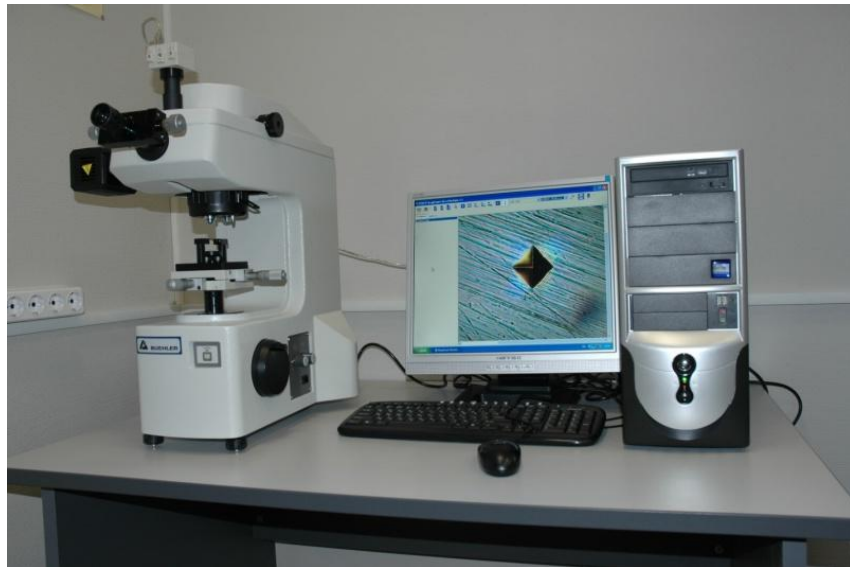


Рисунок 2.4 - Общий вид микротвердомера Micromet 5101.

При получении отпечатка в программе Image Expert MicroHardness 2 производится полуавтоматическое измерение длин двух диагоналей. Среднеарифметическое значение двух измерений используется для вычисления твердости по Виккерсу. Для плоских поверхностей разность между длинами диагоналей по ГОСТ Р ИСО 6507 не должна превышать 5 %

длины меньшей из них, в программном обеспечении полуавтоматического измерения разность между диагоналями ограничивает измерения в пределах 3 %.

Для получения достоверных данных на каждой поверхности исследуемого образца проводилось по 3 замера. Погрешность между получаемыми значениями составляла не более 10 единиц.

#### **2.2.4 Исследование энергетического состояния поверхностного слоя на нано-уровне с помощью вольт-амперных характеристик**

Исследования вольт-амперных характеристик поверхности конструкционных материалов проводились на измерительном нанотехнологическом комплексе Умка, рисунок 2.5.



а) общий вид



б) измерительный блок

Рисунок 2.5 - Измерительный нанотехнологический комплекс Умка.

Данный комплекс применяется для анализа структурного и энергетического состояния поверхностного слоя в исходном состоянии (поставки) материала и после воздействия на поверхность различных видов технологических обработок, формирующих геометрические параметры поверхности.

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) включает следующие элементы:

- а) зонд (иглу);
- б) систему перемещения зонда относительно образца по двум (X-Y) или трем (X-Y-Z) координатам;
- в) регистрирующую систему.

Измерение рельефа проводящих поверхностей с помощью СТМ с высоким пространственным разрешением проводится по следующему принципу:

1. острая металлическая игла-зонд из тугоплавкого однородного проводящего материала подводится к исследуемому образцу на расстояние нескольких ангстрем;

2. на зонд подается потенциал небольшого значения относительно образца и возникает туннельный ток. Величина этого тока экспоненциально зависит от расстояния образец-зонд. В процессе сканирования игла движется вдоль поверхности образца, туннельный ток поддерживается стабильным за счёт действия обратной связи, показания следящей системы меняются в зависимости от топографии поверхности, т.е. от сопротивления,  $R$ , Ом. Такие изменения фиксируются, и на их основе строится рельеф поверхности.

Регистрирующая система фиксирует значение функции, зависящей от величины тока между иглой и образцом, либо перемещения иглы по оси  $Z$ . Обычно регистрируемое значение обрабатывается системой отрицательной обратной связи, которая управляет положением образца или зонда по одной из координат ( $Z$ ).

ВАХ-ик получают в заданных координатах поверхности исследуемого образца при подачи на зонд напряжений. Количество измерений по площади образца -5. После получения графиков ВАХик с каждой точки происходит их объединение. При получении однотипных графиков в заданных координатах по площади образца считаем проведенную технологическую обработку равномерной.

Получение данных и их анализ осуществляли по нормативному документу, разработанному в ОАО НИАТ ММ 1.4.2251-2010 «Оценка структурных

изменений поверхностного слоя конструкционных материалов с помощью сканирующего туннельного микроскопа».

### **2.2.5 Послойный количественный анализ в тлеющем разряде**

Метод послойного количественного анализа применяется при оценке и контроле эффективности модифицирования поверхности на заданную глубину и учитывает удельный вес элементов-модификаторов.

Принцип действия спектрометров основан на катодном распылении и последующем возбуждении атомов образца при помощи тлеющего разряда в лампе Гримма в атмосфере аргона при пониженном давлении с контролируемыми параметрами напряжения, тока и давления.

Распыленные с поверхности атомы анализируются при помощи оптического эмиссионного спектрометра. Разрешение по глубине может достигать нескольких нанометров и ограничивается шероховатостью поверхности. Чувствительность элементного анализа варьируется в пределах 1-10 ppm и зависит от анализируемого элемента. Калибровочные зависимости имеют линейный характер, что позволяет получать надежные количественные результаты в широком интервале концентраций.

Спектрометр представляет собой прибор, состоящий из полихроматоров, измерительных преобразователей, лампы Гримма. Переход возбужденных атомов в основное состояние приводит к эмиссии оптического излучения с характерными длинами волн. Тлеющий разряд дает возможность стабильного возбуждения атомов определяемых компонентов и обеспечивает линейную зависимость массовой доли определяемых компонентов от интенсивности эмиссии фотонов.

Метод послойного количественного анализа в тлеющем разряде реализуется на спектрометрах тлеющего разряда SA-2000 типа GDS 850 A, рисунок 2.6.



Рисунок 2.6 - Спектрометр тлеющего разряда GDS 850 А

Управление работой спектрометров и обработка измерительной информации осуществляется с помощью программного обеспечения.

### **2.2.6 Ускоренные сравнительные испытания в камере соляного тумана**

Камера соляного тумана Ascott (модель S120xp), рисунок 2.7, предназначена для ускоренных коррозионных испытаний в соответствии с зарубежными стандартами, например ASTM B 117 «Test Method of Salt Spray (Fog) Testing/ Испытания в соляном тумане», и Российскими стандартами, например ГОСТ 9.905 «Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования» и ГОСТ 9.308 «Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод ускоренных коррозионных испытаний». Так на данном оборудовании можно программировать свои режимы испытаний в зависимости от требований, предъявляемых в техническом задании (ТЗ) заказчика.

Проведение ускоренных сравнительных испытаний в среде содержащей анионы хлора, за счет формирования более жестких эксплуатационных параметров рабочей среды изделия (повышенные температуры, pH и

концентрация анионов в парах солевого тумана) позволяют сокращать сроки испытаний.



Рисунок 2.7 - Камера соляного тумана Ascott S120 hr

Камера соляного тумана обладает следующими характеристиками:

1. Объем камеры- 120 л;
2. Объем резервуара с раствором – 40 л
3. Диапазон температур испытаний: от окружающей температуры до  $+50^{\circ}\text{C}$

### **2.2.7 Исследование фазового состава методом рентгеноструктурного анализа**

Качественный рентгенофазовый анализ заключается в определении и идентификации кристаллических фаз на поверхности исследуемого материала по присущим им межплоскостным расстояниям ( $hkl$ ) и соответствующих интенсивностей линий  $I(hkl)$ , т.е. в итоге выходными данными является дифракционный спектр со значениями интенсивностей, соответствующих определенной фазе.

Рентгенофазовый анализ по дифракционным спектрам от поликристаллических образцов, например с нанесенными на них покрытиями различного химического состава, является эмпирическим методом, включающим

количественное сопоставление значений ( $hkl$ ) изучаемого образца с соответствующими значениями ( $hkl$ ) установленных в эмпирических справочных стандартах при сравнении интенсивностей линий в спектрах образца и данных из стандартов.

Метод рентгенофазового анализа (РФА) основан на явлении дифракции рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$  порядка величины межатомных расстояний в кристалле и экспериментально рентгенограммы получают с применением различных рентгеновских камер и с применением регистрации дифракционной картины с помощью детекторов рентгеновского излучения-дифрактометров. В настоящей работе использовали рентгеновский дифрактометр «SHIMADZU XRD-600», рисунок 2.8.



Рисунок 2.8 - Дифрактометр рентгеновский XRD-600

Основными частями рентгеновского дифрактометра являются:

- рентгеновская водоохлаждаемая трубка;

- гиниометр, предназначенный для регистрации рентгеновского излучения, дифрагированного на образце;
- сцинтилляционный детектор рентгеновского излучения, работающий на принципе твердотельной сцинтилляции под действием рентгеновского излучения в монокристалле иодида натрия, активированного таллием;
- контроллер для обеспечения передачи информации между основным блоком и блоком обработки данных;
- отдельный блок обработки информации, состоящий из персонального компьютера с установленным специализированным программным обеспечением.

Идентификацию кристаллических фаз проводили по базе данных порошковых дифрактограмм ICDD 2004 г.

### 2.2.8 Измерение шероховатости поверхностного слоя

Измерение шероховатости,  $R_a$  (мкм) проводили на профилометре TR200, рисунок 2.9, позволяющего производить расчет параметров шероховатости поверхности, таблица 2.3, в строгом соответствии с выбранной методикой и установленными стандартами.



Рисунок 2.9 – Профилометр TR 220.

Таблица 2.3

## Технические характеристики профилометра TR 220

| Характеристика                   | Параметры                                                                                     |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Диапазон измерений по параметрам | Ra, Rq: 0.01 – 40 мкм<br>Rz, Ry, Rp, Rt, R3z: 0.02 – 160 мкм<br>RSm, RS: 1мм<br>Rmr: 1 – 100% |
| Значения отсечек шага            | 0,25 мм/ 0.8 мм/ 2,5 мм                                                                       |
| Дискретность индикации           | 0.001 мкм                                                                                     |

Прибор TR200 отображает на жидкокристаллическом экране график профиля и все измеренные параметры.

Измеритель шероховатости TR200 сертифицирован Госстандартом РФ и внесен в Государственный реестр средств измерений.

### **ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ ПРИ ВИП ОБРАБОТКЕ НА ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КММ**

Создание катодных защитных композиций «металл-покрытие» ВИП технологией в настоящее время сдерживается недостаточностью изучения вопроса об оценке эффективности методов очистки и активации поверхности, обоснованности применения режимов энергетического воздействия потоков металлической и газовой плазмы на исходную поверхность обрабатываемого материала с целью улучшения исходной технологической наследственности для обеспечения создания малодефектных поверхностных структур.

Технологическая наследственность поверхностного слоя, полученная после различного рода инструментального воздействия является первым определяющим фактором защитной способности и качества формируемых композитов «металл-покрытие». Изучение и контроль технологической наследственности в процессах ВИП обработки обязателен с целью корректировки технологических параметров данного вида обработки, формирования заданных эксплуатационных характеристик и создания технологических карт для промышленного производства. Одной из важнейших задач в настоящее время до сих пор является создание коррозионных и защитных покрытий. За коррозионную стойкость отвечает сам материал покрытия, а за защитные характеристики технология формирования системы «металл-покрытие». Для оценки защитной способности формируемой технологической наследственности и всего системы «металл-покрытие» эксплуатируемого в среде содержащей анионы хлора применяют стандартизированные методики ускоренных коррозионных испытаний

направленные в первую очередь на объемные характеристики металла. В результате чего основными оценочными характеристиками являются потеря массы за время испытаний. Для процессов поверхностной обработки в первую очередь должны оцениваться изменения в поверхностных слоях. Именно с поверхности начинается разрушение объема материала. Одним из первых этапов ВИП обработки является ионная очистка, однако для того что бы перейти к исследованию влияния процессов ВИП обработки на технологическую наследственность путем сравнительных испытаний в коррозионной среде необходимо получить данные об исходном состоянии материала.

Исходя из этого для того чтобы сформировать методику проведения коррозионных сравнительных ускоренных испытаний как «отрицательный» эталон коррозионной стойкости была взята стали Ст1сп, а за «рабочий» 30ХГСА.

Технологическая наследственность поверхностного слоя, полученная после различного рода инструментального воздействия является первым определяющим фактором защитной способности и качества формируемых композитов «КС-покрытие». Изучение и контроль технологической наследственности в процессах ВИП обработки обязателен с целью корректировки технологических параметров процесса, формирования заданных поверхностных свойств и создания технологических карт для промышленного производства. Одной из важнейших задач в настоящее время является создание коррозионных и защитных покрытий. За коррозионную стойкость отвечает сам материал покрытия, его химический состав и физико-химические свойства, а за защитные свойства технология формирования системы «КС-покрытие». Для оценки защитной способности формируемой технологической наследственности и всего системы «КС-покрытие» эксплуатируемого в среде содержащей анионы хлора применяют стандартизированные методики ускоренных коррозионных испытаний направленные в первую очередь на объемные свойства сплава. В результате чего оценка коррозионной стойкости осуществляется путем вычисления потери массы за установленное время испытаний.

Для оценки качества поверхностной обработки в первую очередь должны оцениваться физико-химические, геометрические и механические изменения в поверхностных слоях. Именно с поверхности начинается разрушение изделий.

Поэтому в первую очередь необходимо изучить влияние технологической наследственности приобретенной на этапах инструментальной обработки и после воздействий плазменных потоков при очистки и активации поверхности, отвечающих за дальнейшее формирование функциональных свойств ВИП покрытий. Сделать это можно путем ускоренных коррозионных испытаний, в среде содержащей анионы хлора, имитирующей морскую атмосферу.

Исходя из этого для того чтобы сформировать методику проведения ускоренных коррозионных испытаний, для оценки влияния технологических процессов на свойства поверхностного слоя, как «отрицательный» эталон коррозионной стойкости была взята сталь Ст1сп, а за «рабочий» 30ХГСА.

### **3.1 Исследование влияния состояния поверхностного слоя Ст1сп на защитные свойства поверхности в зависимости от вида технологической обработки**

Из конструкционной стали Ст1сп производят такие детали, как анкерные болты, связывающие обшивки, заклепки, швеллеры и т.п. Выбор данной марки стали основывался так же на возможности изъять фактор влияния легирующих элементов на ход коррозионных процессов.

Таблица 3.1

Химический состав стали Ст1сп по ГОСТ 380-2005

| Химические элементы, масс. % |          |          |        |         |         |        |          |        |         |
|------------------------------|----------|----------|--------|---------|---------|--------|----------|--------|---------|
| C                            | Si       | Mn       | Ni     | S       | P       | Cr     | N        | Cu     | As      |
| 0.06-0.12                    | 0.15-0.3 | 0.25-0.5 | До 0.3 | До 0.05 | До 0.04 | До 0.3 | До 0.012 | До 0.3 | До 0.08 |

Сравнительные ускоренные испытания проводили в камере соляного тумана Ascott S120 хр. Концентрация раствора NaCl составляла 5% в

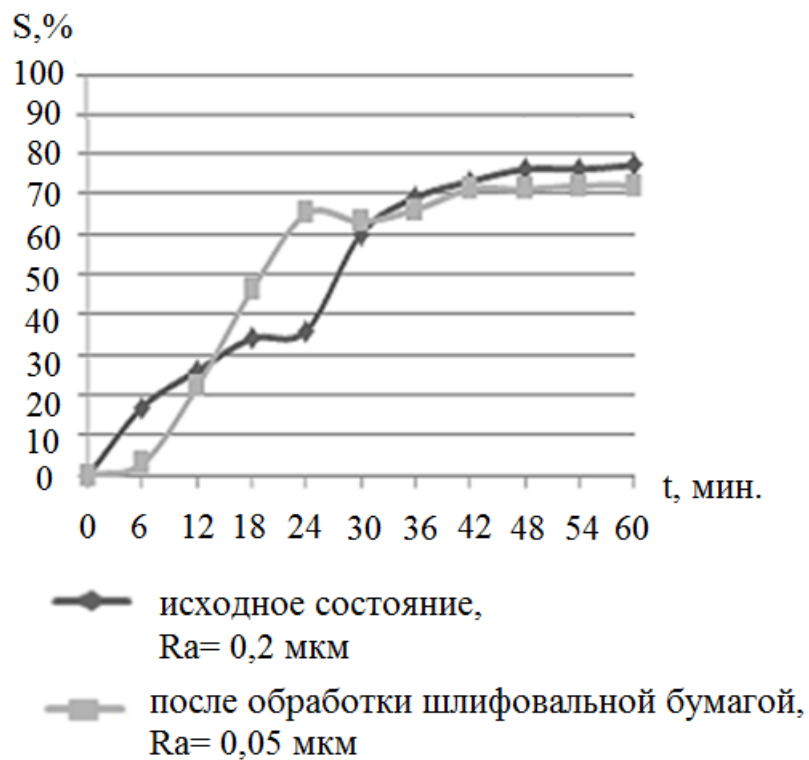
соответствии со стандартом ASTM B117. Температура испытаний поддерживалась постоянной и составляла  $35 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

На рисунке 3.1 и в таблице 3.2 представлены данные по изменению степени коррозионного поражения ( $S\%$ ) поверхности малоуглеродистой стали в исходном состоянии при поставке и после обработки шлифовальной бумагой (P 2000 AQUA FASUNION). Оценка изменений шероховатости ( $R_a$ , мкм) поверхностного слоя осуществлялась на цифровом измерителе шероховатости поверхности класса точности 2 типа TR200.

Оба образца были предварительно обезжирены бензином и просушены спиртом, что соответствует этапу предварительной очистки поверхности КММ. Видно, что эффект торможения коррозионных процессов наблюдается у образца обработанного шлифовальной бумагой на 6 минуте. Такое ускорение, скорее всего, обусловлено рельефом поверхностного слоя и полученным в ходе поверхностной обработки сжимающих напряжений. Не обработанная поверхность обладает большим значением шероховатости. Чем больше шероховатость, т.е. наличие ямок, углублений и разного рода поверхностных дефектов, возникающих при инструментальной (механической) обработки, тем скорее развиваются коррозионные процессы, вследствие скопления электролита в этих дефектах, что и наблюдается исходя из полученных данных.

Полученные результаты говорят о том, что инкубационный период коррозионных процессов для данной стали вне зависимости от обработки поверхностного слоя составляет интервал 6-24 минут.

При ВИП обработки для получения защитных покрытий важную роль играет эффективность очистки поверхности обрабатываемого материала от окислов, уменьшающих адгезию и сплошность защитных покрытий. Очистка и активация поверхности осуществляется в два этапа. Сначала проводят электронный нагрев в среде  $\text{Ar}$ , убирая поверхностно-активные вещества (остатки масел, жиры, тонкие и пористые оксиды), а затем ионное травление.



Где  $S$ - степени коррозионного поражения,  $S\%$ , по площади образца

Рисунок 3.1- Изменение степени коррозионного поражения,  $S\%$ , Ст1сп в зависимости от инструментальной обработки поверхности.

Со временем скорость коррозии замедляется за счет объемных процессов и образования на поверхности продуктов коррозии, рисунок 3.2

Таблица 3.2

Значения коррозионного поражения по площади образца,  $S\%$

| Состояние<br>поверхности Ст1сп | Время выдержки в КСТ, мин. |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|--------------------------------|----------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|                                | 6                          | 12 | 18 | 24 | 30 | 36 | 42 | 48 | 54 | 60 |
| Поставки                       | 17                         | 26 | 34 | 36 | 60 | 69 | 73 | 76 | 76 | 77 |
| Обработка шлиф. бумагой        | 3                          | 22 | 46 | 65 | 63 | 66 | 71 | 71 | 72 | 72 |

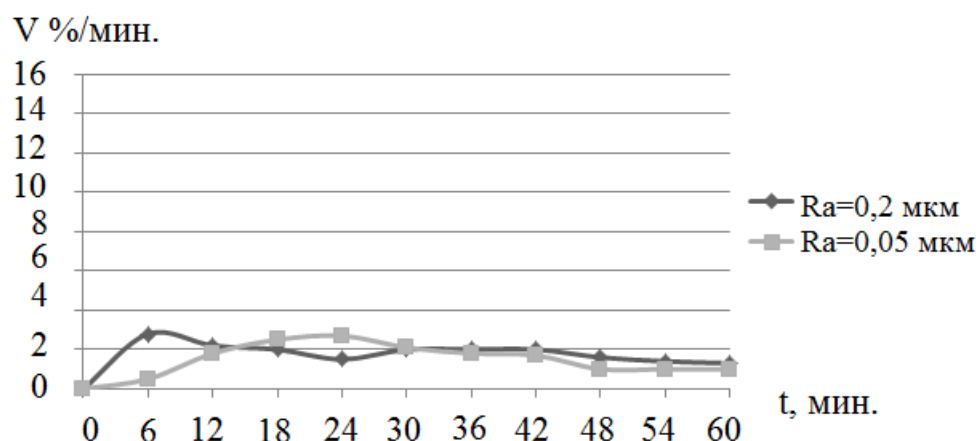
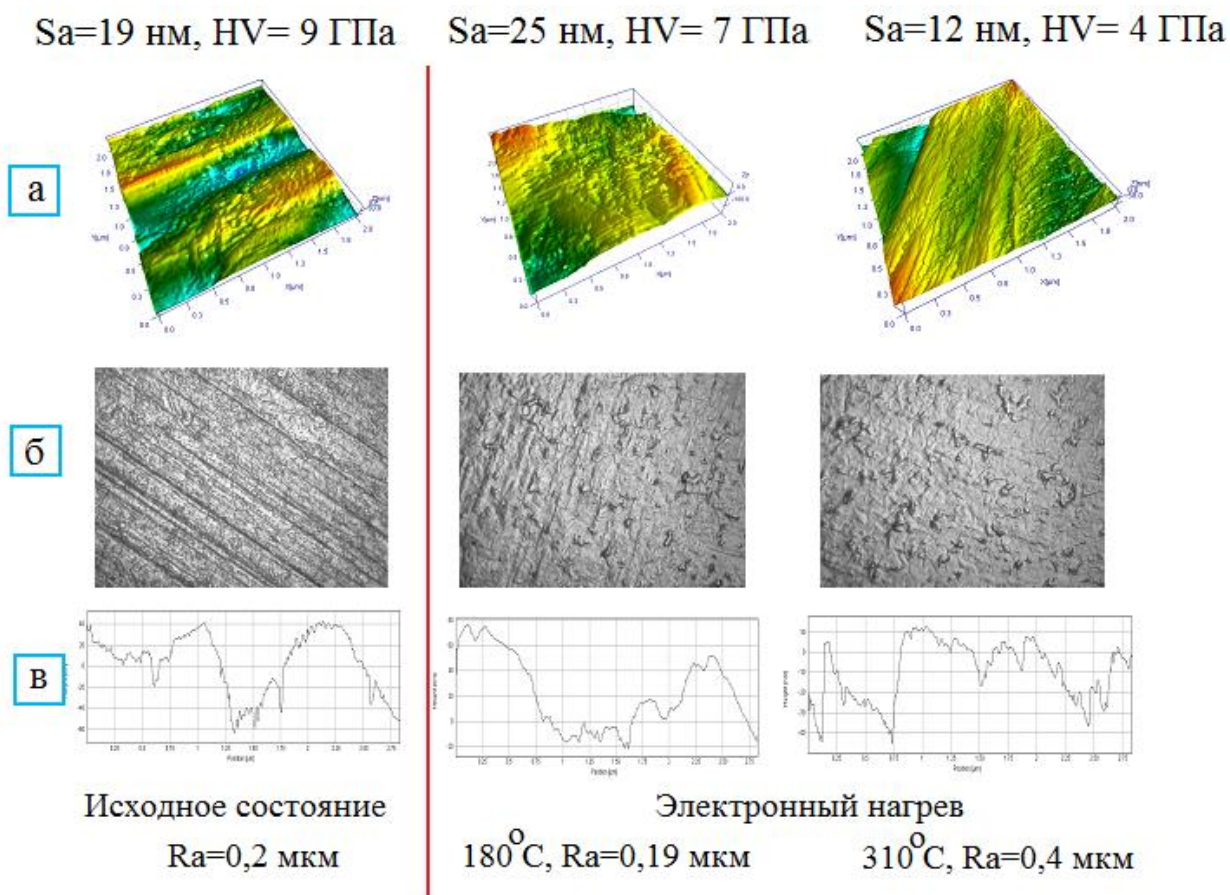


Рисунок 3.2 - Изменение скорости коррозии в зависимости от состояния поверхностного слоя Ст1сп.

В настоящей работе изучалось влияние состояния поверхности Ст1сп после инструментальной обработки, соответствующей окончательному этапу формообразования детали, далее исходное состояние, и после обработки шлифовальной бумагой. При этом микротвердость поверхностного слоя составляла 9 ГПа. Исследуемые поверхности подвергали электронному нагреву, имитируя рабочую температуры процесса при 180 °С и выше приблизительно в 2 раза (310 °С). Электронный нагрев проводили в вакуумной электродуговой камере типа «Булат» в среде аргона, при давлении 0,1 Па. Контроль температуры во время процесса электронного нагрева осуществлялся с помощью пирометра LumaSense IMPAC IP 140. Время выдержки образцов при заданных температурах составляло порядка 2 минут.

В результате электронного нагрева до 180 °С произошло снижение микротвердости поверхностного слоя с 9 ГПа до 7 ГПа, а при нагреве до 310 °С к снижению до 4 ГПа. Значения микротвердости получены при нагрузке 0,249 Н. Данная нагрузка была выбрана с учетом специфики проводимых работ. Большая нагрузка показывает значение микротвердости более глубоких слоев, не отвечающих за поверхностную обработку.

Морфология поверхности в исходном состоянии и после электронного нагрева полученные с помощью туннельного микроскопа (УМКА) и оптического микроскопа представлены на рисунке 3.3 и ВАХи на рисунке 3.4.



а- 3D модель скана поверхности;

б- нано-профилограмма скана поверхности;

в- снимок поверхности при увеличении 500<sup>x</sup>

Рисунок 3.3 - Изменение морфологии поверхности стали Ст1сп в исходном состоянии и после электронного нагрева. Sa- средняя шероховатость по площади скана, полученная при помощи сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) Умка.

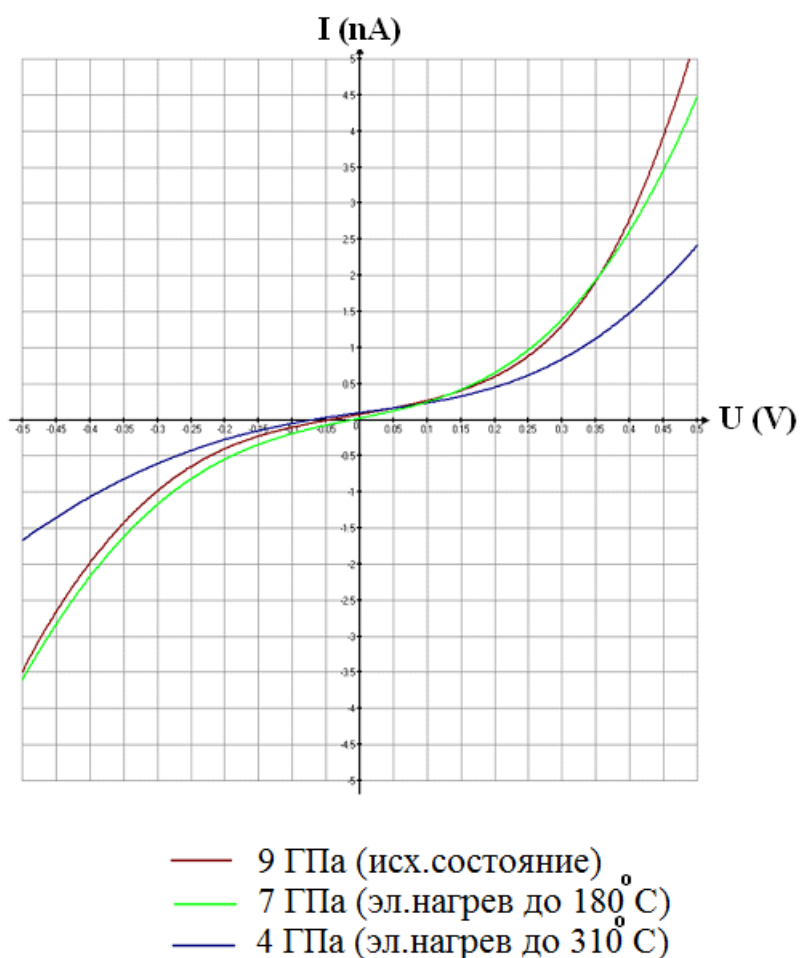


Рисунок 3.4 - Изменение вольт-амперных характеристик (ВАХ) поверхностного слоя стали Ст1кп в зависимости от температуры при электронном нагреве.

По изменению морфологии поверхностного слоя видно, что при обработке электронным нагревом с увеличением температуры происходит рост, а затем сглаживание рельефа поверхности при этом происходит полная потеря исходной технологической наследственности, о чем так же свидетельствуют ВАХи.

Оценку степени коррозионного поражения поверхности Ст1сп (S,%) полученной после электронного нагрева проводили с помощью оптического микроскопа при увеличении  $100\times$  и программы Scanning Probe Image Processor (SPIP). Данное программное обеспечение используется для обработки

результатов, полученных с использованием сканирующего туннельного микроскопа «Умка».

При расчете степени коррозионного поражения поверхности после выдержки в камере соляного тумана полученные снимки всей исследуемой поверхности обрабатывались в SPIP, рисунок 3.5. После обработки изображения программа, рисунок 3.6, выдает среднее значения коррозионных поражений по всей площади образца.

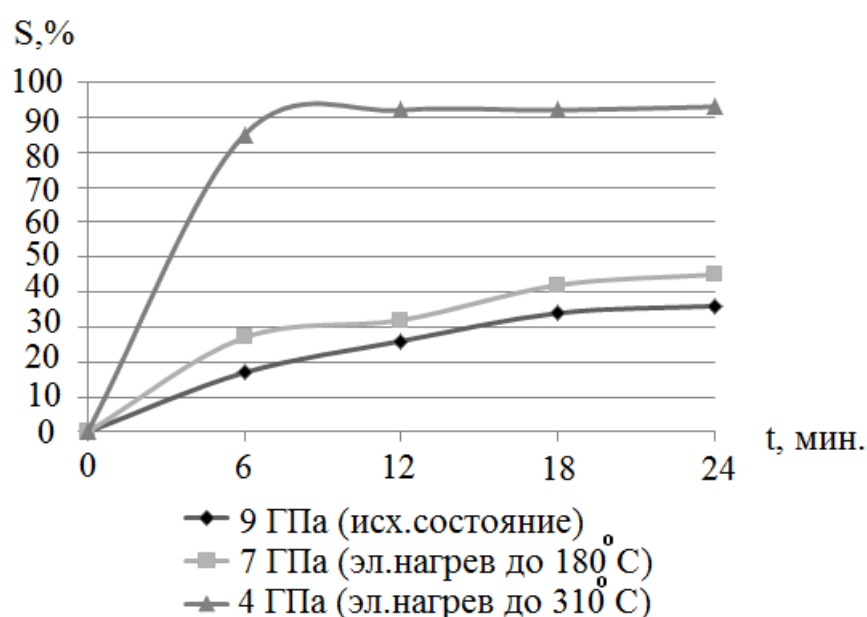
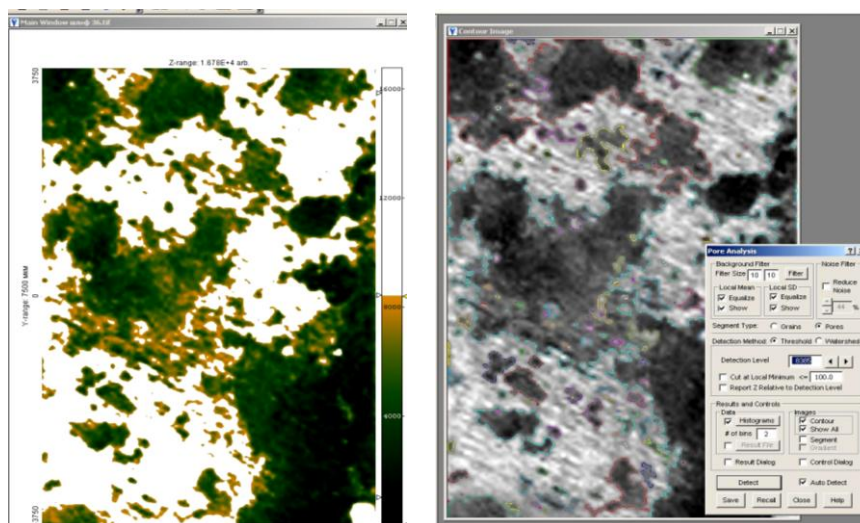


Рисунок 3.5 - Влияние электронного нагрева в среде Ag на степень коррозионного поражения поверхности (S,%) по площади образца Ст1сп.

Проведение оценки коррозионного поражения с помощью метода наложения трафарета на поверхность согласно ГОСТ 9.308, показало практически 98 % совпадение с предлагаемым методом. При этом программное обеспечение дает более полную визуализацию всех коррозионных поражений поверхности и оценку степени коррозионного поражения.

При помощи степени коррозионного поражения и времени испытаний, оценивалась скорость коррозии,  $V$  %/мин., рисунок 3.7 (а,б), изменение которой зависит от геометрии поверхностного слоя, напряженного состояния и от ее физико-химических свойств.



а

б

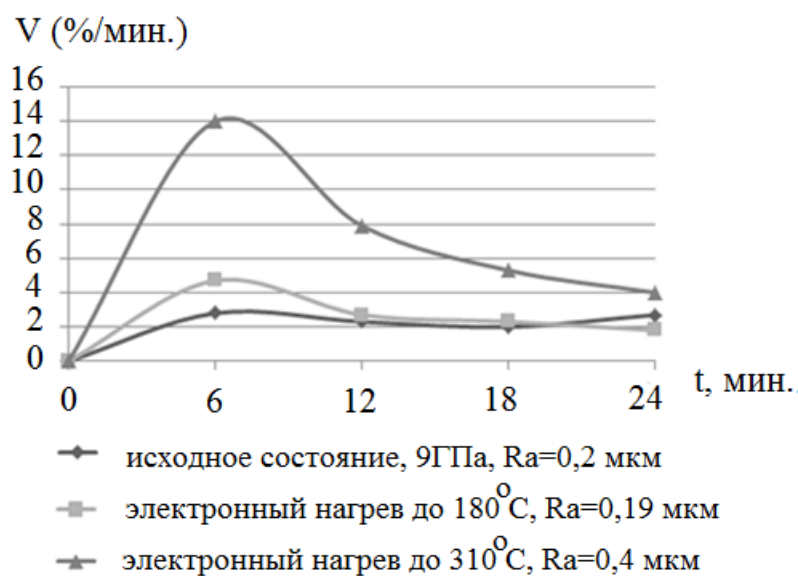
- а) изображение поверхности после ускоренных коррозионных испытаний в течение 36 минут,  $100^{\circ}\text{C}$  ;
- б) автоматическое определение программой зон покрытия поверхности коррозионными поражениями программой SPIP.

Рисунок 3.6 - Пример программного окна при проведении анализа коррозионного поражения:

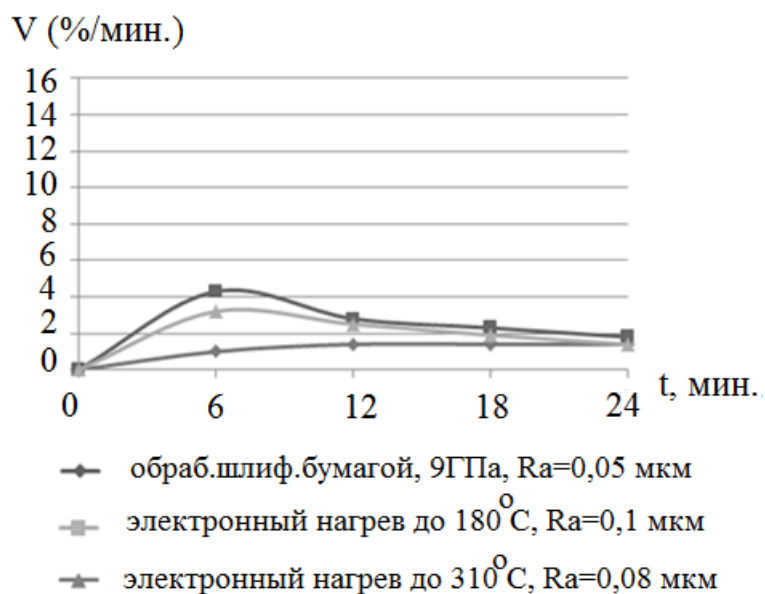
В результате полученных данных видно, что нагрев поверхности до  $180^{\circ}\text{C}$  не значительно изменяет коррозионную стойкость поверхностного слоя, однако при температуре  $310^{\circ}\text{C}$  происходит резкое снижение коррозионной стойкости стали и увеличение значения шероховатости от 0,2 до 0,4 мкм.

В случае дополнительной обработки поверхности шлифовальной бумагой происходит незначительное улучшение коррозионной стойкости образцов со значениями микротвердости 4 ГПа и 9 ГПа, рисунок 3.7(б).

Получается что уже на этапе электронного нагрева, изменяется технологическая наследственность от предыдущих обработок и формируется но-



а



б

Рисунок 3.7 - Влияние электронного нагрева Ст1сп на скорость коррозии,  $V\%/мин.$  в исходном состоянии (а) и после обработки шлифовальной бумагой Р 2000 AQUA FASUNION (б).

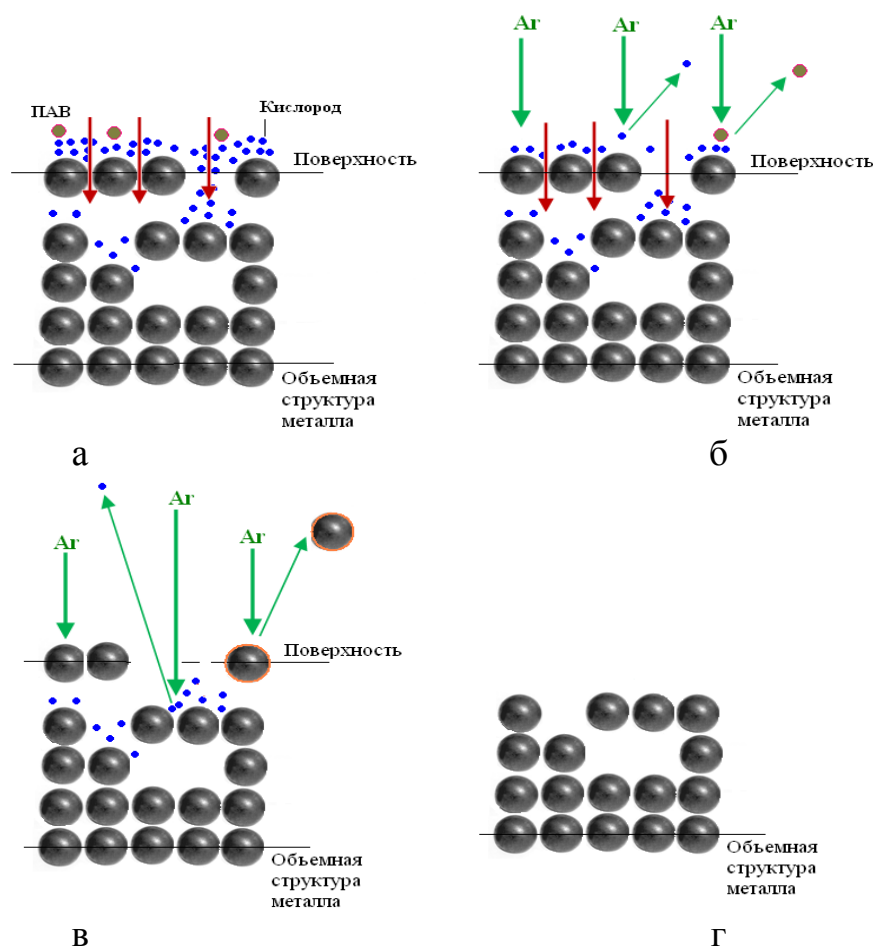
вое структурное состояние поверхностного слоя.

Следующим этапом ВИП обработки является окончательная очистка ионами  $\text{Ar}$  несамостоятельного газового разряда. Процесс очистки поверхности металла от более плотного оксида, который не удаляется электронным нагревом,

требует определенных энергетических затрат.

В случае наличия физической адсорбции и хемосорбции для разрушения этих связей требуется энергия равная  $\sim 0,25$  эВ и  $\sim 10$  эВ. Для разрушения других энергий связи: ионных, ковалентных и металлических требуются значительные энергии свыше 100 эВ, рисунок 3.8.

В промышленности часто проводят ионную очистку при опорном напряжении -500В.



- а- исходное состояние  
 б- снятие внешних загрязнений  
 в- снятие внутренних загрязнений  
 г- объемная структура после обработки

Рисунок 3.8- Схема проведения ионной очистки поверхностного слоя материала при энергии свыше 100 эВ.

Тем не менее, в ряде случаев, например для деталей сложной формы, такая обработка поверхности приводит к увеличению шероховатости, изменению формы на нано - и микро-уровне и к изменению физико-химических свойств поверхности.

Изменение морфологии поверхности модельного образца 30ХГСА в зависимости от времени проведения ионной очистки при  $U_{оп} = -500\text{В}$  представлено на рисунках 3.9-3.11. Видно, что при воздействии плазмы в течение 5 минут в результате травления значительно изменяется геометрия поверхности, создается новый рельеф. При обработке поверхности ионами инертного газа аргона в процессе 10 минутной бомбардировки наблюдается полное изменение нано-рельефа исходной поверхности исследуемого образца, происходит вытравливание зерен металла и снижение шероховатости поверхности, рисунок 3.11.

Образуется новая технологическая наследственность и новые физико-химические свойства. В результате такой обработки на деталях сложной формы и имеющих режущие кромки или острые края возможен перегрев и разупрочнение поверхностного слоя. Другим вариантом очистки поверхности от окислов является проведение электронного нагрева.

В результате увеличения времени воздействия плазменного потока происходит вытравливание зерен, видно направление деформации от предшествующей обработки (рисунок 3.11), и снижение механических свойств в результате перегрева.

Для того чтобы избежать этого в ОАО НИАТ разработан и введен в промышленное производство модуль генерации низкотемпературной плазмы «Плагус», формирующий газовый поток с энергией ионов около 140 эВ, при токе нагрузки модуля 1 А, рабочем напряжении 200 В и мощности 200 Вт.

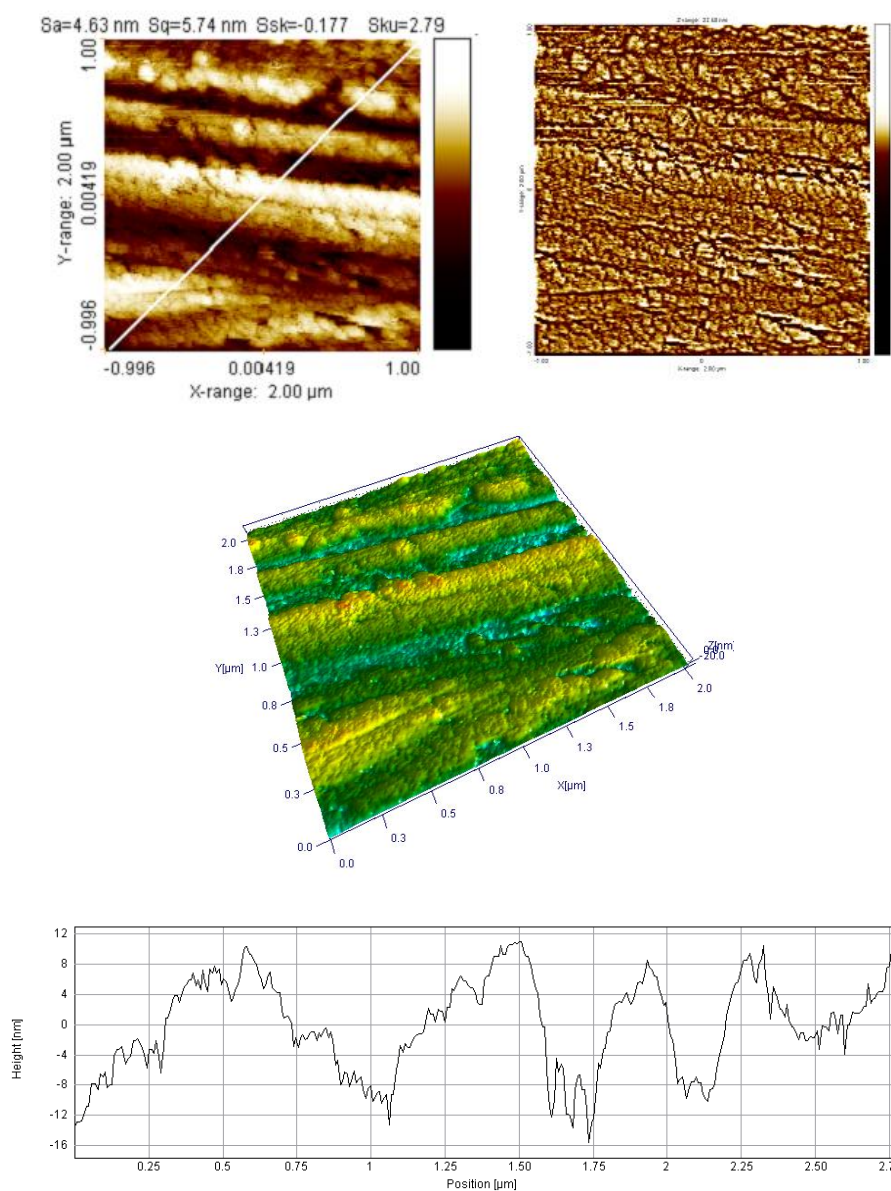


Рисунок 3.9 - Исходное состояние поверхности 30ХГСА после алмазной полировки,  $Sa = 5 \text{ nm}$ .

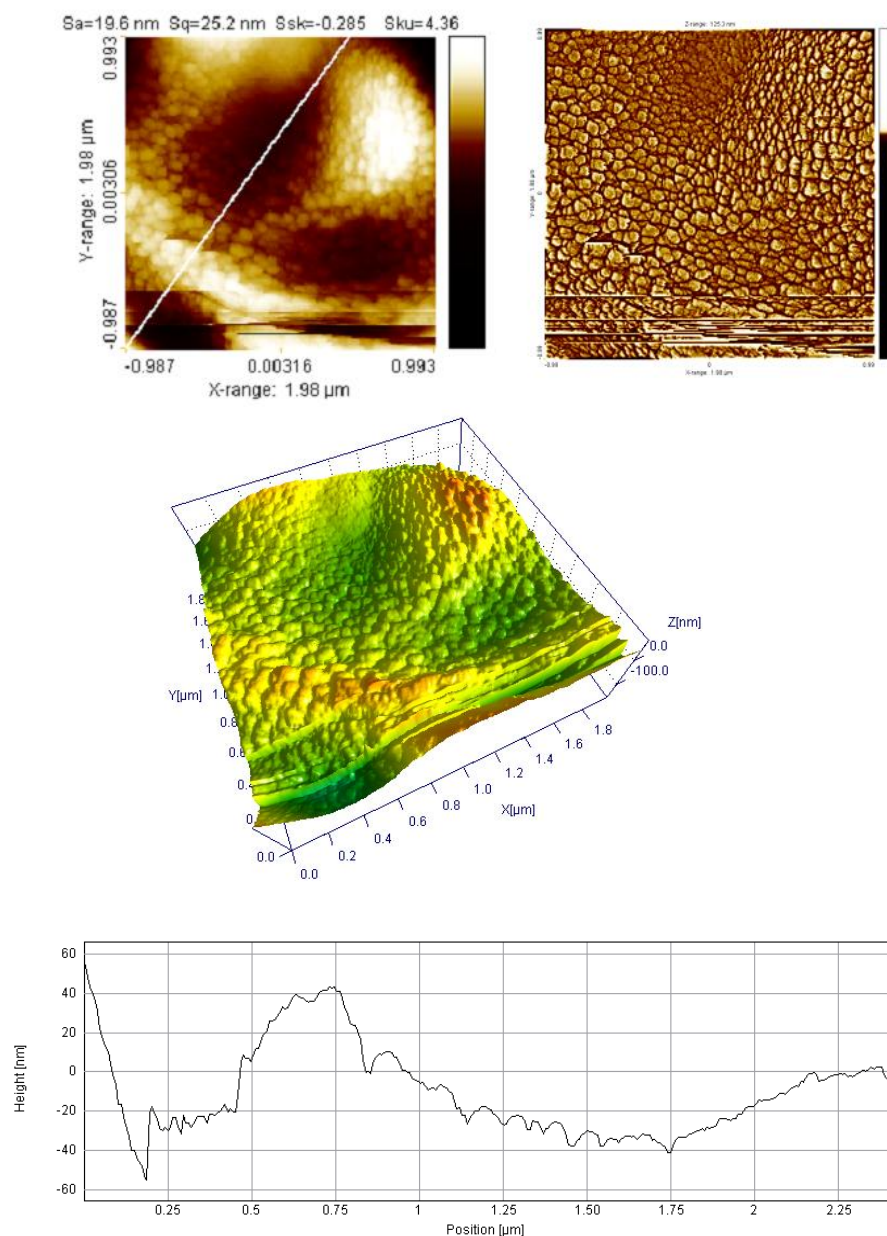


Рисунок 3.10 - Состояние поверхности 30 ХГСА после алмазной полировки и очистки несамостоятельным газовым разрядом в течение 5 минут при  $U_{оп} = -500\text{В}$ ,  $Sa = 20\text{ нм}$ .

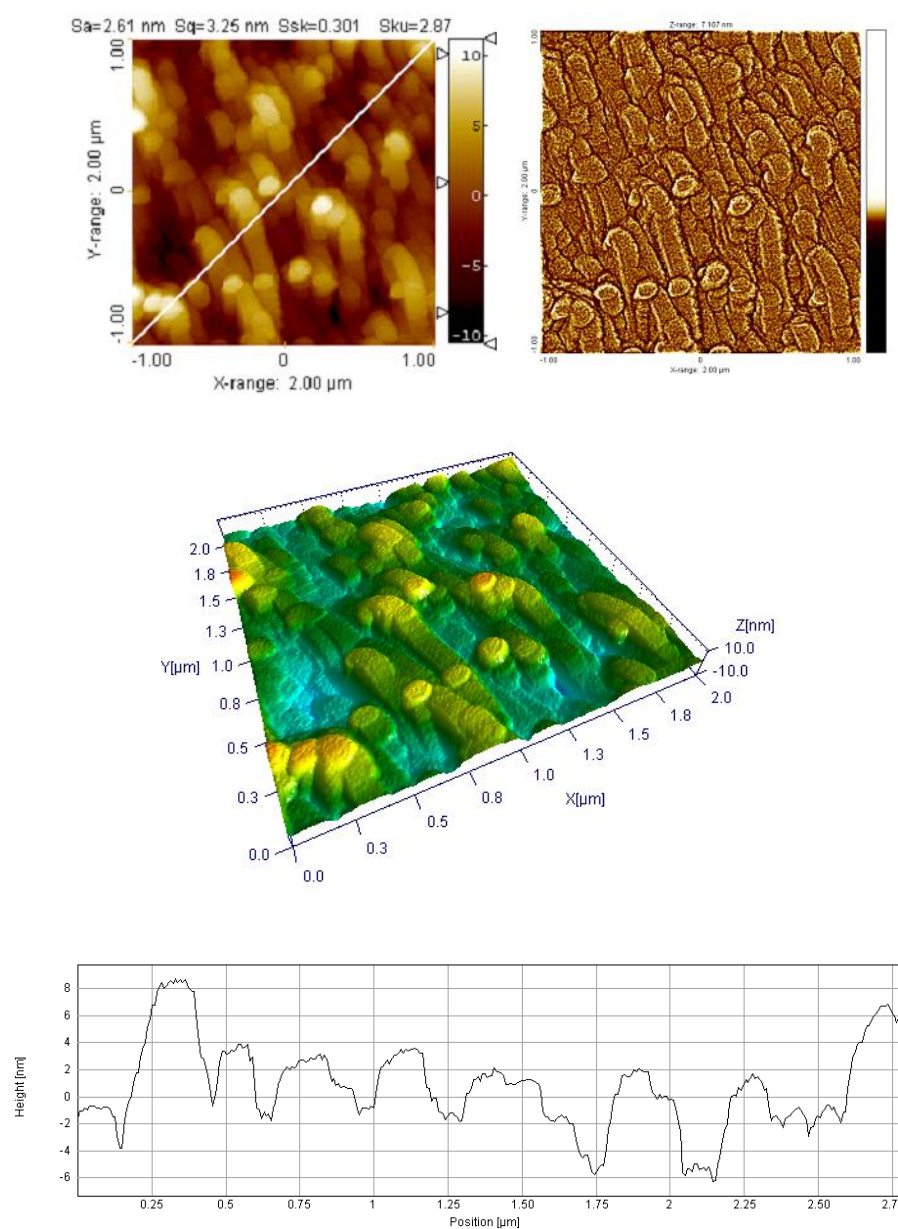


Рисунок 3.11- Состояние поверхности 30ХГСА после полировки и очистки несамостоятельным газовым разрядом в течение 10 минут  $U_{оп}=-500\text{В}$ ,  $Sa=3\text{ нм}$ .

Проведенные исследования поверхности Ст1сп, прошедшей окончательную очистку низкотемпературным модулем «Плагус», показали, что очищенная поверхность более стабильна с точки зрения коррозионных процессов, кривая зависимости степени коррозионного поражения по площади образца ( $S, \%$ ) выглядит более сглажено и наблюдается общая тенденция к снижению скорости коррозионного процесса, рисунки 3.12 и 3.13.

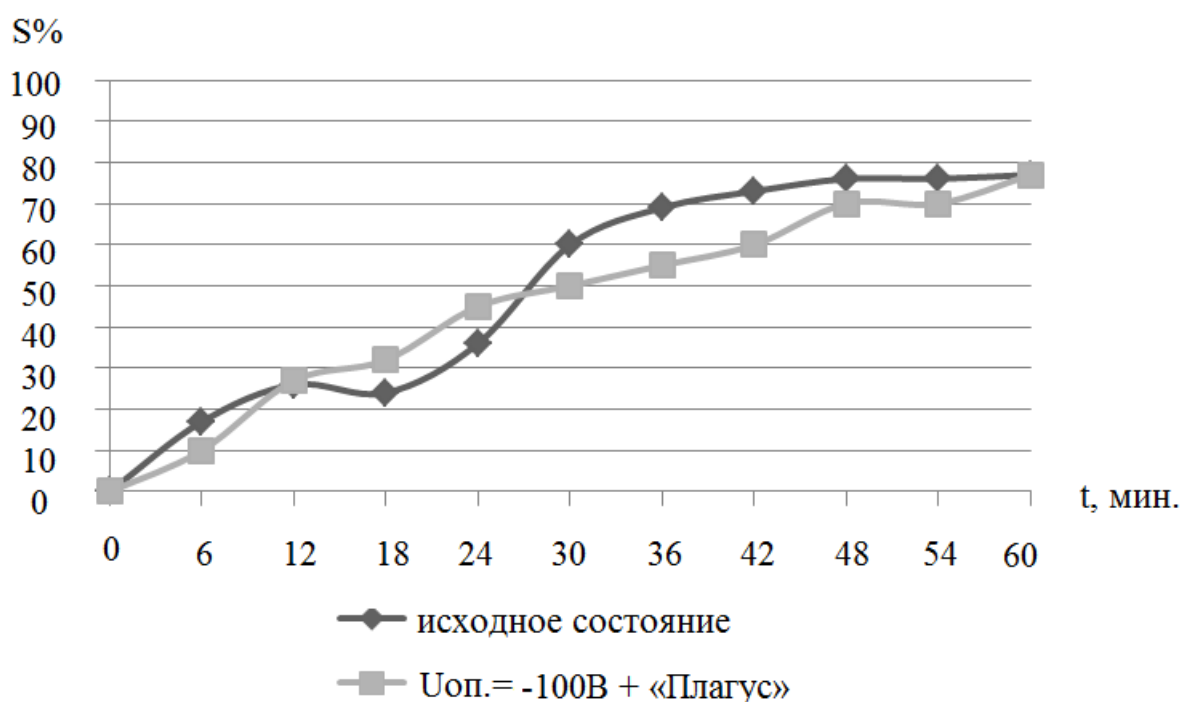


Рисунок 3.12 - Изменение степени коррозионного поражения по площади поверхности Ст1сп в исходном состоянии (9 ГПа) и после обработки газовой плазмой аргона при  $U_{оп} = -100В + \text{«Плагус»}$ .

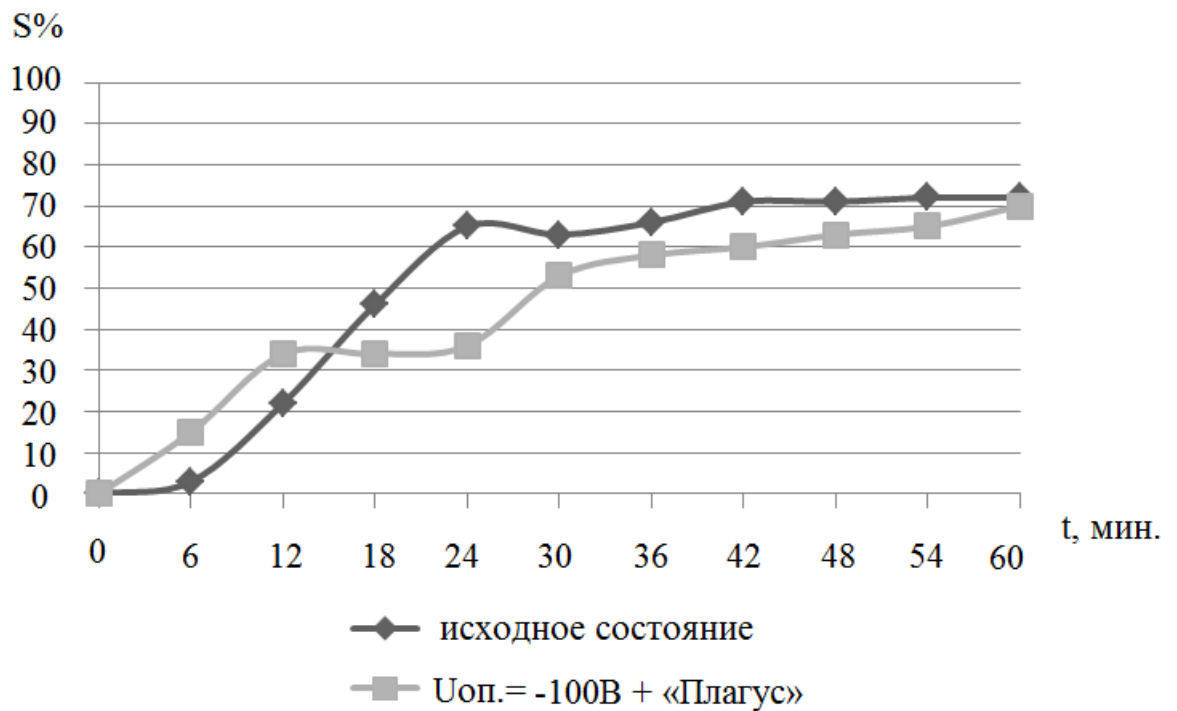
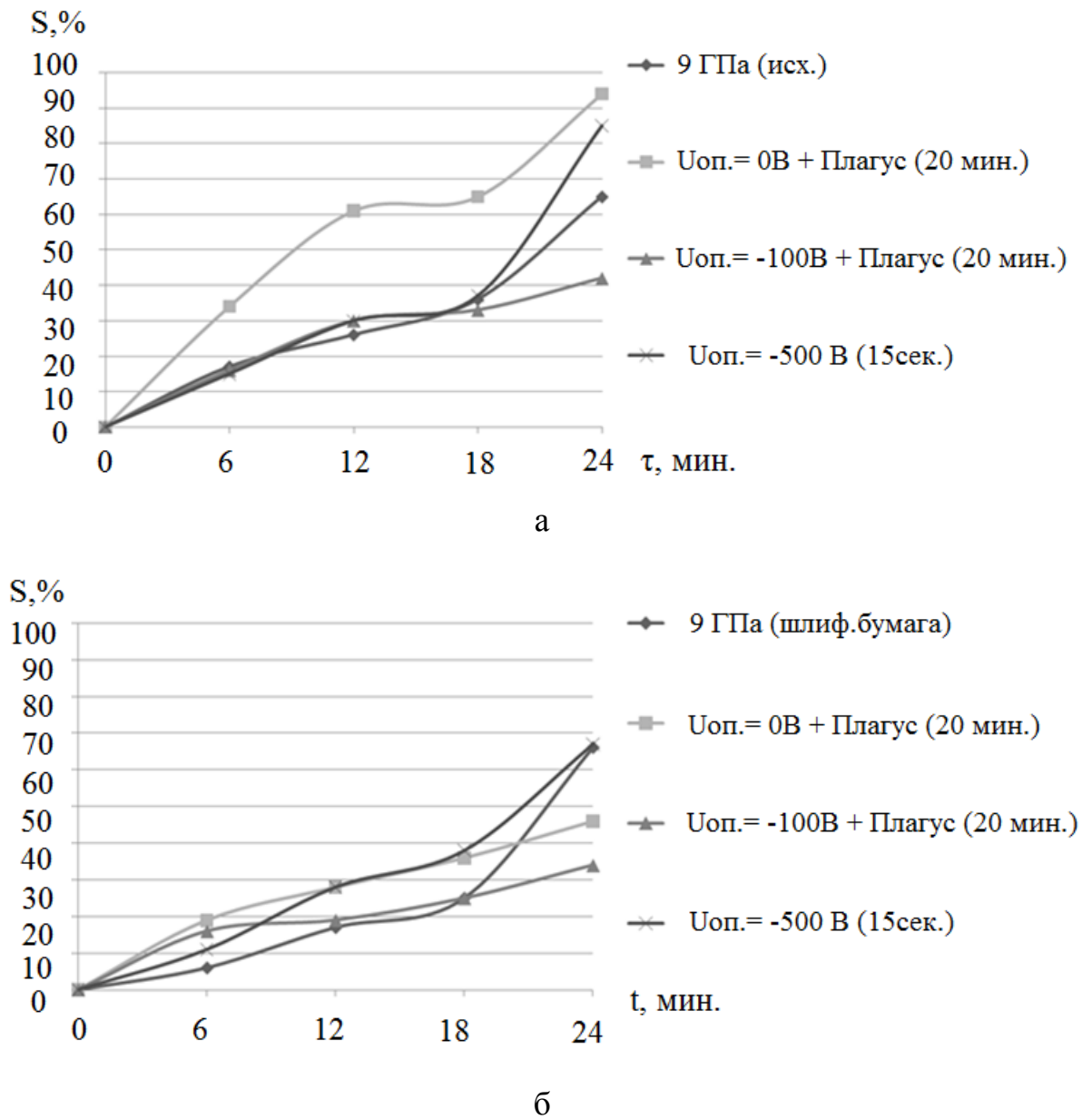


Рисунок 3.13 - Изменение степени коррозионного поражения по площади поверхности Ст1сп после обработки шлифовальной бумагой Р 2000 AQUA FASUNION (9 ГПа) и после обработки газовой плазмой аргона  $U_{оп}=-100В+«Плагус»$ .

Обработка при  $U_{оп}=-100В+«Плагус»$  в состоянии поставки (9 ГПа) приводит к усилению коррозионной активности, что говорит об эффективности удаления адсорбированных слоев при минимальном влиянии на рельеф и микроструктуру поверхности. Остальные режимы очистки и активации поверхности мало влияют на ход коррозионных процессов, рисунок 3.14. При этом режим обработки низкотемпературным модулем «Плагусом» поверхности стали Ст1сп, когда  $U_{оп}=-100В+«Плагус»$ , соответствует режиму обработки в плазме не самостоятельного газового разряда при  $U_{оп}=-500 В$ .

С точки зрения эффективности ВИП обработки предпочтительна активация и очистка поверхности при режиме  $U_{оп}=0+«Плагус»$ .



а- состояние поставки, HV = 9 ГПа

б- после обработки шлифовальной бумагой

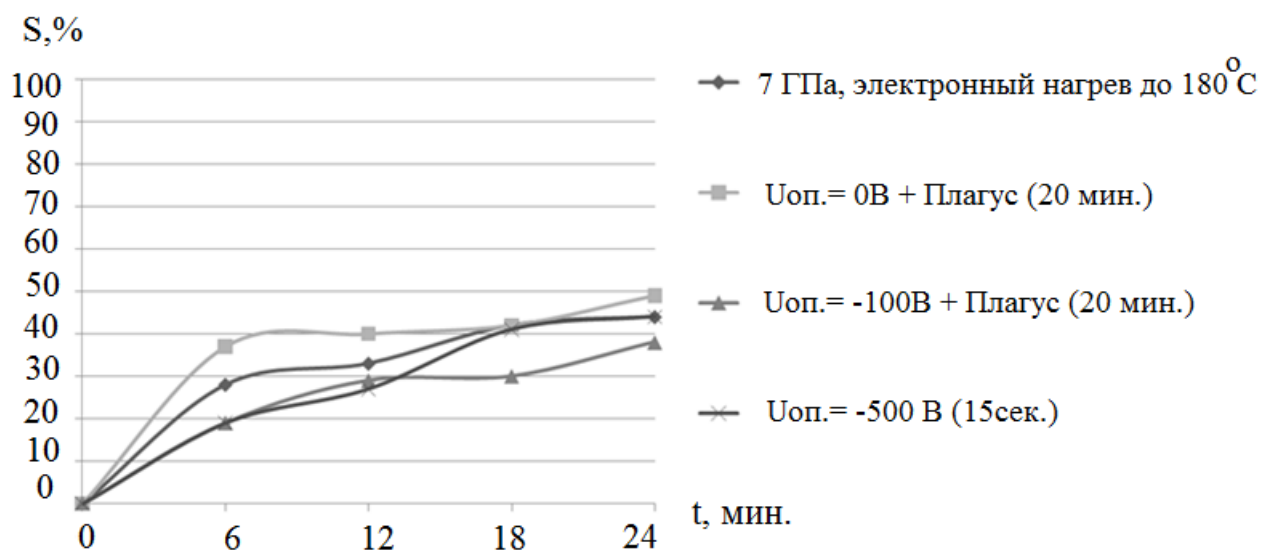
Рисунок 3.14 - Изменение степени коррозионного поражения (S) в зависимости от режима ВИП обработки для СТ1сп в исходном состоянии.

При электронном нагреве до  $180^{\circ}\text{C}$  (7 ГПа) состояние поверхности является наиболее термодинамически стабильным, о чем свидетельствуют кривые степени коррозионного поражения, рисунок 3.15.

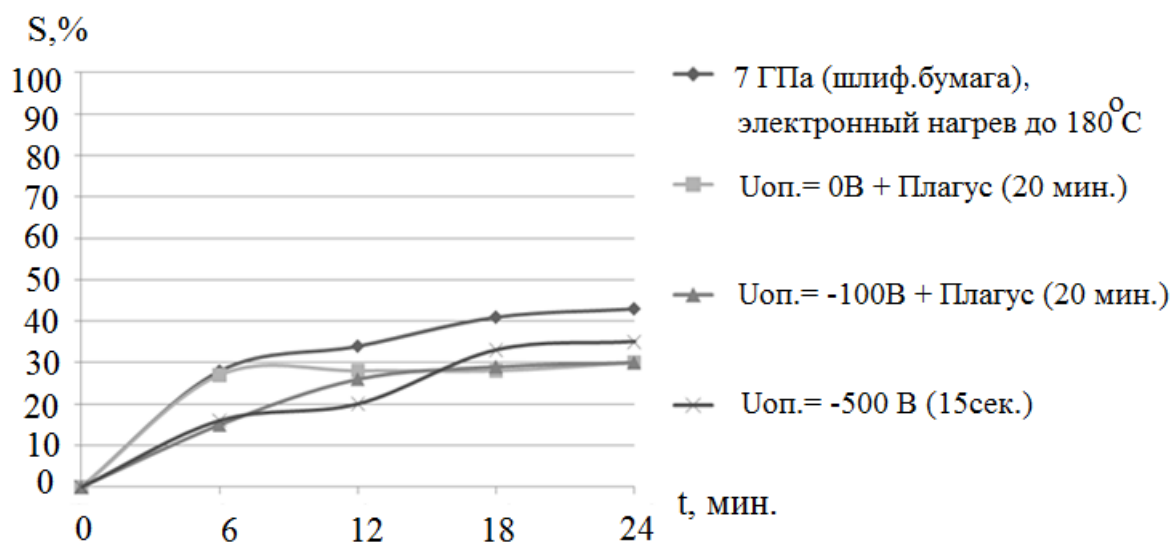
Однако, на начальных этапах коррозионного воздействия наблюдается ускорение процессов электрохимической коррозии при режиме обработки  $U_{\text{оп}}=0+\text{«Плагус»}$ . Так же можно отметить однотипное воздействие режимов обработки при  $U_{\text{оп}}=-100\text{В}+\text{«Плагус»}$  и  $U_{\text{оп}}=-500\text{В}$ , рисунок 3.15 (а, б). Получается что для состояния поверхности полученного после электронного нагрева до  $180^{\circ}\text{C}$  наилучшим вариантом очистки является так же  $U_{\text{оп}}=0+\text{«Плагус»}$ . При этом технологическая наследственность, полученная после обработки шлифовальной бумагой, практически не влияет на ход коррозионных процессов.

Абсолютно иная картина наблюдается после проведения электронного нагрева до температуры  $310^{\circ}\text{C}$ , так обработка поверхности шлифовальной бумагой Р 2000 AQUA FASUNION приводит к значительному снижению активности коррозионных процессов, рисунок 3.16 (а, б) по сравнению с исходным состоянием. Для состояния поверхности не обработанного шлифовальной бумагой наиболее эффективными режимами очистки являются ионное травление при  $U_{\text{оп}}= -500\text{В}$  и  $U_{\text{оп}}=0+\text{«Плагус»}$ .

Исходя из проведенных данных установлено, что наиболее эффективным процессом окончательной очистки при ВИП обработке для Ст1сп является обработка при  $U_{\text{оп}}=0+\text{«Плагус»}$ , т.к в этом случае происходит полное удаление оксидных слоев о чем свидетельствует ускорение коррозионных процессов на поверхности исследуемого образца. Геометрия поверхности при этом практически не отличается от исходной.



а

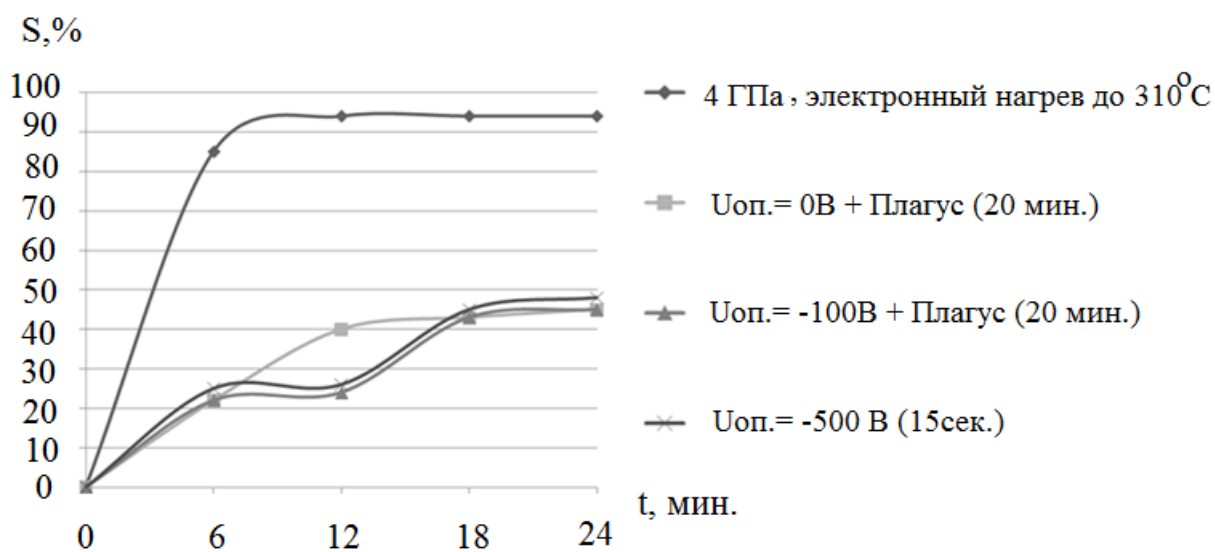


б

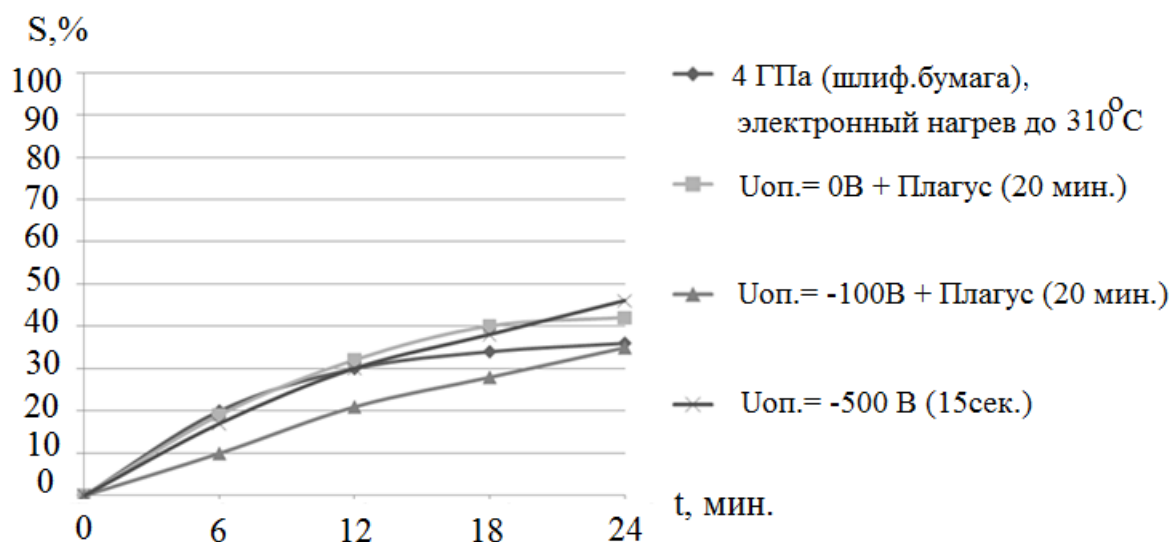
а- состояние поставки. HV= 7 ГПа

б- после обработки шлифовальной бумагой

Рисунок 3.15 - Изменение степени коррозионного поражения ( $S$ ) в зависимости от режима ВИП обработки для СТ1сп после предварительного электронного нагрева до  $180^{\circ}\text{C}$ .



а



а- состояние поставки, HV= 4 ГПа

б- после обработки шлифовальной бумагой.

Рисунок 3.16 - Изменение степени коррозионного поражения ( $S$ ) в зависимости от режима ВИП обработки для СТ1сп после предварительного электронного нагрева до  $310^{\circ}\text{C}$ .

### **3.2 Исследование влияния состояния поверхностного слоя конструкционной стали 30ХГСА на защитные свойства поверхности в зависимости от вида технологической обработки**

Сталь 30ХГСА применяется для изготовления различных улучшаемых деталей (валы, оси, зубчатые колеса, фланцы, корпуса обшивки, лопасти компрессорных машин) работающих при температуре до 200<sup>0</sup>С, а так же в ответственных сварных конструкциях, работающих при знакопеременных нагрузках и крепежных деталях, работающих при низких температурах.

Микроструктура поверхности стали 30ХГСА, исследуемая на оптическом микроскопе при увеличении 100 крат, представлена на рисунке 3.17. На полученных снимках видно, что на 6 минуте наблюдается появление питтингов с размерами не более 1 мкм, а на 12 минуте наибольшая длина (рисунок 3.18) питтинга составляет уже порядка 3 - 5 мкм.

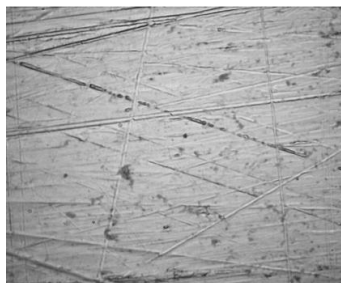
Как показано на рисунке 3.21 инкубационный период составляет 24 минуты, так же как и для стали Ст1сп. Далее развитие коррозионных процессов идет по параболической зависимости и спустя час после проведения ускоренных коррозионных испытаний степень коррозионного поражения по площади стального образца равна 70 %. Период времени больший 24 минут не представляет интереса для данной стали в связи установившейся интенсивностью коррозионных процессов. С увеличением времени воздействия анионов хлора происходит выделение все большего числа продуктов коррозии, при этом под воздействием Cl<sup>-</sup> образуются плотные слои хлорида железа.

Оценивать эффективность технологических процессов и изменение физико-химических поверхностных свойств обрабатываемого материала можно при помощи вольтамперных (ВАХ) характеристик. В ОАО НИАТ разработано и введено в эксплуатацию устройство-анализатор энергетического состояния

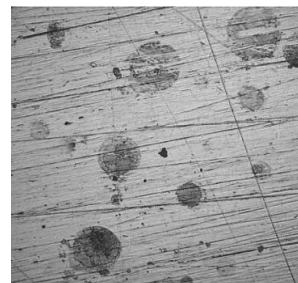
поверхности (АЭСР) для измерения поверхностного потенциала  $V_p$  на поверхности плоских образцов.



Исх.



6 мин.



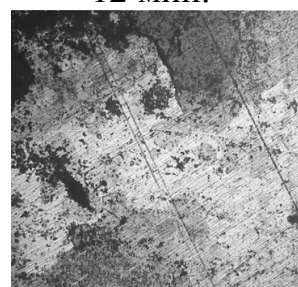
12 мин.



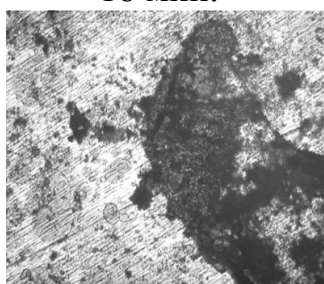
18 мин.



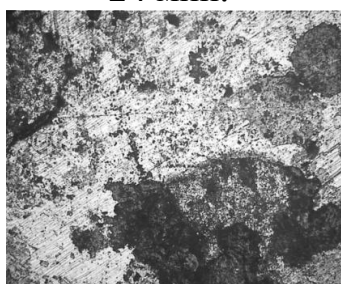
24 мин.



30 мин.



36 мин.



42 мин.



48 мин.



54 мин.



60 мин.

Рисунок 3.17- Наиболее характерные места исходной микроструктуры образца из стали 30ХГСА  $100\times$

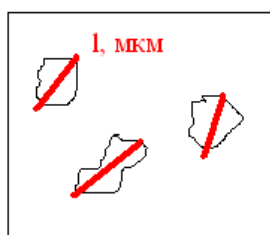


Рисунок 3.18 Схема определения наибольшего размера ( $l$ , мм) питтинга

Об образовании слоев оксидов и продуктов коррозии свидетельствует значение поверхностного приведенного потенциала  $V_{\text{п}} = -120$  мВ на 24 минуте, тогда как в исходном состоянии 30ХГСА  $V_{\text{п}} = +40$  мВ.

Как показали результаты исследований, рисунок 3.19 и 3.20, вне зависимости от предшествующей технологической обработки коррозионные процессы приобретают стабильное развитие после 24 минуты.

Проведенный анализ энергетического состояния поверхности с помощью ВАХик, полученных с исследуемых образцов на СТМ показали: на поверхности образца после 24 минут УКИ появляются участки свободные от оксида. Об этом говорят вольт-амперные характеристики (ВАХи) значения сопротивлений которых расположенных ближе к оси  $I$ , рисунок 3.21, в сравнении с поверхностями 0-18 минут.

Оксидная пленка разрушается под действием активатора ионов  $\text{Cl}^-$  и поверхность стального материала становится активной, затем постепенно за счет продуктов коррозии и присутствия  $\text{O}_2$  происходит повторная пассивация поверхности в период времени с 42 по 48 минут и процесс повторяется снова. Так будет происходить до тех пор, пока на поверхности стального образца не образуется плотный слой продуктов коррозии. Тогда кривая степени коррозионного поражения во времени станет прямой, а ВАХи перестанут значительно меняться.

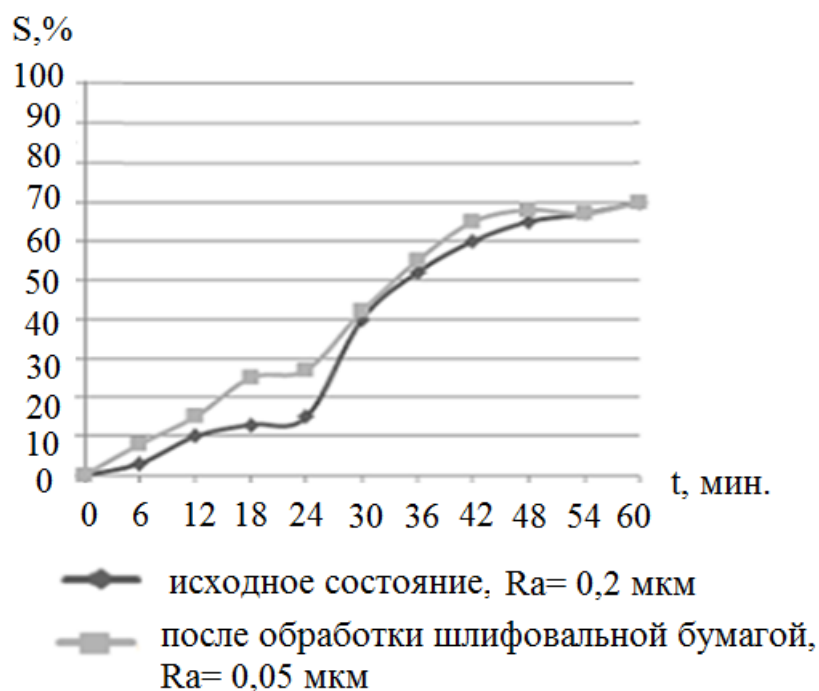


Рисунок 3.19 - Изменение степени коррозионного поражения  $S\%$  по площади образца стали 30ХГСА в исходном состоянии и после обработки шлифовальной бумагой Р 2000 AQUA FASUNION.

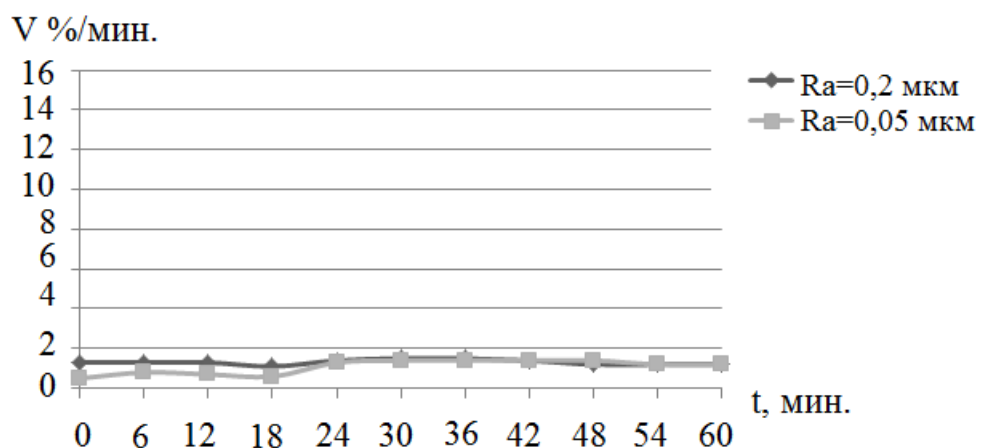


Рисунок 3.20 - Скорость коррозии  $V$  образца стали 30ХГСА в исходном состоянии  $Ra = 0,2 \text{ мкм}$  и после обработки шлифовальной бумагой Р 2000 AQUA FASUNION до  $Ra = 0,05 \text{ мкм}$ .

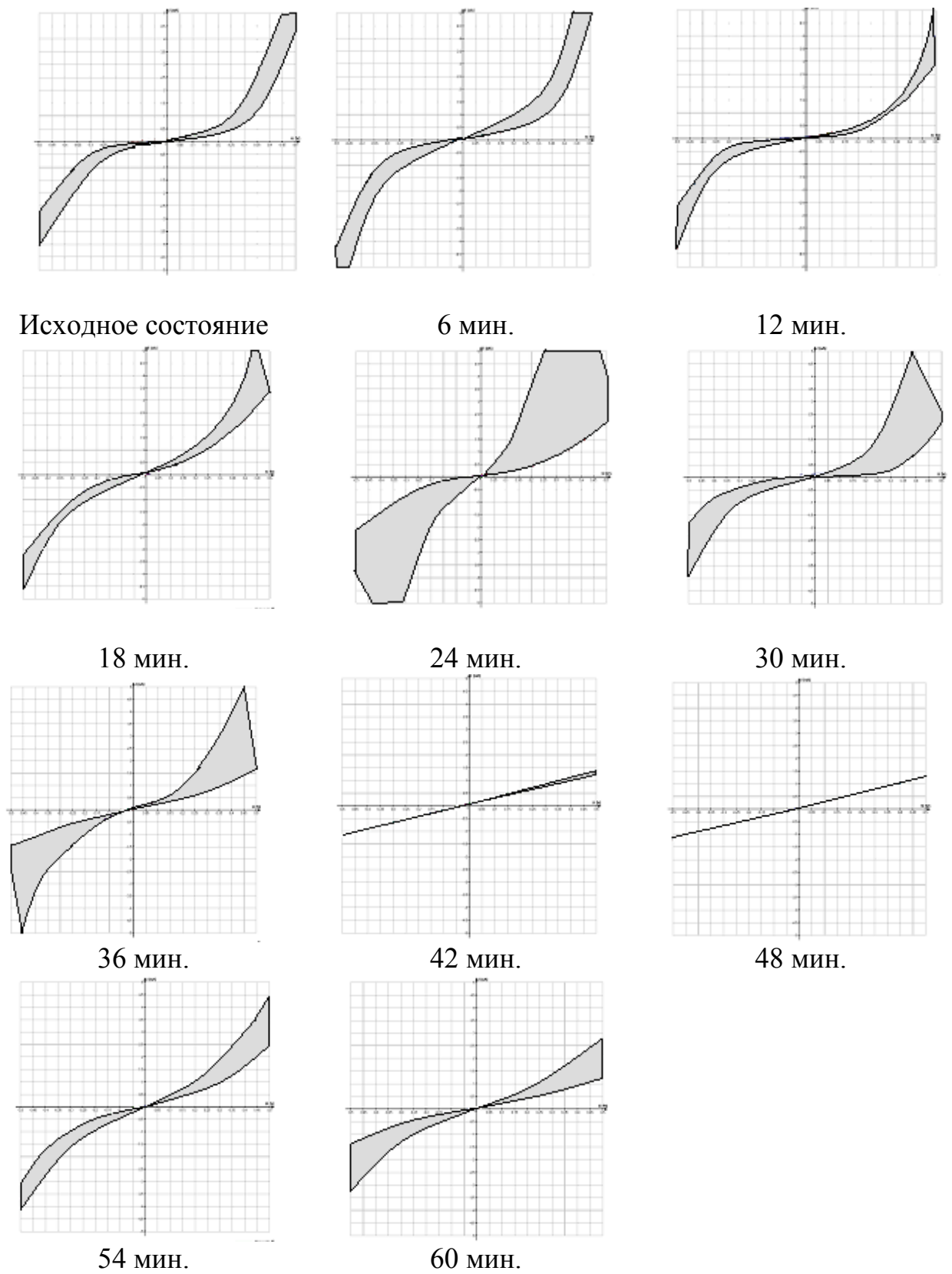
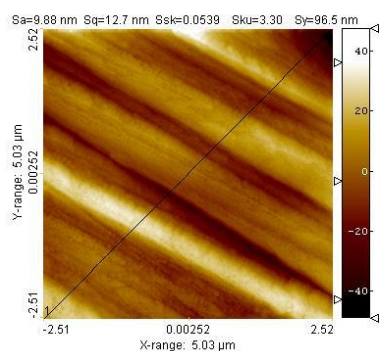


Рисунок 3.21 - ВАХи стали 30ХГСА в исходном состоянии и после УКИ при выдержке в коррозионной среде от 0 до 60 минут.

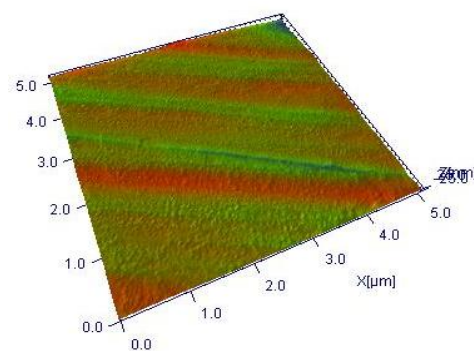
Исходя из полученных, данных можно сказать, что на поверхности большинства металлов присутствуют как следы ПАВ, легко удаляемые химическими средствами (бензин, спирт и т.п.), так и слои оксидов, удалить которые можно в процессе окончательной очистки ВИП обработки.

В настоящей работе окончательная очистка поверхности стали 30ХГСА проводилась несамостоятельным газовым разрядом в среде Ag при опорном напряжении ( $U_{оп}$ ), В: -300, -500, -700. Модельные образцы закреплялись на оснастке на уровне катода. В процессе ионной очистки модельные образцы вращались вокруг своей оси и относительно центра барабана электродуговой установки. При измерении приведенного поверхностного потенциала ( $V_{п}$ ) после обработки при  $U_{оп} = -300В$  наблюдается значение  $V_{п}$  схожее с исходным состоянием, а именно + 45 мВ. При увеличении  $U_{оп}$  значение  $V_{п}$  становится более положительным, что свидетельствует об эффективности удаления оксидов. Так при  $U_{оп} = -500В$  значение  $V_{п} = +60$  мВ, а при  $U_{оп} = -700В$  значение  $V_{п} = +80$  мВ. Чем положительнее значение  $V_{п}$ , тем эффективнее очистка, т.к. при наличии оксида на поверхности, электрическая проводимость меньше, чем у чистого металла, т.е. значение разности потенциалов минимально. При наличии чистого металла с положительно заряженной поверхностью, являющейся термодинамически не стабильной, происходит более эффективное присоединение электронов внешнего источника, что и дает большую разницу  $V_{п}$ . На рисунках 3.22 и 3.23 представлены наноструктуры поверхности в исходном состоянии и полученные при обработке несамостоятельным газовым разрядом в среде Ag при  $U_{оп} -300В$  и  $-500В$ .

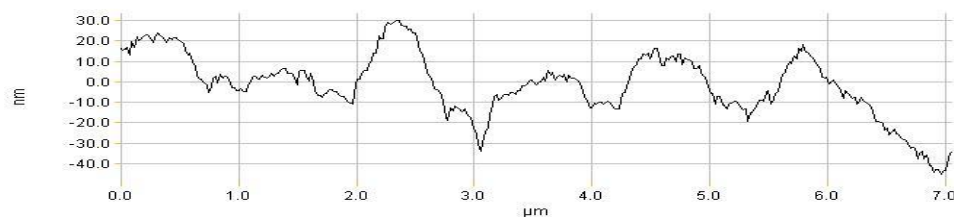
В исходном состоянии поверхность имеет максимальное значение высоты неровностей по профилю скана ( $S_a$ ) порядка 30 нм. В процессе проведения очистки при  $U_{оп} = -300В$  наблюдается некоторое сглаживание геометрии поверхности до 18 нм и оксидная пленка удаляется только частично. О том же свидетельствуют ВАХи (рисунок 3.24). Разница между ними мала.



скан 5x5 мкм

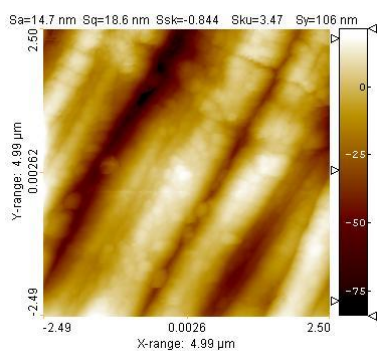


3D-модель

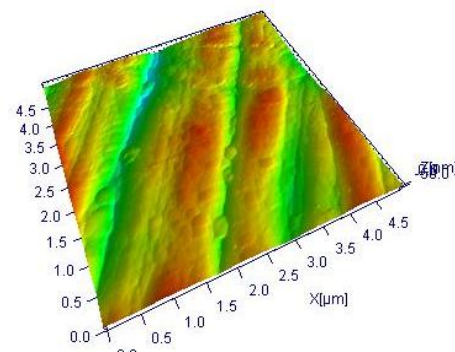


Нано-профилограмма скана 5x5 мкм

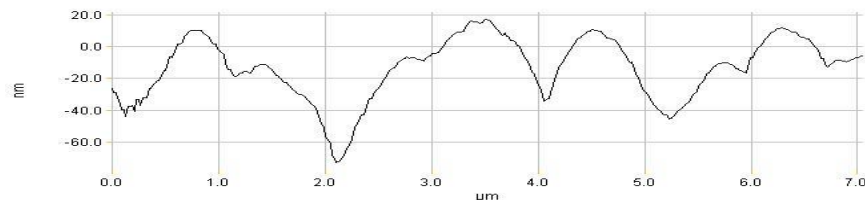
а



скан 5x5 мкм



3D-модель



Нано-профилограмма скана 5x5 мкм

б

Рисунок 3.22 - Наноструктура поверхности стали 30ХГСА в исходном состоянии,  $S_a=10\text{ нм}$  (а), и после обработки несамостоятельным газовым разрядом в среде Ag при  $U_{оп}=-300\text{ В}$ , 15 минут,  $S_a=15\text{ нм}$  (б).

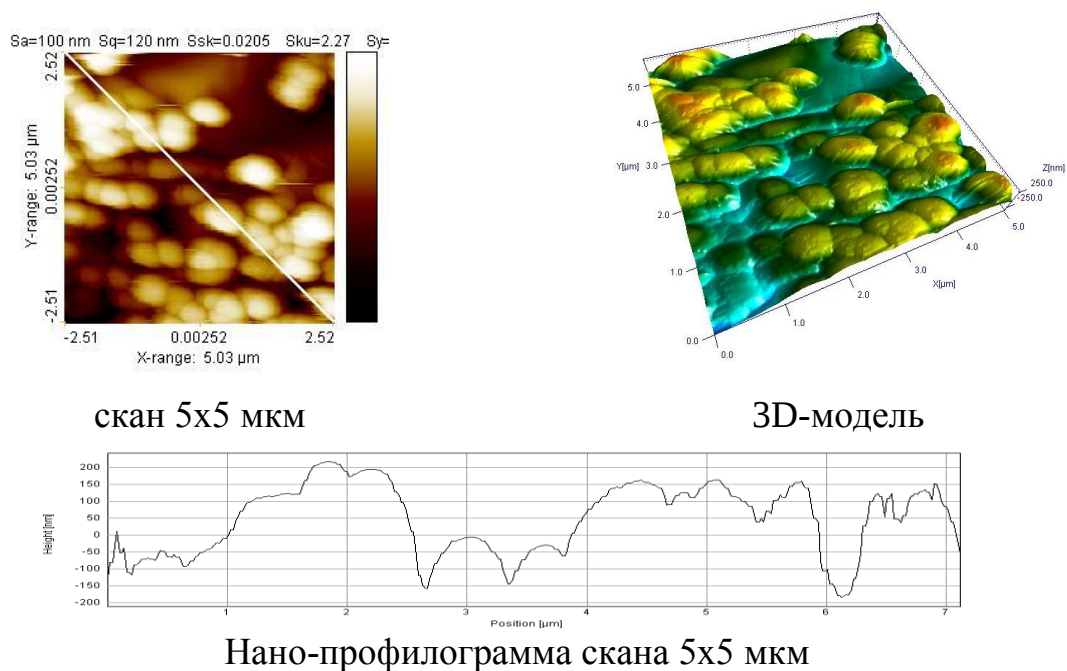


Рисунок 3.23 - Наноструктура поверхности стали 30ХГСА, полученная при обработке несамостоятельным газовым разрядом в среде Ar при  $U_{оп}=-500В$ ,  $Sa=100$  нм в течение 15 минут.

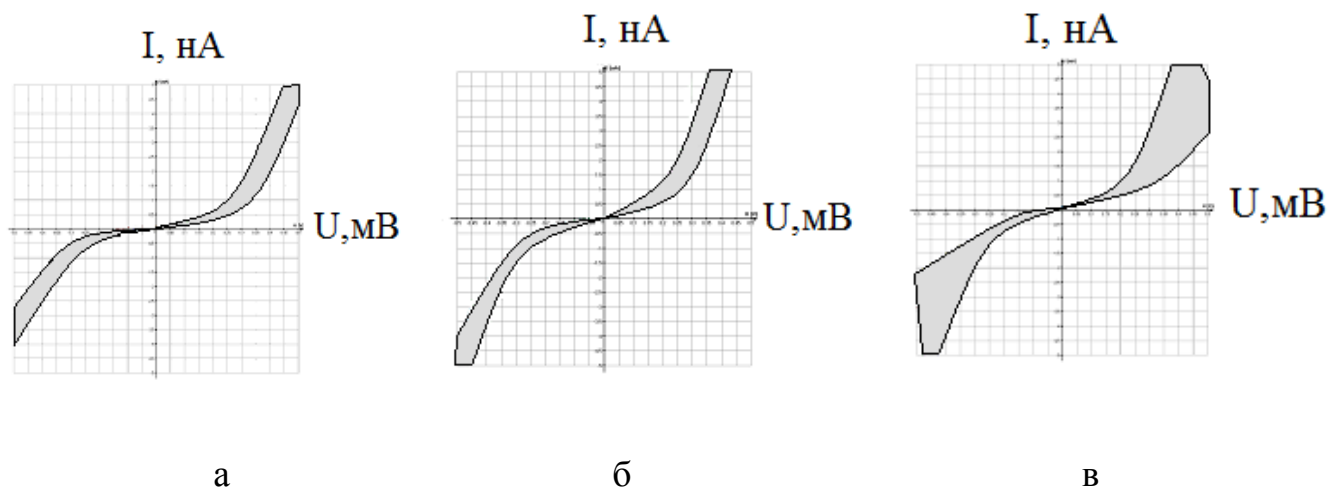


Рисунок 3.24 - ВАХи поверхности стали 30ХГСА в исходном состоянии (а) и после обработки несамостоятельным газовым разрядом в среде Ar при  $U_{оп}=-300В$  (б),  $-500В$  (в) в течение 15 минут.

Проведение очистки при  $U_{оп} = -500\text{В}$  наблюдается изменение поверхностной технологической наследственности, происходит растрав исходной поверхности и изменяется ее геометрия и свойства. Максимальное значение высоты неровностей по профилю становится 100 нм и на ВАХ-ах наблюдается расширение зоны значений, говорящее о неоднородном энергетическом состоянии поверхности.

Изменение степени коррозионного поражения в зависимости от режима поверхностной обработки несамостоятельным газовым разрядом представлены на рисунке 3.25. Обработка при  $U_{оп} = -500\text{В}$  дает более положительный эффект с точки зрения очистки поверхности и ее активации.

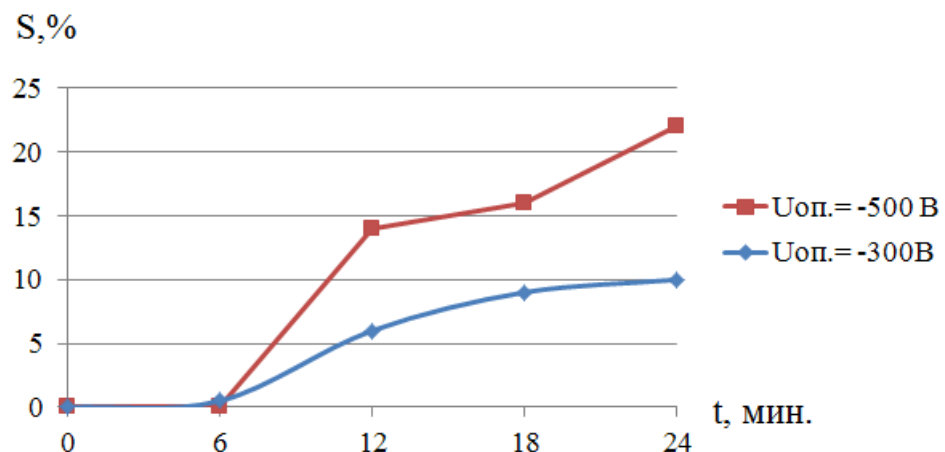


Рисунок 3.25 - Изменение степени коррозионного поражения поверхности (S) модельного образца из стали 30ХГСА в зависимости от режима обработки несамостоятельным разрядом при  $U_{оп} -300\text{В}$  и  $-500\text{В}$  в течение 15 мин.

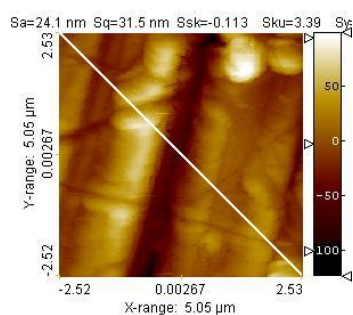
Тем не менее, несмотря на эффективность классического метода его невозможно использовать для деталей сложной формы. Если в условиях электронного нагрева можно говорить о возможности перегрева, то при ионном травлении перегрев тонких кромок наблюдается всегда, при этом изменяются свойства самой детали. Специально для этих целей в ОАО НИАТ для электродуговых ионно-плазменных установок промышленного типа «Булат»

был разработан низкотемпературный модуль активации поверхности «Плагус». Применение данного модуля позволяет расширить практическую область применения ионно-плазменных покрытий на изделиях с низкой температурой, с легкоплавкими и летучими компонентами, а так же на изделиях из неметаллов.

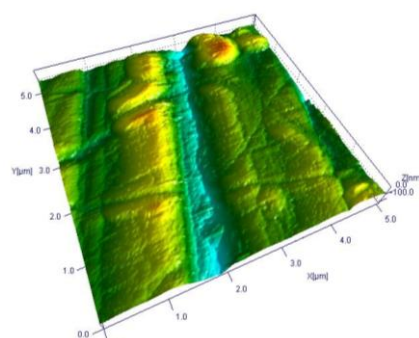
На рисунке 3.26 показана морфология поверхности исследуемого модельного образца 30ХГСА после обработки по режимам  $U_{оп}=0В+«Плагус»$  и  $U_{оп}=-100В+«Плагус»$ . Видно, что в сравнении с исходным состоянием произошло увеличение максимальной высоты неровностей по профилю с 30 нм до 80 нм и значения ВАХик дают возможность говорить о существовании локальных мест на поверхности с разной проводимостью. Данная поверхность обладает различным энергетическим состоянием, где присутствует как зоны металлической проводимости, так и зоны оксида.

При увеличении  $U_{оп}$  до -100В, а следовательно и энергии обработки, поверхностное состояние получается равномерным, согласно полученным ВАХ (рисунок 3.27), т.е. область расхождения кривых минимальна.

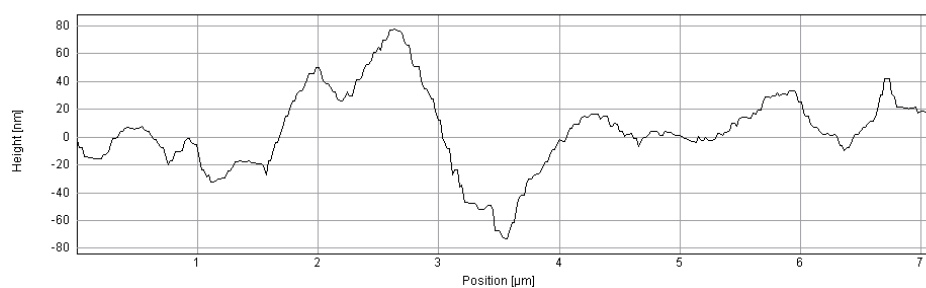
С увеличением опорного напряжения  $U_{оп}$  скорость коррозии возрастает, так как минимизируется содержание на поверхности оксида и ионам хлора есть более прямой доступ к поверхности. Исследование свойств поверхности модельных образцов после обработки «Плагусом» показало, что режим обработки  $U_{оп}=0В+«Плагус»$  мало эффективен с точки зрения удаления оксида с поверхности, поэтому процесс коррозии идет менее интенсивно. Другая зависимость наблюдается при увеличении энергии обработки при режиме  $U_{оп}=-100В+«Плагус»$ .



скан 5x5 мкм

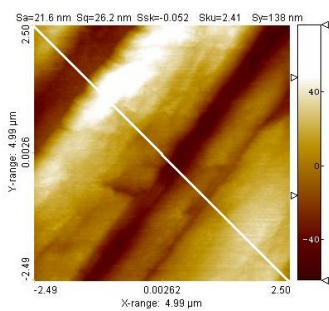


3D-модель

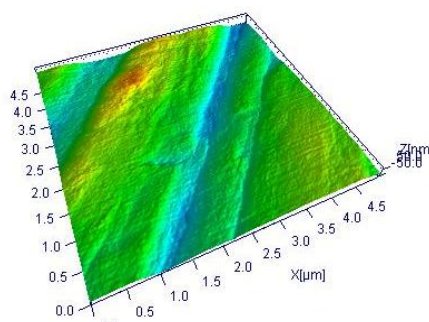


Нано-профилограмма скана 5x5 мкм

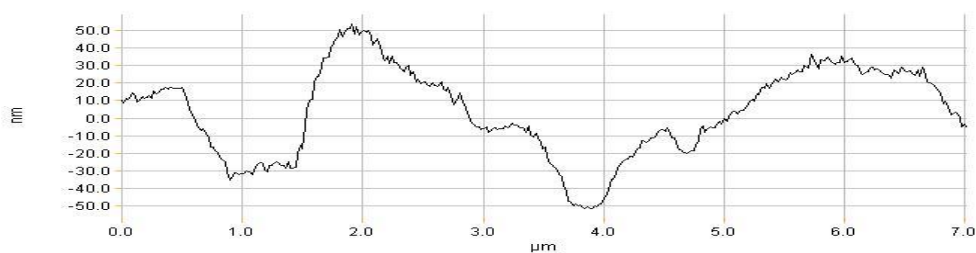
а



скан 5x5 мкм



3D-модель



Нано-профилограмма скана 5x5 мкм

б

Рисунок 3.26 - Наноструктура поверхности стали 30ХГСА, полученная после обработки Плагусом при энергии ионов  $U_{оп}=0В+«Плагус»$  (а) и  $U_{оп}= -100В+«Плагус»$  (б) в течение 15 минут.

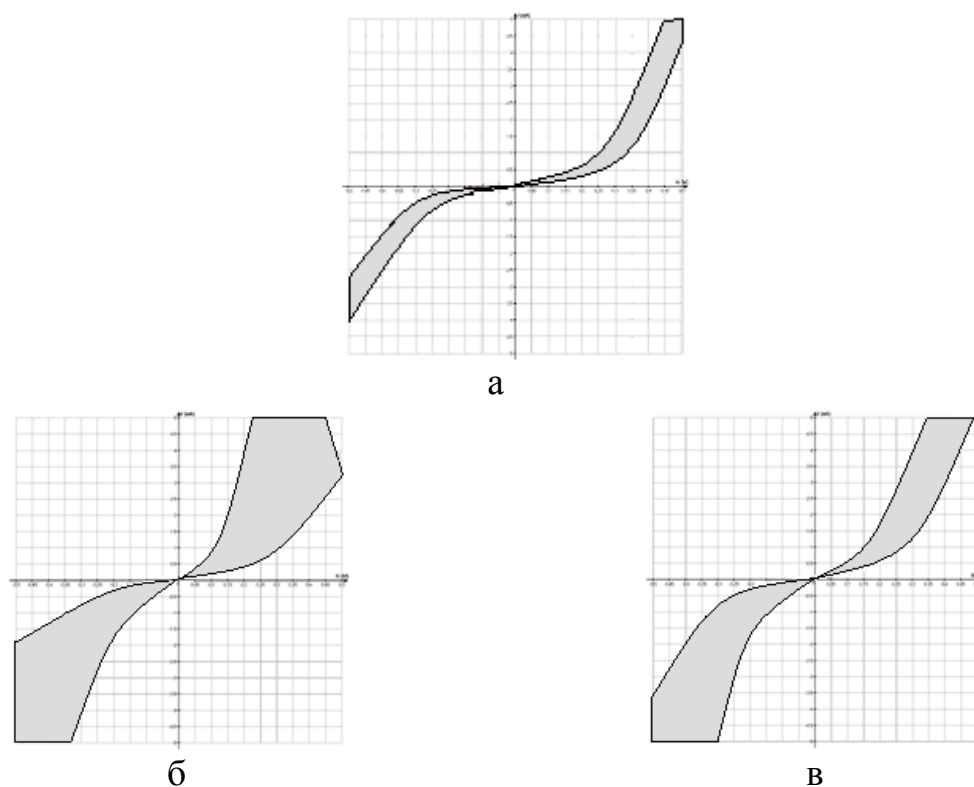


Рисунок 3.27 - ВАХи поверхности стали 30ХГСА в исходном состоянии (а) и после обработки Плагусом при энергии ионов  $U_{оп}=0V$ +«Плагус» (а) и  $U_{оп}=-100V$ +«Плагус» в течение 15 минут.

Скорость коррозии поверхностей модельных образцов, обработанных с помощью модуля «Плагус», представлена на рисунке 3.28. Этой энергии достаточно для очистки поверхности, о чем свидетельствует график скорости коррозии, рисунок 3.28.

При режиме обработки поверхности модельных образцов несамостоятельным газовым разрядом при  $U_{оп}=-300V$  полученные значения  $V_{п}$  при 6 и 12 минутах ускоренных коррозионных испытаний одинаковы, это говорит о том, что на поверхности присутствует фактор, замедляющий коррозионные процессы. Таким фактором может быть отсутствие достаточного количества свободных связей обрабатываемой поверхности в виду особенностей воздействия плазменных потоков.

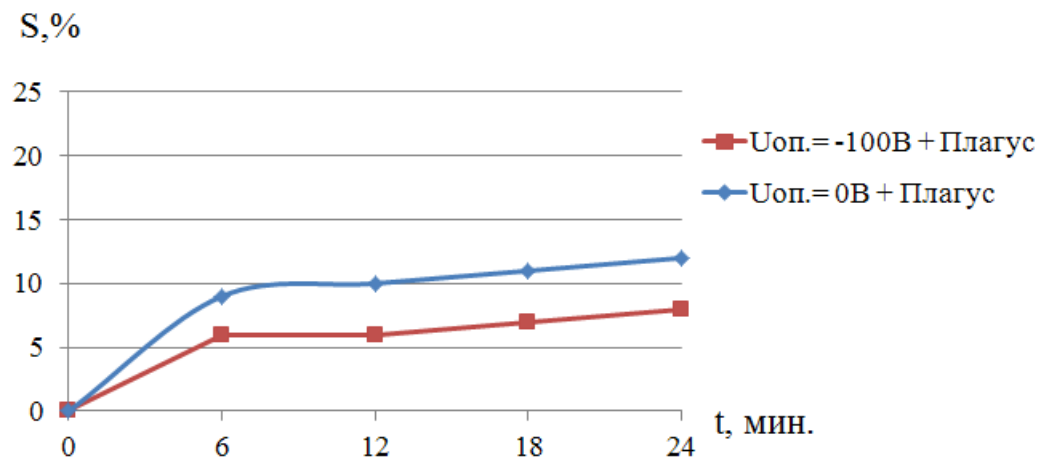


Рисунок 3.28 - Изменение степени коррозионного поражения поверхности (S) модельного образца из стали 30ХГСА в зависимости от режима обработки с использованием модуля «Плагус» в течение 15 минут.

Значения поверхностного потенциала ( $V_{\text{п}}$ ) после обработки несамостоятельным разрядом при  $U_{\text{оп}}$  -300 В, -500 В и после обработки с помощью модуля «Плагус» представлены на рисунках 3.29 - 3.31.

При такой обработке не происходит сильного изменения nano-структуры в отличие от более жестких режимов ионного травления. Подобным образом себя ведет и поверхность, полученная с помощью низкотемпературного модуля «Плагус». Увеличение энергии при обработке модулем «Плагус» за счет подачи  $U_{\text{оп}} = -100\text{В}$  показывает эффективность применения данного режима по сравнению с предыдущими, так как значение  $V_{\text{п}}$  после 6 минут выдержки в коррозионной среде снижается до -60 эВ, рисунок 3.31. При такой обработке на поверхности в большей степени находятся зоны металлической проводимости, нежели оксид и раз нет окисной пленки, препятствующей в какой-то степени процессу взаимодействия железа с ионами хлора, то и коррозионные процессы идут быстрее.

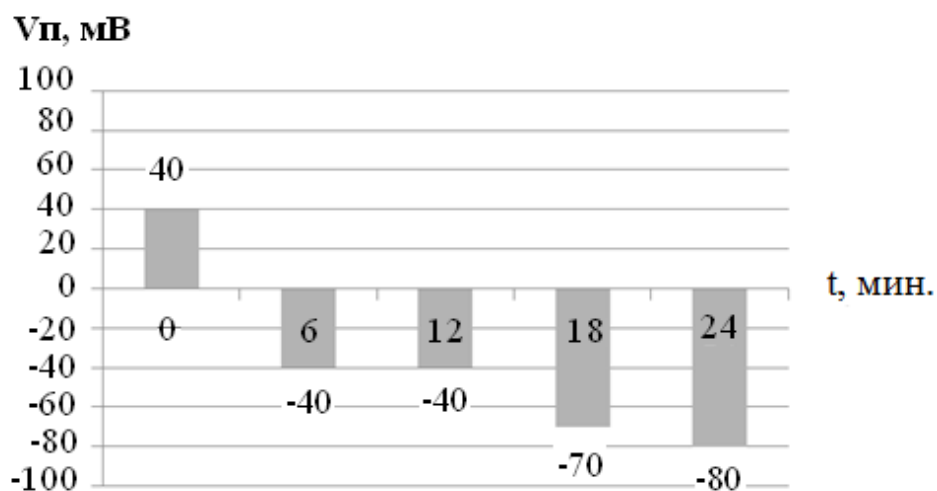


Рисунок 3.29 - Изменение  $V_{п}$  эВ поверхности стали 30ХГСА после обработки несамостоятельным разрядом -300В 15 мин. в зависимости от времени выдержки в коррозионной среде

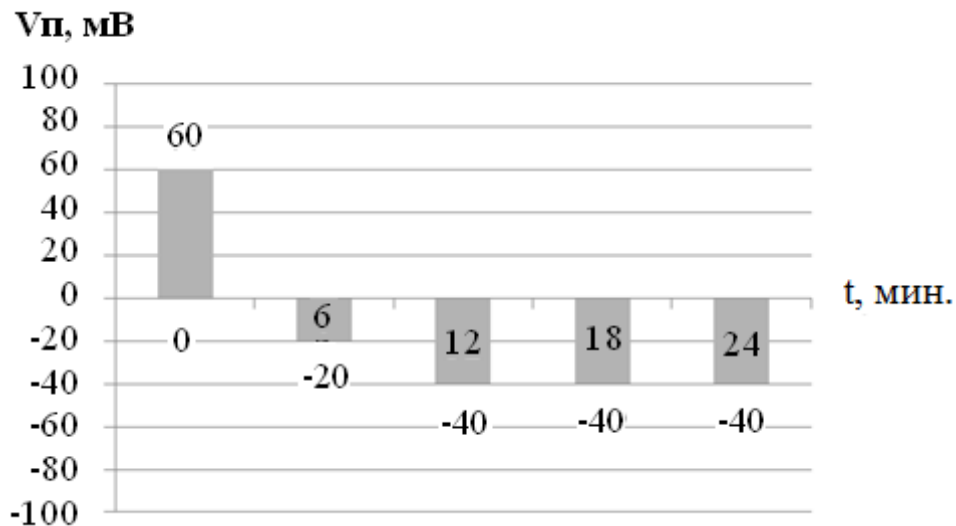


Рисунок 3.30 - Изменение  $V_{п}$  поверхности стали 30ХГСА после обработки по режиму  $U_{оп}=0В+«Плагус»$ , 15 минут, в зависимости от времени выдержки в коррозионной среде.

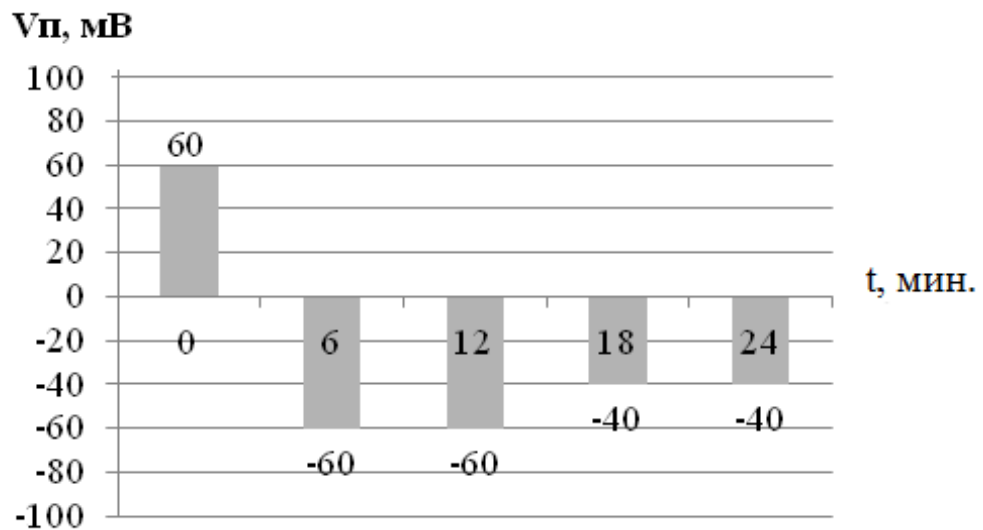


Рисунок 3.31 - Изменение  $V_{\text{п}}$  поверхности стали 30ХГСА после обработки по режиму  $U_{\text{оп}}=-100\text{В}+\text{«Плагус»}$ , 15 минут в зависимости от времени выдержки в коррозионной среде.

Поверхность, полученная при обработке несамостоятельным  $U_{\text{оп}}=-500\text{В}$  разрядом должна корродировать быстрее, о чем свидетельствует наличие отрицательного значения  $V_{\text{п}}$  равного  $-90\text{ эВ}$  после 6 минут испытаний, рисунок 3.32, так оно и происходит в перспективе. Однако при времени выдержки 6 минут чувствительность поверхности к коррозионной среде практически отсутствует. Можно предположить, что в связи с активацией поверхности при данном режиме обработки происходит образование в какой-то мере насыщенного элементами плазмы слоя, который замедляет коррозионные процессы. Аналогично происходит с при  $U_{\text{оп}}=-300\text{В}$ .

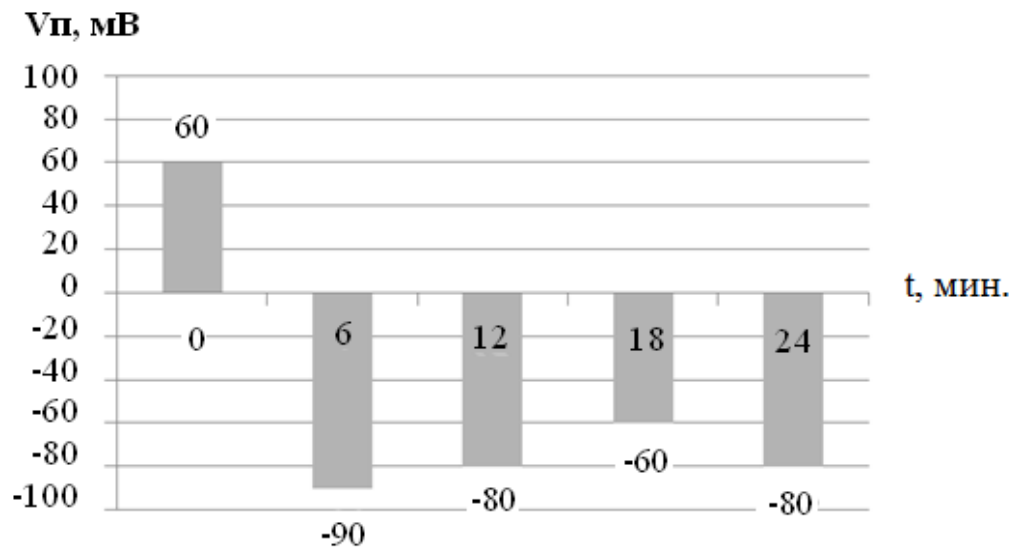


Рисунок 3.32 - Изменение  $V_p$  поверхности стали 30ХГСА после обработки несамостоятельным разрядом при  $U_{оп} = -500В$  15 мин. в зависимости от времени выдержки в коррозионной среде

Исходя из полученных данных можно сделать следующие выводы:

1) воздействие плазменных потоков на физико-химические и геометрические свойства поверхности КС изменяет технологическую наследственность, как на этапе электронного нагрева, так и ионной очистки. Степень изменения технологической наследственности определяется энергией плазменного потока и временем его воздействия. Так электронный нагрев до  $180^{\circ}C$  практически не меняет морфологию поверхности, в то время как нагрев до  $310^{\circ}C$  увеличивает ее в два раза с 0,2 до 0,4 мкм, что приводит к усилению коррозионных процессов.

2) Анализ экспериментальных данных ( $V_p$ , ВАХ, нано-рельеф поверхности) говорит о том, что проведение очистки несамостоятельным разрядом с использованием модуля «Плагус» при  $U_{оп} = 0В$  и  $-100В$  является наиболее эффективной.

3) Исследования влияния технологических воздействий плазменных потоков при ВИП обработки посредством ускоренных коррозионных испытаний показали, что для оценки чувствительности поверхности после технологической обработки и изменений физико-химических свойств поверхности требуется выдержка в коррозионной среде не более 24 минут. На основании проведенных исследований в ОАО НИАТ разработаны ММ 1.4.2402-2017 «Ускоренные коррозионные испытания поверхностного слоя конструкционных металлических материалов в среде соляного тумана».

#### **Глава 4. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ЗАЩИТНУЮ СПОСОБНОСТЬ МОНОСЛОЙНЫХ КАТОДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Технологические воздействия потоков газовой и металлической плазмы, способствуя созданию новых структурных изменений поверхностного слоя, формируют на обрабатываемой поверхности модифицированные слои и покрытия с новым комплексом функциональных свойств, включающих в себя коррозионную стойкость. Как правило, такие вакуумные ионно-плазменные (ВИП) покрытия являются катодными относительно обрабатываемого материала, защитная способность которых определяется их целостностью и отсутствием в них структурных дефектов. Формирование сплошности и бездефектности катодных ВИП покрытий, является технологической особенностью процесса их осаждения и зависит от дефектности исходной поверхности, эффективности технологического воздействия плазменных потоков, их энергетических параметров, типа и вида, создаваемых структур и толщины, определяемой массопереносом элементов плазменных потоков и температурой процесса и т.д.

Для коррозионностойких покрытий особенно важную роль играет пограничный барьерный диффузионный (ПБД) слой, не позволяющий основному компоненту конструкционного материала, для сталей это железо, диффундировать на поверхность, что в свою очередь приводит к формированию сквозных пор и очагов коррозии. За качество ПБД слоя отвечает как физико-химические свойства самого материала покрытия, так и технология с помощью, которого были созданы покрытия.

Помимо коррозионной стойкости для большинства деталей применяемых в промышленности необходима износостойкость. Для этого вся система «КС-покрытие» должна обладать высокими адгезионными свойствами и достаточной твердостью на протяжении всего времени эксплуатации.

Для формирования ПБД слоев необходимо решить следующие задачи:

- 1) подобрать элемент по химическим и физико-механическим свойствам наиболее подходящий под заданные условия работы изделия;
- 2) разработать технологию процесса формирования функциональных слоев методом ВИП обработки для установок промышленного типа «Булат».

В производстве для решения данных задач широко применяют покрытия на основе титана.

Титан (Ti) - химический элемент с порядковым номером 22, атомный вес 47,88 г/моль, легкий серебристо-белый металл. Плотность 4,51 г/см<sup>3</sup>,  $t_{пл.}=1668^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип.}=3260^{\circ}\text{C}$ .

Для технического титана марок ВТ (ВТ-00 и ВТ1-0) плотность приблизительно 4,32 г/см<sup>3</sup>. Титан может работать в широком диапазоне температур (от  $-290^{\circ}\text{C}$  до  $600^{\circ}\text{C}$ ).

С точки зрения физико-химических свойств титан и его сплавы наиболее применяемый в промышленности материал, как для изготовления ответственных деталей, где необходимо наличие жаростойкости, жаропрочности и достаточно высокой прочности, легкости, высокой коррозионной стойкости и низкого коэффициента теплового расширения, так и для нанесения защитных слоев и покрытий.

#### **4.1 Влияние тока дуги катода на формирование защитной способности титанового слоя**

В данной работе ВИП обработка проводилась на электродуговой установке вакуумной ионно-плазменной обработки «РАДУГА», разработанной в ОАО НИАТ.

Для создания блокирующего слоя исследовалось влияние следующих параметров ВИП обработки:

- ток горения дуги катода,  $I_d$ , А;
- давление в камере,  $p$ , Па;

Для того, что бы было возможно оцить сплошность получаемого слоя основным материалом подложки была выбрана конструкционная сталь 30ХГСА, обработанная шлифовальной бумагой до  $Ra=0,05$  мкм.

Для получения качественного ПБД слоя необходимо подобрать такие параметры технологического процесса, при которых в наносимых слоях будет присутствовать минимальное количество дефектов покрытия, определяемых работой катода, т.е. капельная фракция.

Капельная фракция появляется при эрозии катода в результате задержки катодного пятна на плоскости катода. В итоге происходит локальное испарение материала катода и капельная фракция попадает на поверхность обрабатываемого материала, вызывая тем самым дефектность покрытия, в том числе пористость покрытия. В возникшей поре будет происходить диффузия основного материала через покрытия на поверхность, следовательно, такой слой не будет считаться блокирующим.

Одним из важных факторов, влияющих на длину пролета капельной фракции, является давление, т.к. от давления зависит процент соударяемости частиц. Чем выше давление, тем образовавшееся капельная фракция будет меньше соударяется с пространстве рабочей вакуумной камеры установки с частицами инертного газа, рисунок 4.1

Исходя из возможностей технологического оборудования при  $t$  ( $^{\circ}C$ ),  $U_{оп}=-100V$  и  $\tau=10$  минут, соответствующему времени нанесения промежуточных слоев, были выбраны следующие значения  $I_d$ , А :

1) 70А–минимальное значение, при котором стабильно горит катодное пятно на титановом катоде согласно литературным источникам.

2) 100А–значение, наиболее часто используемое при нанесении титановых покрытий.

Давление рабочего газа Ar в вакуумной камере составляло значения 1 Па ( $1 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст.) и  $1 \cdot 10^{-2}$  Па ( $1 \cdot 10^{-5}$  мм.рт.ст.).

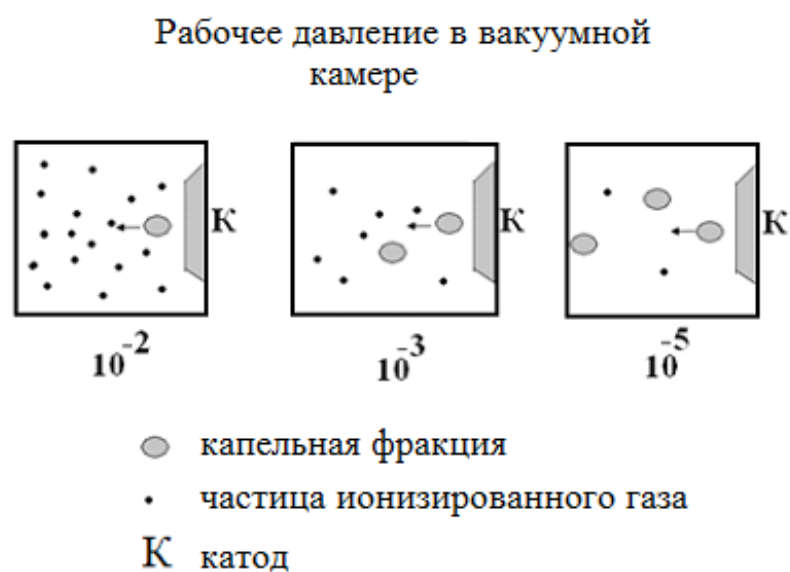
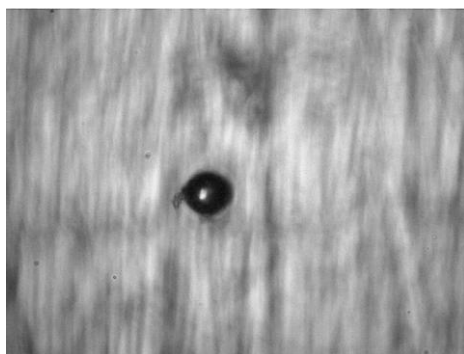
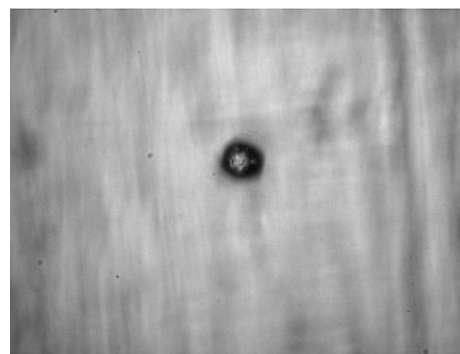


Рисунок 4.1 - Схематическое изображения количества частиц в рабочем объеме вакуумной камеры в зависимости от давления

Образование капельной фракции наблюдается уже на первых этапах нанесения, что может отрицательно влиять на сплошность формируемого слоя, рисунок 4.2., время обработки составило 2 минуты.



$p=1 \text{ Па} (1 \cdot 10^{-3} \text{ мм.рт.ст.})$



$p=1 \cdot 10^{-2} \text{ Па} (1 \cdot 10^{-5} \text{ мм.рт.ст.})$

Рисунок 4.2 - Поверхность модельного образца из стали 30ХГСА после обработки шифровальной бумагой и ВИП обработки металлическими потоками плазмы титана, в течение 2 минут при  $I_d = 70 \text{ А}$ ,  $500^\circ \text{C}$

По результатам исследований были построены зависимости, приведенные на рисунках 4.3, 4.4. Зависимость количества дефектов ( $K_{\text{ср.}}$  - среднее количество дефектов) от исследуемых параметров технологического процесса, представленная на рисунке 4.3, показывает, что при снижении давления от 1 Па до  $1 \cdot 10^{-2}$  Па происходит уменьшение количества капельной фракции, что соответствует теоретическим данным.

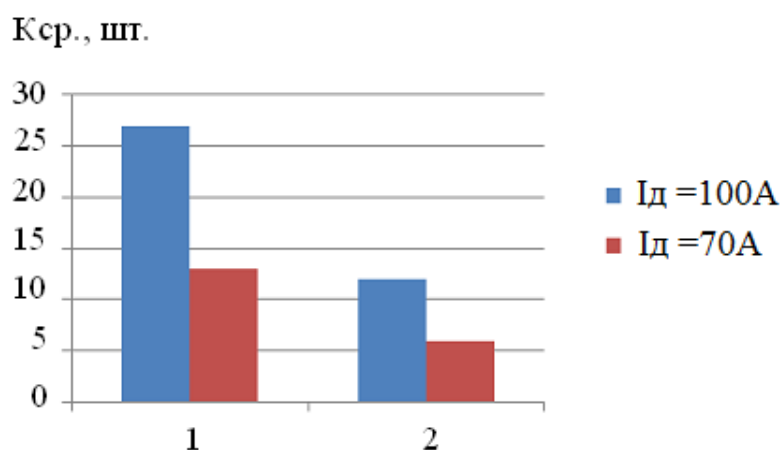


Рисунок 4.3 - Изменение среднего количества дефектов в виде капельной фракции в зависимости от тока дуги и рабочего давления  $A_g$  в камере, где:  
1) 1 Па ; 2)  $1 \cdot 10^{-2}$  Па.

При формировании тонких покрытий в среднем вакууме частицы осаждаемого покрытия обладают различным характером движения. Какой-то процент из них во время движения к подложке периодически сталкивается с молекулами газа, и траектория их движения имеет вид ломаной кривой. В результате таких процессов некоторые частицы попадают на подложку после ряда столкновений, а другие практически без столкновений. При нанесении покрытий в достаточно глубоком вакууме частицы осаждаемого материала летят независимо друг от друга по практически прямолинейным траекториям без взаимных столкновений, не изменяя своего направления, осаждаясь на поверхности подложки. Третьи же не попадают на поверхность вообще, конденсируясь на стенках камеры. Соударение отдельных частиц приводит даже к осаждению пленки на обратной стороне подложки.

Поэтому при ВИП обработке часто используют средний вакуум (1 Па ( $1 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст.)) для получения высокой степени ионизации осаждаемых покрытий, что дает плотные структуры и защитные свойства покрытий. Доказательством того, что при давлении 1 Па капле больше, служат данные по химическому составу, полученные с помощью рентгенофлуорисцентного метода переносным анализатором Альфа-8000 LZX, рисунок 4.4.

На рисунке 4.5 представлены данные пористости покрытия, полученные методом наложения фильтровальной бумаги, смоченной раствором 32 по ГОСТ 9.302-88. Сплошное монослойное покрытие на основе титана было получено при давлении  $1 \cdot 10^{-2}$  Па,  $I_{д.} = 100$  А и обладает значением 0,03 % пор на  $1 \text{ см}^2$ .

На рисунке 4.6, 4.7 представлены наноструктуры полученных покрытий на основе титана. Как видно в результате осаждения покрытий на поверхности обрабатываемого материала в процессе ВИП обработки присутствуют два рода дефектов, вросших в покрытие и разрушенных.

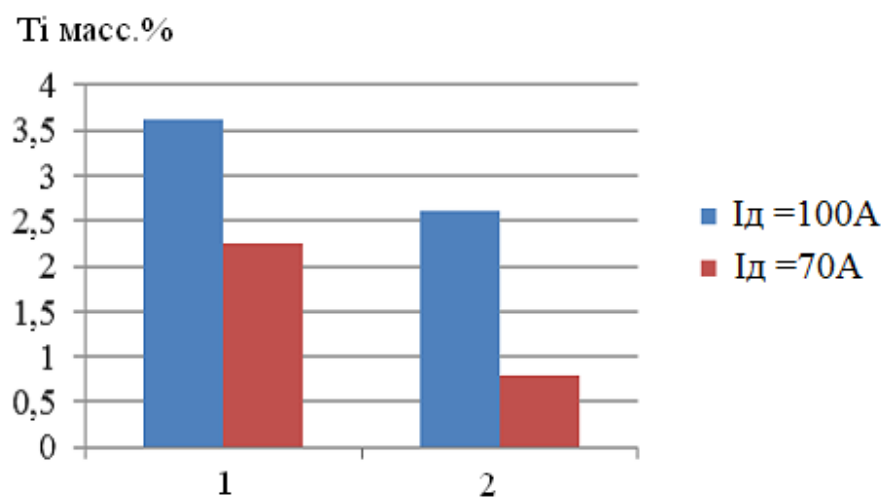


Рисунок 4.4 - Изменение содержания Ti в поверхностном слое стали 30ХГСА в зависимости от тока дуги катода и рабочего давления Ar в камере, где: 1) 1 Па; 2)  $1 \cdot 10^{-2}$  Па.

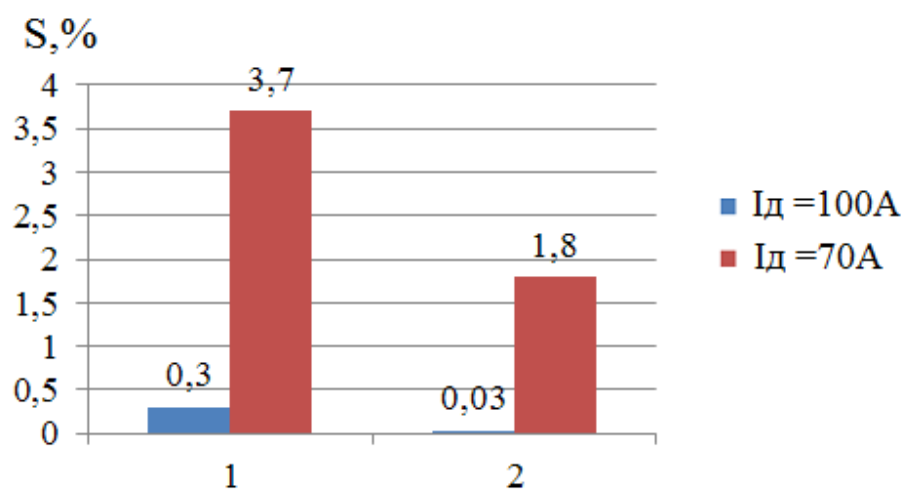


Рисунок 4.5 - Изменение пористости монослойного титанового покрытия в зависимости от технологических параметров процесса ВИП обработки ( $I_d$ , А и  $p$ , Па), где: 1) 1·Па; 2)  $1 \cdot 10^{-2}$  Па

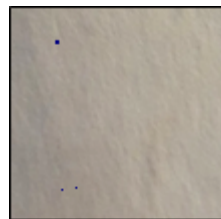
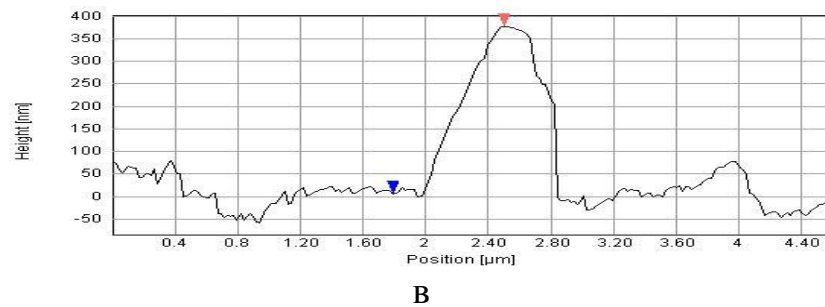
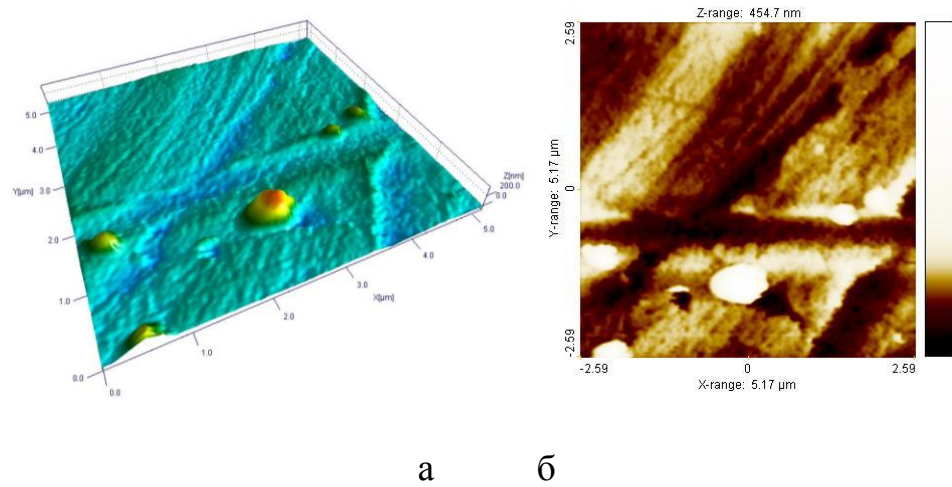


Рисунок 4.6 - Монослойное титановое покрытие, полученное на стали 30ХГСА при  $I_d=100A$  и давлении  $1 \cdot 10^{-2}$  Па, в течение 10 минут, где : а- 3D модель поверхности; б- скан поверхности 5x5 мкм; в- нано-профилограмма поверхности; г – фильтровальная бумага после определения пористости.

Высота вросшего дефекта - 376 нм.

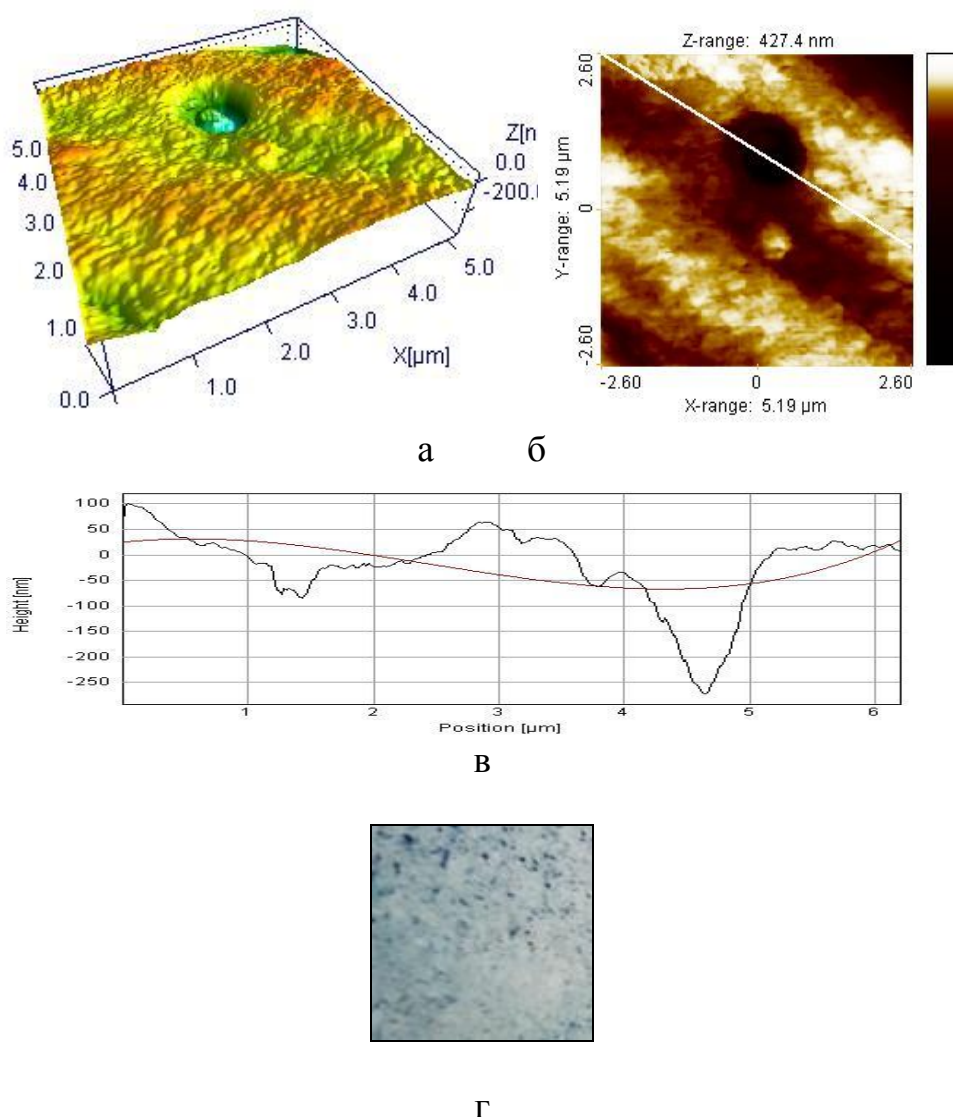


Рисунок 4.7 - Монослойное титановое покрытие, полученное на стали 30ХГСА при  $I_d=100\text{A}$  и давлении 1Па, в течение 10 минут, где а- 3D модель поверхности; б- скан поверхности 5x5 мкм; в- нано-профилограмма поверхности; г – фильтровальная бумага после определения пористости.

Глубина дефекта (выпавшего) - 340 нм.

При создании титановых слоев одновременно происходят два процесса: образование дефектов покрытия в виде аномальных кристаллических образований, и их разрушение, при этом глубина дефекта не превышает толщину осаждаемого слоя, рисунок 4.6 и 4.7. При выпадении такого дефекта происходит

образование поры, через которую происходит проникновение элементов коррозионной среды. После оценки качества полученного покрытия методом определения пористости в таких местах наблюдается ионная проводимость железа через покрытия в виде синих точек на фильтровальной бумаге.

Технологию получения монослоя Ti покрытия можно использовать как «блокирующий» слой и как демпфирующий, для снижения напряжений между слоями наиболее твердого покрытия, например TiN.

Послойный анализ сплошного монослойного покрытия показал наличие зоны взаимной диффузии порядка 0,5 мкм и толщины менее 1 мкм, рисунок 4.8, что не достаточно для получения покрытий с высокими адгезионными свойствами.

Другим вариантом химического соединения для получения защитных свойств является нитрид титана.

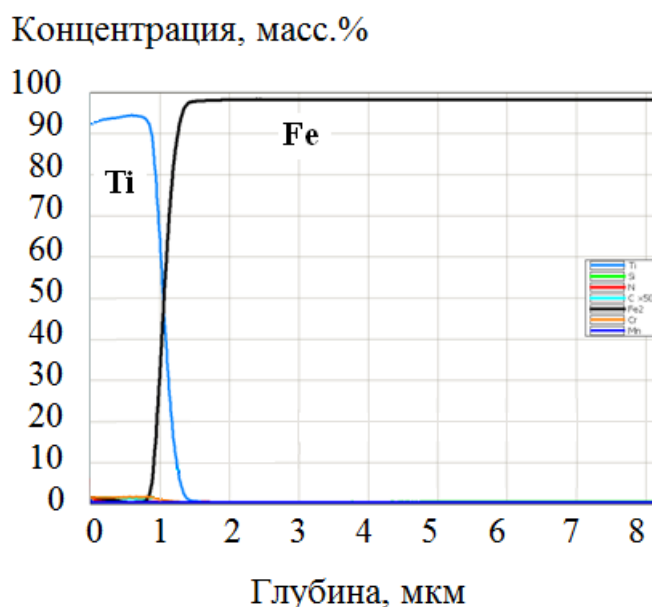


Рисунок 4.8 - Концентрационные кривые элементов покрытия (Ti) и основы (Fe), полученные при послойном анализе сплошного покрытия.

#### **4.2 Влияние схемы напыления и параметров ВИП обработки на формирование защитной способности TiN покрытия**

В настоящее время для изделий промышленного производства одной лишь защитной способности, противостояние коррозионной среде, не достаточно. Наряду с защитной способностью поверхность должна обладать некоторой прочностью и твердостью, именно эти параметры в большинстве случаев определяют износ изделия.

Нитрид титана является наиболее изученной и применяемой системой для формирования покрытий. Это бинарное соединение титана с азотом обладает массой 61,874 г/моль, плотностью 5,44 г/см<sup>3</sup> и температурой плавления 2930 °С.

Для формирования защитного коррозионно-износостойкого покрытия для получения высоких адгезионных свойств в первую очередь необходимо сформировать зону взаимной диффузии. Соединение подложки с покрытием методом взаимной диффузии элементов в настоящее время является одним из перспективных технологических приемов.

В данной работе для получения адгезионной зоны TiN покрытия порядка 8 мкм применялась технология ВИП обработки, при которой  $U_{оп} = U_{пл}$ . В. Покрытия формировались на поверхности модельного образца из стали 30ХГСА, обработанного шлифовальной бумагой до  $Ra \approx 0,1$  мкм по ГОСТ 2789-73 и расположенного на оснастке по центру катода ВТ1-0. Давление рабочей среды составляло 1 Па и  $3,5 \cdot 10^{-2}$  Па. Значения давлений выбраны исходя из технических возможностей ВИП обработки для установки «РАДУГА», учитывающих стабильность проводимых процессов. Параметры тока дуги были выбраны исходя из минимально возможного для данной установки -70А и рабочего 110А. Время формирования системы составляло 60 минут.

Изменение микротвердости поверхностного слоя после ВИП обработки при  $U_{оп}=U_{пл}$ , рисунок 4.9, показывает качественное изменение значений микротвердости при увеличении тока дуги до 110А.

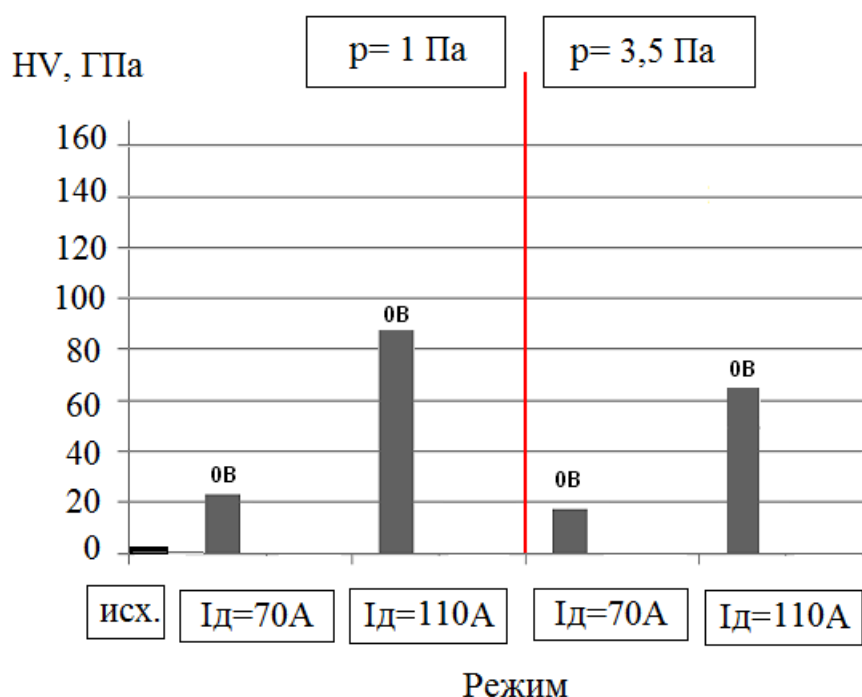
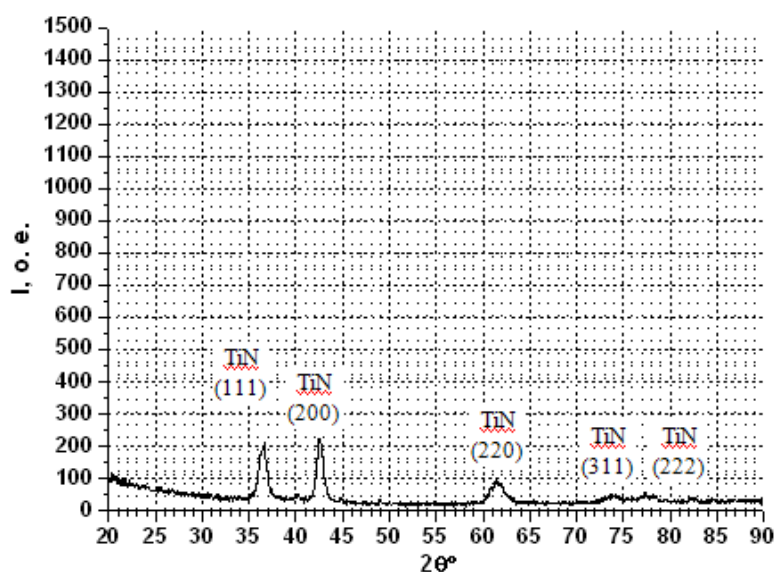


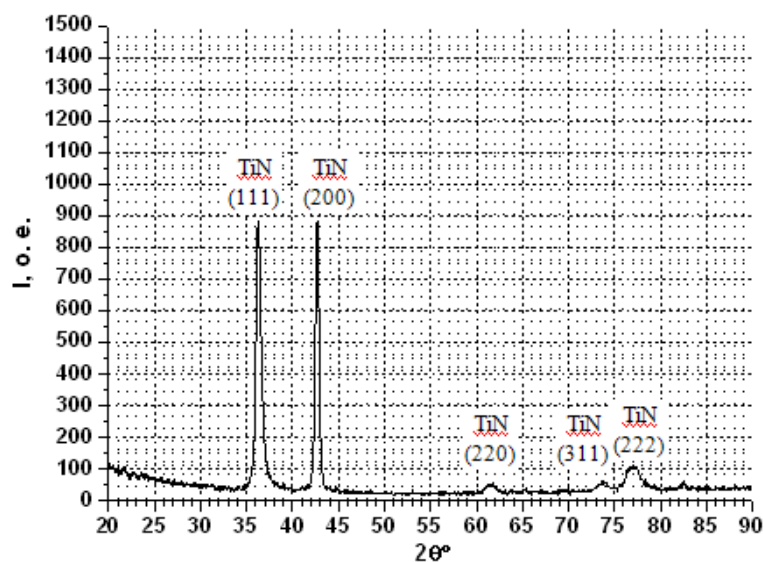
Рисунок 4.9 - Изменение микротвердости поверхности стали 30ХГСА в зависимости от параметров ВИП обработки при  $U_{оп}=U_{пл}$ .

Максимальное значение микротвердости равное 90 ГПа получено у покрытия, сформированного при давлении 1Па, что, скорее всего, связано с кристаллографическими особенностями TiN фазы. При  $U_{оп}=U_{пл}$  формируется практически бестекстурное монослойное TiN покрытие. Исходя из полученных данных, рисунки 4.10, 4.11 изменение давления ведет к изменению текстурированности покрытия. Значение микротвердости покрытия TiN равное 90 ГПа достигается вероятнее всего за счет формируемых ориентаций плоскостей решетки ГЦК фазы TiN, а именно (111), (200), (220), (311) и (222). Формирование покрытий при значении тока дуги 70А, рисунки 4.12, 4.13 характеризуется отсутствием TiN (311) и более низкими значениями микротвердости.



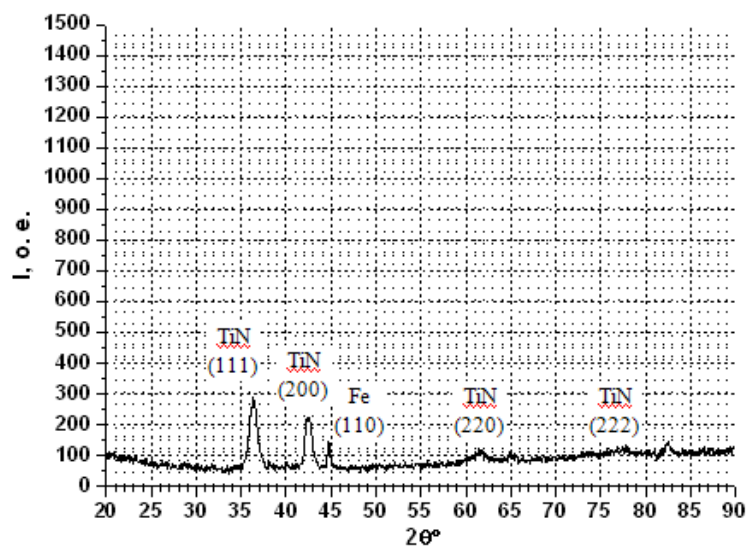
$a=4.256$  [Å] ОКР=90 [Å] следы или Ti или  $TiN_{0.26}$  -со структурой Ti.

Рисунок 4.10- Рентгенограмма фазового состава покрытия TiN, сформированного при  $U_{оп}=U_{пл.}$ , давлении 1Па, токе дуги 110А, 60 мин.,  $HV \approx 90$  ГПа



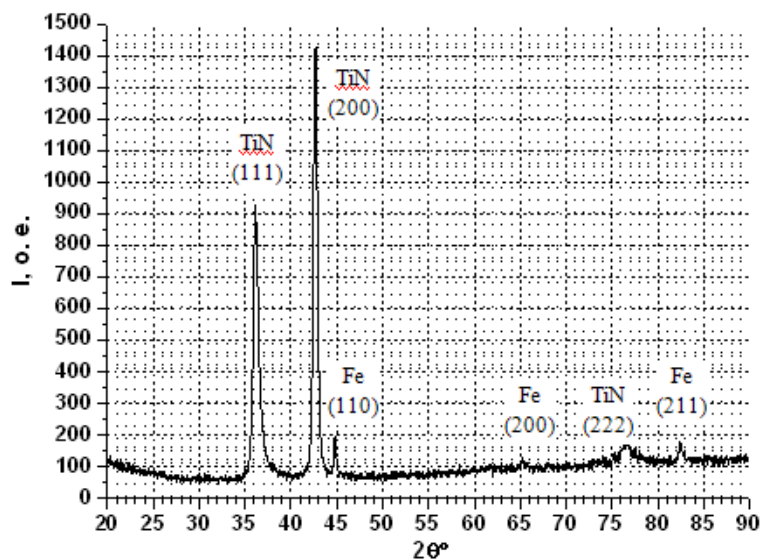
$a=4,260$  [Å] ОКР 120 [Å]

Рисунок 4.11 - Рентгенограмма фазового состава покрытия TiN, сформированного при  $U_{оп}=U_{пл.}$ , давлении 3,5Па, токе дуги 110А, 60 мин.,  $HV \approx 65$  ГПа



TiN  $a=4.281$  [Å] Размер ОКР 90 [Å]

Рисунок 4.12 - Рентгенограмма фазового состава покрытия TiN, сформированного при  $U_{оп}=U_{пл.}$ , давлении 1Па, токе дуги 70А, 60 мин.,  $HV \approx 22$  ГПа

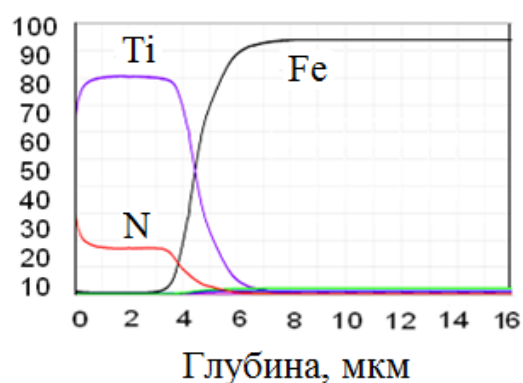


TiN  $a=4.237$  [Å] Размер ОКР 115 [Å]

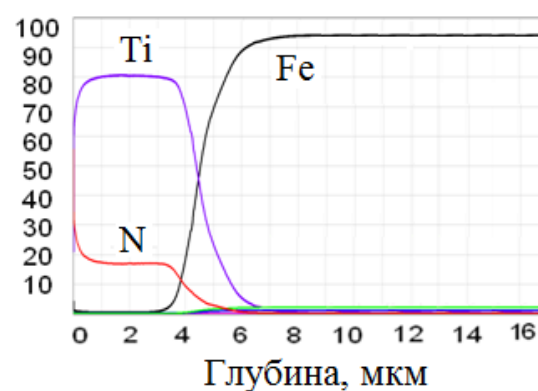
Рисунок 4.13 - Рентгенограмма фазового состава покрытия TiN, сформированного при  $U_{оп}=U_{пл.}$ , давлении 3,5Па, токе дуги 70А, 60 мин.,  $HV \approx 18$  ГПа

Результаты послойного анализа, рисунок 4.14, показывают, что при токе дуги 110А толщина зоны взаимной диффузии при давлении 1Па увеличивается с 2,4 мкм (70А) до 8 мкм, при давлении 3,5 Па с 3 мкм до 8 мкм, соответственно. При давлении 1Па увеличение тока дуги дает рост покрытия с 4,75 мкм (70 А) до 10,7 мкм, и при давлении 3,5 Па с 4,43 мкм до 10 мкм, т.е. происходит увеличение толщины покрытия приблизительно на 5 мкм.

Концентрация,  
масс.%

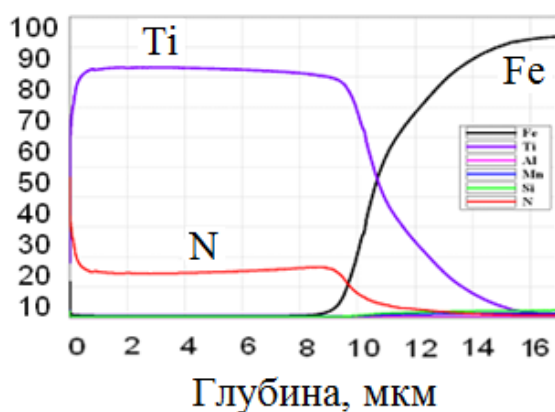


Концентрация,  
масс.%

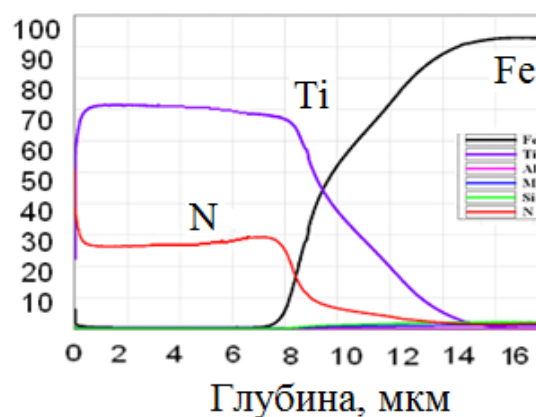


а

Концентрация,  
масс.%



Концентрация,  
масс.%



б

$p=1$  Па

$p=3,5$  Па

Рисунок 4.14 - Распределение химических элементов в объеме системы «TiN-30ХГСА» сформированной при  $U_{оп} = U_{пл.В}$ , где: а) 70А; б) 110А.

Получается, что роль давления при значениях тока 110А дуги важна и является дополнительным источником увеличения концентрации элементов покрытия на границе «КС-покрытие».

На рисунке 4.15, 4.16 представлены данные пористости исследуемых покрытий. При давлении 1Па и нулевом ускоряющем напряжении происходит осаждение покрытия из плазменного потока в «свободной форме». Сплошность покрытия не зависимо от тока дуги составляет 4% на 1 см<sup>2</sup> площади исследуемой поверхности. При увеличении давления до значения 3,5 Па происходит некоторое увеличение сплошности при токе дуги 110А.

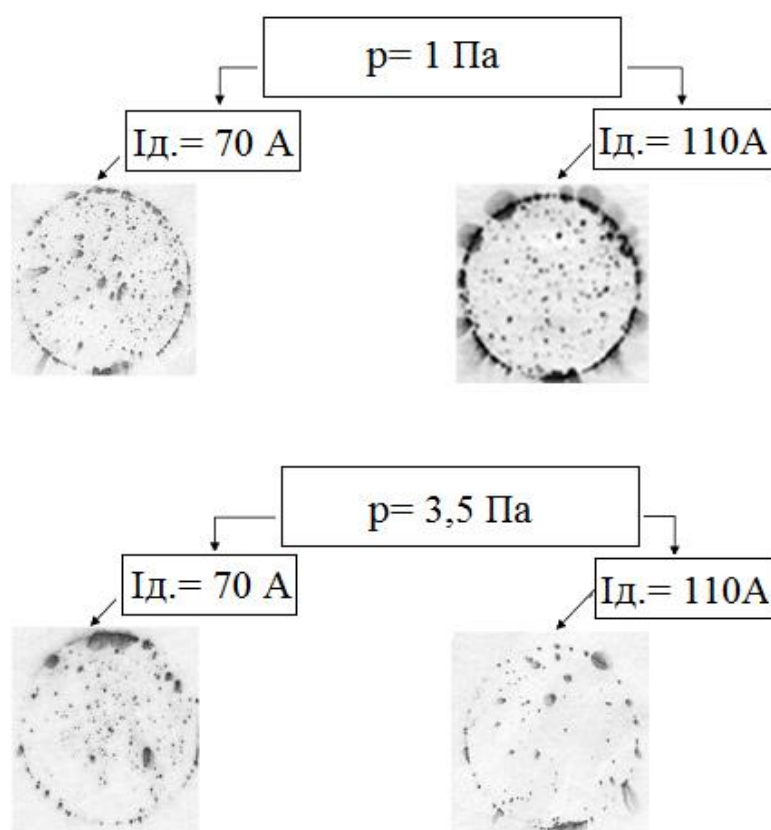


Рисунок 4.15 - Внешний вид фильтровальной бумаги после определения пористости полученных TiN покрытий при  $U_{оп} = U_{пл}$ . (ГОСТ 9.302).

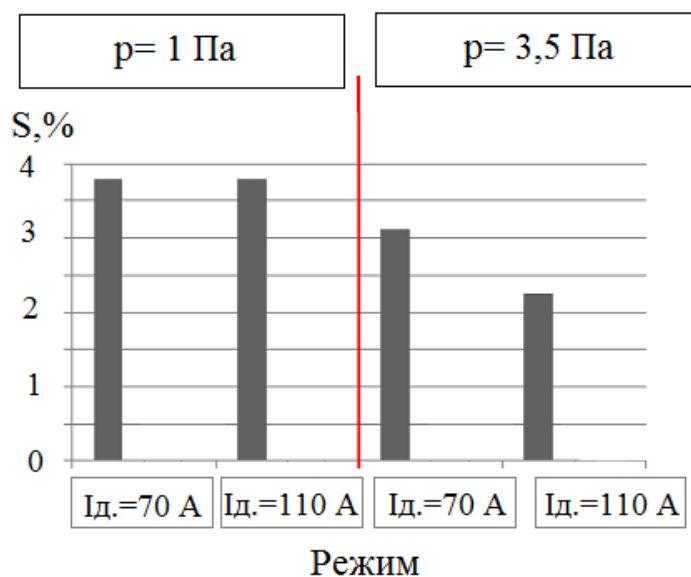


Рисунок 4.16- Изменение пористости (S %) TiN покрытия на стали 30ХГСА, полученного при  $U_{оп} = U_{пл}$ . (В) в зависимости от давления и тока дуги.

При этом содержание Ti в покрытие, определенного методом рентгенофлуорисцентного анализа, при  $U_{пл}$ . В и токе дуги 70 А практически не меняется, вне зависимости от давления, а при 110А составляет разницу в 8 масс.%, таблица 4.1.

Таблица 4.1

Изменение химического состава стали 30ХГСА в зависимости от тока дуги при формировании покрытия TiN с  $U_{оп} = U_{пл}$ , определенного с помощью рентгенофлуорисцентного метода.

| Параметры процесса ВИП обработки |                    | Химические элементы, масс.% |             |             |            |       |             |
|----------------------------------|--------------------|-----------------------------|-------------|-------------|------------|-------|-------------|
|                                  |                    | Fe                          | Cr          | Mn          | Cu         | Ti    | Ni          |
| p=1Па                            | I <sub>d</sub> , А |                             |             |             |            |       |             |
| <b>Исходное состояние</b>        | -                  | <b>98,11</b>                | <b>0,83</b> | <b>0,79</b> | <b>0,2</b> | -     | <b>0,17</b> |
| 1                                | 70                 | 73,22                       | 0,68        | 0,48        | 0,11       | 25,5  | -           |
|                                  | 110                | 45,34                       | 0,42        | 0,24        | 0,09       | 54,24 | -           |
| 3,5                              | 70                 | 74,42                       | 0,62        | 0,5         | 0,07       | 24,36 | -           |
|                                  | 110                | 52,63                       | 0,41        | 0,37        | 0,03       | 46,54 | -           |

Из полученных результатов видно, что при  $U_{оп}=U_{пл}$  поверхность обогащается тугоплавким соединением TiN на глубину до 7 мкм, что дает возможность предполагать о наличии высокой адгезии формируемой системы «КС-TiN». Наилучшими защитными свойствами обладает слой сформированный при токе дуги 110А, давлении 3,5 Па,  $U_{оп}=U_{пл}$ , В.

Тем не менее, покрытия, полученные по данной технологии для применения в коррозионной среде содержащей анионы хлора не пригодны, т.к. являются не сплошными, хотя и обладают высокими значениями микротвердости и глубокой зоной взаимной диффузии. Покрытия с полученными характеристиками могут применяться на инструменте, эксплуатируемом в присутствии смазочных материалов, или могут выступать в роли внешних функциональных слоев, формируемых на беспористом слое, а так же наноситься на изделия сложной формы.

Для получения защитных покрытий нитрида титана, на основании ранее проведенных работ, результаты которых представлены выше, для повышения сплошности покрытия было принято решение исследовать влияние тока дуги и давления при  $U_{оп}=-100В$ .

На рисунке 4.17 представлены данные пористости полученных покрытий. При формировании покрытий при  $U_{оп}=-100В$ , благодаря более плотной структуре сплошность покрытия в разы лучше, чем при предыдущем варианте обработки, когда на подложке был потенциал  $U_{оп}=U_{пл.В}$ .

Наилучшее по сплошности, а следовательно и по защитной способности моно – покрытие было сформировано при токе дуги 110А, давление 3,5Па,  $U_{оп}=-100В$ , время формирования 60 мин., рисунок 4.17, рисунок 4.18.

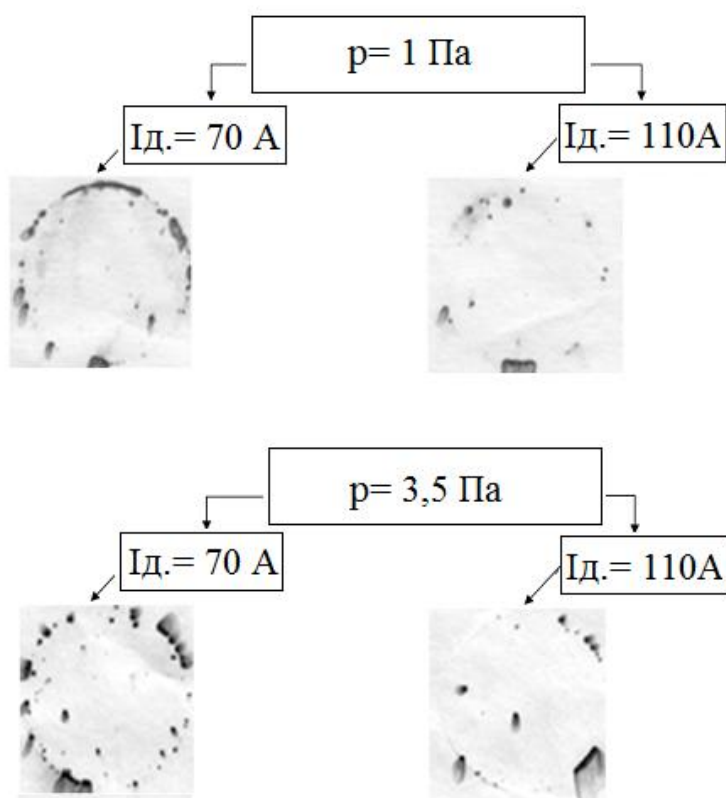


Рисунок 4.17 - Внешний вид фильтровальной бумаги после определения пористости полученных TiN покрытий при  $U_{оп} = -100В$  (ГОСТ 9.302) .

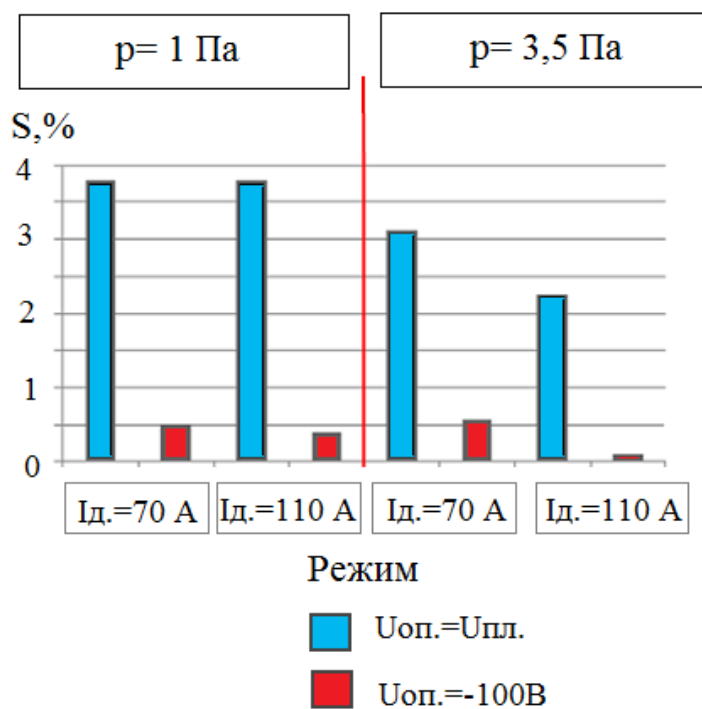


Рисунок 4.18 - Изменение пористости полученных TiN покрытий, где S- процент пор на  $1\text{ см}^2$ .

Проведение химического анализа поверхностного слоя, с помощью рентгенофлуорисцентного метода, позволило обнаружить увеличение содержания титана в поверхностном слое практически в 2 раза при увеличении тока дуги на с 70А до 110А, при этом роль давления при одинаковых  $I_d$  не значительна для данной технологии обработки, таблица 4.2, рисунок 4.19.

Значения полученной микротвердости монослойного покрытия TiN, HV при нагрузке на индентор 0,49 Н(50 мг), представлены на рисунке 4.20. Максимальное значение микротвердости для покрытия формируемого при  $U_{оп}=-100В$ , было получено при режиме ток дуги 110А, давление 1Па, время формирования 60 мин. Тем не менее высокие значения микротвердости говорят о снижении упругих свойств покрытия и скорее всего такое покрытие на износ будет стоять хуже, нежели с меньшей микротвердостью.

Таблица 4.2

Изменение химического состава поверхности стали 30ХГСА в зависимости в зависимости от тока дуги при формировании покрытия TiN с  $U_{оп}=-100В$ .

| Параметры процесса ВИП обработки |          | Химические элементы, масс.% |             |             |            |       |             |
|----------------------------------|----------|-----------------------------|-------------|-------------|------------|-------|-------------|
|                                  |          | Fe                          | Cr          | Mn          | Cu         | Ti    | Ni          |
| $p=1Па$                          | $I_d, А$ |                             |             |             |            |       |             |
| <b>Исходное состояние</b>        | -        | <b>98,11</b>                | <b>0,83</b> | <b>0,79</b> | <b>0,2</b> | -     | <b>0,17</b> |
| 1                                | 70       | 75,27                       | 0,67        | 0,6         | 0,08       | 23,35 | -           |
|                                  | 110      | 54,77                       | 0,37        | 0,39        | 0,17       | 44,29 | -           |
| 3,5                              | 70       | 75,91                       | 0,68        | 0,55        | 0,12       | 22,73 | -           |
|                                  | 110      | 54,41                       | 0,41        | 0,39        | 0,1        | 44,70 | -           |

Данные по фазовому составу полученные с рентгенограмм покрытий TiN сформированных при  $U_{оп}=-100В$ , представлены на рисунках 4.21-4.24. Как видно в отличие от покрытия, сформированного при  $U_{пл.}$ , здесь наблюдается текстура с ориентацией TiN (111) и (222), т.е. наличие опорного потенциала на подложке в первую очередь отвечает за структуру покрытия, т.е. за пространственное

расположение решетки TiN. При этом микротвердость данных покрытий меньше, чем полученных при Упл.

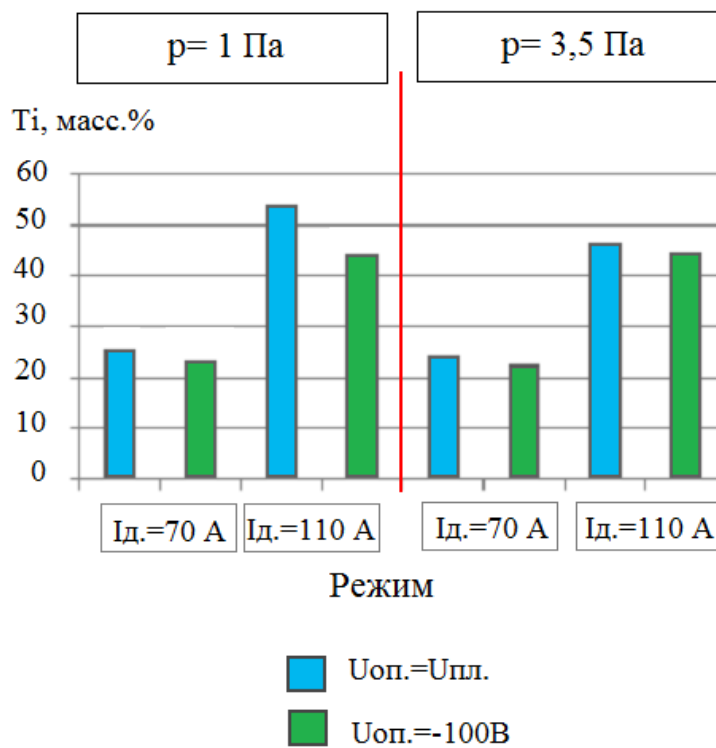


Рисунок 4.19 - Распределение Ti (масс.%) в поверхности стали 40Х после ВИП обработки в зависимости от давления и тока дуги.

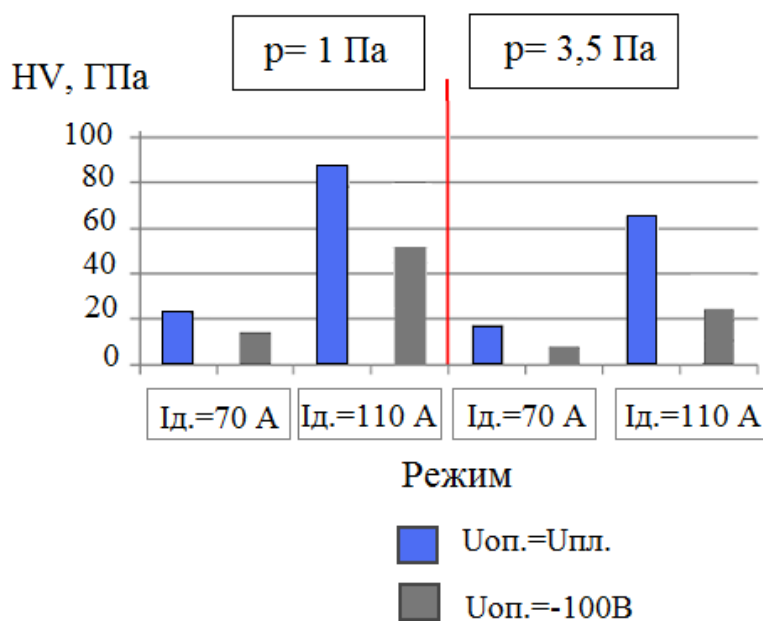


Рисунок 4.20 - Изменение микротвердости покрытий (HV) системы TiN в зависимости от параметров ВИП обработки.

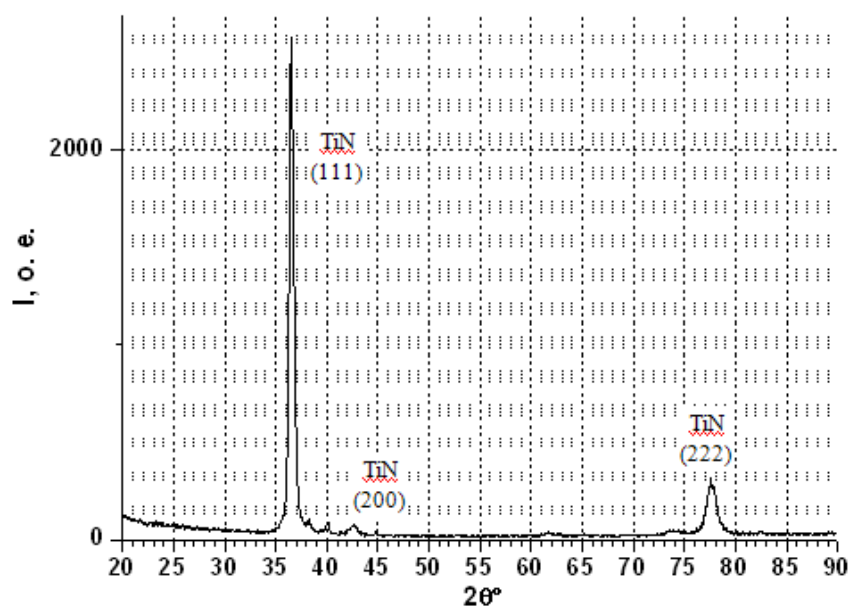


Рисунок 4.21 - Рентгенограмма фазового состава покрытия TiN, сформированного при  $U_{\text{оп}}=-100\text{В}$ , давлении 1Па, токе дуги 110А, 60 мин.,  $HV \approx 50$  ГПа

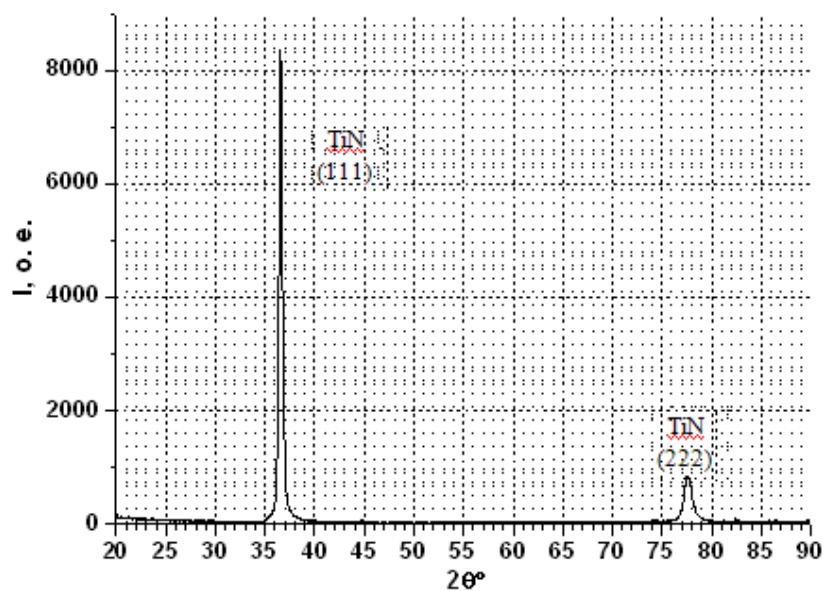


Рисунок 4.22 - Рентгенограмма фазового состава покрытия TiN, сформированного при  $U_{\text{оп}}=-100\text{В}$ , давлении 3,5 Па, токе дуги 110А, 60 мин.,  $HV \approx 22$  ГПа

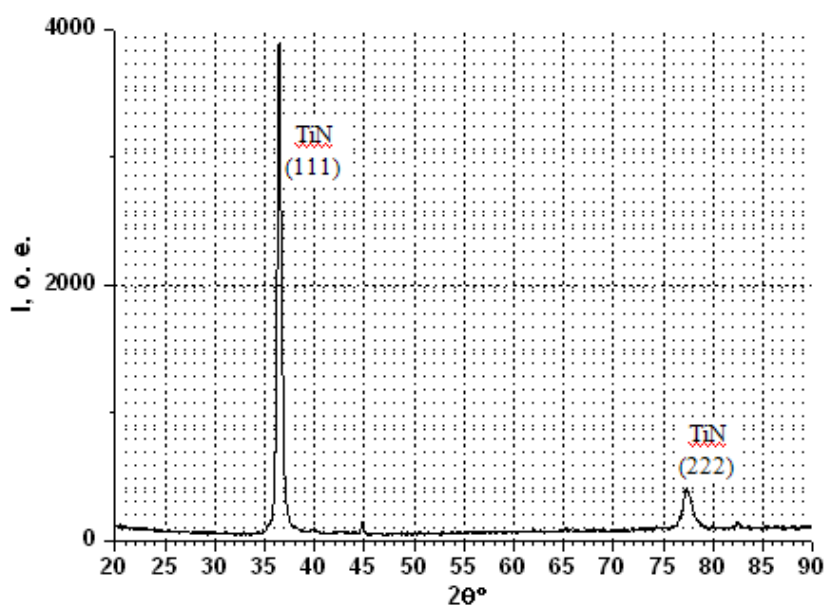


Рисунок 4.23 - Рентгенограмма фазового состава покрытия TiN, сформированного при  $U_{\text{оп}}=-100\text{В}$ , давлении 1Па, токе дуги 70А, 60 мин.,  $HV \approx 12 \text{ ГПа}$

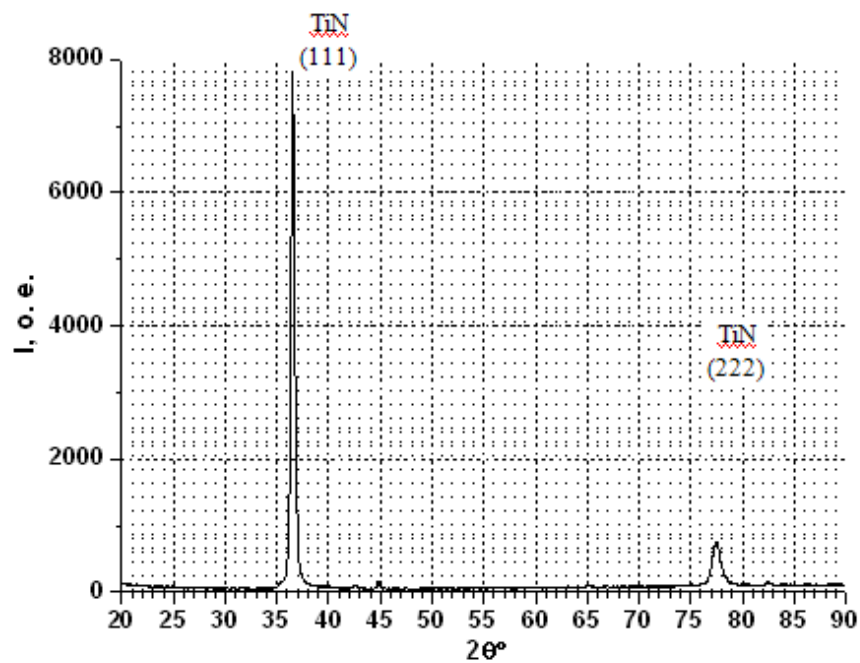


Рисунок 4.24 - Рентгенограмма фазового состава покрытия TiN, сформированного при  $U_{\text{оп}}=-100\text{В}$ , давлении 3,5Па, токе дуги 70А, 60 мин.,  $HV \approx 7 \text{ ГПа}$

Для оценки энергетического состояния поверхностного слоя, применяли разработанное в ОАО НИАТ устройство, анализатор энергетического состояния поверхности (АЭСП), с помощью которого определяли значение приведенного поверхностного потенциала  $V_{\text{п}}$ , рисунок 4.25.

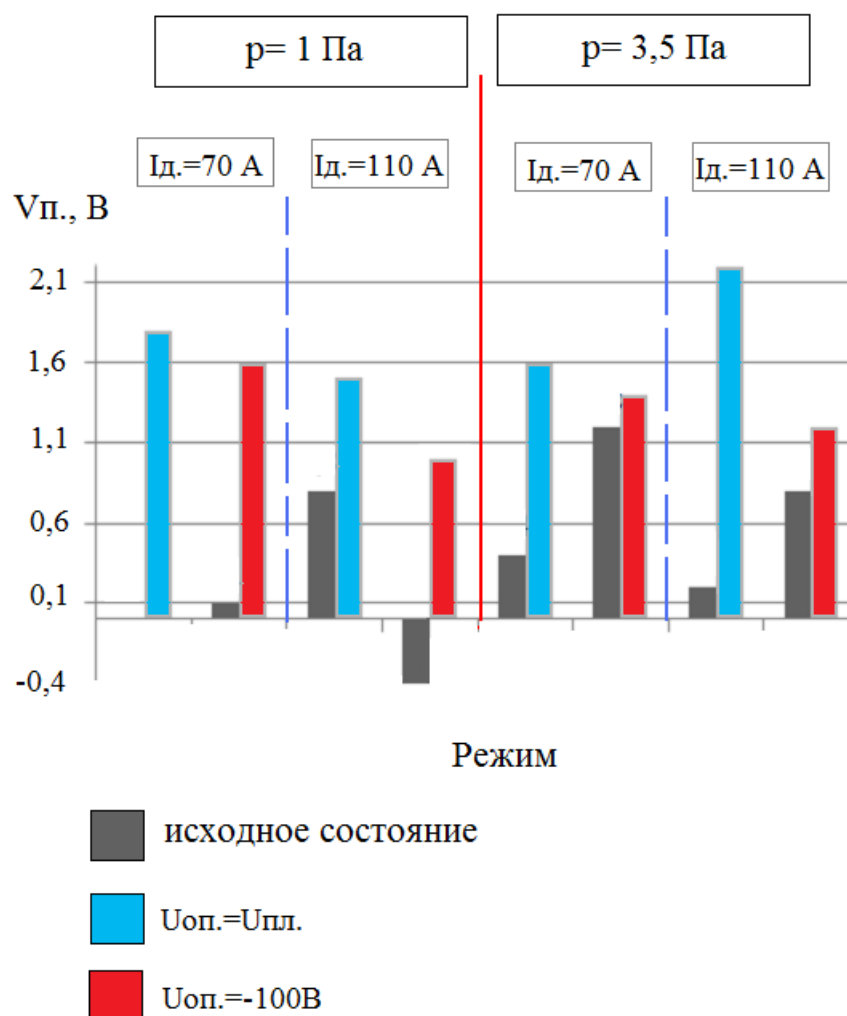


Рисунок 4.25 - Изменение поверхностного потенциала  $V_{\text{п}}$ , В, TiN покрытия в зависимости от параметров процесса нанесения.

Полученные данные показывают, что покрытия, полученные при  $U_{\text{оп}}=U_{\text{пл.}}$  и  $U_{\text{оп}}=-100\text{В}$  практически идентичны, что говорит об одинаковых физико-химических свойствах образованного покрытия как материала.

Величина опорного напряжения играет важную роль в формировании как состава покрытия, так и его плотности. На рисунке 4.26 представлены данные послойного анализа, полученные с помощью спектрометра тлеющего разряда GDS 850 A.

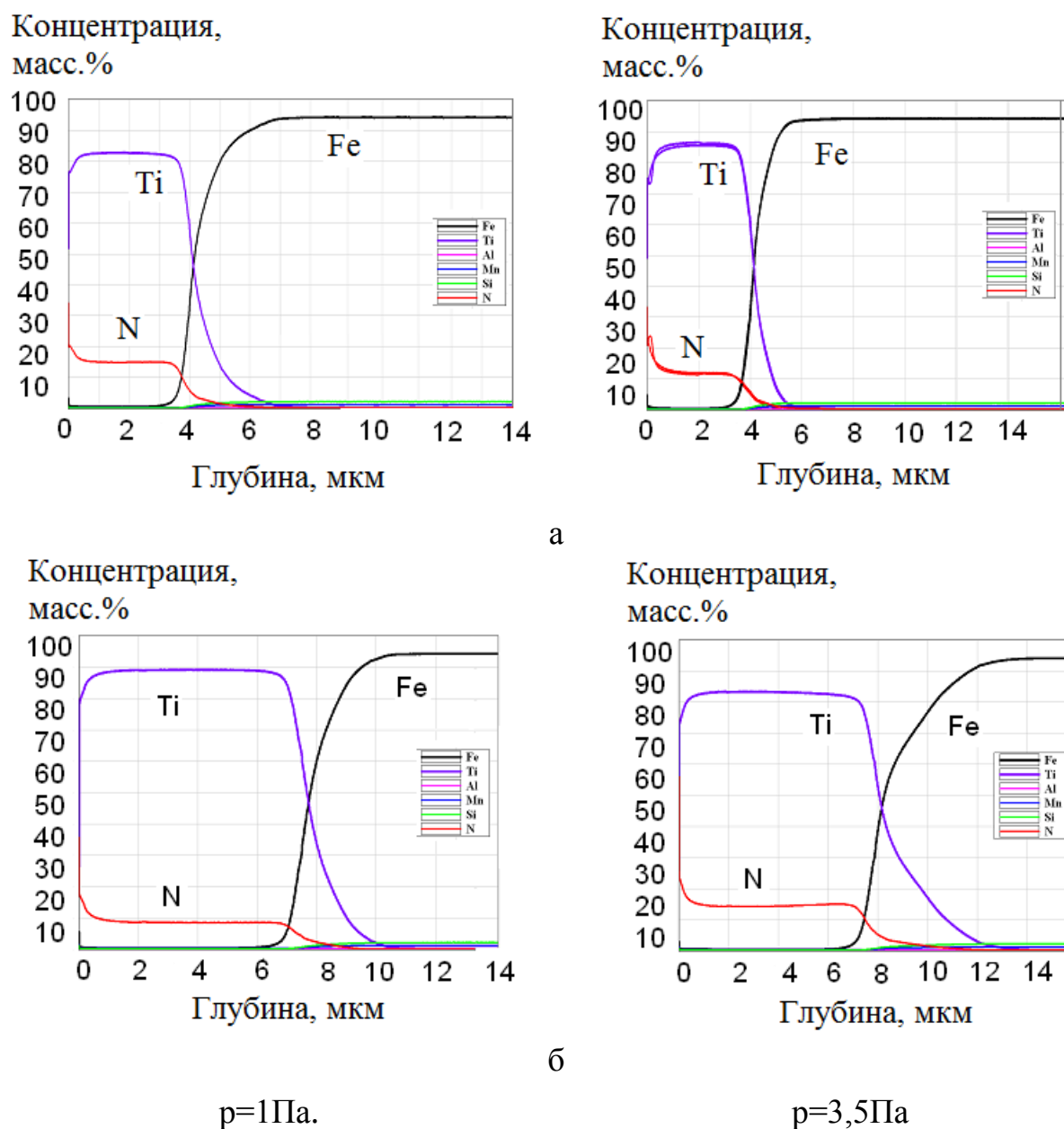


Рисунок 4.26 - Распределение химических элементов в объеме системы «TiN-30ХГСА» сформированной при  $U_{оп} = -100V$ , в течение 60 минут, где:

а)  $I_d = 70A$ ; б)  $I_d = 110A$

При давлении 1 Па токовые характеристики не влияют на зону общей диффузии, которая в обоих случаях составляет 3,5 мкм, что говорит о постоянной концентрации элементов покрытия на границе раздела. Увеличение токовых характеристик катода с 70 А до 110 А дает прирост в толщине покрытия на 3,5 мкм, от 4,2 мкм до 7,7 мкм соответственно, рисунок 4.27. При давлении 3,5 Па токовые характеристики катода начинают играть значительную роль с точки зрения формирования глубины диффузионной зоны. При увеличении тока дуги горения катода с 70 А до 110 А происходит увеличение глубины диффузионной зоны на 2,8 мкм, с 2,5 мкм до 5,3 мкм, толщина покрытия увеличивается с 4,2 мкм до 8,3 мкм, соответственно, рисунок 4.27. Данные по размерам зон покрытия и взаимной диффузии рассчитаны с помощью данных по послойному анализу.

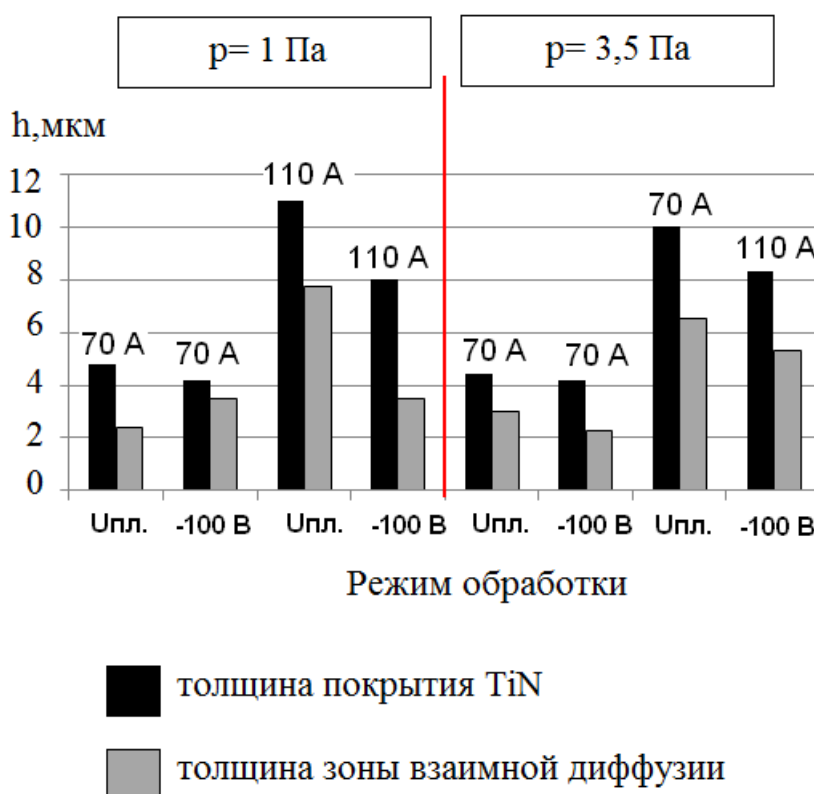


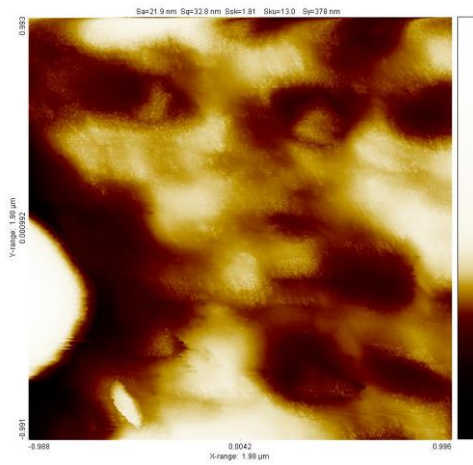
Рисунок 4.27 - Изменение толщины функциональных слоев системы TiN-Fe по Ti от режимов ВИП обработки.

Итак, формирование покрытия при  $U_{оп} = -100В$  по сравнению с  $U_{оп} = U$  пл. дает значительные улучшения сплошности покрытия, однако сильно уступают по глубине зоны взаимной диффузии, отвечающей за адгезионные свойства и по микротвердости.

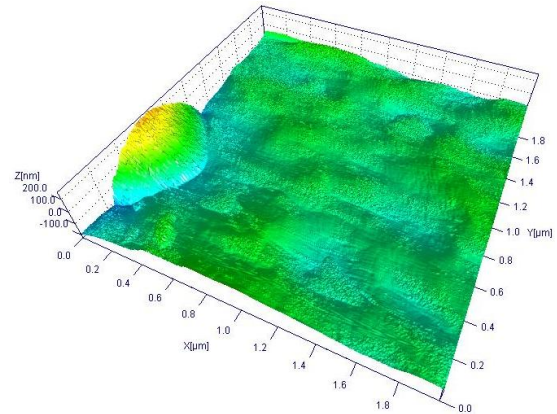
## ГЛАВА 5. ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ti-N И Ti-Zr-N

Хотя полученные монослойные покрытия являются защитными с точки зрения проницаемости, такие покрытия в большинстве своем из-за большой толщины и твердости могут обладать значительной хрупкостью и при эксплуатации могут разрушиться в результате вибрации или ударов. Поэтому на основе монослойных покрытий, зная их характеристики по защитной способности, как «положительные» эталоны качества получаемого системы «металл-покрытие» конструировали многослойное покрытие при  $I_d=110\text{А}$ , давлении  $3\text{Па}$ , опорное напряжение  $-100\text{В}$ . При конструировании слоев покрытий учитывались характеристики получаемых слоев, и эффективность плазмохимических реакций на поверхности от времени нанесения, основанные на множестве экспериментальных работ проводимых в научно-исследовательской лаборатории на протяжении 10 лет.

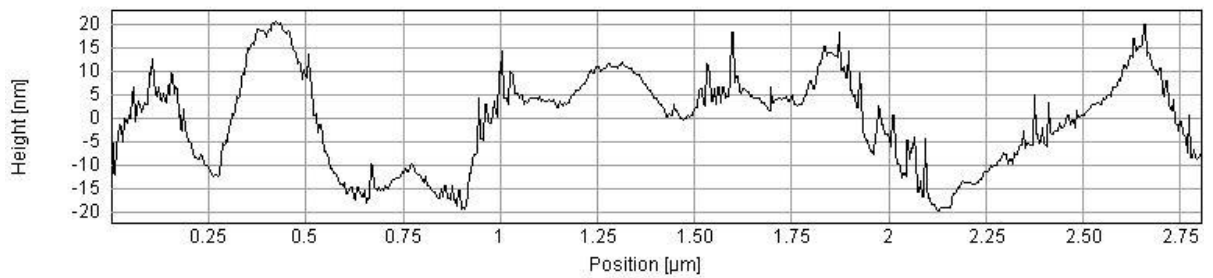
Формирование многослойного покрытия, из 4 функциональных слоёв, рисунок 5.1, содержащих однокомпонентную промежуточную (Ti) и двухкомпонентную основную составляющую на основе системы Ti-N привело к формированию ровного наноструктурного поверхностного слоя. Среднее отклонение неровностей по площади скана данного покрытия составило 22 нм, максимальное отклонение величины нанорельефа не превышает 20 нм. За время формирования покрытия (64 мин) в структуре поверхностного слоя наблюдается образование только поверхностного дефекта типа АККО, который хорошо виден в виде темных и светлых кружков на структурной фотографии поверхности при  $500\times$  кратным увеличении, рисунок 5.2.



а)



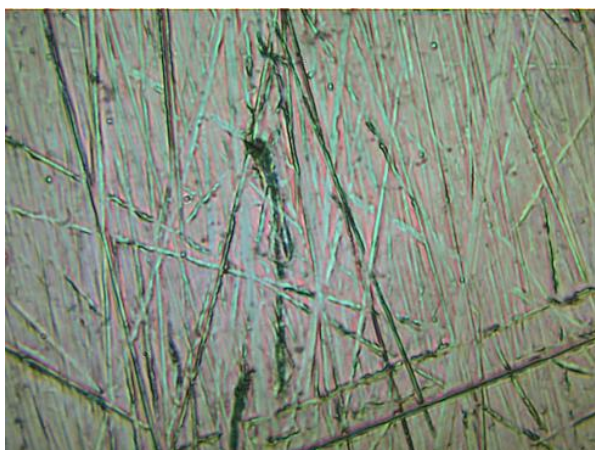
б)



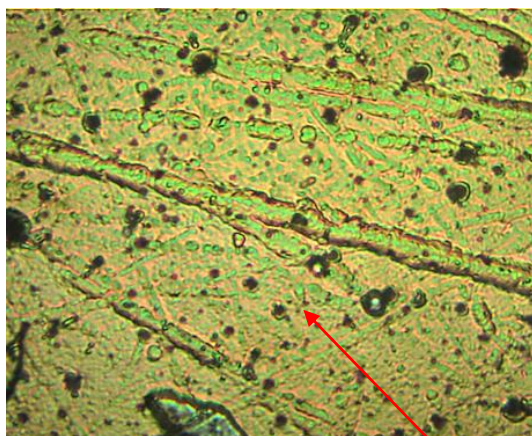
в)

а) скан поверхности 1,98 x 1,98 мкм; б) 3-d изображение скана в масштабе 1:1; в) профиль поверхности по диагонали

Рисунок 5.1 - Наноструктура поверхности образца из стали 30ХГСА после нанесения многослойного покрытия [Ti (5') + TiN (12')] 4 цикла, среднее отклонение неровностей по площади скана  $S_a = 22$  нм.

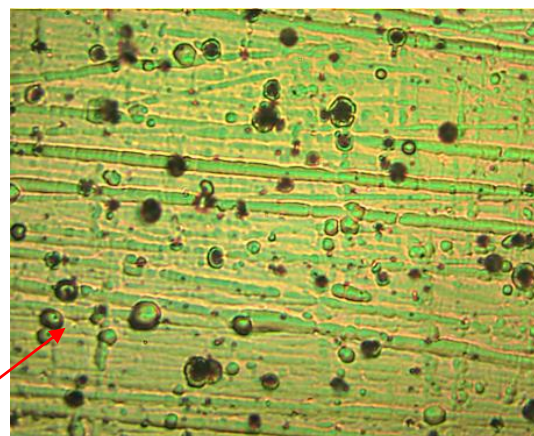


а)



б)

АКО



в)

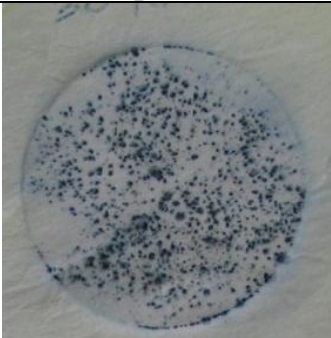
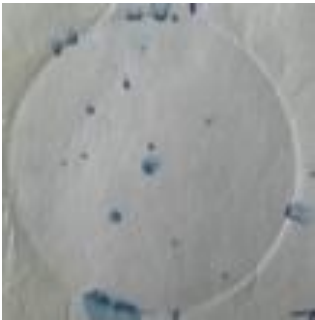
а) исходное состояние поверхности; б) поверхность после нанесение многослойного покрытия  $[Ti (5') + TiN (12')]$  4 цикла; в) поверхность после нанесение многослойного покрытия  $[Ti (1') + TiN (1')]$  8 циклов +  $[Ti (1') + TiN (3')]$  12 циклов

Рисунок 5.2 - Структура поверхности образца стали 30ХГСА до и после нанесения многослойного покрытия на основе титана, увеличение  $\times 500$ .

Исследования пористости полученных покрытий, таблица 5.1 показало, что при увеличении слоев по их количеству, и снижению при этом времени их формирования дает отрицательные результаты.

Таблица 5.1

Таблица пористости образцов из стали 30ХГСА после нанесения многослойного покрытия системы с разным количеством функциональных слоев.

| Состояние поверхности                                                         | Вид фильтровальной бумаги после определения пористости                               |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Исходник, 30ХГСА                                                              |    |
| После нанесения покрытия                                                      |                                                                                      |
| (5' Ti+12' TiN)<br>4 цикла<br>64 минуты                                       |  |
| (1' Ti +1' TiN)<br>8 циклов<br>(+)<br>(1' Ti+3' TiN)<br>12 цикла<br>64 минуты |  |

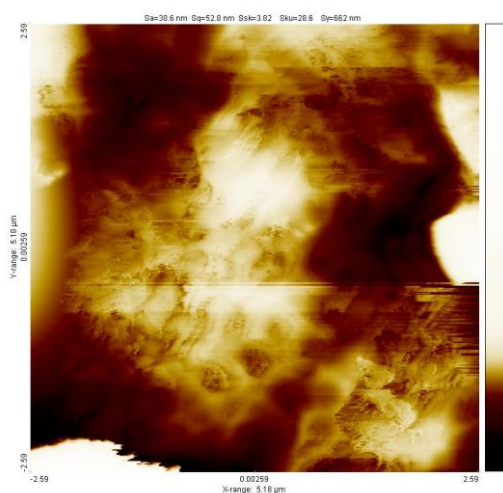
Увеличение количества функциональных слоев в 5 раз с 4 до 20 при одном и том же времени воздействия конденсата (64 мин) привели к увеличению АККО и повышению пористости нанесенных покрытий.

Многослойные покрытие системы Ti-N дали худшие результаты по сплошности, чем монослойные. Для решения данной проблемы было решено ввести в состав покрытия Zr.

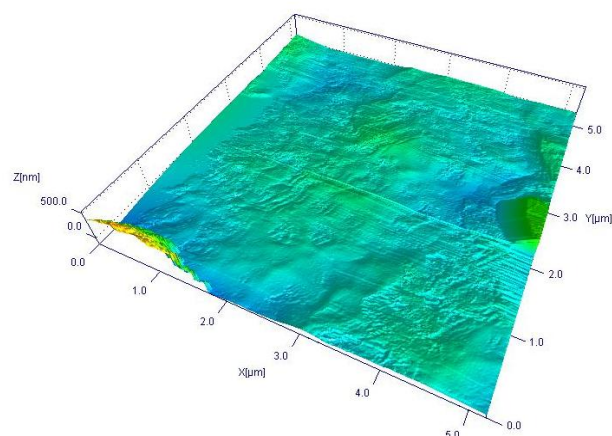
Переход к двухкомпонентной металлической основе Ti - Zr показал, что наличие конденсата металлической плазмы на основе этих металлов, образующих непрерывный ряд твердых растворов меняет механизм формирования покрытий. Нанесение покрытия состоящего из 4 функциональных слоев, рисунок 5.3, содержащих двухкомпонентную промежуточную и трехкомпонентную основную составляющую на основе системы Ti - Zr - N привело к деформированию рельефной наноструктурной поверхности, среднее отклонение неровностей по площади скана 30 нм с максимальным отклонением величины нанорельефа 60 нм.

Увеличение нанорельефа в 3 раза с 20 нм системы Ti-N до 60 нм системы Ti-Zr-N в основном вызвано повышением количества АККО, что хорошо видно на структуре поверхностного слоя, как при малом, так и при большом увеличении, рисунки 5.4, 5.5. Особенно наглядно АККО наблюдается при большом увеличении  $3000\times$  и  $9000\times$ , когда четко видны очертания монокристаллических образований и места их зарождения и роста после того как кристалл разрушился. Замена одного функционального слоя на несколько в данной композиции, путем уменьшения времени образования промежуточного и основного слоёв, привела к значительным изменениям в процессе формирования поверхностного слоя покрытия на наноуровне.

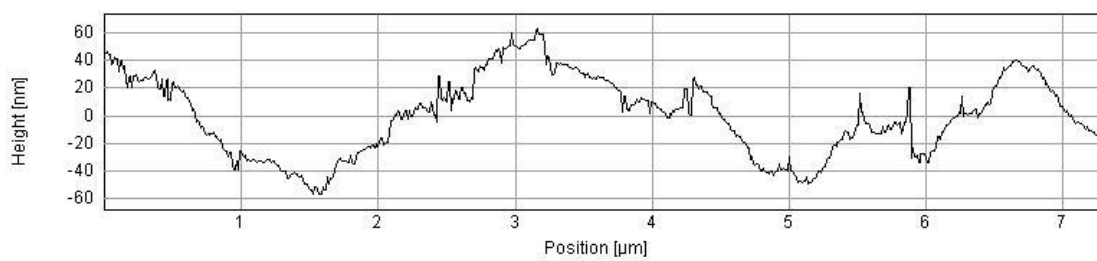
Прежде всего, изменилась конфигурация нанорельефа, рисунок 5.6, среднее отклонением неровностей по площади скана уменьшилось с 60 нм до 16 нм, при этом уровень максимального значения нанорельефа составил 40 нм вместо 60 нм. Структура поверхности относительно ровная, однако дефекты типа АККО присутствуют, рисунки 5.7, 5.8.



а)



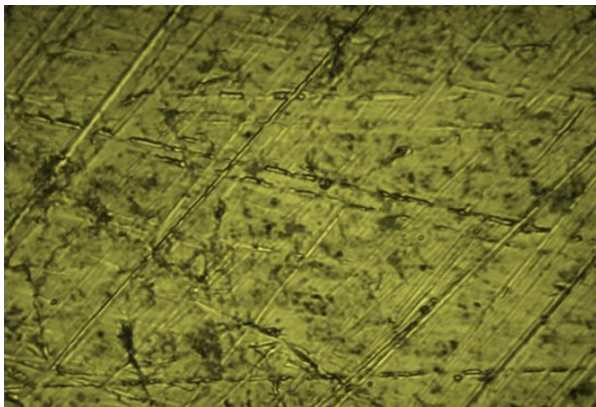
б)



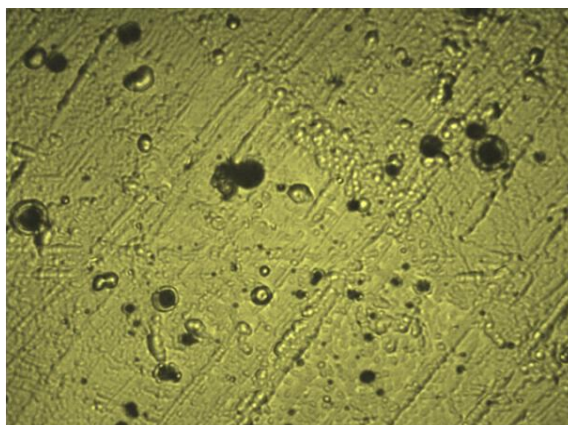
в)

а) скан поверхности 5,18 x 5,18; б) 3-d изображение скана в масштабе 1:1;  
в) профиль поверхности по диагонали

Рисунок 5.3 - Наноструктура поверхностного слоя стали 30ХГСА после нанесения многослойного двухкомпонентного покрытия [TiZr (5') + TiZrN (12')] 4 цикла система Ti-Zr-N, среднее отклонение неровностей по площади скана  $S_a = 30$  нм.

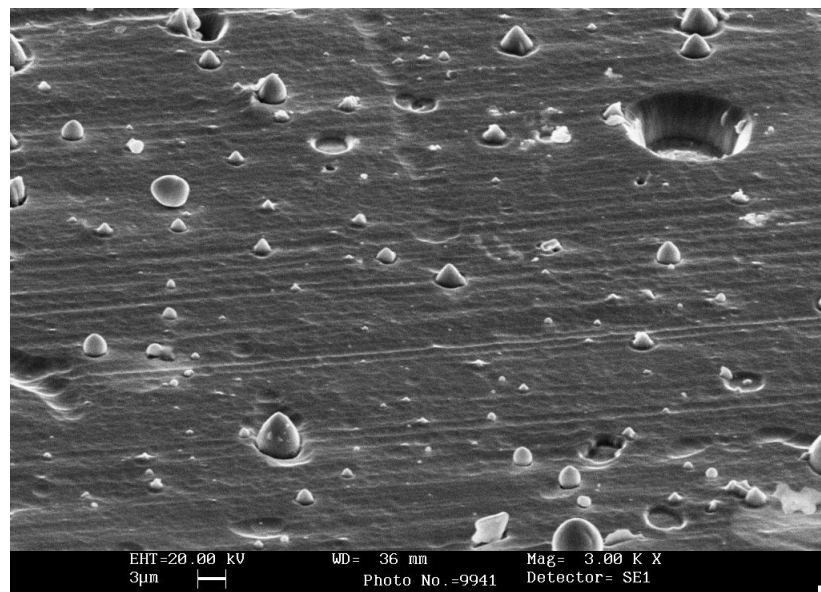


Исходная поверхность после полировки

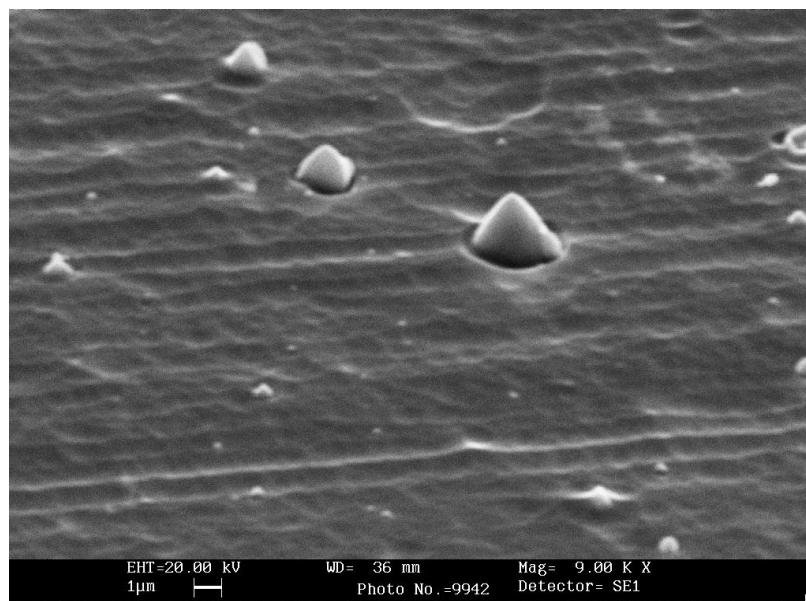


Поверхность после нанесения покрытия [TiZr(5')+TiZrN(12')] 4 цикла

Рисунок 5.4 - Структура поверхностного слоя образца из стали 30ХГСА, увеличение 500<sup>x</sup>.



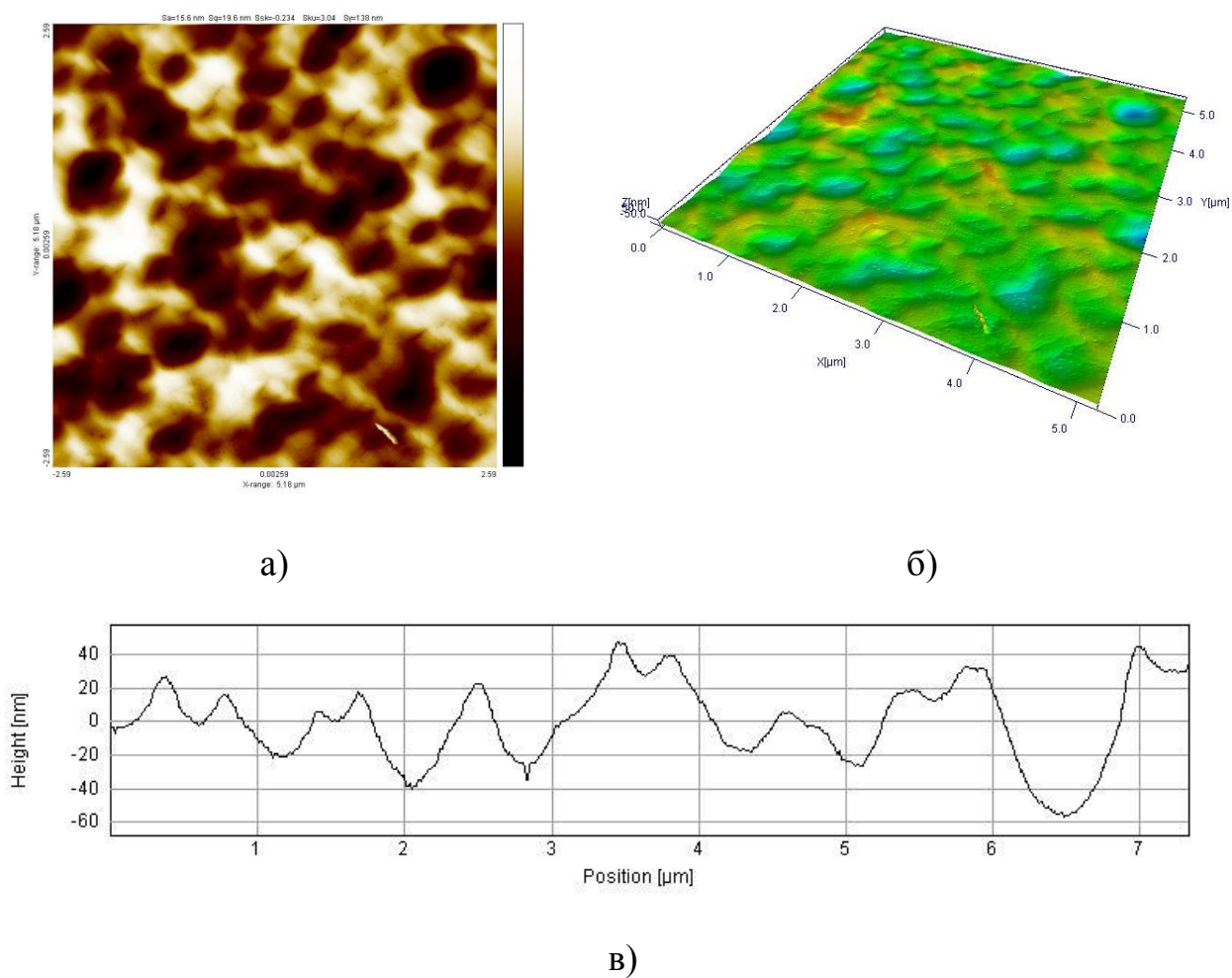
a)



б)

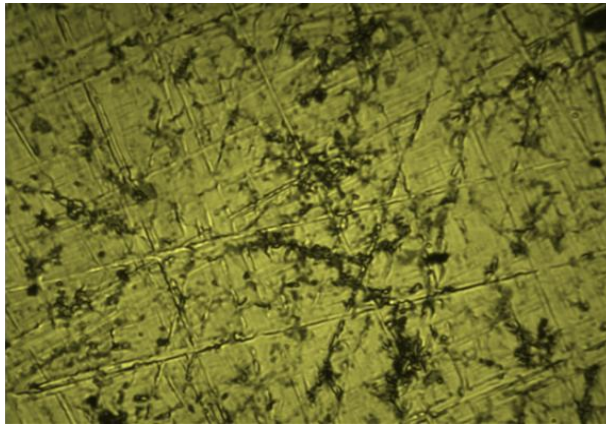
увеличение: а - 3000<sup>X</sup>; б - 9000<sup>X</sup>

Рисунок 5.5 - Структура поверхности многослойного двухкомпонентного покрытия  $[\text{TiZr}(5')+\text{TiZrN}(12')]$  4 цикла на стали 30ХГСА с аномальными конусными кристаллическими образованиями.

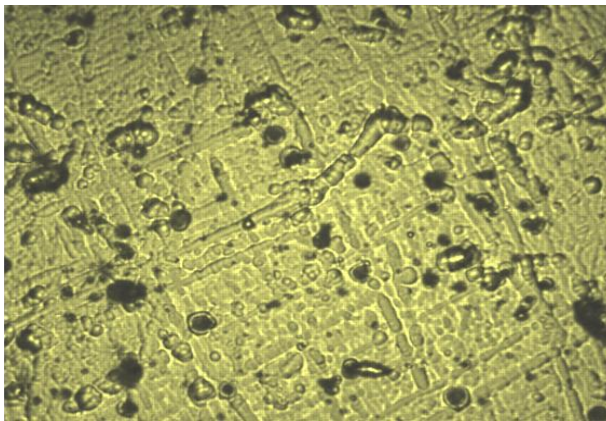


а) скан поверхности 5,18 x 5,18; б) 3-d изображение скана в масштабе 1:1;  
 в) профиль поверхности по диагонали

Рисунок 5.6 - Наноструктура поверхностного слоя образца из стали 30XГСА после нанесения многослойного двухкомпонентного покрытия [TiZr (1') + TiZrN (1')] 8 циклов + [TiZr (5') + TiZrN (12'')] 3 цикла, среднее отклонение неровностей по площади скана  $S_a = 16$  нм.



а)

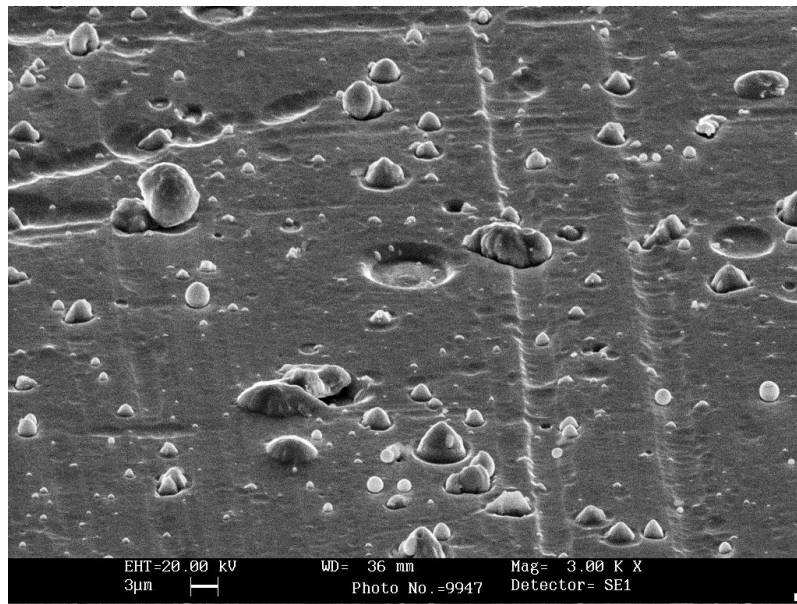


б)

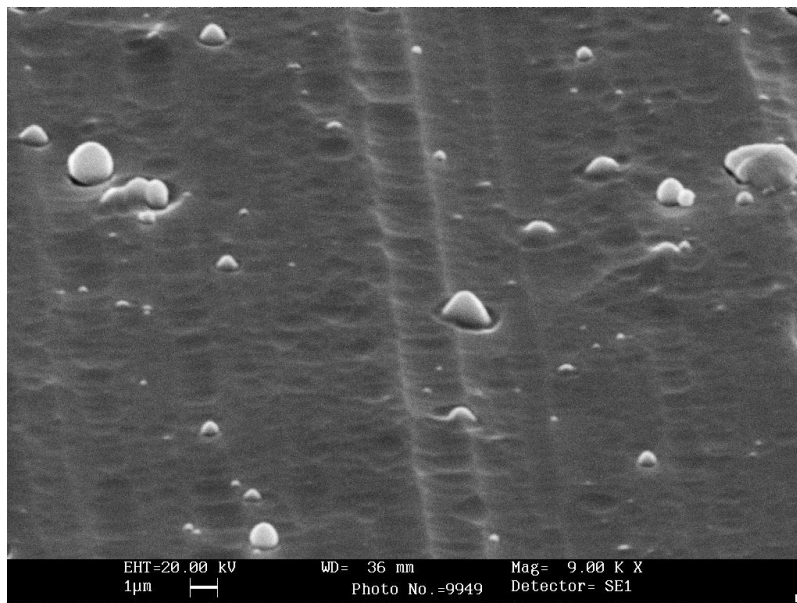
а) исходная поверхность после полировки;

б) поверхность после нанесения покрытия  $[\text{TiZr}(1')+\text{TiZrN}(1')]$  8 циклов +  $[\text{TiZr}(4')+\text{TiZrN}(12')]$  3 цикла

Рисунок 5.7 - Структура поверхностного слоя стали 30 ХГСА, увеличение  $500\times$ .



a)



б)

увеличение: а –  $3000^{\times}$ ; б –  $9000^{\times}$

Рисунок 5.8 - Структура поверхности многослойного двухкомпонентного покрытия  $[\text{TiZr}(1')+\text{TiZrN}(1')]$  8 циклов +  $[\text{TiZr}(5')+\text{TiZrN}(12')]$  3 цикла на образце из стали 30ХГСА с аномальными конусными кристаллическими образованиями и капельной фракцией.

При увеличении 10000 видно процесс их разрушения, который заключается в сглаживании вершин и образовании кратеров по границе кристалл-покрытие, также можно отметить наличие капельной фракции потока металлической плазмы, рисунок 5.9.

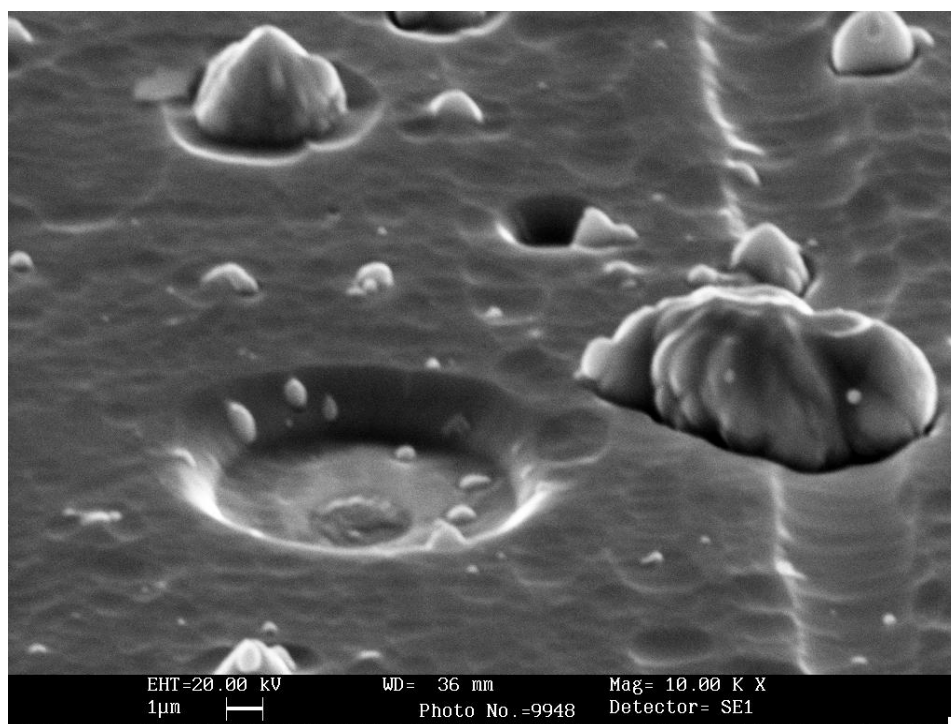
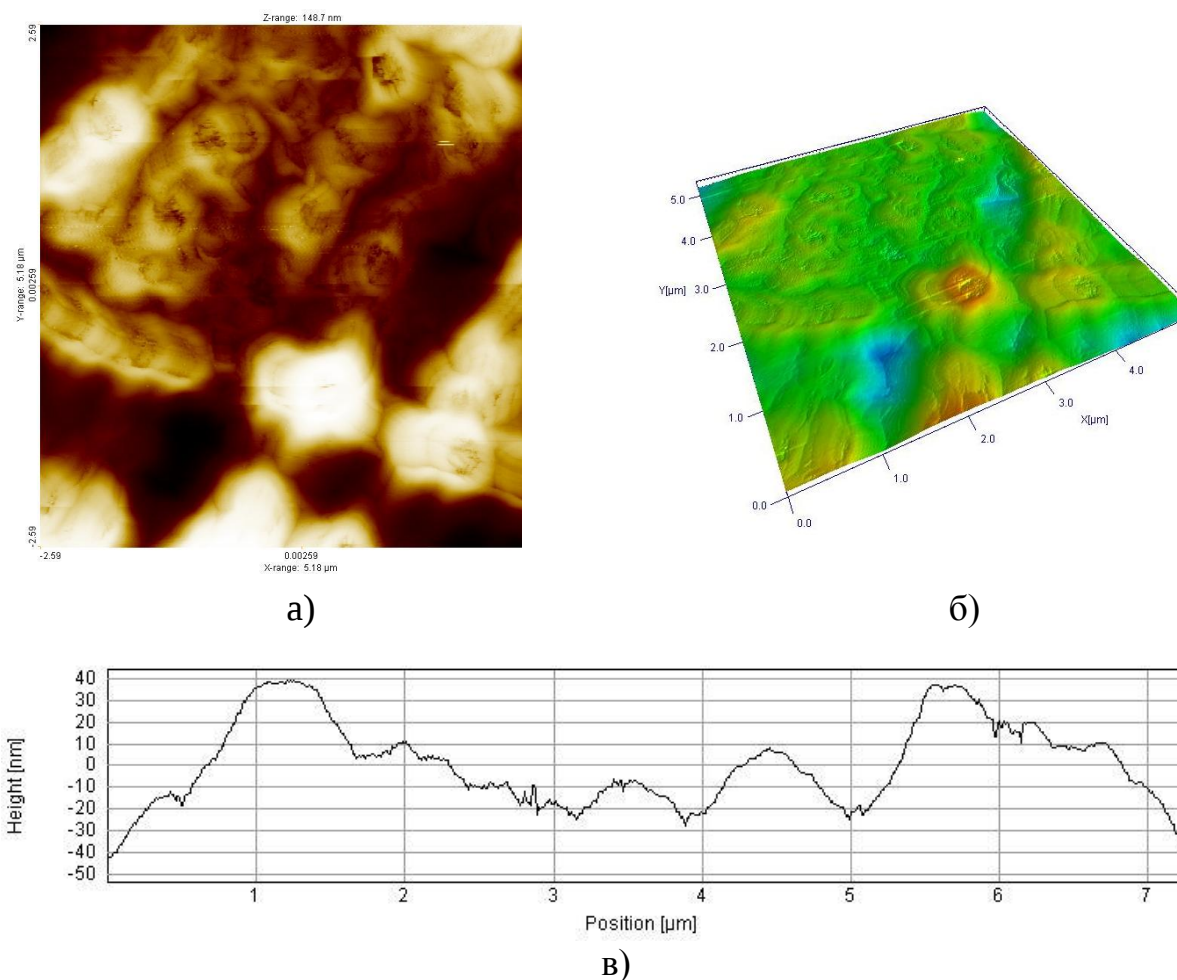


Рисунок 5.9 Фрагмент структуры поверхности многослойного двухкомпонентного покрытия  $[\text{TiZr}(1')+\text{TiZrN}(1')]$  8 циклов +  $[\text{TiZr}(5')+\text{TiZrN}(12')]$  3 цикла на стали 30ХГСА с аномальными конусными кристаллическими образованиями, увеличение 10000<sup>x</sup>.

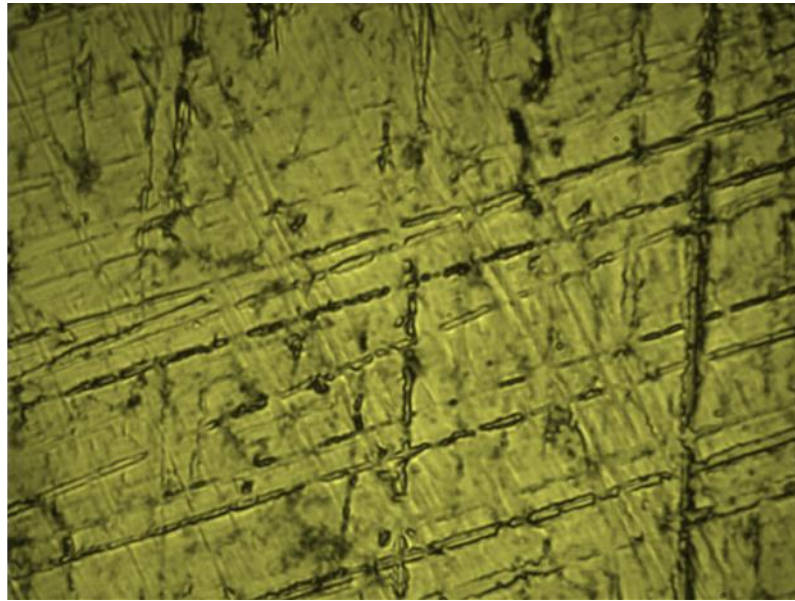
Дальнейшая замена функциональных слоёв данной композиции на большее количество, позволила на стали 30ХГСА получить новое улучшение конфигурации формируемой наноструктуры и нанорельефа, рисунок 5.10, среднее отклонение неровностей по площади скана составило 16 нм, максимальная величина отклонения нанорельефа осталась на прежнем уровне и составила 40 нм.

Структура поверхности ровная плотная без видимых дефектов имеются только отдельные кратеры от разрушенных кристаллических образований, рисунки 5.11, 5.12.

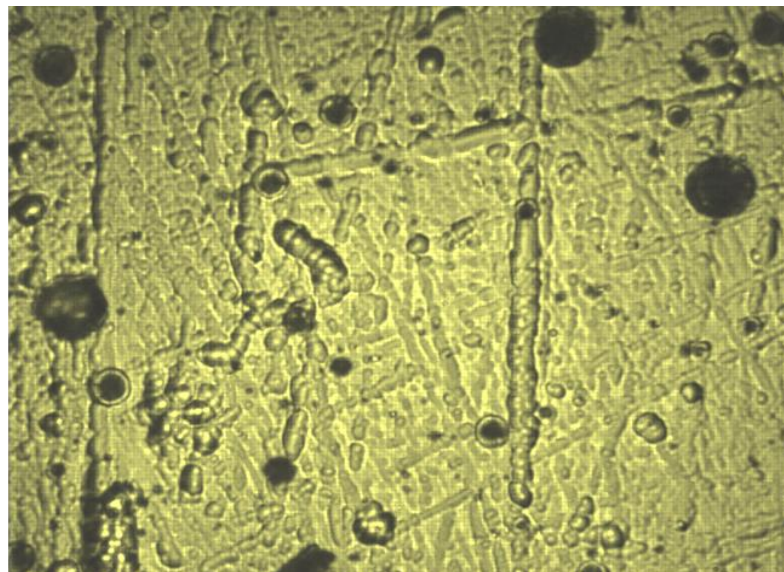


а) скан поверхности 5,18 x 5,18; б) 3-d изображение скана в масштабе 1:1;  
в) профиль поверхности по диагонали

Рисунок 5.10 - Наноструктура поверхностного слоя стали 30ХГСА после нанесения многослойного двухкомпонентного покрытия  $[\text{TiZr} (1') + \text{TiZrN} (1')]$  8 циклов +  $[\text{TiZr} (1') + \text{TiZrN} (3')]$  12 циклов, среднее отклонение неровностей по площади скана  $S_a = 16$  нм.



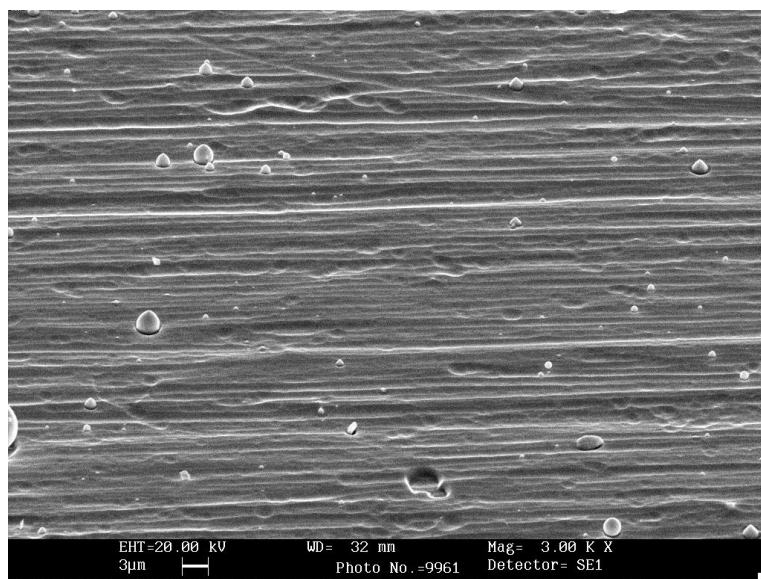
а)



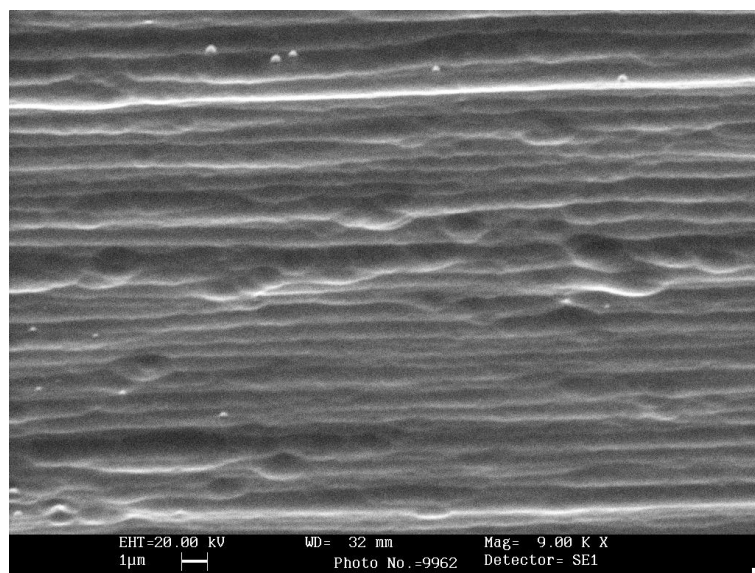
б)

а - исходная поверхность после полировки; б - поверхность после нанесения многослойного двухкомпонентного покрытия  $[\text{TiZr}(1')+\text{TiZrN}(1')]$  8 циклов  $+\text{TiZr}(1')+\text{TiZrN}(3')$  12 циклов

Рисунок 5.11 - Структура поверхностного слоя стали 30ХГСА, увеличение  $500\times$ .



a)



б)

увеличение: а –3000<sup>X</sup>; б –9000<sup>X</sup>

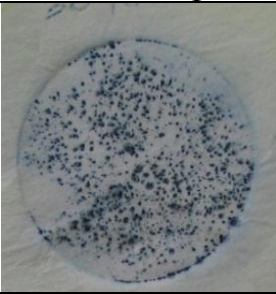
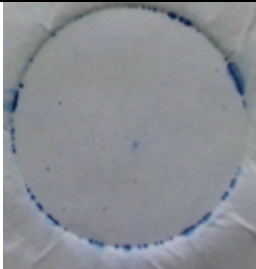
Рисунок 5.12 - Структура поверхности многослойного двухкомпонентного покрытия  $[\text{TiZr}(1') + \text{TiZrN}(1')]$  8 циклов +  $[\text{TiZr}(1') + \text{TiZrN}(3')]$  12 цикла на стали 30ХГСА с АККО.

Исследования пористости покрытия системы Ti-Zr-N показали, что наиболее плотное покрытие получается при нанесении 4 функциональных слоёв, в которых присутствуют дефекты типа АККО, разрушающиеся в процессе

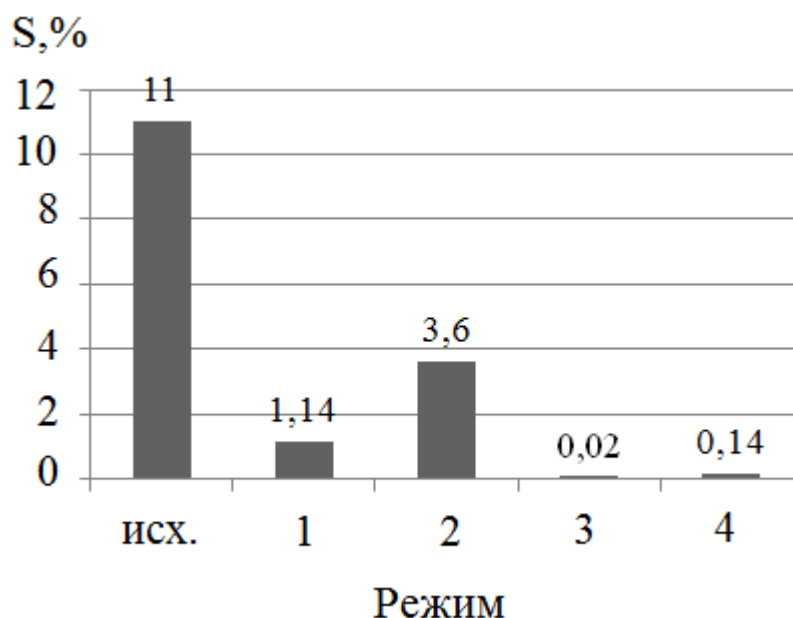
эксплуатации. Дефекты типа АККО, начавшие свой рост с подложки, при разрушении образуют сквозные поры, что крайне нежелательно в период эксплуатации, так как это приводит увеличению общего количества пор, таблица 5.2. Покрытие с полностью измененными функциональными слоями обладает эксплуатационной стабильностью, так как дефекты типа АККО в нем практически отсутствуют.

Таблица 5.2

Таблица пористости образцов из стали 30ХГСА после нанесения многослойного покрытия при разных технологиях покрытия.

| Состояние поверхности                                                                       | Вид фильтровальной бумаги после определения пористости                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Исходник, 30ХГСА                                                                            |  |
| После нанесения покрытия                                                                    |                                                                                      |
| (5' TiZr + 12' TiZrN)<br>4 цикла<br>64 минуты                                               |  |
| (1' TiZr + 1' TiZrN)<br>16 циклов<br>(+)<br>(1' TiZr + 2,5' TiZrN)<br>12 цикла<br>64 минуты |  |

Значения пористости покрытий в зависимости от режима обработки представлена на рисунке 5.13.



- 1) [5' Ti + 12' TiN], 4 цикла, 64 минуты
- 2) [1' Ti + 1' TiN], 16 циклов (+) [1' Ti + 2,5' TiN], 12 цикла, 64 минуты
- 3) [5' TiZr + 12' TiZrN], 4 цикла, 64 минуты
- 4) [1' TiZr + 1' TiZrN], 16 циклов (+) [1' TiZr + 2,5' TiZrN], 12 цикла, 64 минуты

Рисунок 5.13 - Изменение количества микро-пор на 1 см<sup>2</sup> в зависимости от режима ВИП обработки.

Покрyтия (5' TiZr + 12' TiZrN), 4 цикла, рисунок 5.14, выдержало ускоренные коррозионные испытания в камере соляного тумана в течение 20 суток, далее образец с покрытием был снят с испытаний, в связи с превышением порога устойчивости по сравнению с исходным образцом почти в 1000 раз. Количество микропор, выявленных раствором 32, не увеличилось.



Рисунок 5.14 – Внешний вид ниппелей ОСТ 1 12926-77 с коррозионностойким и защитным покрытием системы Ti-Zr-N на стали ЭИ 961 и фильтровальной бумаги после определения сплошности покрытия по ГОСТ 9.308.

## ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Показано, что воздействие плазменных потоков на физико-химические и геометрические свойства поверхности КС изменяет технологическую наследственность. Степень изменения технологической наследственности определяется энергией плазменного потока и временем его воздействия. Так электронный нагрев до  $180^{\circ}\text{C}$  практически не меняет морфологию поверхности, в то время как нагрев до  $310^{\circ}\text{C}$  увеличивает ее в два раза с 0,2 до 0,4 мкм, что приводит к усилению коррозионных процессов.

2. Для исследования влияния технологических воздействий плазменных потоков при ВИП обработки на коррозионную стойкость КС были проведены ускоренные коррозионные испытания, в результате которых определено оптимальное время (около 24 минут) позволяющее объективно оценить изменение физико-химических свойств поверхности и защитные свойства. На основании проведенных исследований в ОАО НИАТ разработаны ММ 1.4.2402-2017 «Ускоренные коррозионные испытания поверхностного слоя конструкционных металлических материалов в среде соляного тумана», приложение 1, и ТР 1.4.2403-2017 «Комплексная оценка защитных свойств коррозионностойких катодных вакуумных ионно-плазменных покрытий» приложение 2, которые использовались для выполнения внешних работ по договору, приложение 3.

3. Проведенные исследования позволили установить, что основным технологическим параметром при ВИП обработке влияющим на формирование нанорельефа и защитные свойства титанового монослойного покрытия является давление при исходной шероховатости поверхности КС ( $R_a$ ) не более 0,05 мкм.

4. При технологических параметрах процесса  $U_{оп}=U_{пл}$  (В),  $I_d=110\text{А}$ ,  $p=0,1$  Па получено монослойное покрытие на основе TiN с повышенной микротвердостью. Покрытие обладает зоной взаимной диффузии порядка 8 мкм и поверхностной микротвердостью около 90 ГПа.

5. Изменение давления азота с 0,1 Па до 0,35 Па приводит к снижению поверхностной микротвердости с 90 ГПа до 60 ГПа. Изменение тока дуги до  $I_d=70\text{А}$  при разных значениях давления азота и  $U_{оп}$ , приводит к образованию зоны взаимной диффузии и толщины монослойного покрытия TiN порядка 6 мкм и 4-5 мкм, соответственно. При увеличении  $I_d$  до 110А формирование толщины покрытия и глубины зоны взаимной диффузии зависят от величин  $U_{оп}$  и рабочего давления азота.

6. Исследование поверхностной микротвердости показало значительное преимущество предложенной в данной работе схемы формирования покрытия с использованием плавающего потенциала  $U_{оп}=U_{пл}$  (В). При  $U_{оп}=U_{пл}$  формируется практически бестекстурное монослойное TiN покрытие, обеспечивающее предельно высокую микротвердость порядка 90 ГПа. При  $U_{оп}=-100\text{В}$  формируется текстура с преимущественной ориентации плоскостей гранецентрированной решетки TiN (11) и (200) в плоскости покрытия. При этом микротвердость покрытий составляет около 50 ГПа.

7. Легирование многослойного покрытия Ti-TiN цирконием (Zr) позволило улучшить защитные свойства. В результате проведенных исследований было создано покрытие, обладающее практически 100% сплошностью (1-2 микропоры на  $1\text{ см}^2$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суслов А.Г., Дальский А.М.. Научные основы технологии машиностроения.- Москва: Машиностроение, 2002 г.- 684 с.
2. Гаркунов Д.Н. Триботехника.- Москва:Машиностроение, 1985 г.- 424с.
3. Сулима А.М., Шулов В.А., Ягодкин Ю.Д. Поверхностный слой и эксплуатационные свойства деталей машин.1988г.- 240 с.
4. ГОСТ 2789-73 Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики.- М.: Стандартиформ, 2006 г.-14 с.
5. М.Грин, Поверхностные свойства твердых тел. 1972 г.- 428 с.
6. ГОСТ 9.308-82 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний. М.: Издательство стандартов, 1990.- 21 с.
7. Петров Л.М. Особенности формирование коррозионной стойкости поверхностного слоя стали 30ХГСА при технологическом воздействии газовой плазмы аргона /Л.М.Петров, А.Н. Смирнова// Авиационная промышленность №2. 2017 г. - 26-29 с.
8. Ильин А.А. Вакуумные ионно-плазменные технологии - перспектива их применения в аэрокосмической технике./Ильин А.А., Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Гаврилов А.С.// V Международный аэрокосмический конгресс IАС'06. Тезисы докладов. г.Москва, 27-31 августа 2006 г. - 160-161 с.
9. Петров Л.М. Управление структурой поверхности и свойствами деталей из титановых сплавов методом вакуумной ионно-плазменной обработки (ВИПО)/ Петров Л.М., Иванчук С.Б., Биндер П.Г. // V Всероссийская

международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия». Сб. трудов 12-13 декабря 2006 г., Москва, МАТИ - РГТУ им. К.Э. Циолковского. - 239-243 с.

10. Ильин А.А. Вакуумная ионно-плазменная обработка конструкционных материалов авиационной техники / Ильин А.А., Плихунов В.В., Петров Л.М.Иванчук С.Б., Гаврилов А.С.// Авиационная промышленность. 2007 г.- № 1.- 31-34 с.

11. Ильин А.А.Вакуумная ионно-плазменная поверхностная обработка и перспективы применения ее в машиностроении. /Ильин А.А., Плихунов В.В., Петров Л.М.Сарычев С.М., Иванчук С.Б.// Технология машиностроения. 2007 г.- № 9.- 33-35 с.

12. Ильин А.А. Функциональные возможности вакуумной ионно-плазменной обработки поверхности конструкционных материалов./ Ильин А.А., Плихунов В.В., Петров Л.М.// Материалы 7-ой Международной конференции «Пленки и покрытия» Россия, г.Санкт-Петербург. 2007г.- 77-80 с.

13. Петров Л.М. Вакуумная ионно-плазменная обработка нержавеющей сталей / Петров Л.М., Бецоффен С.Я, Сарычев С.М., Александров А.А., // Технология легких сплавов. 2007 г.- №3.- 113-118 с.

14. Ильин А.А. Вакуумная ионно-плазменная поверхностная обработка и перспективы применения ее в машиностроении / Ильин А.А., Петров Л.М., Плихунов В.В., Сарычев С.М., Иванчук С.Б.// Технология машиностроения. 2007 г.- №9 - 33-35 с.

15. Плихунов В.В. Технологические методы активации поверхности изделий из титановых сплавов при вакуумной ионно-плазменной обработке / Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Александров А.А.// Сборник трудов Международная конференция «Ti-2008 в СНГ»,Россия, г.Санкт-Петербург, 18-21 мая 2008г.- 306-309 с.

16. Плихунов В.В. Технологические особенности формирования коррозионно-износостойких поверхностных структур на конструкционных сталях при вакуумной ионно-плазменной обработке /Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Смирнова

А.Н.// Сборник докладов VII научной конференции по гидроавиации «Гидро-авиасалон-2008», Россия, г. Геленджик, 5 - 6 сентябрь 2008 г.- 339-243 с.

17. Плихунов В.В. Изменение поверхностной структуры конструкционных материалов на этапах вакуумной ионно-плазменной обработки / Плихунов В.В., Петров Л.М., Зеленков В.В., Иванчук С.Б., Соколов И.В.// Труды 9-ой Международной конференции «Пленки и покрытия-2009», Россия, г. Санкт-Петербург - 90-93 с.

18. Ильин А.А. Очистка и активация поверхности изделий из конструкционных металлических материалов в процессе вакуумной ионно-плазменной обработки / Ильин А.А., Плихунов В.В., Петров Л.М., Зеленков В.В., Иванчук С.Б., Соколов И.В.// Технология легких сплавов. 2009 г.- № 2- 111-118 с.

19. Ильин А.А. Технологические особенности вакуумной ионно-плазменной обработки титановых сплавов / Ильин А.А., Плихунов В.В., Петров Л.М.//, Сборник трудов Международная конференция «Ti-2010 в СНГ», Россия, г. Екатеринбург, 11-20 мая 2010 г.- 321-326 с.

20. Плихунов В.В. Коррозионная стойкость и защитная способность вакуумных ионно-плазменных покрытий / Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Смирнова А.Н.// Труды 10-ой Международной конференции «Пленки и покрытия-2011», Россия, г. Санкт-Петербург.- 151-154 с.

21. Ильин А.А. Комплексная оценка обеспечения работоспособности титановых сплавов методами вакуумной, ионно-плазменной обработки /Ильин А.А., Петров Л.М.// Авиационная промышленность. 2005 г. - №2.- 27-32 с.

22. Плихунов В.В. Модифицирование поверхности и нанесение покрытий при вакуумной ионно-плазменной обработке - эффективный метод повышения работоспособности деталей и узлов авиационной техники / Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Гаврилов А.С.// Сборник докладов VII научной конференции по гидроавиации «Гидро-авиасалон-2008», Россия, г. Геленджик, 5-6 сентябрь 2008 г.- 233-238 с.

23. Андриевский Р.А. // Успехи химии. 1997. Т. 66.- № 11. - 57 с.

24. П.И. Игнатенко. О влиянии подложки на формирование состава, структуры и твердости нитридных и боридных пленок, полученных методом ионного осаждения/ П.И. Игнатенко, Д.Н. Терпий, Н.А. Кляхина //Журнал технической физики, 2009 г.- том 79- вып.7- 101-107 с.

25. Петров Л.М. Модифицирование поверхностного слоя изделия из титановых сплавов методами вакуумной ионно-плазменной обработки / Петров Л.М., Иванчук С.Б., Лукина Е.А., Карпов В.Н.// Сборник трудов Международная конференция «Ti-2008 в СНГ», Россия, г. Санкт-Петербург, 18-21 мая 2008 г.- 310-316 с.

26. Плихунов В.В.Применение вакуумной ионно-плазменной технологии модифицирования поверхности и нанесения покрытий на детали и узлы авиационной техники / Плихунов В.В., Петров Л.М., Зеленков В.В., Иванчук С.Б., Смирнова А.Н.// Сборник материалов IV международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», Россия, г. Москва, КВЦ «Сокольники».- 2009 г.- 16-21 с.

27. Плихунов В.В. Вакуумные ионно-плазменные технологии модифицирования поверхностей и нанесения покрытий на детали авиационной техники /Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Смирнова А.Н.// Сборник материалов 6-ой международной конференции «Покрытия и обработка поверхности», Россия, г. Москва, СК «Олимпийский». 2009 г.- 97 - 99 с.

28. Плихунов В.В. Комбинированная вакуумная ионно-плазменная обработка поверхности конструкционных металлических материалов, обеспечивающая повышение работоспособности изделий авиационной техники / Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Смирнова А.Н.// Сборник докладов IX научной конференции по гидроавиации «Гидро-авиасалон-2010», Россия, г. Геленджик, 5 - 6 сентябрь 2010 г.- 194-198 с.

29. Плихунов В.В. Комплексный подход к созданию технологических процессов формирования многофункциональных покрытий и модифицированных слоев на базе вакуумных ионно-плазменных установок /Плихунов В.В., Петров

Л.М.// Сборник докладов IX научной конференции по гидроавиации «Гидро-авиасалон-2010», Россия, г. Геленджик, 5 - 6 сентябрь 2010 г.- 206-211 с.

30. Плихунов В.В. Определение энергетического состояния поверхности конструкционных металлических материалов после технологических воздействий /Плихунов В.В., Петров Л.М.// Авиационная промышленность, 2012, №1, 22-26 с.

31. Плихунов В.В. Технологические особенности комбинированной вакуумной ионно-плазменной обработки / Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Смирнов М.Б., Семёнов В.Д.// Материалы VII международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», Россия, г. Москва, КВЦ «Сокольники». 2012 г.- 80-86 с.

32. Плихунов В.В. Методы контроля технологических этапов формирования покрытий и модифицирования поверхностей / Плихунов В.В., Петров Л.М., Соколов И.В., Семёнов В.Д., // Сборник материалов 6-ой международной конференции «Покрытия и обработка поверхности», Россия, г. Москва, СК «Олимпийский», 2009 г.- 100 -102 с.

33. Плихунов В.В. Контроль технологических этапов формирования покрытий и модифицирования поверхностей при вакуумной ионно-плазменной обработке / Плихунов В.В., Петров Л.М., Зеленков В.В., Иванчук С.Б., Соколов И.В.,// Авиационная промышленность. 2009 г.- № 2- 35-40 с.

34. Плихунов В.В. Оборудование, технологии и методы контроля для осуществления комплексного подхода к формированию multifunctional покрытий и модифицированных слоев методом вакуумной ионно-плазменной обработки / Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Смирнова А.Н., Семёнов В.Д.// сборник докладов IX научной конференции по гидроавиации «Гидро-авиасалон-2010», Россия, г. Геленджик, 5 - 6 сентябрь 2010 г.- 188-193 с.

35. Плихунов В.В. Реакционная способность поверхностного слоя конструкционных металлических материалов на этапе ионного травления при вакуумной ионно-плазменной обработке / Плихунов В.В., Петров Л.М.// Авиационная промышленность. 2012 г.- № 2 - 35-39 с.

36. Плихунов В.В. Оценка эффективности ионной очистки поверхности конструкционных материалов / Плихунов В.В., Петров Л.М., Зеленков В.В., Иванчук С.Б., Смирнова А.Н., Оценка // Материалы VII международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», Россия, г. Москва, КВЦ «Сокольники». 2012 г.- 73-79 с.

37. Плихунов В.В. Формирование внутренних и внешних титановых покрытий в процессах ВИП обработки / Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Семёнов В.Д.// Сборник трудов Международная конференция «Ti-2012 в СНГ», Россия, г. Казань. 2012 г.- 190-193 с.

38. Данилин Б.С. Энергетическая эффективность процесса ионного распыления материалов и систем для его реализации / Данилин Б. С., Киреев В. Ю., Сырчин В. К. // Физика и химия обработки материалов. 1979 г.- № 2- 52-56 с.

39. Ефремов А.М.. Вакуумно-плазменные процессы и технологии / Ефремов А.М., Светцов В.И., Рыбкин В.В.// уч.пособие, 2006 г.- 260 с.

40. Данилина Т.И. Технология СБИС /Данилина Т.И., Кагадей В.А. // Учебное пособие. Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. 2007 г.- 287 с.

41. Соколов И.В. Закономерности формирования структуры в поверхностном слое деталей из конструкционных металлических материалов в процессе вакуумной обработке: дис.канд.тех.наук: 05.16.06 / Соколов Игорь Викторович.- М., 2009 г.- 195 с.

42. Л.М.Петров. Формирование текстуры и остаточных напряжений в ионно-плазменных покрытиях /Л.М.Петров, С.Я.Бецоффен, А.Н.Луценко И.О.Баных С.М.Сарычев.// Труды Всерос.н-т. конф. «Быстрозакаленные материалы и покрытия». 2002 г.- 66-71 с.

43. Плихунов В.В. Оценка эффективности ионной очистки поверхности конструкционных материалов /Плихунов В.В.,Петров Л.М.,Зеленков В.В.,Иванчук С.Б.,Смирнова А.Н.// Материалы VII международной научно-

технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», Россия, г. Москва, КВЦ «Сокольники». 2012 г.- 73-79 с.

44. Потапов А.А. Исследование микрорельефа обработанных поверхностей с помощью метода фрактальных сигнатур / Потапов А.А., Булавкин В.В., Герман В.А., Вечеславовна О.Ф.// Журнал технической физики, 2005г.- том 75.- вып. 5.- 28-45 с.

45. А.А.Потапов. Фракталы в радиофизике и радиолокации /А.А.Потапов.// 2002 г.- 664 с.

46. В.А.Белоус.Радиационные технологии модификации поверхности /В.А. Белоус, В.И. Лапшин, И.Г. Марченко, И.М. Неклюдов// Ионная очистка и высокодозовая имплантация ФИП. 2003 г.-том 1.- №1- 40-48 с.

47. С.В. Матренин. Наноструктурные материалы в машиностроении/ С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин// 2009 г.- 186 с.

48. S.A. Barnett, A.Madan, I.Kim, and K.Martin Stabiliti of nanometer-thick layers in hard coating, MRS Bull.28. 2003 г.- 169-172 с.

49. S.Veprek, Superhard and functional nanocomposites formed by self-organization in comparison with hardening of coating by energetic ion bombardment during their deposition, Rev.Adv.Mater. Sci.,5. 2003 г.- 6-17 с.

50. Н.П. Лякишев. Диаграммы состояния двойных металлических систем. / Н.П. Лякишев, С.П. Алисова, О.А. Банных, Н.Р.Бочвар, П.Б. Будберг, Т.В. Добаткина, Е.В. Лысова, В.П. Полякова, К.Б. Поваров, Л.Л.Роклин, М.А.Шелимова, Е.Н.Шефтель // 1996 г., т.1-т.3.

51. А.О. Горленко. Повышение износостойкости цилиндрических поверхностей трения путем упрочняющего нанопокртия /А.О. Горленко, П.А. Тополенко, В.М.Сканцев, И.Л. Шупиков. // Вестник Брянского государственного технического университета. 2012 г.- №1 - 4-8 с.

52. Sundgren J.-E., Hentzell T.G. A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase // J. Vac. Sci. and Technol A. - 1968. - V. 4 - № 5. - 2259-2279 с.

53. Андриевский Р.А. Фазы внедрения / Андриевский Р.А., Уманский Я.С. // М.: Наука. 1977 г. - 239 с.
54. Самсонов Г.В. Анализ тугоплавких соединений / Самсонов Г.В. // М.: Metallurgizdat. 1962 г. - 256 с.
55. L.E. Toth, Transition Metall Carbides and nitrides. 1971 г.- 296 с.
56. Петров Л.М. Формирование фазового состава, структуры и свойств функциональных ионно-плазменных покрытий для деталей широкого применения и инструмента: дис. д-ра тех.наук: 05.02.01/Петров Леонид Михайлович.-М., 2000 г.- 279 с.
57. Л.Хультиман. Термическая стабильность перспективных наноструктурных износостойких покрытий /Л.Хультиман, Х.Миттер // Мир Матер. И технолог. Наноструктурные покрытия под.ред. А. Кавалейро, Д.де Хоссона. 2011 г.- 544-597 с.
58. G.I.Grigorov, K.G.Grigorov, M.Stoyanova, J.L.Vignes, J.P,Langeron and others Iron diffusion from pure Fe substrate into TiN buffer layers. Phisica C 251, 397-400 (1995)
59. L.Hultman Thermal stability of nitrid films, Vacuum 57,1-30(2000)
60. Григорьев И.С. Физические величины /Григорьев И.С., Мейлихов Е.3// Справочник. М.: Энергоатомиздат. 1991г. - 1232 с.
61. Чапланов А.М.. Структурные и фазовые превращения в тонких пленках нитрида титана при облучении азот-водородной плазмой /А.М. Чапланов, Е.М. Щербаков// Журнал технической физики. 1999 г.- том 69.- вып.10.- 102-108 с.
62. Петров Л.М.. Влияние ионного азотирования на процесс окисления титановых сплавов / Петров Л.М., Иванчук С.Б., Сарычев С.М., Спектор В.С. //Тезисы докладов Всероссийской научно- технологической конференции «НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ». 2004 г.- 82-83 с.
63. Петров Л.М.. Исследование влияния различных видов обработки поверхности на эффективность ионного азотирования / Петров Л.М., Спектор

В.С., Иванчук С.Б., Лукина Е.А., Федорова Т.В.// Тезисы докладов Всероссийской научно - технологической конференции «НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ». 2004 г.- 83-84 с.

64. Ильин А.А.. Газонасыщение титановых сплавов при вакуумной ионно-плазменной обработке / Ильин А.А., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Карпов В.Н., Спектор В.С., Федорова Т.В. // Международная конференция «Ti -2006 в СНГ» 21-24 мая г. Суздаль Россия, Киев, сб. докл., Наукова думка, 2006 г.- 301-305 с.

65. Петров Л.М.. Управление структурой поверхности и свойствами деталей из титановых сплавов методом вакуумной ионно-плазменной обработки (ВИПО) / Петров Л.М., Спектор В.С., Иванчук С.Б., Биндер П.Г.// 5-я Всероссийская международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» Сб. трудов Москва, МАТИ – РГТУ им. К.Э. Циолковского, 12-13 декабря 2006 г.- 239-243 с.

66. Ильин А.А. Формирование оксидных слоев на деталях из титановых сплавов при вакуумной ионно-плазменной обработке /Ильин А.А., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Лукина Е.А., Федорова Т.В.// Международная конференция «Ti - 2007 в СНГ» 15-18 апреля Украина г. Ялта, Киев, сб. докл., Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины. 2007 г.- 388-392 с.

67. Спроул Роберт Л. Современная физика // М.: Наука, 1974 г.- 86 с.

68. Епифанов Г.И. Физика твердого тела // М.: Высшая школа, 1977 г.- 230 с.

69. Царев, Б.М. Контактная разность потенциалов и ее влияние на работу электровакуумных приборов / Б.М. Царев. – 2-е перераб. и доп. изд. – М. : Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1955 г.- 280 с.

70. Черепин В.Т. Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка // М., том 14, 1980 г.- 69 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Методические материалы (ММ) 1.4.2402-2017 «Ускоренные коррозионные испытания поверхностного слоя конструкционных металлических материалов в среде соляного тумана», разработанные в ходе выполнения диссертационной работы.

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ АВИАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
ОАО НИАТ

УТВЕРЖДАЮ»  
Генеральный директор ОАО НИАТ  
  
В.В. Плихунов  
2017 г.



## МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

|                                                                                                                                 |                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| УСКОРЕННЫЕ КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ<br>ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ<br>КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ<br>МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ СОЛЯНОГО ТУМАНА | ММ 1.4.2402 - 2017<br>На 15 страницах |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|

Дата введения 2017-03-01

**Ключевые слова:** конструкционные металлические материалы, технологические воздействия, соляной туман, коррозионная стойкость, ускоренные коррозионные испытания

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Технологические рекомендации (ТР) 1.4.2403-2017 «Комплексная оценка защитных свойств коррозионностойких катодных вакуумных ионно-плазменных покрытий» по проведению ускоренных коррозионных испытаний для оценки технологических воздействий плазменных потоков на коррозионную стойкость осаждаемых покрытий» разработанные в ходе выполнения диссертационной работы.

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ АВИАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
ОАО НИАТ



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор ОАО НИАТ  
В.В. Плихунов  
\_\_\_\_\_ 2017 г.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

|                                                                                                               |                                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ЗАЩИТНЫХ<br>СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ<br>КАТОДНЫХ ВАКУУМНЫХ ИОННО-<br>ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ | ТР 1.4.2403 -2017<br><br>На 28 страницах |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|

Дата введения 2017-06-01

**Ключевые слова:** конструкционные металлические материалы, технологическая обработка, катодные вакуумные ионно-плазменные покрытия, защитная способность.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Акт внедрения метода комплексной оценки защитной способности вакуумных ионно-плазменных покрытий на конструкционных сталях ТР 1.4.2403-2017 «Влияние технологии нанесения вакуумных ионно-плазменных покрытий на коррозионную стойкость конструкционных сталей»



Акционерное общество  
«Московский вертолетный завод им. М.Л. Миля»

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор

АО «МВЗ им. М.Л. Миля»

Сопкин И.А.

2018г.

АКТ

Настоящий акт составлен в том, что при исполнении работ по договору № МИ-18-0685-04 от "18" апреля 2018 г. «Нанесение покрытия нитрид титана на детали для АО «МВЗ им. М. Л. Миля» были использованы разработки, представленные в кандидатской диссертации сотрудника ОАО НИАТ Смирновой Анастасии Николаевны «Влияние технологии нанесения вакуумных ионно-плазменных покрытий на коррозионную стойкость конструкционных сталей», включенные в «Технологические рекомендации 1.4.2403-2017 «Комплексная оценка защитных свойств коррозионностойких катодных вакуумных ионно-плазменных покрытий»

Главный металлург

*[Signature]*  
07.11.2018

Чиннов В.В.