

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва - 2019

Работа выполнена в Открытом акционерном обществе «Национальный Институт Авиационных Технологий» (ОАО НИАТ) г. Москвы.

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

Официальные оппоненты: - **Борисов Анатолий Михайлович**  
доктор технических наук, ФГБОУ ВО  
«Московский авиационный институт  
(национальный исследовательский  
университет)» МАИ, профессор  
кафедры

- **Ашмарин Артём Александрович**  
кандидат технических наук,  
ФГБУН «ИМЕТ» им.А.А. Байкова,  
РАН, старший научный сотрудник.

Ведущая организация: - ФГБУН Институт сильноточной  
электроники Сибирского отделения  
РАН

Защита диссертации состоится «30» мая 2019 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: Москва, 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте [skvorcovasv@mati.ru](mailto:skvorcovasv@mati.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте: [https://mai.ru/events/defence/index.php?ELEMENT\\_ID=100894](https://mai.ru/events/defence/index.php?ELEMENT_ID=100894)

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 года.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

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 научно обоснованных 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 1см<sup>2</sup>, формирование многокомпонентного покрытия Ti-N-Zr вместо однокомпонентного Ti-N.

### **Практическая значимость**

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. Разработаны 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».

3. Разработано коррозионностойкое вакуумное ионно-плазменное покрытие на основе системы Ti-Zr-N с высокой плотностью на уровне 1-2 микропоры на см<sup>2</sup> 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.

### **Методология и методы исследования**

В качестве методологической основы исследований был использован собственный опыт ранее проводимых работ, а также работы зарубежных и российских ученых в области создания защитных покрытий с использованием технологии вакуумной ионно-плазменной обработки.

При проведении работы были использованы следующие методы исследований: визуальный, металлографический, измерение микротвердости, контактной разности потенциалов, ВАХ (вольт-амперных) характеристик, коррозионные испытания в камере соляного тумана, рентгенофлуоресцентный метод, рентгеноструктурный метод для определения качественного фазового состава, количественный послойный анализ.

### **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.

### **Степень достоверности**

Исследования проведены с использованием современного оборудования, поверенного (откалиброванного) метрологическими службами и имеющего действующие свидетельства (клейма). Стандартные испытания и исследования выполнены с соблюдением требований научно-технической документации, действующей на территории Российской Федерации (государственные стандарты, стандарты организации).

### **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 «Быстро-закаленные 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.

**Объём диссертации и ее структура.** 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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ 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.

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 также 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.

## Глава 2. Объекты и методы исследований

Объектами исследований были конструкционная сталь 30ХГСА (ГОСТ 4543-71) и малоуглеродистая сталь Ст1сп (ГОСТ 380-2005) после упрочняющей обработки, химический состав которых приведен в таблице 1. Эти материалы выбраны для выявления роли легирующих элементов в процессах взаимодействия плазменных потоков с обрабатываемой поверхностью и их влияние на коррозионную стойкость формируемых поверхностей. Процессы вакуумной ионно-плазменной (ВИП) обработки поверхности осуществлялись на электродуговой ВИП установке РАДУГА, разработанной в ОАО НИАТ.

Таблица 1- Химический состав исследуемых конструкционных материалов

Сплав	Полуфабрикат	Исх. состояние	Легирующие элементы, масс. %						
			С	Cr	Ni	Si	Mn	Cu	остальное
Ст1сп	лист	поставки	0,06- 0,12	до 0,3	0,15 -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

Оценка коррозионной стойкости модифицированных поверхностей и покрытий осуществлялась методом ускоренных коррозионных испытаний (УКИ) в камере соляного тумана марки Ascott объемом 120 л.



Испытания проводились согласно нормам ASTM B 117 при постоянном воздействии раствора NaCl (5%) при температуре 35°C. Время воздействия солевого тумана составляло от 6 до 24 мин.

Анализ коррозионной стойкости проводился методом оценки степени коррозионных поражений исследуемой поверхности, полученных в процессе УКИ, с помощью программного обеспечения Scanning Probe Image Processor, а также методом анализа коррозионных поражений согласно ГОСТ 9.308. Степень коррозионных поражений оценивалась по изменению величины коррозионных поражений по площади образца (S,%).

В работе оценивалось влияние электронного нагрева, а так же несамостоятельного разряда на изменение технологической наследственности стальной поверхности путем сравнительных ускоренных испытаний.

Режимы обработки выбирались с учетом стандартных технологических этапов процессов ВИП обработки:

а) этап очистки поверхности путем электронного нагрева в среде Ar.;

б) этап активации и окончательной очистки поверхности Ст.1сп и 30ХГСА в среде Ar путем направленного воздействия плазменных потоков с применением модуля низкотемпературной плазмы «ПЛАГУС», энергия которого составляет 140 эВ при опорном напряжении на подложке  $U_{оп.}=U_{пл}$  (В) и  $U_{оп.}=-100$  В, где  $U_{пл}$  - плавающий потенциал на подложке, и несамостоятельного газового разряда при  $U_{оп.}=-300$  В и  $-500$ В.

Влияние изменений исходной технологической наследственности при воздействии потоков газовой плазмы на коррозионную стойкость стали Ст1сп проводилось в состоянии поставки и после электронного нагрева в плазме Ar до температур 180° С, 300° С .

Энергетическое состояние поверхности, формируемое на этапах технологических воздействий, в том числе и при ВИП обработке, определялось методом контактной разности потенциалов с помощью устройства «Анализатор состояния поверхности (АСП) », разработанного в ОАО НИАТ.

Пористость покрытий определялась по ГОСТ 9.308-85 с помощью водного раствора 32, содержащего 3 г/дм<sup>3</sup> калия железосинеродистого и 10 г/дм<sup>3</sup> натрия хлористого.

Толщина монослойных и многослойных покрытий измерялась на приборе Calotest (Швейцария) фирмы CSM-instrument с точностью до 0,2 мкм.

Микротвердость поверхностных слоев конструкционных сталей после модифицирования и нанесения покрытий измерялась на приборе MicroMet 5101 фирмы Buehler (США) с интегрированным микроскопом при нагрузках от 0,098 Н до 5 Н.

Оценка изменений элементного химического состава в формируемых поверхностных слоях проводилась рентгенофлуоресцентным методом с помощью анализатора Альфа-8000 LZХ с программным обеспечением «INNOV-X 2.1» фирмы Innov-X System, Inc. (США).

Оценка изменений рельефа поверхностного слоя после технологических воздействий осуществлялась на цифровом измерителе шероховатости

поверхности класса точности 2 типа TR200 и с помощью сканирующего туннельного микроскопа «Умка».

Количественный послойный анализ элементного состава формируемого поверхностного слоя проводился на спектрометре тлеющего разряда SA-2000 и GDS 850A.

Количественный фазовый состав определяли рентгеноструктурным методом на рентгеновском дифрактометре «SHIMADZU XRD-600».

### **Глава 3. Влияние параметров плазменных потоков при ВИП обработке на изменение свойств поверхностного слоя конструкционных сталей**

Методами ускоренных коррозионных испытаний модельных образцов из сталей Ст1сп и 30ХГСА в камере соляного тумана определено влияние потоков газовой плазмы на коррозионную стойкость обрабатываемой поверхности с различной технологической наследственностью. Установлено, что степень изменения коррозионной стойкости определяется исходным состоянием поверхности и режимами воздействия плазменных потоков на этапах ее очистки и активации при ВИП обработке.

При воздействии плазменных потоков возможен локальный перегрев поверхности, приводящий к развитию процессов рекристаллизации, обезуглероживания и разупрочнения поверхности, что снижает ее защитные свойства. Исходя из этого, было исследовано два состояния поверхностного слоя модельных образцов:

1) исходное состояние: поставка и абразивная полировка (обработка шлифовальной бумагой Р 2000 AQUA FASUNION) со значением микротвердости 9 ГПа по Виккерсу, при нагрузке на индентор 0,49 Н;

2) после электронного нагрева в вакуумной камере в среде Ar.

Температура нагрева составляла 180 °С (HV= 7 ГПа) и 310 °С (HV= 4 ГПа). В ходе исследований был установлен временной интервал, при котором происходят изменения в микроструктуре поверхности, связанные с образованием и ростом питтингов коррозии на поверхности.

Исследование влияния, времени воздействия агрессивной среды на поверхность Ст1сп, сформированную технологическим инструментальным воздействием (технологическая наследственность формообразования), на степень коррозионного поражения показало, что определяющим фактором является состояние поверхности. Изменение скорости коррозии (V, %/мин.) поверхностного слоя (рис.1(а)) наблюдается уже на 6 минуте, а время инкубационного периода до распространения коррозионных процессов по поверхности в течение воздействия среды около 24 минут. Последующее изменение скорости коррозии поверхности от времени воздействия среды практически не зависит от предшествующих видов обработки.

Такая же зависимость изменения степени коррозионного поражения поверхности от времени воздействия коррозионной среды выявлена и на стали 30ХГСА. При этом скорость коррозии в период воздействия коррозионной среды

практически не изменяется, составляя 1-2% в минуту. Коррозионные процессы на поверхности затухают (рис.1(б)), и значение процента коррозионного поражения поверхности практически не изменяется.

Для очистки и активации поверхности при ВИП обработки применяют два следующих друг за другом процесса: электронный нагрев и ионная обработка.

Электронный нагрев поверхности стали Ст1сп газовой плазмой до 180<sup>0</sup>С привел к изменению микротвердости поверхности с 9 до 7 ГПа. При этом коррозионная стойкость незначительно уменьшается (рис.2).

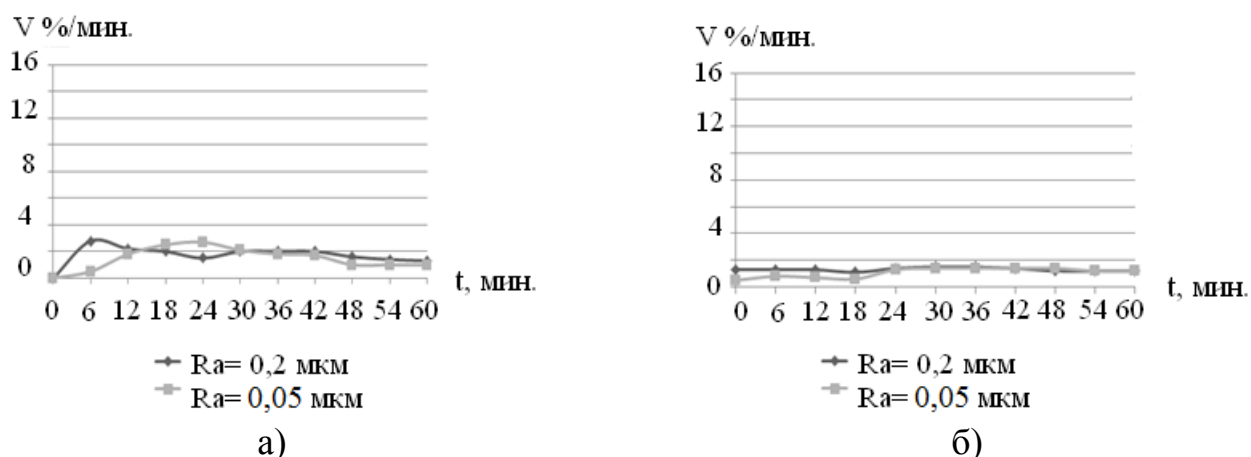


Рисунок 1- Изменение скорости коррозии (V,%/мин.) поверхности Ст1сп (а) и 30ХГСА (б) в зависимости от морфологии поверхности.

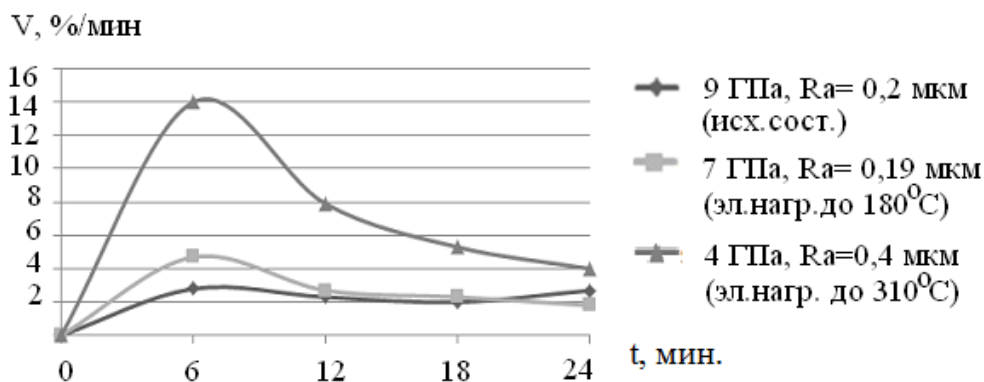


Рисунок 2 - Влияние электронного нагрева Ст1сп на скорость коррозии.

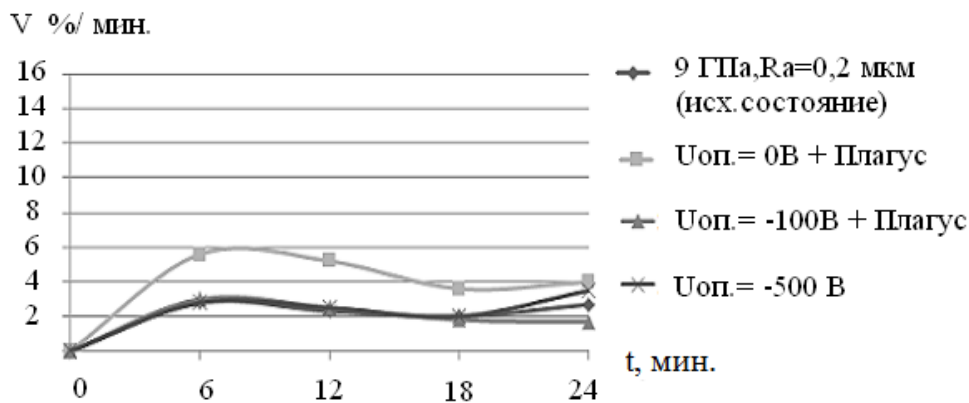
Электронный нагрев до 310<sup>0</sup>С значительно снижает микротвердость с 9 до 4 ГПа и приводит к усилению коррозионных процессов (рис.2).

Процесс электронного нагрева, изменяя технологическую наследственность от предыдущих обработок, формирует новое структурное состояние поверхностного слоя.

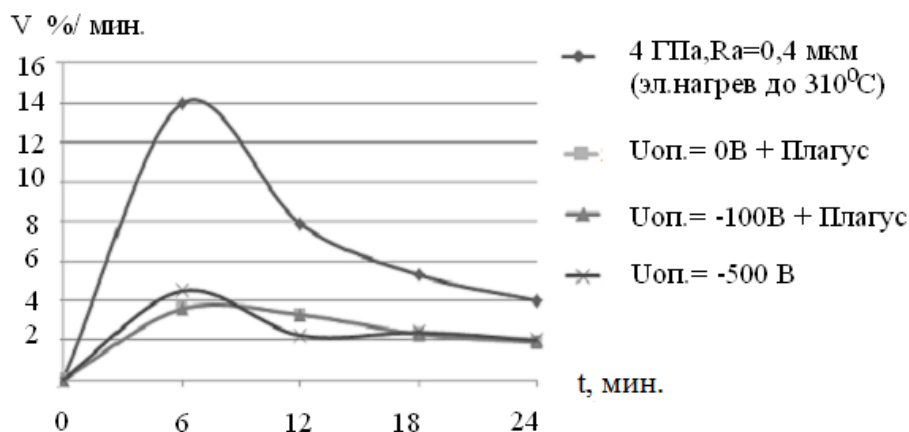
Следующим этапом ВИП обработки является окончательная очистка ионами Ag несамостоятельного газового разряда при опорном напряжении -500В. Однако такой режим обработки может приводить к перегреву тонких кромок изделий сложной формы.

Для того чтобы избежать этого в ОАО НИАТ используют «Плагус» - модуль для генерации низкотемпературной плазмы, формирующий газовый поток с энергией ионов около 140 эВ, при этом ток нагрузки модуля составлял 1 А, рабочее напряжение 200 В и мощность 200 Вт.

Примеры влияния окончательной очистки и активации поверхности по такому режиму на скорость коррозионных процессов исходной поверхности и после электронного нагрева до 310<sup>0</sup>С представлены на рис.3.



а)



б)

Рисунок 3- Изменение скорости коррозионного поражения стали Ст1сп от технологического воздействия плазменных потоков: а) исходное состояние (HV=9 ГПа); б) электронный нагрев до температуры 310 °С (HV= 4 ГПа).

Для исследования влияния легирования стали на ход коррозионных процессов и микроструктуру проведено сравнение поведения сталей Ст1сп и 30ХГСА в исходном состоянии и после обработки шлифовальной бумагой до Ra=0,04 мкм. Установлено, что скорость коррозии стали 30ХГСА в сравнении с малоуглеродистой сталью значительно меньше, однако идет по тому же механизму. Вначале образуются питтинги, а потом происходит увеличение их площади и слияние, характеризующее общую коррозию, которая затем переходит в объемную. Инкубационный период коррозии в течение, которого на ход коррозионных процессов влияет сформированная технологическая обработка, для исследуемых сталей одинаков.

#### **Глава 4. Влияние параметров газометаллической плазмы на структурное состояние и защитную способность монослойных катодных покрытий**

Технологические воздействия потоков газовой и металлической плазмы формируют на обрабатываемой поверхности модифицированные слои и покрытия с новым комплексом функциональных свойств, в том числе сопротивление коррозии.

В настоящее время наиболее широко используются вакуумные ионно-плазменные покрытия на основе титана, коррозионная стойкость которого выше, чем у нержавеющей сталей.

Получение защитного монослоя на основе титана и его соединений, обладающего антикоррозионным или демпфирующими свойствами, подобными свойствам многослойного покрытия, является сложной научно-практической задачей.

Титановый монослой формировался при следующих режимах :

1) постоянные параметры процесса:  $U_{оп} = -100В$ ,  $\tau = 5$  минут,  $I_d (100А)$ ;

2) переменные параметры процесса: ток дуги  $I_d (100 А)$ , давление аргона - 0,1 и 0,001 Па:

Установлено, что при увеличении давления аргона капельной фракции на поверхности обрабатываемого образца-свидетеля становится меньше, но возрастает ее диаметр.

Полученные данные по изменению содержания титана в поверхностном слое обрабатываемого материала показали, что чем ниже давление, тем меньшее количество титана осаждается на подложке и тем меньше пористость покрытия, (рис. 4). Это связано с особенностями источников питания, используемых в данной вакуумной электродуговой установке.

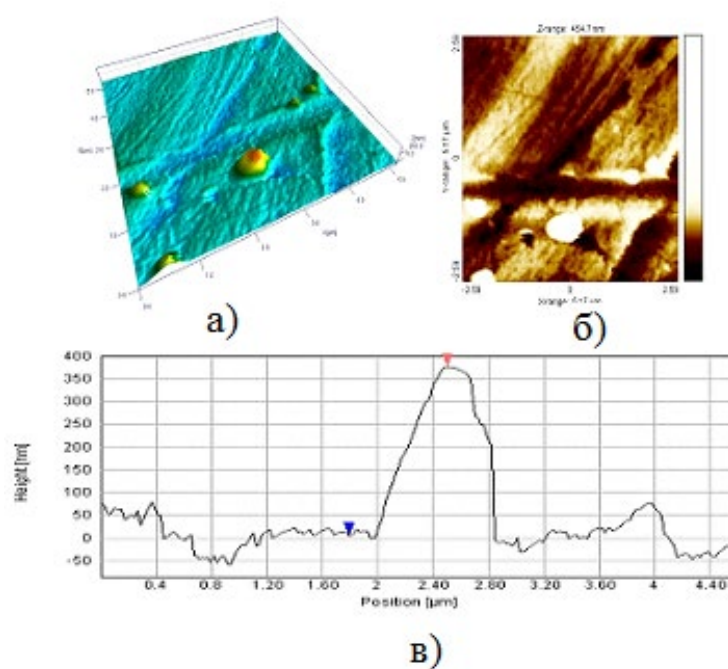
Исходя из полученных данных, можно предположить, что при более высоком давлении аргона (0,1 Па) преобладает процесс осаждения покрытия, а при низком давлении (0,001 Па) происходит осаждение покрытия с одновременным его распылением, что приводит к его уплотнению. В результате формируется плотное покрытие с высокими защитными свойствами, пористость которого составляет 0,003 % на 1 см<sup>2</sup>.

Дефектность поверхностного слоя после осаждения покрытия зависит от технологической наследственности образцов.

На рисунках 5, 6 представлены результаты проведенных с помощью туннельного микроскопа исследований наноструктур полученных монопровитий на основе титана. В результате осаждения покрытий на поверхности обрабатываемого материала в процессе ВИП обработки присутствуют два рода дефектов - «вросших» в покрытие и «разрушенных». В таких местах покрытия наблюдались поры, доходящие до основного материала. В титановых слоях одновременно осуществляются два процесса: образование дефектов покрытия - аномальных кристаллических образований и их разрушение. При этом глубина дефекта не превышает толщину осаждаемого слоя.

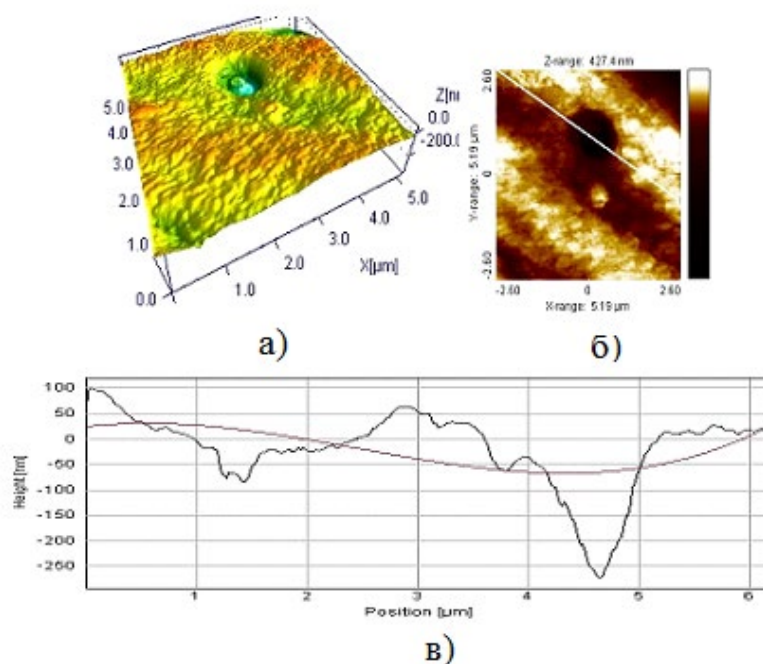


Рисунок 4 - Влияние давления аргона на содержание Ti в поверхностном слое стали 30ХГСА (а) и сплошность покрытия (б).



а- 3D модель поверхности;  
 б- скан поверхности 5x5 мкм;  
 в- нано-профилограмма поверхности.

Рисунок 5 - Слой Ti покрытия, полученный на стали 30ХГСА при токе дуги 100 А и давлении 0,3 Па в течение 10 минут. Высота выросшего дефекта - 376 нм



а - 3D модель поверхности;  
 б - скан поверхности 5x5 мкм;  
 в - нано-профилограмма поверхности.

Рисунок 6 - Пористый слой Ti покрытия, полученного на стали 30ХГСА при токе дуги 100А и давлении 0,003 Па. Глубина дефекта (поры)- 340 нм.

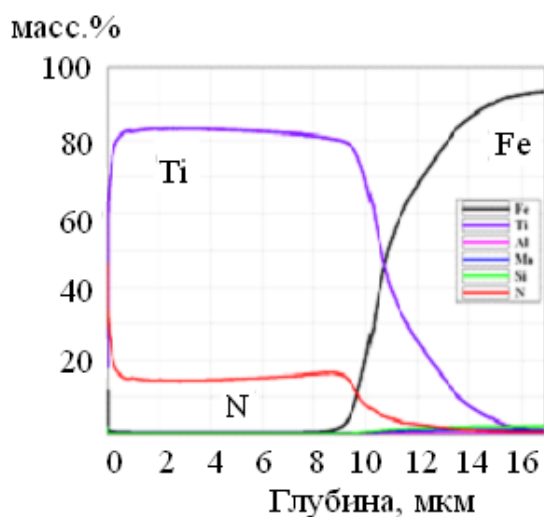
Установлено, что при данных параметрах нанесения размеры капельной фракции минимальны не только в плоскости, но и в объеме.

Наряду с защитной способностью поверхность изделий должна обладать определенной прочностью и твердостью, т.к. в число регламентируемых свойств входит не только коррозионная стойкость, но и износостойкость.

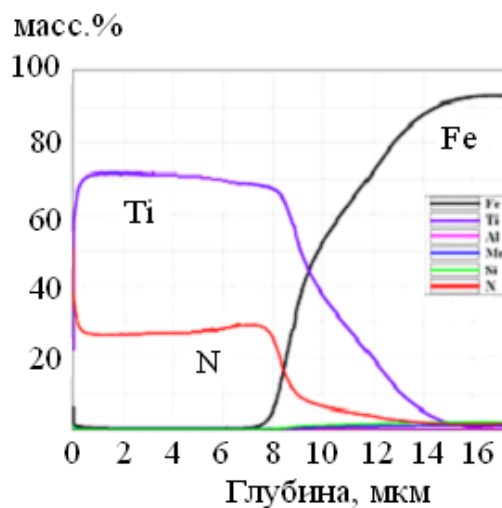
Для формирования защитного коррозионно-износостойкого покрытия в первую очередь необходимо сформировать зону взаимной диффузии. Чем больше ее глубина, тем выше адгезионные свойства покрытия.

В работе изучены технологические возможности получения глубины зоны взаимной диффузии элементов покрытия системы Ti-N и конструкционной стали порядка 8 мкм при опорном напряжении на подложке  $U_{оп} = U_{пл}$ . Температура на образце составляла 200 °С. Модельные образцы устанавливались по оси катода, ток горения дуги  $I_{д} = 70А$  был выбран исходя из минимального значения времени бесперебойной работы катода. Рабочее давление аргона составляло 0,1 и 0,35 Па.

Результаты послойного элементного анализа покрытий (рис.7) показали, что протяженность зоны взаимной диффузии составляет около 8 мкм, толщина покрытия лежит в пределах 8-10 мкм. Рентгеноструктурный анализ поверхности исследуемых монослойных TiN покрытий показал, что изменение давления при токе дуги 110А приводит к повышению интенсивности отражений от кристаллографических плоскостей (111) и (200) нитрида титана, в результате чего, возможно, и происходит снижение микротвердости монослойных TiN-покрытий примерно с 90 ГПа до 60 ГПа (рис.8,9).

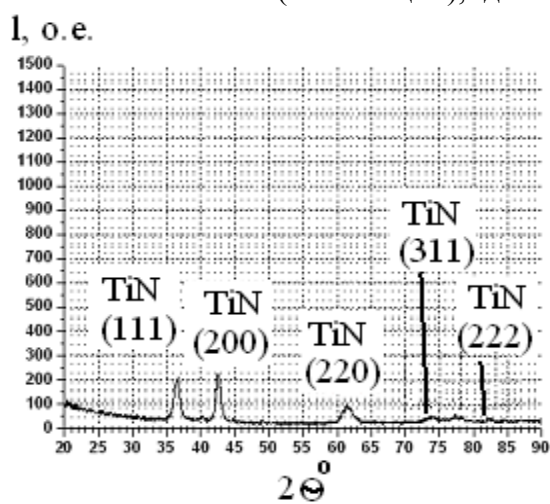


а)

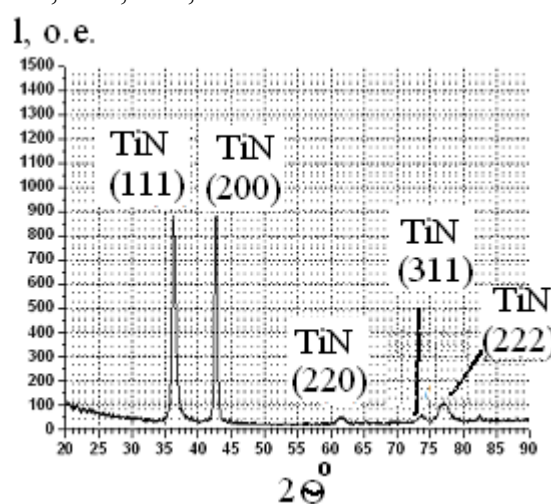


б)

Рисунок 7- Влияние рабочего давления азота на формирование зоны взаимной диффузии элементов монослойного TiN покрытия и обрабатываемого материала при  $U_{оп} = U_{пл}$  (плавающий),  $I_d = 110A$ , где: а- 0,1 Па; б- 0,35 Па



а)



б)

Рисунок 8- Рентгенограммы покрытий, полученных при  $U_{оп} = U_{пл}$ ,  $I_d = 110A$  и давлении аргона 0,1 Па (а) и 0,35 Па (б).

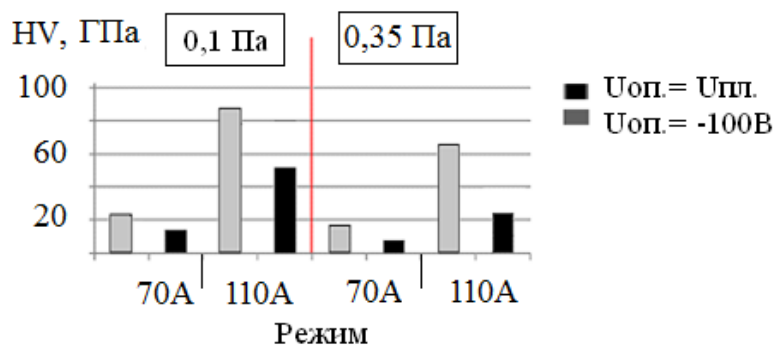


Рисунок 9– Изменение микротвердости поверхности монослойных покрытий TiN, полученных на стали 30ХГСА в зависимости от параметров ВИП обработки.



Наилучшими защитными свойствами обладают слои, сформированные при токе дуги 110А, давлении 0,35 Па,  $U_{оп}=U_{пл}$  (рис.10). Тем не менее, данное покрытие является достаточно пористым для применения его как защитного в среде, содержащей анионы хлора.

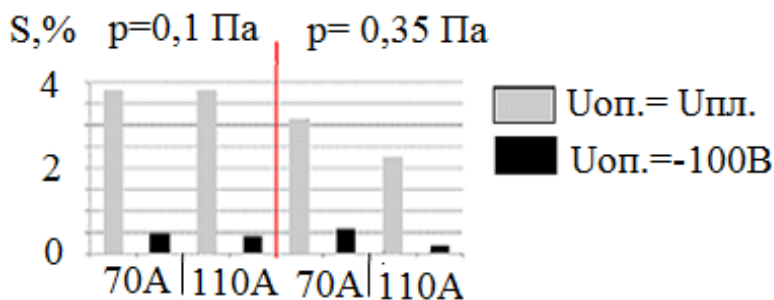


Рисунок 10- Изменение сплошности монослойных покрытий TiN, полученных на стали 30XГСАВ в зависимости от параметров ВИП обработки при  $U_{оп} = U_{пл}$ .

Для повышения сплошности покрытия из нитрида титана было исследовано влияние опорного напряжения.

Установлено, что наилучшее по сплошности и защитной способности монопкрытие формируется при токе дуги 110А, давлении 0,35 Па,  $U_{оп} = -100V$ . Время формирования покрытия составляло 60 мин. Глубина зоны взаимной диффузии для данных параметров процесса составила 2-4,5 мкм, что в 2-4 раза меньше, чем при  $U_{оп} = U_{пл}$ . При этом на рентгенограммах преимущественно присутствовали рефлексы TiN(111) на всех покрытиях, сформированных при  $U_{оп} = -100V$  (рис.11).

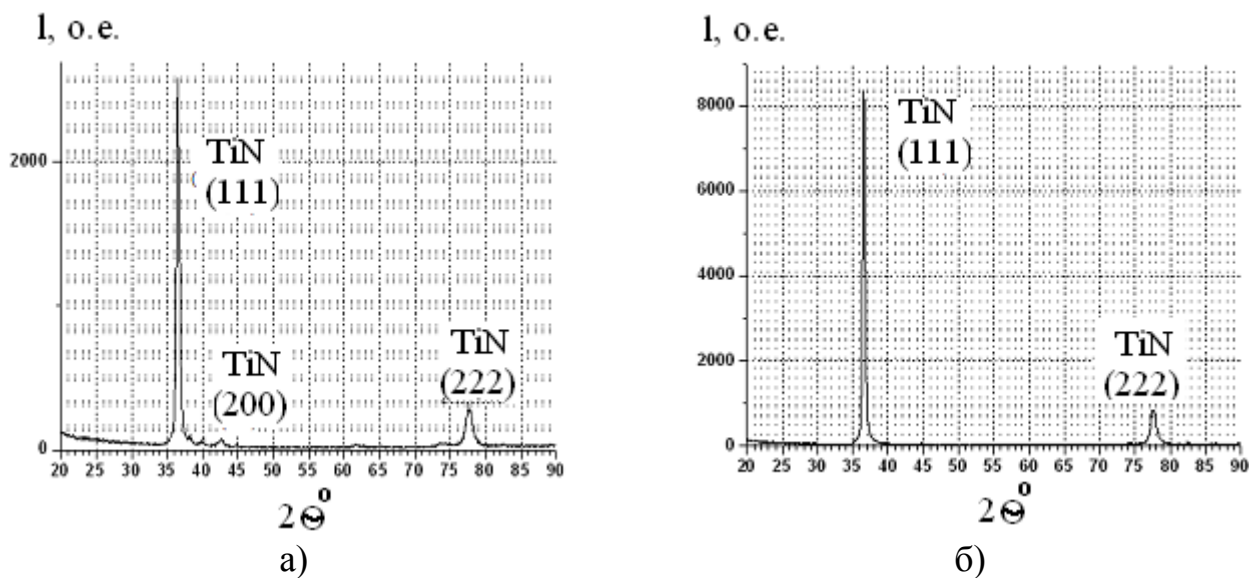


Рисунок 11- Рентгенограммы покрытий, полученных при  $U_{оп}=-100V$ , токе дуги 110А, давлении 0,1 Па (а) и 0,35 Па (б).

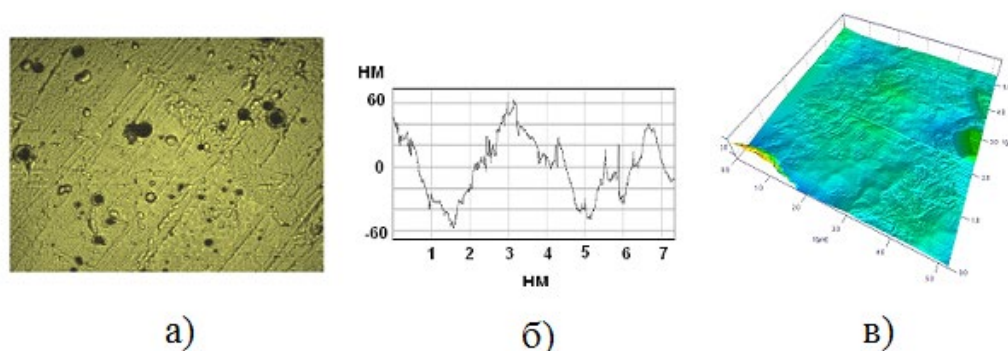
## Глава 5. Закономерности формирования многослойных защитных покрытий системы Ti-N и Ti-Zr-N

Полученное в работе монослойное покрытие TiN имеет минимальную пористость и является защитными. Вместе с тем, для снятия возможных остаточных внутренних напряжений необходимо ввести буферный слой, наиболее близкий по химическому составу к наносимому покрытию. На основе полученных для монослойных покрытий данных формировали многослойное Ti-TiN покрытие при  $I_d=110A$ , давлении  $p= 0,35$  Па и ускоряющем напряжении на подложке  $U_{оп} = -100B$ .

Рассмотрено два варианта покрытия: содержащего слои Ti-TiN и TiZr-TiZrN с различными вариантами структуры покрытий.

Формирование многослойного покрытия из 4 функциональных слоёв Ti-TiN привело к формированию ровного наноструктурного поверхностного слоя. Среднее отклонение неровностей по площади скана данного покрытия составило 22 нм, максимальное отклонение величины нанорельефа не превышало 20 нм. За время формирования покрытия (64 мин) в структуре поверхностного слоя наблюдается образование только поверхностных дефектов типа аномальных кристаллических образований. Исследования пористости полученных покрытий показало, что увеличение количества слоев и снижение времени их формирования дает отрицательные результаты.

Многослойное покрытие Ti-TiN по характеристикам сплошности оказалось намного хуже ранее разработанного монослойного покрытия. Легирование Zr позволило улучшить сплошность покрытия, сделать его более мелкодисперсным. В результате проведенных исследований было создано покрытие, обладающее практически 100% сплошностью и выдерживающее ускоренные коррозионные испытания согласно ММ 1.4.2401-2017 ОАО НИАТ, основанных на ГОСТ 9.308. Внешний вид и наноструктура покрытия представлены на рис.12.



а) внешний вид покрытия, 500<sup>x</sup>;  
б) профиль поверхности 5x5 мкм;  
в) 3-d модель скана

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

## ВЫВОДЫ

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» и ТР 1.4.2403-2017 «Комплексная оценка защитных свойств коррозионностойких катодных вакуумных ионно-плазменных покрытий»

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  $I_d=70$  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 гранцентрированной 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 см<sup>2</sup>).

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Плихунов В.В. Изменение химического состава модифицированных слоев и покрытий, формируемых в поверхностных слоях конструкционных металлических материалов при ВИП обработке/ Плихунов В.В., Петров Л.М., Зеленков В.В., Иванчук С.Б., Смирнова А.Н., Семёнов В.Д.//Авиационная промышленность.- 2010.- № 1.-С. 31-35.

2. Плихунов В.В. Особенности применения вакуумной ионно-плазменной обработки конструкционных материалов для изделий авиационной техники /Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Смирнова А.Н.// Авиационная промышленность.- 2010.- №3.-С.26-32.

3. Плихунов В.В. Защитная способность вакуумных ионно-плазменных покрытий и технологические особенности ее формирования / Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Смирнова А.Н.// Авиационная промышленность.- 2011.- № 2.-С. 9-13,

4. Петров Л.М. Особенности формирования коррозионной стойкости поверхностного слоя стали 30ХГСА пр технологическом воздействии газовой плазмы аргона./ Петров Л.М., Смирнова А.Н.//Авиационная промышленность.- 2017.- №2.-С.26-29.

5. Петров Л.М. Влияние ВИП обработки на формирование диффузионных зон композита «металл-покрытие./ Петров Л.М., Григорович К.В., Спрыгин Г.С., Иванчук С.Б., Зеленков В.В., Смирнова А.Н., Семенов В.Д/ Авиационная промышленность.- 2018.- №1.- С.29-33.

7. Плихунов В.В. Вакуумные ионно-плазменные технологии поверхностной обработки конструкционных материалов авиационной техники / Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Зеленков В.В., Смирнова А.Н.// «Пленки и покрытия - 2009», тр. 9-й междунар. конфер.2009.- С.86-89

8. Плихунов В.В. Структурные особенности титановых покрытий, формируемых в процессе вакуумной ионно-плазменной обработки /Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Соколов И.В., Смирнова А.Н.// «Ti-2009 в СНГ», сб. тр. междунар. конфер., 17-20 мая 2009.- С.336-342

9. Смирнова А.Н. Особенности формирования покрытий в вакууме с использованием электродуговых испарителей. / Смирнова А.Н., Волков П.А.// науч.тр. XXXVI медунар. молодеж. конфер., 2010.-С.99-100

10. Смирнова А.Н. Эффективность процесса очистки поверхности конструкционных металлических материалов в процессе вакуумной ионно-плазменной обработки. / Смирнова А.Н., Калашников А.Ю.// науч.тр. XXXVI медунар. молодеж. конфер., 2010.-С.100-102