

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ

**Р. Х. САЙДАХМЕДОВ**

**ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ  
ДЕТАЛЕЙ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ**

ТАШКЕНТ 2005

Р. Х. Сайдахмедов. Ионно-плазменные методы обработки поверхностей деталей летательных аппаратов: Учеб. пособие. Ташкент, ТГАИ, 2005. 38с.

В пособии изложены современные методы упрочнения деталей летательных аппаратов ионно-плазменными методами.

Рассмотрены вопросы практического применения ионно-плазменных методов формирования покрытий и обработки поверхностей деталей летательных аппаратов с исследованием методом магнетронного распыления, ионного осаждения и вакуумно-дугового метода.

Учебное пособие предназначено для магистрантов, обучающихся по специальности «Технология производства летательных аппаратов». Может быть полезным специалистам заводов, НИИ и аспирантам вузов.

Табл.-11, ил.-11, библиогр. – 41 назв.

Рецензенты:

старший научный сотрудник лаборатории «Ионного воздействия на поверхность материалов» НПО «Академприбор» к.т.н. **Камардин А.И.**  
Зав. кафедры ТПДЛА проф. **Усманов К.Б.**

© Ташкентский государственный авиационный институт, 2005

Утверждено методическим советом ТГАИ 9 июня 2005 г.

Сайдахмедов Равшан Халходжаевич

Ионно-плазменные методы обработки поверхностей деталей летательных аппаратов.

Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. 2,5. Тираж 50.

Типография ТГАИ

ул. Шахрисабз, 25

Ташкент, 700047

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема надежности авиационной техники на современном этапе развития авиационной промышленности неразрывно связана с обеспечением безопасности полетов и постоянно приобретает все большую актуальность. Надежность авиационной техники закладывается при проектировании, отрабатывается на стадии доводки, обеспечивается в производстве, ремонте и при эксплуатации.

Безопасность летательных аппаратов, как правило, связана с надежностью работы деталей и узлов. С повышением силовых нагрузок, температуры и усилением агрессивности рабочей среды ужесточаются требования, предъявляемые к деталям, узлов летательных аппаратов (ЛА) и двигателей. Усложнились условия работы различных пар трения в узлах летательных аппаратов, функционирующих в условиях знакопеременных нагрузок. В большинстве случаев именно поверхностный слой деталей определяет эффективность протекания рабочего процесса в изделии. Все большее число деталей проектируется с переменным полем свойств по их сечению, когда необходимыми, требуемыми свойствами обладает только поверхностный слой.

Для упрочнения, восстановления деталей ЛА и двигателей применяют различные прогрессивные методы: электроннолучевые, лазерные, плазменные, ионно-плазменные, гальванические и другие.

Создание защитных покрытий на поверхности деталей летательных аппаратов с требуемыми свойствами видится в настоящее время экономически приемлемым решением проблемы сочетания высокой конструктивной прочности и надежности материалов деталей и особенно их поверхности со способностью противостоять внешнему воздействию.

В настоящее время на основе совершенствования и развития новых технологий, в частности ионно-плазменных, на первый план при проектировании и изготовлении деталей ЛА выдвигаются вопросы формирования и исследования поверхностного слоя.

Другой важной задачей является упрочнение, восстановление деталей и узлов уже при эксплуатации и в ремонте ЛА.

Многолетний опыт ремонта и эксплуатации авиационной техники показал, что большинство неисправностей и отказов возникает вследствие недопустимого большого износа деталей и узлов, обусловленного повреждением поверхностей трения (известно, что 80% отказов машин происходит в результате поверхностного разрушения и прежде всего износа). Большинство деталей авиационной техники восстанавливается различными технологическими методами. Однако значительная их часть бракуется по причине повышенного износа и отсутствием технологии на их восстановление. Задача расширения номенклатуры восстанавливаемых деталей авиационной техники вызывает необходимость внедрения в практику новых и

совершенствования существующих методов поверхностного упрочнения, нанесения износостойких покрытий, которые резко увеличивают усталостную прочность, коррозионную стойкость и износостойкость материалов деталей ЛА.

В настоящее время задача изношенных деталей летательных аппаратов решается за счет замены новой деталью, что является дорогостоящим процессом, а применение технологии восстановления и упрочнения увеличит срок их службы.

Настоящее пособие, посвященное ионно-плазменным методам обработки поверхности в производстве ЛА является попыткой дать студентам, магистрантам и молодым специалистам необходимый объем знаний в области прогрессивных технологий воздействия на поверхность.

Ионно-плазменные методы обладают уникальными возможностями получения поверхностных слоев на деталях машин. Эти методы отличает техническая стерильность и экологическая чистота, они позволяют в широких пределах управлять структурой и свойствами поверхностных слоев деталей машин. Данные возможности открываются благодаря тому, что формирование покрытий и модификация поверхности осуществляются из газовой (паровой) и плазменной фаз одновременно. Наличие заряженных частиц (ионов) представляет дополнительные возможности по управлению энергией частиц, приходящих на обрабатываемую поверхность, как в устройстве, генерирующем ионы - за счет теплового воздействия, электрических и магнитных полей, так и на подложке - за счет, потенциала, приложенного к подложке (потенциал смещения) и управляющего скоростями ионов.

В настоящем пособии, подробно рассмотрены возможности ионного распыления, магнетронных распылительных устройств, вакуумно-дуговых устройств (ионно-плазменные методы) ионное осаждение в достижении требуемых свойств поверхностных слоев, приведены примеры построения технологических процессов с использованием этих методов, даны эксплуатационные и физико-химические характеристики получаемых поверхностных слоев. Рассмотрено влияние нестехиометрии на физико-химические свойства покрытий. Выбор этих методов и особое внимание к ним в пособии связаны с тем, что технологические установки, использующие эти методы, имеют промышленное или полупромышленное применение и используются в производстве летательных аппаратов.

## **Глава 1. НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ**

Методы ионного распыления заключаются в бомбардировке ионами газоразрядной плазмы мишени из наносимого материала и осаждении распыленных частиц на поверхности изделий. Системы распыления можно классифицировать по количеству электродов (диодные, триодные, тетродные), исходя из используемого напряжения (постоянное, высокочастотное), и наличию или отсутствию потенциала на подложке (со смещением, без смещения). Для формирования покрытий из химических соединений (нитридов,

карбидов и т.д.) применяют мишень из этого соединения или из металла-основы соединения и в этом случае в качестве рабочего газа используют смесь аргона с газом реагентом (азотом, ацетиленом, метаном и др.) при соответствующем парциальном давлении этих газов.

В наиболее простом случае система распыления состоит из двух электродов, помещенных в вакуумную камеру (рис. 1). Распыляемую мишень 1 располагают на катоде, а на другом электроде, на расстоянии в несколько сантиметров от катода устанавливают изделия (подложки). Между двумя электродами поддерживается самостоятельный тлеющий разряд газа на постоянном или высокочастотном токе. Атомы мишени, распыленные ионами газа, направляются к подложке и, осаждаясь на ней, образуют покрытие.

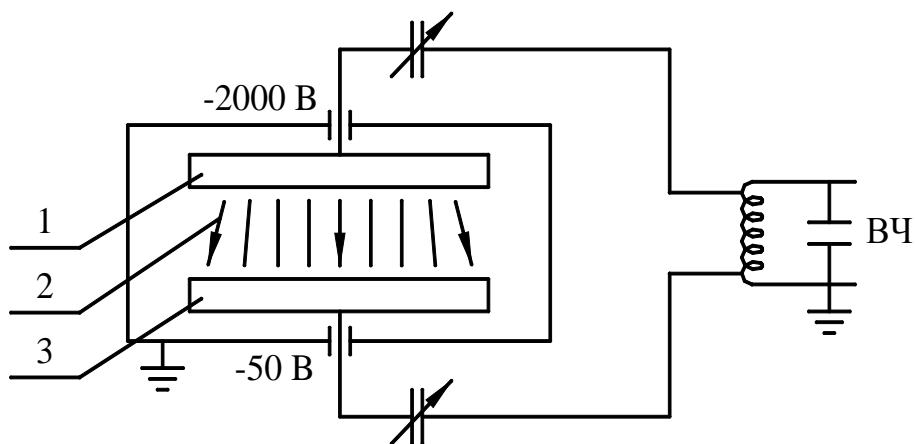


Рис. 1. Диодная схема ионного распыления с высокочастотным (ВЧ) разрядом:

1–мишень; 2–распыленный материал; 3–подложка.

Скорость осаждения в этом случае составляет менее 10 мкм/ч, причем при строго параллельном расположении мишени и подложки и расстоянии между ними в пределах 50 мм. В более совершенных системах катодного распыления (триодных, пентодных) можно снизить рабочее давление инертного газа до  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  мм.рт.ст. при достаточной скорости распыления.

Ионное травление аргоном подложки перед осаждением позволяет произвести предварительную обработку поверхности, тем самым повысив адгезию покрытия к основе.

Если при нанесении покрытия к подложке прикладывают отрицательное напряжение (распыление со смещением) порядка 100 В, то возрастает адгезионная связь покрытия с подложкой. Повышение потенциала активизирует протекание реакции взаимодействия атомов металла и газа.

Сравнительно высокая энергия осаждаемых частиц (на порядок выше, чем при термическом, т.е. 2,0 – 20 эВ при термическом испарении), некоторая их ионизация при прохождении через плазму и предварительная очистка изделий обеспечивают хорошую адгезию покрытий независимо от температуры подложки при осаждении. Но в некоторых работах отмечается, что этим методом не всегда можно добиться адгезии, которая необходима для покрытий на машиностроительных деталях [26].

Усовершенствование катодных распылительных систем позволило создать

так называемые магнетронные распылительные системы [27, 28]. Главный отличительный признак магнетронных систем – наличие под мишенями магнитов, создающих прочное магнитное поле над мишенью. В результате образуются кольцеобразная замкнутая зона в скрещенных электрических и магнитных полях, локализующих разрядную плазму в прикатодной области. Это дает возможность существенно увеличить степень ионизации плазмы, а следовательно, плотность ионного тока на мишени, благодаря чему скорость распыления в магнетронных системах в несколько десятков раз превышает скорость распыления в традиционных распылительных системах и приближается к скорости термического испарения. Энергия осаждаемых частиц находится в пределах 2 – 20 эВ и зависит, прежде всего от атомной массы осаждаемого вещества, расстояния источник-подложка, давления и электрических параметров разряда. С учетом дополнительных тепловых и др. воздействий на подложку среднюю энергию осаждаемых частиц можно приравнять к 10 – 100 эВ.

При диодном распылении постоянного тока разряд поддерживается с помощью вторичных электронов, выпущенных катодом под воздействием ионной бомбардировки. Электроны, не встречающие молекул газа, отходят от катода в перпендикулярном направлении и захватываются анодом (рис. 2, а).

Если над электрическим полем перпендикулярно расположить магнитное поле  $B$ , т.е. параллельно катоду и очень близко от него (рис. 2, б), то электронные траектории обвиваются вокруг линии магнитного поля, что значительно увеличивает возможности ионизации газовой молекулы вблизи катода. Эффективность ионизации вторичных электронов, выпущенных катодом, повышается, благодаря удлинению их траектории.

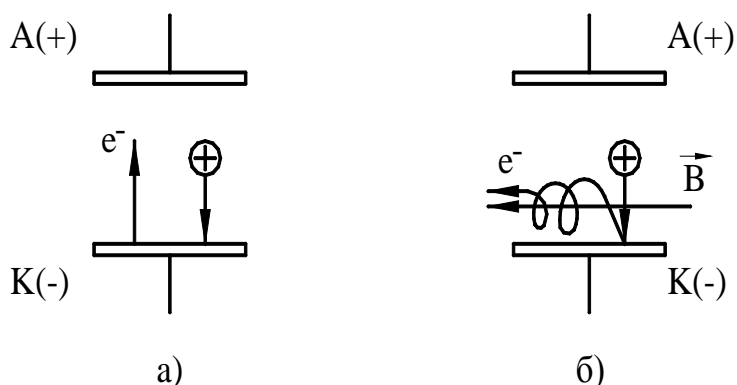


Рис. 2. Механизм магнетронного эффекта.  
а–диодная система; б–магнетронная система.

Различают две геометрические формы магнетронов:

- плоские (круглые и прямоугольные);
- цилиндрические (стержневые катоды и полые цилиндрические магнетроны);

Конструкция круглого магнетрона показана на рис. 3.

Плотность ионного тока при магнетронном распылении 1 – 10 мА/см<sup>2</sup> и

достигает насыщения при потенциале смещения на подложке всего 6 В. Типичные параметры процесса в магнетронных системах: напряжение на мишени – 700 В, давление в камере  $(1 - 3) \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст.

Изменяя напряженность магнитного поля, можно в довольно широких пределах регулировать температуру подложки (от 50 до 250°C и выше). Благодаря этому, магнетронное распыление обеспечивает качественное нанесение износостойкого покрытия из TiN на изделиях из легкоплавких металлов, таких как Al и Zn.

При реактивном магнетронном распылении скорость осаждения чувствительна к напряжению между катодом и анодом. Увеличение напряжения на 20% повышает скорость осаждения на 150% [26].

Наиболее широкое применение в производстве двигателей и летательных аппаратов нашли износостойкие покрытия с высокой твердостью. Как правило, эти покрытия представляют собой соединения, которые по характеру химической связи подразделяются на три группы: соединения с металлической (бориды, карбиды и нитриды переходных металлов), ковалентной (бориды, карбиды и нитриды Al, Si, B) и ионной (оксиды Al, Ti, Zr, Be) связью.

Свойства указанных трех групп соединений заметно различаются.

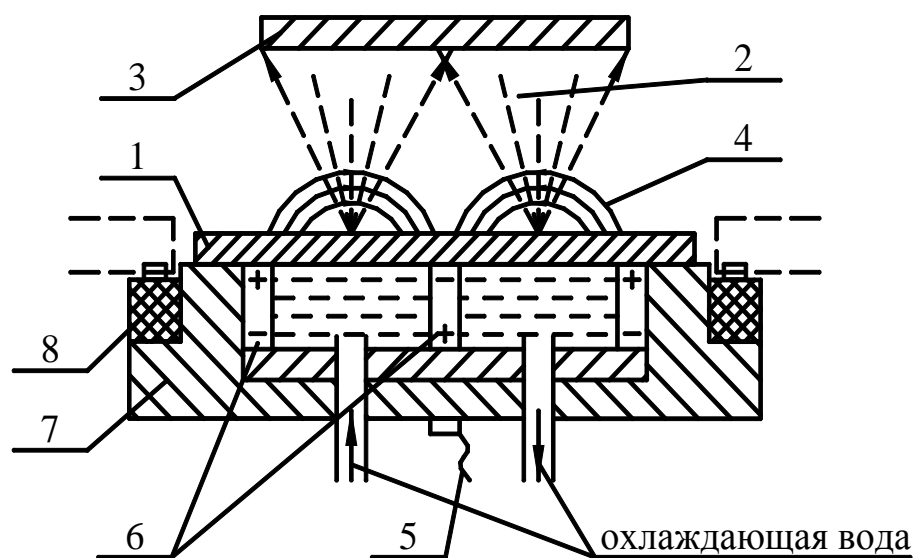


Рис. 3. Конструкция круглого магнетрона.

1–мишень; 2–распыленный материал; 3–подложка; 4–магнитное поле; 5–высокое напряжение; 6–постоянные магниты; 7–корпус; 8–изолятор.

Однако, металлические соединения обладают наиболее универсальным набором свойств, и поэтому их применение более перспективно.

Прежде всего, соединения с металлической связью характеризуются широкой областью гомогенности, что позволяет, варьируя состав, существенно изменять их свойства.

Нитриды и карбиды переходных металлов имеют достаточно высокую твердость, колеблющуюся от 10 до 32 ГПа (рис. 4, 5) в зависимости от нестехиометрии [38].

Твердость характеризует сопротивление упругой и пластической деформации при вдавливании в условиях неравномерного сжатия. Эта величина отражает энергию связи и особенности симметрии структуры. Максимальная твердость карбидов и нитридов переходных металлов достигается при концентрации валентных электронов (по числу электронов в незаполненных оболочках) – КВЭ около 8,4 [37, 40]. Существенное изменение твердости в области гомогенности карбидов и нитридов переходных металлов IV–V групп наблюдается при отклонении от стехиометрии [35, 38].

Характер концентрационных зависимостей твердости в области гомогенности карбидов переходных металлов IV и V групп существенно неодинаков [37, 39, 41]. У карбидов ниобия и тантала [36] отклонение от стехиометрии вызывает увеличение твердости, и максимальная твердость

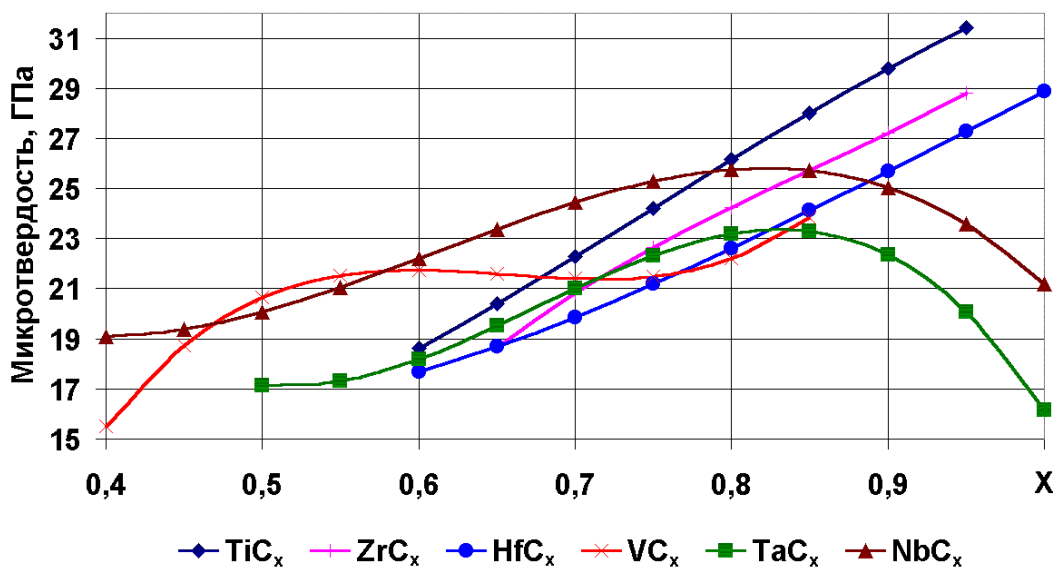


Рис. 4. Влияние нестехиометрии карбидов переходных металлов на их микротвердость

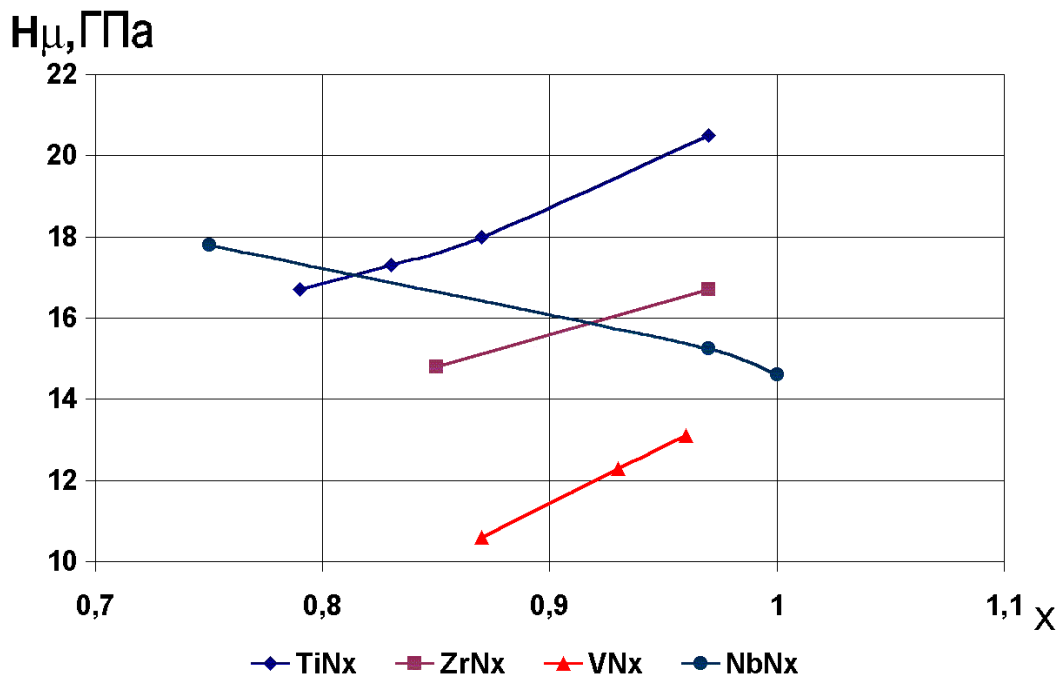


Рис. 5. Влияние нестехиометрии нитридов переходных металлов на их микротвердость

соответствует  $NbC_{0,82}$  и  $TaC_{0,85}$  (рис. 4), а карбиды титана, циркония, гафния и ванадия обнаруживают обратное изменение. Им характерна максимальная твердость стехиометрического состава. Так, максимальную твердость имеют  $TiC_{0,96}$ ,  $ZrC_{0,97}$ ,  $HfC_{0,98}$  и  $VC_{0,87}$ . Различия в изменении твердости (в области гомогенности) карбидов переходных металлов IV и V групп связывают с особенностями электронного строения этих соединений и с концентрационным изменением плотности состояний на уровне Ферми. Максимальная твердость соответствует  $KВЭ - 8,4$ , при этом  $N(E_F)$  – плотность состояний на поверхности Ферми минимальна [37].

Металлическим соединениям присуща также высокая анизотропия свойств. Например, твердость  $TiB_2$  и  $TiC$  может отличаться на 30% в зависимости от ориентации кристаллов. Бориды и карбиды тверже и менее хрупки, чем нитриды. Для покрытий из этих соединений характерны высокая адгезионная прочность и более активное взаимодействие с материалами основы. Кроме того, нитриды имеют более высокие стабильность и коэффициент линейного расширения. Наряду с эффектной окраской и технологичностью это определяет преимущественное применение покрытий из  $TiN$  для защиты от изнашивания металлических деталей машин и режущего инструмента.

Дополнительные возможности в варьировании свойств дает использование покрытий из многокомпонентных твердых соединений, например нитридов или карбидов систем  $Ti-Al-N$ ,  $Ti-Zr-N$ ,  $Ti-Al-Zr-N$ ,  $Ti-C-N$ . Нитриды  $(Ti,Al)N$ ,  $(Ti,Zr)N$ ,  $(Ti,Cr)N$ ,  $(Ti,V)N$ ,  $(Ti,Al,V)N$  имеют такую же кристаллическую решетку, что и  $TiN$ . Однако значения периодов решетки, микротвёрдость, другие свойства многокомпонентных нитридов и  $TiN$  заметно различаются. В работе [1] покрытия  $(Ti,Al)N$ ,  $(Ti,Zr)N$ ,  $(Ti,Al,V)N$  получали магнетронным распылением металлических мишеней в атмосфере  $Ar+N_2$  на различных материалах, применяемых для изготовления режущего инструмента. Показано, что при правильном выборе режимов осаждения, покрытия из многокомпонентных нитридов обладают более высокой износостойкостью по сравнению с покрытиями из  $TiN$ ,  $Ti(C,N)$ ,  $TiC$ . Результаты измерения линейного износа ( $W_1$ ) задней поверхности и глубины ( $h$ ) лунки на передней кромке инструмента из стеллита ( $Co-Cr-W-C$ ) с различными покрытиями при резании стали  $S60N$  со скоростью 96 м/мин. показал, что только покрытие  $(Ti,Al)N$ , удовлетворительно защищает инструмент от разрушения. При этом необходимо отметить, что выше указанное покрытие не всегда удовлетворяет предъявляемым требованиям, так как данное покрытие в данном случае дает удовлетворительные результаты при резании стали  $S60N$ .

Учитывая разнообразные свойства тугоплавких соединений и широкую область гомогенности, можно сделать вывод о целесообразности применения многослойных износостойких покрытий, причем внутренний слой должен обеспечивать высокую адгезионную прочность покрытия с основой, промежуточный - твердость и прочность, внешний - низкий коэффициент трения с контртелом.

На установке "МИР-2" [2] была получена характерная для  $TiN$

зависимость микротвердости покрытия от давления аргона и азота, определен оптимальный режим работы установки при нанесении нитрида титана на пресс-формы из сталей 5ХНМ и Х12М, предназначенные, для изготовления деталей из пластмасс и резины. Максимальная твердость достигается при давлении азота  $4-6 \cdot 10^{-2}$  Па.

В работе [3] приведены экспериментальные данные о скорости роста, фазовом составе и микротвёрдости покрытий нитрида титана на подложках из меди и стали 12Х18Н10Т в зависимости от парциального давления реакционного газа (азота), мощности разряда и величины ускоряющего потенциала на подложке при магнетронном реактивном распылении титановых мишеней. По мнению авторов, одной из важнейших характеристик, определяющих качество защитного покрытия, является его адгезия к подложке. Поэтому в тех случаях, когда защитное покрытие может быть продуктом взаимодействия подложки с газом, следует отдать предпочтение именно этому процессу (азотированию, оксидированию и т.п.).

В настоящее время детально исследованы характеристики реактивного магнетрона постоянного тока для получения пленок нитрида титана. Сегодня хорошо известно, что возможности создания пленок зависят от очень большого числа различных параметров:

- микропараметров плазмы, таких как степени диссоциации, возбуждения и ионизации, плотности заряженных частиц и энергетического распределения частиц каждого сорта;
- поверхностной подвижности адсорбированных и конденсированных частиц на подложке и плазмохимических процессов, проходящих на подложке.

Очевидно, что микропараметры плазмы и процессы на поверхности в свою очередь зависят от таких параметров напыления, как:

- материал подложки, его состав, микроструктура, вид термообработки, шероховатость поверхности подложки и ее состояние перед нанесением пленки или иными словами, способ предварительной очистки;
- условия процесса нанесения пленки, т.е. начальное давление, способ откачки (особенно чистота и скорость откачных систем), геометрии камеры напыления и устройств подвода инертного и реактивного газов, чистоты газов и распыляемого материала; положение подложки внутри камеры, перемещение подложки в процессе осаждения покрытия и геометрия мишени;
- интегральные параметры процесса осаждения:  $U_d$  – напряжение разряда;  $I_d$  - ток разряда;  $P_d$  - мощность, передаваемая на мишень магнетрона;  $T_s$  - температура подложки;  $D_{s-1}$  - дистанция между подложкой и мишенью;  $U_s$  - напряжение смещения на подложке;  $\Phi_{Ar}$  и  $\Phi_{N_2}$  - потоки инертного Ar и реактивного  $N_2$  газов,  $P_{\Sigma}$ - общее давление рабочей смеси газов и  $B_{\phi}$  - величина магнитного поля на поверхности мишени магнетрона.

Влияние этих отдельных параметров на физические характеристики

пленок самое различное. Эксперименты показывают, что часть параметров оказывает решающее влияние на физические характеристики пленок. Для определения этих "решающих" параметров необходимо проведение многочисленных экспериментов с точным измерением параметров по времени. Известно, что три группы базовых процессов играют главную роль при осаждении пленок методом реактивного распыления в магнетроне:

- процессы на мишени при ее распылении;
- процессы в объеме между мишенью и подложкой;
- процессы на поверхности подложки.

Возможности пленок в основном определяются их составом и микроструктурой. Поэтому необходимо детально исследовать связь между параметрами процесса, составом и микроструктурой осаждаемых пленок.

Так, авторы [4] приводят результаты исследований свойств пленок TiN, которые сформированы на планарном магнетроне фирмы LEYBOLD-HERAEUS. Образцы изготавливались из быстрорежущей стали марки 19830 (0,85% C, 4,3% Cr, 5,0% Mo, 1,9% V, 6,3% W).

На образцы наносили слои TiN с разным содержанием азота. Поток азота выбирали таким образом, чтобы состав слоев как можно лучше отвечал всему диапазону стехиометрии - от чистого титана до сверхстехиометрического TiN. (известен сверхстехиометрический состав  $TiN_{1,16}$ ). Очистка с помощью разряда осуществлялась при максимальном напряжении  $U_c=1700$  В в течение 10 мин при давлении  $P_m \sim 1,1$  Па. Мощность магнетрона доходила до 4 кВт в зависимости от содержания азота в атмосфере. Напряжение смещения составляло  $\sim 150$  В, температура нанесения  $\sim 500^\circ\text{C}$ .

Исследована зависимость микротвердости от скорости осаждения TiN пленок, полученных в планарном магнетроне. Поток азота был постоянным, мощность  $P_d = 2$  кВт, напряжение смещения  $U_c$  отсутствовало, температура подложки  $150^\circ\text{C}$ , расстояние  $D_{s-t} = 50$  мм, давление  $P_m = 0,9$  Па, время напыления 15 мин. Получены различные структуры покрытий: металлические (М), промежуточные (П) и нитридные (Н). Эти различия объясняются следующим. При металлической форме распыленные атомы Ti взаимодействуют с азотом в разрядном промежутке, и нитрид титана не образуется на поверхности мишени. В нитридной зоне, благодаря небольшому числу распыляемых атомов Ti, сравнимых с количеством атомов азота, присутствующих в камере осаждения, все атомы азота не могут быть, поглощены атомами Ti, и поверхность мишени полностью покрывается нитридом титана. Низким коэффициентом распыления TiN объясняется сильное уменьшение скорости осаждения  $V_{пл}$ . В переходной зоне скорость образования TiN на поверхности мишени увеличивается с увеличением потока  $N_2$ . Эксперименты также показывают, что переход от металлической зоны к нитридной может быть плавным или резким, и зависит это от многих параметров, но прежде всего - от скорости откачки системы  $V_p$ .

Микротвердость HV пленок TiN медленно возрастает до значения  $\Phi_{N_2}/\Phi_{Ar}=0,33$ , при котором достигнут ярко выраженный максимум. Значение  $HV_{max}$  лежит в металлической зоне это означает, что очень твердые TiN пленки

с  $HV_{\max}$  могут быть получены при высокой скорости осаждения, сравнимой со скоростью осаждения чистого титана.

Характеристики пленок тесно связаны с микроструктурой и химическим составом пленок. Так, данные [5] устанавливают интересную связь между микротвердостью, цветом, структурой и отношением количества атомов N/Ti, полученных при реактивном осаждении пленок. На микроструктуру пленок могут оказывать влияние и другие факторы, такие как состав, структура, шероховатость поверхности подложки, составляющие газовой смеси, загрязнение материала мишени, предварительная очистка подложки, энергетические распределения конденсирующихся частиц на подложке, возбуждение и ионизация частиц газа и металла, а также плазмохимические процессы на подложке.

Известно, что парциальное давление азота, мощность на мишени и потенциал смещения на подложке оказывают значительное влияние на твердость и кристаллографическую ориентацию покрытий TiN, получаемых высокоскоростным распылением в магнетронной распылительной системе на твердосплавные подложки. Установлено, что изменение как потенциала смещения, так и мощности на мишени сильно меняют твердость и текстуру TiN покрытий. По мере изменения потенциала от 0 до 200 В и мощности от 2,3 до 10,0 кВт уровень микротвердости TiN покрытий по Виккерсу (0,5 Н) изменялся от 970 до 3290 HV. Текстурный индекс TiN покрытий при постоянном смещении 100В был строго (111) при низком уровне мощности 2,3 кВт. Текстура становилась случайной при увеличении мощности до 4 кВт и выше при том же смещении 100 В. При неизменном уровне мощности 10 кВт ориентация TiN-покрытий с отношением N/Ti, равном 0,79...1,01, которые получены при различном парциальном давлении  $N_2$ , имела узкий диапазон микротвердости между 3140 и 3400 HV, а индекс текстуры меняется от случайного до строгого (220), что более предпочтительно для достижения большей износостойкости при той же твердости.

Основной целью работы [6], посвященной исследованию влияния магнетронного напыления титана на поверхность закаленной инструментальной стали являлось изучение влияния температуры подложки при осаждении TiN на химический состав на границе, на адгезию и твердость пленки TiN и подложки.

Использовалась плоская магнетронная распылительная система постоянного тока. Подложку помещали в область интенсивной плазмы, на расстоянии 8 см от мишени. Магнетронной мишенью служил чистый (99,9%) титан. Титан подвергался реакционному распылению в газовой смеси Ar-10% $N_2$ . Общее давление составляло 0,67 Па, ток — 4 А, напряжение - 420 В, время осаждения - 60 мин, базовое давление перед напылением  $-3,4 \cdot 10^{-4}$  Па. Скорость напыления составляла примерно 0,1 мкм/мин.

Было установлено, что пленки TiN (максимальной толщиной до 7 мкм) подчиняются адгезионному механизму разрушения вплоть до температур 330°C а, при более высоких температурах - когезионному. Поверхностная и объемная твердость TiN возрастает от 2100 HV при 200°C

до 3200 HV при 350°C, а затем с повышением температуры уменьшается до 1200HV.

Защите легких сплавов (титан, алюминий и магний), используемых в аэрокосмической технике, магнетронным распылением нитрида титана посвящены исследования Технологического института штата Джоржия (США) [7]. Известно, что эти материалы склонны к интенсивному износу при контакте в условиях небольших или значительных относительных перемещений без смазки.

Образцы размером 10,16x15,75x6,35 мм, предназначенные для испытаний на трение и износ, были изготовлены из алюминиевого, магниевое и титанового сплавов. Покрываемые поверхности, подвергались шлифованию, промывке и сушке. Процесс магнетронного распыления проводили в атмосфере, представлявшей собой смесь аргона и азота, при давлении 0,09...0,15 Па. За счет изменения длительности процесса (при скорости осаждения 120 нм/мин) получали покрытия толщиной от 1 до 4,5 мкм.

Было легко получено покрытие с твердостью 1960 HV, золотистого цвета, которое имело параметры решетки с точностью 1...2%, совпадающие с табличными данными. Результаты рентгеновского анализа позволили сделать вывод о том, что покрытие имеет состав, близкий к стехиометрическому. Испытание на трение и износ проводились при комнатной температуре на машине трения при скорости скольжения 0,13 м/с, контртело - сталь с твердостью 61...63 HRC при шероховатости 0,4 мкм. Максимальное начальное давление составляло 0,62Па от расчетного значения предела текучести. При испытании использовали парафиновое минеральное масло. Условия и результаты испытаний представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия и результаты испытаний на износ образцов из алюминиевого сплава

Параметры	Без покрытия	С покрытием TiN		
		1,0 мкм	3,6 мкм	4,5 мкм
Нагрузка $10^3$ Н/м	63,0	63,0	63,0	63,0
Давление, $10^6$ Н/м <sup>2</sup>	257,2	257,2	257,2	257,2
Коэффициент трения	0,16...0,18	0,15...0,16	0,16...0,19	0,16...0,18
Потеря массы образца, мг	30,0	14,9	0,08	0,04
Потеря массы контртела, мг	-0,44	0,89	1,84	2,52
Путь трения, м	330	550	530	550

Таблица 2

Условия и результаты испытания образцов на износ литого магниевое сплава

Параметры	Без покрытия		С покрытием TiN 3,6 мкм	
	23,3	43,3	23,3	43,3
Нагрузка $10^3$ Н/м	23,3	43,3	23,3	43,3
Давление, $10^6$ Н/м <sup>2</sup>	133,8	182,0	133,8	182
Коэффициент трения	0,20...0,21	0,17...0,20	0,20...0,24	0,18...0,27
Потеря массы образца, мг	7,52	11,15	-0,01	1,18
Потеря массы контртела, мг	-0,36	0,00	0,6	1,46
Путь трения, м	231	231	550	550

Условия и результаты испытания образцов на износ титанового сплава Ti-6Al-4V

Параметры	Без покрытия	С покрытием TiN 3,6 мкм
Нагрузка $10^3$ Н/м	283,3	283,3
Давление, $10^6$ Н/м <sup>2</sup>	650,2	650,2
Коэффициент трения	-	0,13...0,15
Потеря массы образца, мг	5,15	-0,12
Потеря массы контртела, мг	0,43	1,61
Путь трения, м	2	550

Представленные результаты показывают, что покрытия из нитрида титана толщиной не менее 3,6 мкм снижают скорость износа алюминиевого сплава приблизительно на 2 порядка. Защита от износа, которую обеспечивает покрытие на титановом сплаве, более значительна. Известно, что в условиях скольжения титановые сплавы интенсивно изнашиваются и налипают. Убыль массы стержня из титанового сплава только при длине скольжения 2 м составляет 5,15 мг, тогда как убыль массы образца с покрытием из нитрида титана является отрицательной, т.е. продукты истирания переносятся на противоположную поверхность. Таким образом, как видно из табл. 3, в случае нанесения покрытия на титановые сплавы толщиной 3,6 мкм коэффициент износа снижается более чем на три порядка.

Для литого магниевое сплава твердое покрытие толщиной 3,6 мкм достаточно, чтобы обеспечить сопротивление износу при максимальном контакте напряжения, равном 0,62 от величины, предела текучести. При более высоком контактном напряжении повышается сопротивление износу, но полной защиты от износа нет. Очевидно, необходимо наносить более толстое покрытие. Этот результат аналогичен полученному износу алюминия с покрытием толщиной 1 мкм.

Итак, испытания на износ в условиях скольжения образцов с покрытием толщиной 1 ...4,5 мкм показывают, что покрытие из нитрида титана толщиной 3,6 мкм достаточно, чтобы снизить скорость износа до ничтожно низкого уровня, при условии, что контактное напряжение не превышает величины, равной 0,62 от значения предела текучести.

Таким образом, три рассмотренных сплава, представляющих интерес для аэрокосмической техники, могут быть успешно защищены твердым покрытием из нитрида титана.

Примеры получения пленок двух следующих групп с ковалентной (AlN) и ионной (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) связью, а также пленок оксинитрида (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N) приведены в работах [8, 9].

В работе [8] проведен теоретический анализ и экспериментально исследован процесс нанесения пленок AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом реактивного магнетронного распыления постоянным током на установках МИР-1 и LLS-801 (фирмы Balzers). В качестве распылительных устройств использовали магнетроны с дисковой ( $\varnothing 180$ мм) и прямоугольной (443x127x9 мм) мишенями.

Покрyтия наносились на подложки из стекла 30x30x1,5 мм и стали 07X16H6 30x30x1,5 мм.

Пленки нитрида алюминия обладают рядом интересных свойств [9]: высоким электрическим сопротивлением ( $10^8 \dots 10^{12}$  Ом·м) и пробивным напряжением (до  $10^4$  В/м), большой величиной диэлектрической проницаемости (до 10), низким коэффициентом термического расширения (около  $4 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>) при значительной теплопроводности (до 50 Вт/(мК), а также химической стойкостью к кислотам. В этой работе представлены результаты исследования пленок AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N и режимы их получения. Основное применение этих пленок - при азотировании кремниевых интегральных схем.

Пленки нитрида титана можно получать безреакционным магнетронным распылением. В этом случае мишени изготавливаются из порошков TiN и TiCN методами порошковой металлургии. Обычно используется классическая диодная распылительная система промышленной установки "МИР-2". Процесс нанесения покрытий производится при разрежении в вакуумной камере установки  $4,3 \dots 4,5 \cdot 10^{-5}$  Па; рабочий газ - аргон.

Покрyтие наносилось на торцы колец размером- 47x41x20 мм, выполненных из жаропрочного сплава ВСН-16, и на образцы-свидетели из этого же материала. Предварительная ионная очистка образцов проводилась в среде Ag при давлении в вакуумной камере 5...7 Па с помощью тлеющего разряда со следующими параметрами: напряжение на подложке - 1500В; ток разряда - 0,7...1 А; - время обработки - 20 мин. Время ионной очистки определялось по уменьшению тока разряда, повышению напряжения и прекращению визуального наблюдения искрения на поверхности подложки.

После ионной очистки детали и образцы нагревались в остаточной среде Ag при давлении  $5 \dots 9 \cdot 10^{-3}$  Па. Мощность нагревателя позволяла поднять температуру подложки до 673К. Нагрев осуществлялся в течение 20 мин. В процессе нагрева из пор на поверхность образцов выходили применявшиеся ранее пасты и эмульсии, поэтому цикл ионной очистки и последующего нагрева повторялся. Параметры окончательной ионной очистки выдерживались такими же, как и при предварительной очистке, аналогично определялось и время ионной очистки.

Сразу же после нагрева проводился процесс магнетронного нанесения покрытий. Учитывая различные физические и термодинамические свойства материалов, был осуществлен поиск оптимальных режимов их нанесения, которые представлены в табл. 4. Время нанесения покрытия выбиралось, исходя из необходимости получения покрытия толщиной 7...10 мкм.

Таблица 4

Параметры процесса осаждения TiN и TiCN

Параметры	Состав покрытия	
	TiN	TiCN
Напряжение разряда, В	560	580
Ток разряда, А	6	3
Время напыления, мин	30	40

Для улучшения формирования структуры покрытия и увеличения его адгезионной прочности на подложку подавался отрицательный потенциал смещения относительно анода магнетрона, равной 150В. Использование потенциала смещения способствовало усилению диффузионного проникновения атомов наносимого материала в поверхностный слой подложки на начальном этапе напыления, а в дальнейшем приводило к изменению структуры покрытия, что повышало его твердость и уменьшало влияние температурных коэффициентов расширения материалов подложки и покрытия.

Качество покрытий TiN и TiCN, нанесенных в магнетронной распылительной системе, определялось рентгеноструктурным анализом. Было установлено, что стехиометрический состав распыляемых частиц (мишени) и соответственно покрытия полностью сохраняется. Фазовый состав мишеней и покрытий также идентичен и соответствует составам распыляемых соединений TiN и TiCN.

Наряду с рентгеноструктурным на образцах-свидетелях проводился металлографический анализ с целью, определения микротвердости и толщины нанесения покрытий. Толщина покрытия измерялась с помощью магнитного толщиномера МИП-10, а также на поперечных сколах образцов с покрытиями при помощи растрового электронного микроскопа OSN-3V и интерференционного микроскопа МИИ-4. Микротвердость покрытий определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,5 Н. Результаты измерений представлены в табл. 5.

Таблица 5

Толщина и микротвердость покрытий

Параметры	Состав покрытия	
	TiN	TiCN
Толщина, мкм	9	7
Микротвердость, 10 <sup>9</sup> Па	19,6	17,7

Характеристики износа и трения нанесенных покрытий определялись на машине трения УМТ-1. Исследовалась пара трения "кольцо-кольцо" при торцевом взаимодействии. Кольцо, изготовленное из жаропрочной 14 стали ВСН-16 с нанесенным покрытием, закреплялось на диске силоизмерителя, контртело из подшипниковой углеродистой стали ШХ-15 крепилось на вращающемся патроне. Усилие прижима для всех образцов составляло 500 Н, частота вращения патрона 60 об/мин. Средний диаметр кольца и контртела был равен 46 мм, а ширина кольца трения. - 2 мм. Вокруг кольца устанавливался коаксиальный спиральный нагреватель, позволяющий нагревать образец до фиксированной температуры (200, 400 и 600°С) Задача испытаний состояла в проверке влияния температуры на триботехнические характеристики покрытий при заданном времени работы узла трения 40 мин. Режимы испытаний образцов с покрытиями TiN и TiCN и соответствующие им результаты расчета износостойкости и значения коэффициента трения представлены в табл. 6.

Анализируя результаты исследования триботехнических свойств покрытий из TiN и TiCN, прежде всего следует отметить различный характер влияния температуры на коэффициент трения этих материалов. Так, с

увеличением температуры от 200°C до 600°C коэффициент трения для TiN уменьшается с 0,77 до 0,32, но учитывая, что при этом уменьшается износ поверхности, можно предположить наличие массопереноса с контртела на испытываемое кольцо. Очевидно, можно рассчитывать на использование TiCN в качестве твердой смазки высокотемпературных узлов трения. Кроме того, в работах Института проблем материаловедения АН Украины также отмечается, что методом безреакционного магнетронного распыления мишени из нитрида титана можно получить пленки TiN по составу идентичные составу мишени. Основным фактор, позволяющий реализовать указанный метод - исключительно высокая реакционная способность атомарного азота, являющегося компонентом распыляемой мишени TiN.

Таблица 6

Износостойкость пленок TiN и TiCN

Состав покрытия	Температура образца, T, °C	Путь трения, S, м	Коэффициент износа, I, г/м	Коэффициент трения, $f_{cp}$
TiN	200	441	$3,4 \cdot 10^{-4}$	0,3
	400	403	$4,26 \cdot 10^{-5}$	0,4
	640	382	$3,14 \cdot 10^{-6}$	0,78
TiCN	200	345	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,77
	400	383	$8 \cdot 10^{-6}$	0,49
	600	400	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,32

В технологии магнетронного метода осаждения покрытий за последние годы появилось несколько новых направлений. Одно из них - исследования в области разбалансированных магнетронов, позволяющих существенно увеличить степень ионизации среды в непосредственной близости от подложки. При этом увеличение степени ионизации способствует получению пленки с максимально высокой плотностью и с относительно низкими остаточными напряжениями, что особенно важно для TiN пленок, а также позволяет осаждать пленки на трехмерные детали.

Другим направлением развития технологии магнетронного осаждения покрытий является перемешивание и модификация пленок из TiN при воздействии на них ионными пучками. Выбирая режимы облучения и атомы легирующей примеси с помощью метода ионной имплантации, можно модифицировать свойства получаемых пленок и повысить адгезионные свойства на границе раздела пленка-подложка за счет ионного перемешивания.

Так, например, в Горьковском филиале ИМАШ РАН изучались пленки TiN толщиной 0,05...0,1 мкм, полученные напылением на образцы из NaCl и алюмооксидной керамики. Одновременно осуществлялось облучение образцов непрерывными ионными пучками  $B^+$ ,  $P^+$  и  $Ar^+$  при плотности ионного тока  $j=1$  мкА/см<sup>2</sup> и энергии 40 кэВ. По данным электроннографических съемок пленок на просвет и измерению работы выхода электронов авторам удалось обнаружить, что при интенсивности облучения  $10^{14} \dots 10^{15}$  см<sup>-2</sup> в покрытии TiN наступает пластическая деформация. В этой же области наблюдается уменьшение коэффициента трения до значений 0,05...0,04. С увеличением дозы

облучения и приложенной на индентор нагрузки наблюдается тенденция возврата к исходным значениям коэффициента трения, равным 0,09...0,1.

Таким образом, можно отметить, что за последнее время резко расширился объем поисковых и прикладных исследований по применению магнетронных распылительных систем (МРС) в машиностроительных отраслях, существенно развиты физические представления о рабочих процессах в МРС, появились новые направления в развитии техники магнетронного распыления.

## Глава 2. МЕТОДЫ ИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ

Метод ионного осаждения впервые предложен Д. М. Мэтоксом в 1974 г. [27, 29]. Сущность его заключается в испарении материала, дальнейшей ионизации и ускорении по направлению к поверхности детали под действием приложенного к ней отрицательного потенциала.

Испарение металла происходит чаще всего электронным лучом в атмосфере тлеющего разряда, который возбуждается между катодом-подложкой и анодом-испарителем [26]. На подложку подается отрицательный потенциал величиной 1 – 5 кВ.

Рабочий газ (аргон) напускают в камеру до давления  $10^{-2} - 10^{-3}$  мм.рт.ст. после предварительного вакуумирования установки ( $10^{-5} - 10^{-6}$  мм.рт.ст.). Атомы испаренного металла в плазме ионизируются, а высокий отрицательный потенциал на подложке вызывает интенсивную ионную бомбардировку поверхности конденсации в процессе осаждения материала.

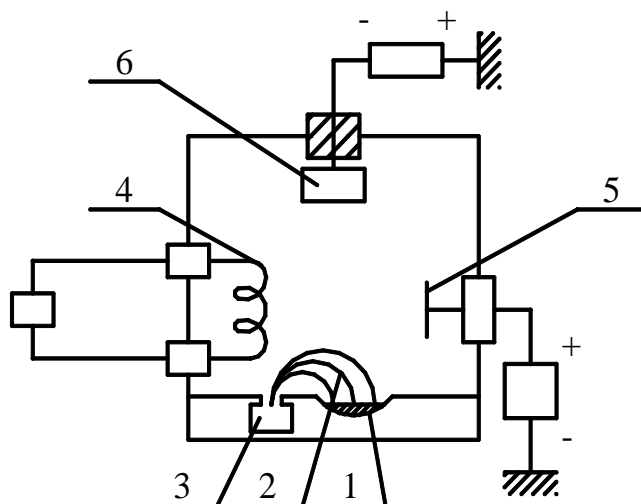


Рис.6. Схема установки ионного осаждения с триодной системой и дополнительной ионизацией парового материала, испаряемого лучом электронно-лучевой пушки.

На рис.6 показана схема установки ионного осаждения с триодной системой и высоковольтной электронно-лучевой пушкой. Испарение материала

мишени 1 осуществляется лучом 2 высоковольтной электронно-лучевой пушки 3. Электроны, испускаемые накаливаемым катодом 4 и расплавом материала, ускоряются по направлению к дополнительному электроду-аноду 5 и ионизируют испаряемый материал. Нейтральные атомы и ионы пара осаждаются на поверхность основы 6, образуя покрытие.

Повышенное давление улучшает однородность покрытия, создаются условия для нанесения их на затененные участки изделия. Это связано с тем, что при типичном рабочем давлении в условиях ионного осаждения ( $10^{-2}$  мм.рт.ст.) средняя длина свободного пробега частиц составляет 5 мм. Таким образом, имеет место значительное число столкновений осаждаемых частиц и атомов аргона и изменения их траектории.

Высокая прочность сцепления покрытия с подложкой обеспечивается не только за счет предварительной ионной очистки последней в результате бомбардировки поверхности ионами аргона, но и за счет внедрения ионов покрытия в подложку на глубину до 5 нм.

Постоянное поддержание отрицательного потенциала на подложке приводит к распылению около 30% осаждаемого материала. Хотя это снижает производительность, но зато способствует получению покрытия высокой плотности, поскольку в первую очередь распыляются атомы, имеющие пониженную связь с осажденным слоем.

Благодаря ионной обработке повышается чистота конденсата, улучшается структура, растет плотность и адгезионная прочность покрытия. Наблюдается переход от нормальной столбчатой структуры к более плотной равноосной структуре зерен.

На структуру покрытия оказывает влияние потенциал на подложке. Установлено, что регулированием потенциала на подложке можно осаждают покрытия с заданной ориентировкой, что обеспечивает хорошую адгезию и износостойкость покрытия. В частности, максимальная износостойкость покрытий из TiC и TiN толщиной до 5 мкм, полученных по диодной схеме с электронно-лучевым испарением, достигается при потенциалах на подложке соответственно  $-400$  и  $-200$  В, которые обеспечивают предпочтительную ориентировку структуры.

Твердые керамические соединения в основном осаждают в атмосфере, содержащей реактивные газы: азот, кислород, метан, ацетилен и др. Реактивным ионным осаждением получены такие износостойкие покрытия, как TiC, TiN, Ti(C,N), CrN, ZrC, WC, HfC, TaN, BN.

На получение соответствующих соединений существенное влияние оказывают, кроме парциального давления газа, энергетические параметры процесса. Так, при ускоряющем потенциале на изделии более 5 кВ и плотности ионного тока  $0,4 - 0,5$  мА/см<sup>2</sup> на деталях формируется слой, состоящий преимущественно из TiN. При увеличении плотности тока до  $0,5 - 1,0$  мА/см<sup>2</sup> формируется слой Ti<sub>2</sub>N.

Для осаждения TiN парциальное давление азота должно находиться в пределах  $(0,3-1,5) \cdot 10^{-4}$  мм.рт.ст. Установлено, что при точении ионное осаждение обеспечивает более высокую стойкость инструмента, чем

газофазное осаждение.

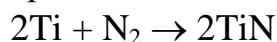
Основным недостатком этого метода является использование дорогостоящего высоковольтного оборудования для получения электронного луча, а также травление поверхности основы перед напылением, например, на стадии предварительной очистки на изделие может подаваться отрицательный потенциал до 15 кВ [27].

### Глава 3. МЕТОД ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Методы ионного осаждения нашли довольно широкое применение, но и они в свою очередь имеют ряд недостатков. Так если при ионном осаждении удастся ионизировать 10 – 40% атомов пара, то при дуговом испарении материалов катодным пятном вакуумной дуги степень ионизации металлической плазмы достигает 50 – 90% [29, 30]. Из этого следует, что с применением дугового (ионно-плазменного) метода можно добиться большего эффекта по сравнению с другими методами.

В этих методах плазменный поток генерируется в результате эрозии материала в катодных пятнах, горящих на охлаждаемом катоде, который изготавливают из материала, соответствующего составу материала покрытия. Анодом чаще всего служит камера. Разряд поддерживается в вакууме в пределах  $10^{-5}$  –  $10^{-3}$  мм.рт.ст. Подача в вакуумное пространство реагирующих газов (азота, метана и др.) в условиях ионной бомбардировки приводит к конденсации покрытия на поверхности режущего инструмента, благодаря протеканию плазмохимических реакций [26, 31, 32].

Под действием первичных электронов и ионов, генерируемых в дуговой промежуток катодом, происходит ионизация испарившегося вещества и реагирующих газов, что приводит к образованию высокоскоростных потоков, состоящих как из заряженных, так и из нейтральных частиц материала катода и реагирующих газов. Плазма с ионами катода разгоняется посредством приложения отрицательного потенциала к покрываемым деталям, где идет плазмохимическая реакция ионов с реактивным газом, например:



Ввиду высокой плотности энергии в катодном пятне возможно испарение любых электропроводящих материалов, в том числе тугоплавких материалов IV – VI групп Периодической системы элементов.

Одним из этих методов получившим наибольшее распространение является метод КИБ (конденсация покрытий из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой) [26], при котором на подложку оказывается воздействие высокоэнергетических частиц, обеспечивающих очистку поверхности перед нанесением покрытия и повышающих прочность сцепления покрытия с подложкой.

Характерной особенностью метода КИБ (рис.7) является высокая химическая активность испаряющегося материала, обусловленная образованием конденсата при электродуговом испарении материала катода за счет которого конденсат преобразуется в высокоионизированный поток

низкотемпературной плазмы.

Степень ионизации испаряемого металла и газа зависит от кристаллохимической природы испаряемого металла, давления газа, напряженности магнитного поля (для установок, снабженных плазмооптическими устройствами).

Отрицательный потенциал порядка 1 кВт перед нанесением покрытия обеспечивает предварительную ионную очистку изделия и его прогрев до

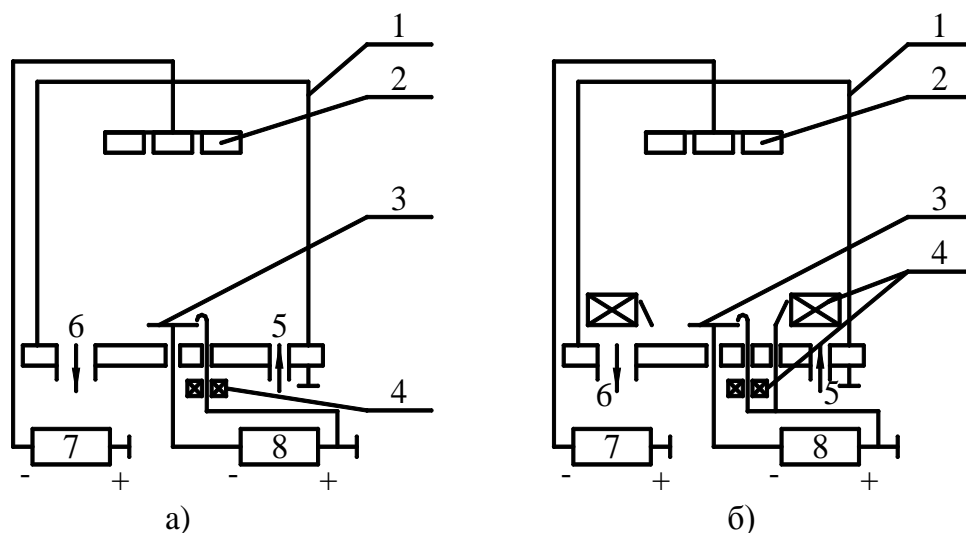


Рис.7. Схема установки вакуумного ионно-плазменного метода: а–вакуумно-плазменная установка обычного типа; б–вакуумно-плазменная установка с плазмооптической системой; 1–вакуумная камера (анод); 2–подложка; 3–испаритель (катод); 4–электромагниты; 5–подача реакционного газа; 6–к вакуумному насосу; 7–источник питания для подачи отрицательного потенциала к подложке; 8–источник питания дуги

заданной температуры ионами металлической плазмы, а потенциал примерно 140 – 220 В во время процесса позволяет получить плотное покрытие из TiN твердостью 22000 – 30000 Н/мм<sup>2</sup> [26, 31].

Данный метод характеризуется высокой степенью ионизации парового потока. Возможность размещения источников напыления в любом положении относительно покрываемого изделия обеспечивает равномерность толщины покрытия независимо от формы детали.

Так как конденсат в процессе осаждения подвергается интенсивной бомбардировке ионами испаряемого вещества, то происходит частичное его распыление. В результате резко возрастает подвижность атомов на поверхности инструмента, происходит активация химических реакций между конденсатом и компонентами реакционной газовой смеси [30, 33, 34].

Существенное расширение технологических возможностей электродуговых испарителей связано с дополнительным наложением на плазменный поток электромагнитного поля (рис.8) [33]. При наложении внешнего аксиально расходящегося магнитного поля реализуется режим плазменного ускорителя (головский торцевой плазменный ускоритель).

В ускорителе имеются две зоны – зона генерации (область катодных микропятен), где процессы не зависят от магнитного поля и определяются лишь видом материала катода, и зона ускорения, на процессы в которой сильное влияние оказывает магнитное поле. Холовский метод реализован на установке модели «Пуск», предназначенной для нанесения износостойких покрытий [33].

С помощью этого метода можно наносить покрытия как самих металлов, так и их химических соединений типа нитридов, карбидов, боридов, оксидов, сульфидов, тугоплавких металлов, что представляет большой интерес, так как способствует увеличению спектра эксплуатационных свойств подложки.

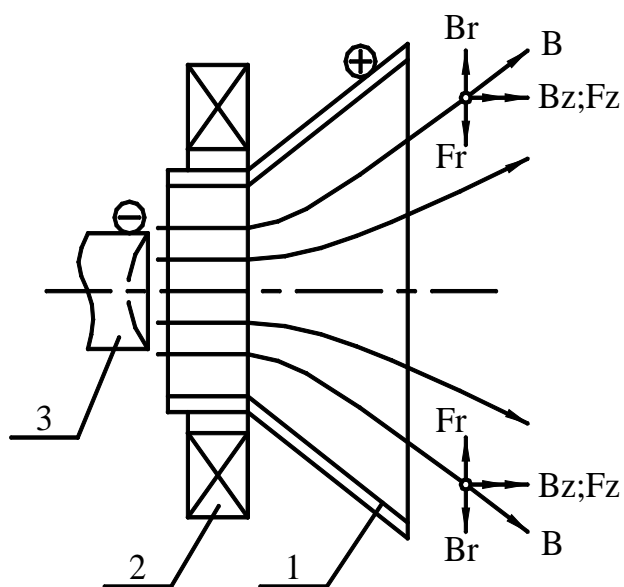


Рис.8. Холовский торцевой ускоритель: 1–анод; 2–электромагнитная катушка; 3–катод;  $B_r$  и  $B_z$ –радиальная и аксиальная компоненты аксиально расходящегося магнитного поля;  $F_z$ –сила, приводящая к эффектам фокусировки плазменной струи по оси системы,  $F_z = j\varphi B_r$ ;  $F_r$ –сила, приводящая к эффектам доускорения плазмы,  $F_r = j\varphi B_z$

В настоящее время в промышленности используется несколько модификаций ионно-плазменных установок, некоторые характеристики которых приводятся в табл.7.

Основными техническими характеристиками ионно-плазменных установок являются: скорость осаждения-  $V_H$ ; продолжительность процесса-  $\tau_n$ ; температура подложки (изделия)-  $t_u$ ; мощность установки-  $N_y$ ; размеры вакуумной камеры-  $h$  и  $D$ ; количество испарителей-  $n_u$ .

Основные отличия приведенных моделей заключаются в скорости испарения материала катода, количестве, форме и размерах вакуумных камер, количестве и расположении электродуговых испарителей по камере установки.

Наилучшими возможностями по скорости нанесения покрытий можно выделить установку “Пуск-79”.

Таблица 7

Характеристики ионно-плазменных установок

Тип установки	$V_H$ , мкм/мин	$\tau_p \cdot 10^2, с$	$t_u, ^\circ C$	$n_u$ , шт	Размеры камеры, мм		$N_y$ , кВт	Организация, разработчик
					D	h		
Пуск79-1*	0,05-0,13	1,2-1,6	330-800	1	360	450	40	-
ИЭТ-8И	0,075	10,5	330-800	3	900	500	60	-
“Булат-3Т”	0,05-0,13	10,8	330-800	3	500	500	47	ХФТИ г. Харьков
ННВ-6.6-И1 (Булат-20)	0,13-0,50	-	330-800	3	600	600	27	ВНИИЭТО СКБСар.ЗЭТО г.Саратов
“Булат-6”	0,25-0,83	-	-	3	500	-	48	-
Пуск-79*	0,5-1,0	-	-	2	360	450	16	НИИТ автопром, г. Москва
Пуск-83*	0,4-0,8	-	-	2	300	400	15	НИИТ автопром, г. Москва
ННВ 9,5-И1 (Булат-21)	0,13-0,50	-	-	4	900	500	35	ВНИИЭТО СКБСар.ЗЭТО г.Саратов
ННВ 6.10-И1 (Булат-22)	0,13-0,50	-	-	4	600	1000	35	ВНИИЭТО СКБСар.ЗЭТО г.Саратов
ИЭТ-8-И2 (Булат-23)	0,13-0,50	-	-	2	900	500	20	ВНИИЭТО СКБСар.ЗЭТО г.Саратов
Булат-2-УЗ	0,08-0,30	-	-	3	600	600	-	Укроргсманкин пром, г. Харьков
Юнион	0,50-0,80	-	-	2	600	600	20	НПО”Ритм”, г. Белгород
ВУ-15	0,30-0,50	-	-	1	600	540	15	СМЗ, г.Сморгонь
Титан 14	-	-	-	4	$V=0,4м^3$		-	ГФВТ, Болгария
Титан 17	-	-	-	7	$V=1м^3$		-	ГФВТ, Болгария
Титан 22*	-	-	-	2	$V=0,4м^3$		-	ГФВТ, Болгария

Примечание: \* Двухкамерная установка,  $V_H$  - скорость нанесения покрытия;  $\tau_p$ -полное время процесса;  $t_u$ -температура изделия;  $V$ - объем камеры;  $n_u$ -количество испарителей;  $h, D$ - высота и диаметр камеры соответственно;  $N_y$  - мощность установки; ГФВТ - Государственная фирма вакуумных технологий (Болгария).

Установки ННВ6.10-И1 (Булат-22) и “Титан-17” предназначены для нанесения покрытия на длинномерные детали. На установке “Титан-17” можно наносить равномерные покрытия на детали длиной до 1,5 м, в котором сеть испарителей расположена по двум противоположным образующим цилиндра: три с одной стороны и четыре с другой, стороны - соответственно в шахматном порядке.

### 3.1. Конструкционные покрытия

Технологический процесс нанесения покрытий вакуумной дугой обладает большими потенциальными возможностями в плане создания новых видов покрытий. В отечественных и зарубежных публикациях приводятся многочисленные примеры процессов получения с помощью вакуумных технологий многослойных конструкционных композитов, представляющих смесь металлических и неметаллических материалов, а также получение методом плазменного напыления керамических огнеупоров с композитным металлическим наполнителем

Так, например, в Уфимском авиационном институте был разработан новый методический подход к созданию широкого класса конструкционных покрытий, эффективность которого демонстрируется на примере покрытий с регулярной структурой (РС) и внутренними каналами охлаждения.

Новое направление в практике нанесения специальных покрытий связано с использованием при формировании покрытия различного рода удаляемых наполнителей. Раздельное по времени или в пространстве нанесение наполнителя и слоя металла позволило создать на поверхности подложки после удаления наполнителя объемную конструкцию с заданным внутренним строением. Эта технология получения конструкционных покрытий дала возможность непосредственно формировать на деталях сложные поверхности с внутренними полостями, а также изготавливать элементы устройств и сами устройства.

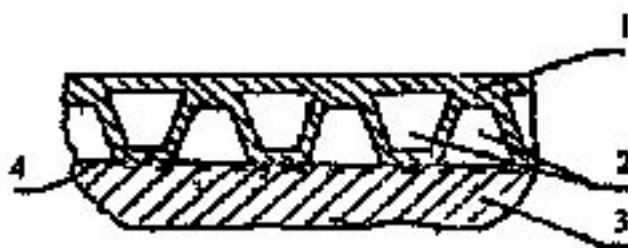


Рис. 9

В качестве примера показано специальное теплозащитное покрытие 1 с внутренними каналами охлаждения 2, полученное методом вакуумного ионно-плазменного и плазменного напыления при атмосферном давлении на материале основы 3, поверхность 4 которой подготавливалась по специальной технологии (рис.9).

Заметим, что конструкционные покрытия такого вида обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными сплошными конструкциями и с системой каналов охлаждения, выполненных в основном материале. При этом усталостные испытания образцов с разработанными покрытиями, внешняя оболочка которых получена по технологии нанесения покрытий с РС из сплава системы NiCrAlY, показали увеличение предела прочности при температуре 850°C на 40 МПа по сравнению с покрытиями того же исходного химического состава, нанесенными по традиционной технологии.

Использование покрытий с внутренними каналами охлаждения в качестве теплозащитной оболочки позволяет рекомендовать в теплонапряженных конструкциях материалы с более низкими показателями по жаропрочности, жаро- и термостойкости. Отмечается также, что формирование подобной

теплообменной конструкции на деталях со сложной пространственно-криволинейной поверхностью в настоящее время невозможно ни одним из известных способов.

### 3.2. Антифрикционные и износостойкие покрытия

Бесспорно, что первое место среди покрытий, наносимых методом вакуумной дуги, занимают покрытия из нитрида титана. Однако самые первые публикации, относящиеся к началу 70-х годов, когда исследования в области плазменных ускорителей дали толчок работам МВТУ им. Баумана и Харьковского ФТИ в области технологического применения стационарных плазменных ускорителей, были посвящены напылению тугоплавких металлов. И только, судя по публикациям, с 1978 года следует вести отчет работам, посвященным реактивным вакуумно-дуговым процессам и, в частности, процессам получения нитридов титана.

Наиболее систематические исследования проведены в этой области специалистами Московского станкоинструментального института, Московского авиационного института, научно-исследовательского института авиационных технологий, Ташкентского государственного авиационного института.

Учитывая, что узлы трения режущего и штампового инструментов эксплуатируются при значительных знакопеременных (часто ударных) нагрузках и температурах, высокая твердость TiN пленок не всегда позволяет обеспечить износостойкость инструмента из-за разрушения контактных поверхностей. Поэтому наряду с высокой твердостью пленки должны обладать запасом пластичности и вязкости.

В работе [10] исследовали влияние азота на напряженное состояние, структуру и свойства покрытий, получаемых методом КИБ (конденсация с ионной бомбардировкой).

Нанесение покрытий на образцы из быстрорежущей стали Р6М5 проводилось - на установке ННВ6,6-И1. В качестве катода использовался титан. Содержание азота в покрытии регулировалось изменением давления азота в пределах  $10^{-3} \dots 2$  Па.

Параметры получаемой структуры и остаточные напряжения в покрытиях TiN в зависимости от давления азота в камере представлены в табл. 8.

Таблица 8

Параметры структуры и остаточные напряжения в покрытиях TiN в зависимости от давления азота в камере

Давление азота, Па	$9 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	9
Фазовый состав	$\alpha + \text{TiN} + \text{Ti}_2\text{N}$	$\alpha + \text{TiN} + \text{Ti}_2\text{N}$	$\alpha + \text{TiN}$	TiN	TiN
Содержание азота, %	35	42	48	53	44
Количество капельной фазы, %	30	20	15	7	5
Количество кристаллитов с ориентацией [111], текстура, %	48	-	77	98	99
Остаточные напряжения сжатия, $10^6$ Па	200	700	-	1300	1700

Видно, что увеличение давления азота обеспечивает высокий уровень остаточных сжимающих напряжений  $\sigma_1$ , достигающих 1700 МПа. Остаточные напряжения (структурные) возникают в покрытии при конденсации и последующем охлаждении покрытия (термические).

Уровень сжимающих напряжений определяет структуру покрытий, наблюдается увеличение текстуры, проявляющееся в возрастающей до 98..100%-й ориентации кристаллов с направлением (111), параллельным поверхности подложки. Наблюдается изменение текстуры покрытия по глубине. В верхних слоях строение менее упорядочено, чем в нижних слоях, из-за ухудшения теплоотвода в подложку. Это обратно тому, что необходимо для обеспечения эксплуатационных свойств покрытия.

Усиление экранирующей роли нитрида титана на поверхности мишени вызывает уменьшение количества частиц капельной фазы в покрытии при росте давления азота в камере. С точки зрения обеспечения высокого уровня свойств поверхности при контактных взаимодействиях указанная структура и напряженно-деформированное состояние покрытия являются оптимальными.

Уменьшение давления азота ниже  $10^{-2}$  Па приводит к снижению микротвердости покрытий, что обусловлено изменением количества  $\alpha$ -фазы в TiN. При этом сильно возрастают количество и размеры частиц капельной фазы.

Исследования влияния содержания азота в покрытиях TiN на структуру и свойства позволили сделать заключение, что обеспечение высокого комплекса свойств в однослойном покрытии невозможно. Для создания покрытия, обладающего максимальной адгезией к стальной подложке и оптимальными эксплуатационными свойствами рабочей поверхности необходимо, чтобы его конструкция включала несколько слоев [11].

Предлагается проектировать каждый слой по его функциональному назначению. При этом прилегающий к подложке слой должен обладать высоким уровнем металлических связей для обеспечения высокой адгезии с подложкой. В верхнем слое наоборот должны преобладать ионные связи, что обуславливает минимум поверхностной энергии покрытия. Между этими слоями должен находиться промежуточный слой, обеспечивающий высокую когезию покрытия за счет минимального градиента свойств между подслоем и рабочим слоем.

Обеспечение выше указанных свойств можно достичь за счет использования нестехиометрии. Модель нитрид титанового покрытия выглядит следующим образом: нижний слой  $TiN_x$  с дефицитом азота, например  $TiN_{0,60}$ , а верхний слой ближе к стехиометрическому составу  $TiN_{-1,0}$ , между двумя слоями покрытия переменного состава по сечению приближающееся линейно к  $TiN_{1,0}$

В работе [41] исследовано влияние нестехиометрии на свойства нитрид титанового покрытия (рис. 10, 11).

При рассмотрении конкретного применения в работе [11] подробно изучаются пленки TiN для тяжело нагруженных узлов трения, в которых теплостойкость не является регламентирующим свойством, в частности для

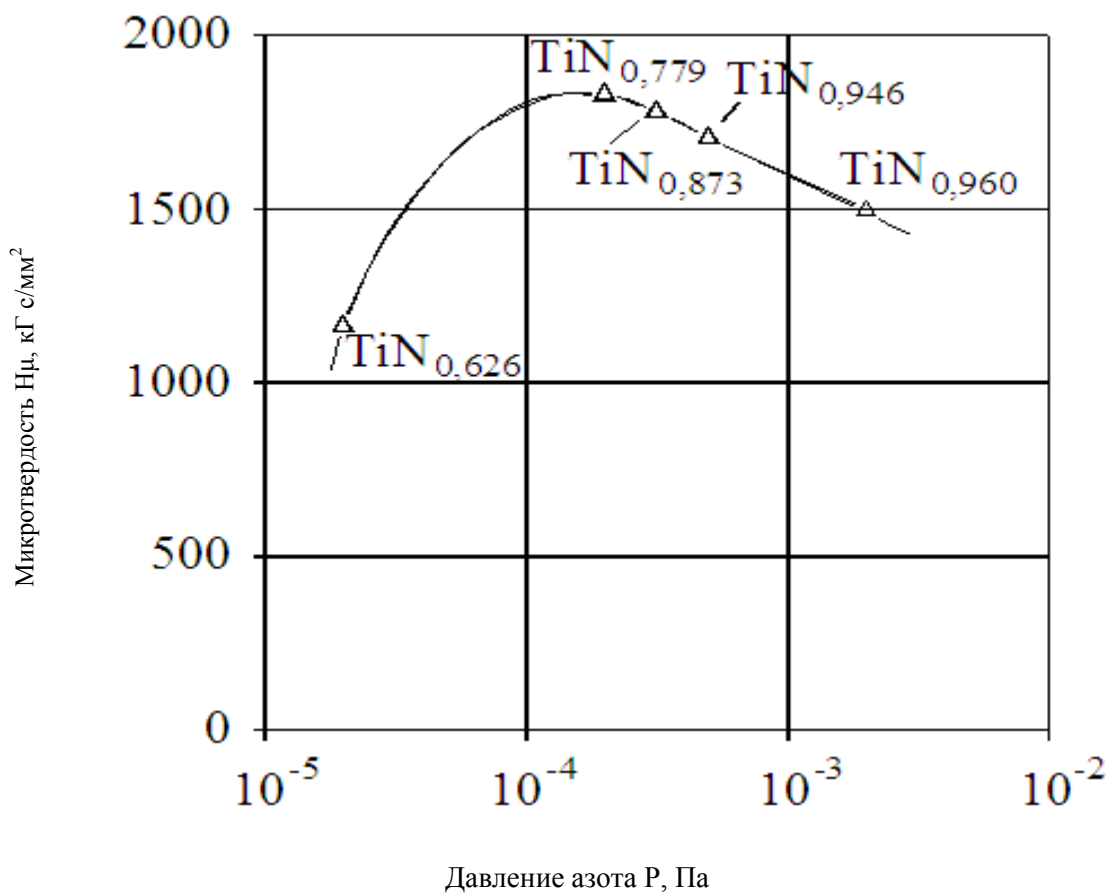


Рис.10. Влияние нестехиометрии на микротвердость покрытий.

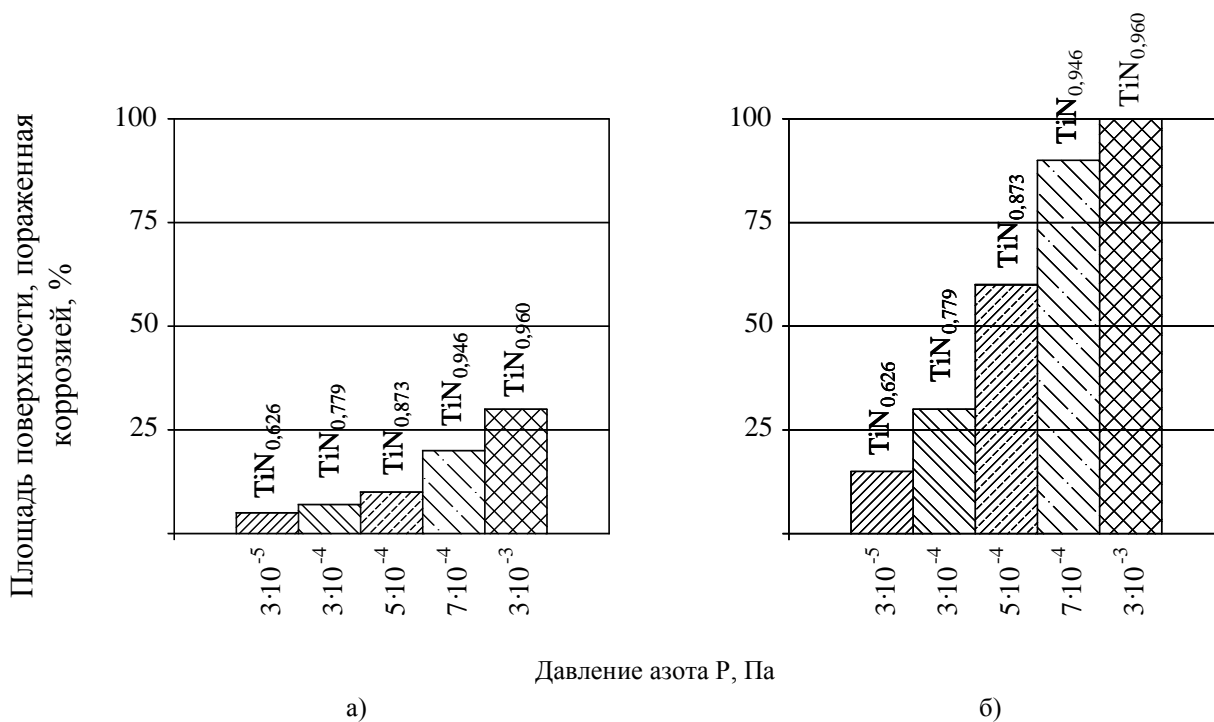


Рис. 11. Влияние нестехиометрии на коррозионную стойкость покрытий после: а) 2-3 мин., б) 15 мин.

штампов холодного деформирования, где изнашивание происходит в условиях малоциклового фрикционной усталости. Здесь для обеспечения работоспособности был необходим иной комплекс физико-химических свойств: твердость, вязкость, износостойкость в условиях трения скольжения без смазки.

Поэтому основной целью этого исследования было в основном изучение износостойкости покрытий TiN с разным фазовым составом, который регулировался при изменении давления азота в камере установки ННВ-6.И1 в пределах  $(2...9) \cdot 10^{-3}$  Па. Покрытия осаждались методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ).

Испытания образцов на износ (в условиях трения без смазки) проводились на машине ИМП-3 по схеме вал-плоскость. Удельные нагрузки по Герцу составляли 400 МПа, что соответствует реальным 20 нагрузкам, действующим в контактной зоне штампа. Образцы с покрытиями изготавливались из стали X12M, а в качестве контртела использовались кольца из стали У8. Частота вращения вала (кольца) составляла  $10 \text{ мин}^{-1}$ , время испытания - 30 мин. После испытания с помощью профилографа-профилометра измерялся линейный износ образца с покрытием, по величине которого определялась интенсивность изнашивания  $I$ . Параллельно выполнялись рентгенофазовый, металлографический и Оже-спектроскопический анализы испытуемых образцов.

Анализ экспериментальных результатов показал, что максимум износостойкости фиксируется при давлениях азота  $(2...5) \cdot 10^{-2}$  Па. Это совпадает с экспериментальными значениями твердости (30...32 ГПа) и связано с появлением в структуре  $\text{Ti}_2\text{N}$ . Металлографические исследования показали, что  $\text{Ti}_2\text{N}$  образуется на границе контакта капельной фазы (неионизированного азотом  $\alpha\text{-Ti}$ ) с нитридом титана, дефектным по азоту (35...42 ат.%  $\text{N}_2$ ) в результате твердофазной реакции  $\text{TiN}_{1-x} + \alpha\text{-Ti} \rightarrow \text{Ti}_2\text{N}$ .

Влияние ионно-плазменных покрытий из нитрида титана на износостойкость и контактную выносливость высоколегированных подшипниковых сталей исследовалось в работе [12]. Цель работы - изучение ряда эксплуатационных свойств нитрида титана для последующего использования его в качестве покрытий подшипников качения и скольжения. Проводились испытания на износ и изучалась контактная выносливость образцов с покрытиями. Определялись следующие свойства образцов с покрытиями:

- износ  $/_{\text{мас}}$  при трении качении без смазки в паре с шариком  $\varnothing 9,5$  мм из стали 8Х4В9Ф2Ш, нагрузка 10 Н, износ оценивали по среднему значению потери массы образца;

- контактная выносливость  $W_{\text{конт}}$  при обкатке шариками  $\varnothing 04,76$  мм из стали 8Х4В9Ф2Ш, максимальное контактное напряжение составляло 4500 МПа, смазка - масло индустриальное И-20А;

микротвердость  $H\mu$  на образцах с покрытиями толщиной 10 мкм определяли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н;

- вязкость  $\ddot{E}$  по Палмквисту оценивали на приборе Виккерса по

соотношению текущей нагрузки на инденторе к длине трещины, сформированной при вдавливании в углах отпечатка;

- адгезия  $K_{адг}$  к основе и когезия  $K_{ког}$  покрытия определялись на склерометре специальной конструкции при нагрузке 2 и 5 Н по ширине трещин, возникающих при царапании;

- остаточные напряжения  $\sigma_{ост}$  определяли методом рентгеновской тензометрии.

Результаты измерений сведены в табл. 9.

Таблица 9

Структура и свойства образцов с покрытиями из нитрида титана

Тип покрытия	$H\mu$	$\bar{E}$ , Н/м <sup>-6</sup>	$\sigma_{ост}$ , МПа	$K_{адг}$	$K_{ког}$	$I_{мас}$ , мг	$W_{конт}$	
							N <sub>10</sub>	N <sub>50</sub>
Однослойное со стехиометрическим TiN	25	26	-1300	0,4	0,4	0,9±0,1	39,5	145,8
Однослойное с достехиометрическим TiN	35	14	-600	0,8	0,8	1,7±0,6	59,7	86,2
Многослойное со стехиометрическим TiN	30	>60	-2000	0,8	0,2	0,8±0,2	21,7	91,3
Без покрытия	-	-	-	-	-	2,2±1,0	26,6	95,2

Результаты испытаний показали, что максимальной износостойкостью при трении качении обладают многослойные покрытия. Они превышают по этому критерию образцы без покрытия в 2,75 раза. Получение многослойного покрытия авторы осуществляли последовательным нанесением подслоя (2-я строка табл.9) с текстурой, увеличивающейся от основы к поверхности, что обеспечивало высокую адгезию покрытия, и на поверхности этого покрытия формировали стехиометрический состав TiN, близкий по текстуре к 100% (1-я строка табл.9). При этом, изменяя давление реактивного газа в камере, можно получать многослойные покрытия из одного и того же материала с различной твердостью по сечению.

Проведенные испытания позволили сделать вывод о том, что применение того или иного покрытия обусловлено механизмом повреждаемости, ответственным за отказ подшипника в конкретных условиях эксплуатации. Для подшипников, подверженных заеданию, сильному схватыванию, износу контактных поверхностей (шарнирные подшипники), рационально использовать многослойное покрытие с рабочим слоем из стехиометрического нитрида титана, с совершенной аксиальной текстурой, повышенной вязкостью и малой когезионной прочностью. Для подшипников, основным механизмом отказов которых является контактная усталость (шарикоподшипники), предпочтение следует отдавать покрытию с высокой твердостью и когезионной прочностью. Наиболее универсальным покрытием, обеспечивающим оба эксплуатационных критерия, является однослойное покрытие со стехиометрическим составом нитрида титана.

Несмотря на большой объем уже проведенных исследований износостойких пленок на основе TiN, продолжают развиваться следующие направления новых исследований отдельных принципиальных вопросов их технологии:

- влияние азота и остаточных газов на свойства пленок;
- влияние температуры подложки на параметры пленок;
- влияние времени конденсации и углов наклона подложки на толщину пленки;
- сепарирование потоков металлической плазмы из источника.

Проведенные в работе [13] спектроскопические измерения абсолютных концентраций атомов азота в газометаллической плазме вакуумной дуги при изменении условий в разряде показали их определенную корреляцию со скоростями роста нитрид-титановых конденсатов. При этом пока не выяснен вопрос, какой из химически активных компонентов плазмы N, N<sub>2</sub> или N<sub>2</sub><sup>+</sup> в большей степени влияет на скорость образования конденсированной фазы.

В целом ряде исследований было отмечено, что состав остаточной атмосферы на этапе предварительной ионной бомбардировки сильно влияет на фазовое структурное состояние образующихся подслоев, что определяет адгезию  $F_{адг}$  пленок TiN. По данным авторов [14] очистку поверхности рекомендуется проводить в нейтральной атмосфере (Ar) при потенциале подложки  $U_n = 1100$  В, при этом образуются диффузионные подслои с хорошими механическими характеристиками.

Большая энергия конденсирующихся частиц позволяет получать покрытия с высокой адгезией к основе, имеющей температуру поверхности, при которой в обычных условиях образование многих химических соединений затруднено. При температуре 200...600°C на поверхности подложки присутствуют карбиды и нитриды, температура образования которых в равновесных условиях составляет 1000°C. Причиной их появления является не только перегрев подложки в тонких поверхностных слоях, но, главным образом, высокая активность процессов взаимодействия заряженных частиц с газовой средой и твердым телом.

Авторы [15] оптимизировали влияние температуры на адгезию покрытия TiN к подложке из стали X18H9T и определили, что оптимальная температура находится на уровне 500±3 °С. Однако, удержать такую температуру при классической циклограмме традиционной технологии довольно трудно. Поэтому был опробован способ нанесения пленки TiN на установке "Пуск-81" последовательными повторяющимися циклами, включающими очистку, конденсацию и охлаждение. Этот способ позволил снизить градиент напряжений между пленкой и подложкой, вызываемый различием их коэффициентов температурного расширения,

Многие детали, особенно детали технологической оснастки, имеют сложную геометрию поверхностей, ориентированных к плазменному потоку под разными углами, поэтому на этих поверхностях наблюдается формирование покрытий разной толщины. Для получения качественных покрытий необходимы установки, оснащенные несколькими испарителями (типа "Булат-3Т"), которые позволяют надежно наносить пленки на все поверхности сложнофасонной детали.

Известно, что при использовании вакуумно-дугового процесса в плазменном потоке, особенно в случае вакуумной дуги с холодным катодом,

присутствуют макрочастицы - капли и твердые осколки материала катода, что приводит к образованию дефектов в осаждаемом покрытии и, как следствие, к снижению защитных свойств покрытий. Устранить указанный недостаток позволяет применение сепарирующих систем, обеспечивающих отделение заряженных компонент от макрочастиц и нейтралов. Систему сепарирования можно использовать для управления свойствами пленок.

Вакуумно-дуговые покрытия находят в настоящее время широкое применение в различных отраслях промышленности, так как они позволяют существенно повысить служебные свойства изделий и не требуют замены основного материала матрицы. С технологической точки зрения интересно получать покрытия, обладающие как высокой твердостью, так и пластичностью. Одним из способов получения подобных покрытий является создание карбонитридных покрытий, с различным содержанием углерода и азота. Исследование структуры  $TiC_xN_{1-x}$  покрытий представляет определенный интерес ввиду того, что в зависимости от концентрации вводимых в реакционную камеру азота и ацетилена и давления в камере структура конденсатов будет существенно изменяться.

Так, по данным [16] установлено, что с увеличением содержания углерода в карбонитридном покрытии на стальной поверхности (Ст3) меняется параметр кристаллической решетки от нитрида до карбида по мере увеличения содержания углерода. Отмечено, что с увеличением содержания углерода в составе покрытия текстура изменяется по линейному закону и при составе покрытия  $TiC_{0,79}N_{0,21}$  исчезает совсем.

Карбонитрид титана, полученный в работе [17] на образцах из Армко железа и стали Р6М5, сформирован с ярко выраженной текстурой (111). Отличительной особенностью исследованных покрытий является наличие остаточных напряжений сжатия, величина которых с повышением температуры подложки и толщины покрытия снижается, что существенно для выбора оптимальных режимов их нанесения.

Большой объем исследований свойств карбидов и нитридов металлов, проведенный в ВИАМ, позволил определить микротвердость этих соединений (табл.10).

Таблица 10

Микротвердость карбидов и нитридов

Материал покрытия	$Cr_2C_2$	TiN	TiC	$Mo_2C$	TaN	TaC	ZrN	ZrC	VC	VN
Микротвердость	33	35,7	16	26,7	27	38,6	25	27	18,5	29

Следует выделить следующий типы пленок, наиболее стойкие к эрозионному износу: для титановых сплавов - нитриды ванадия, циркония, титана, карбида, хрома, а для сталей - карбиды хрома, титана, нитрид ванадия.

Такое внимание к карбидам и карбонитридам объясняется еще и тем, что именно они позволяют существенно расширить возможности покрытий применительно к различным условиям эксплуатации. Так, для каждой пары

материалов режущий инструмент - деталь существует довольно узкий диапазон режимов резания и с целью получения универсального покрытия на поверхностях режущего инструмента следует использовать многослойные покрытия.

В работе [18] были проведены систематические исследования влияния износостойких покрытий на характеристики трения и износа. Методом КИБ на установках типа "Булат" были получены покрытия: TiN, TiC, TiCN, NbN, ZrN, Mo<sub>2</sub>N, TiC+TiN, TiN+TiC, исследованы их фазовый состав и структура. Испытания опытных образцов с указанными покрытиями проводились на машине трения СМЦ-2 в среде топлива ТС-1 по схеме "плоскость - цилиндр" при скорости скольжения 1,0 м/с и температуре топлива 60°C. Нагружение образцов производили ступенчато от 29 до 1980 Н. В качестве подложки использовалась сталь ВНС-15 (HRC58..64). Контртелом служили цилиндры из стали 20ХЗМВФ. В процессе этих испытаний определялись коэффициенты трения, износ покрытия и контртела.

Анализ износостойкости покрытий показал, что при трении в паре со сталью наибольшей износостойкостью обладают однослойные покрытия TiN и TiCN (при соотношении азота и метана в реакционной смеси 4:1), а также Mo<sub>2</sub>N и двухслойное покрытие TiC+TiN. Эти покрытия изнашиваются за время испытаний всего на глубину 1,7.. 2,5 мкм.

Известно, что повышение износостойкости связано с ростом твердости контактирующих поверхностей и с характером деформирования в зоне контакта, а также, что упрочнение материалов часто связывается с дополнительным легированием и формированием оптимальной структуры и фазового состояния покрытий. Кроме того, пленки сложного состава типа Ti-Zr-N, Ti-Mo-N показывают повышение стойкости покрываемых поверхностей в 2...2,5 раза по сравнению с покрытиями TiN. Значительное (в 2 раза) по сравнению с TiN увеличение микротвердости наблюдается у покрытий Ti-Cr-N, Zr-Cr-N при высокой (вплоть до 1000°C) термической стабильности данных структур [19].

Однако, широкое использование износостойких покрытий сложного состава на основе титана, циркония, молибдена и гафния сдерживается стоимостью и дефицитом этих материалов. Поэтому наибольший интерес представляет замена этих металлов на более дешевые - железо и алюминий. Так, пленки на основе TiN, содержащие (Ti,Fe)N и (Ti,Al)N и полученные на установке "Булат-3Т" при постоянной температуре 500°C на твердосплавные пластины из ВК6 [20], по своим структурным параметрам и микротвердости практически не отличаются от пленок (Ti,Zr)N.

Использование Al в сложных карбонитридах титана также позволяет удешевить стоимость получения пленок при сохранении и даже улучшении их эксплуатационных свойств. Для получения сложных пленок TiAlN используется либо составной катод мишень титан-алюминий, либо сплав Ti<sub>x</sub>Al<sub>x</sub> (x = 0,15...1) [21]. При этом стойкость инструмента с TiAlN покрытием более чем в 3 раза выше по сравнению с традиционными нитридами (включая TiN). Как показали исследования свойств TiAlN-пленок, проведенные в работе [22], в

покрытии присутствуют интерметаллиды, а структура TiAlN аналогична структуре TiN, в котором атомы Ti частично замещены алюминием. Триботехнические испытания пластин T15K6 также подтвердили, что покрытия TiAlN обеспечивают повышение износостойкости инструмента во всем рассмотренном диапазоне режимов резания.

### 3.3. Жаростойкие покрытия

Наиболее полные, "систематические" исследования нанесения жаростойких покрытий вакуумно-дуговым методом проведены авторами работы [23], в которой рассмотрены особенности осаждения многокомпонентных сплавов системы NiCoCrAlY.

Покрытия наносились на установке вакуумно-плазменного напыления с холодным катодом со следующими параметрами: мощность эрозионного ускорителя 6 кВт; ток дуги разряда 200-250А; скорость испарения сплавов до  $1,5 \cdot 10^{-5}$  кг/с; скорость нанесения покрытия до  $7 \cdot 10^{-3}$  мкм/с. Образец располагался в плазменном потоке на оси симметрии ускорителя на расстоянии 170 мм от поверхности испаряемого катода.

При нанесении покрытий на поверхность образца этим методом одновременно протекают два конкурирующих процесса - конденсация и распыление осажденного слоя под действием ионной бомбардировки. Поэтому скорость роста покрытия и его элементный состав зависят от скорости генерации плазмы материала покрытия и энергии ионов, бомбардирующих поверхность подложки. На основании анализа результатов исследования скорости роста покрытия в зависимости от отрицательного потенциала подложки, который определяет энергию бомбардирующих ионов, можно сделать следующие выводы [23]:

1. Рост потенциала подложки  $U_n$  свыше 15...20 В приводит к заметному снижению скорости нанесения покрытия и отклонению химического состава покрытия от состава испаряемого сплава, поэтому процесс осаждения многокомпонентного покрытия необходимо проводить при  $U_n = 5..10$  В.

2. При потенциале  $U_n > 200$  В наблюдается переход от режима осаждения покрытия к режиму ионного травления подложки, что позволяет проводить эффективную очистку покрываемой поверхности при  $U_n > 250...300$  В.

Отмечается также наличие существенной неравномерности распределения скорости роста покрытия по радиусу плазменного потока и химического состава осажденного слоя. Так, для сплава NiCoCrAlY максимальное значение скорости роста покрытия  $C_{max}$  на оси потока составляло  $6,1 \cdot 10^{-3}$  мкм/с при расстоянии от катода 150 мм и при удалении от оси на 160 мм уменьшалось более чем в 4 раза. При этом увеличение расстояния от катода до 300 мм приводило к уменьшению скорости роста покрытия почти в 2 раза.

Результаты химического анализа состава покрытия из сплава NiCoCrAlY, полученного на различном удалении по радиусу плазменного потока от оси эрозионного ускорителя показали, что имеет место перераспределение элементов в покрытии по сравнению с испаряемым сплавом. На оси

плазменного потока наблюдается снижение концентраций Al при одновременном росте содержания Co и Cr. Причем на периферии плазменного потока отклонения в элементном составе конденсирующегося покрытия минимальны. Определение содержания Y в покрытии с помощью количественного спектрального анализа выявило его относительно равномерное распределение в пределах 0,2...0,3%. Снижение содержания Al в покрытии может объясняться избирательным распылением атомов этого элемента с поверхности конденсата, который обычно не превышает 2...3%.

Исследование процесса вакуумного электродугового нанесения жаростойких покрытий типа NiCrAlY приведено в работе [24]. В качестве напыляемого сплава использовался сплав Ni-38Cr-11Al-0,35Y, в качестве образцов использовались пластины из I2X18H10T. Основная цель - исследование влияния длительности ионной бомбардировки образцов и потенциала смещения  $U_n$  на их жаростойкость.

Влияние длительности  $\tau$  ионной бомбардировки на жаростойкость G определялось путем сравнительных испытаний образцов, которые подвергались ионной бомбардировке в течение 2, 4, 6, 3 и 10 мин с последующим нанесением покрытия. Испытания на жаростойкость проводились в спокойной воздушной среде при температуре 950°C в режиме термоциклирования: нагрев - 2 ч, выдержка - 5ч, затем остывание. Жаростойкость G оценивалась по количеству циклов испытания до полного разрушения покрытия, т.е. до принятия массой образца своего исходного значения. Выявлен рост жаростойкости с увеличением  $\tau$ . Так, в частности, образец с  $\tau=2$  мин выдержал 83 цикла испытаний, а образец с  $\tau=4$  мин - 50 циклов. При дальнейшем увеличении времени ионной бомбардировки жаростойкость практически не изменяется, что позволяет сделать вывод о существовании оптимальной длительности ионной бомбардировки.

Для определения перспективы использования данного покрытия авторы провели сравнительные испытания на жаростойкость образцов с покрытием и без него. Установлено, что в начальный период (до 20 циклов испытаний) образец без покрытия и образец с покрытием имеют примерно одинаковые значения изменения массы. Однако, образец без покрытия начинает разрушаться и теряет массу уже после 40 циклов испытаний, а образец с покрытием - только после 140 циклов. Причем, потеря массы образца без покрытия происходит более интенсивно.

Проведенные исследования показали, что покрытия типа NiCrAlY, нанесенные вакуумным электродуговым способом, увеличивают жаростойкость образцов и это увеличение достигает трехкратного значения.

Таким образом, вакуумно-дуговое осаждение представляет новые возможности для формирования жаростойких покрытий. Наиболее широко эта технология используется для нанесения многокомпонентных жаростойких покрытий типа Me-Cr-Al-Y (Me -Fe, Co, Ni), толщина которых может достигать 100 мкм. Сплавы системы Me-Cr-Al являются основой покрытий, а Y вводится в небольших количествах (обычно менее 1%), с целью повышения адгезионной прочности оксидной пленки, формирующейся при окислении.

Постоянно ведутся работы по оптимизации состава покрытий Me-Cr-Al-Y, совершенствованию технологии их нанесения. Предлагаются покрытия и более сложного состава, например, Ni-Cr-Al-La-Y, Ni-Fe-Cr-Si-B-C, Ni-Cr-Al-Si-La и др. В табл. 11 приведены составы ряда жаростойких покрытий [25], предлагаемых для защиты сталей и сплавов, которые работают при высоких температурах в коррозионно-активной среде.

Таблица 11

Химический состав многокомпонентных жаростойких покрытий

Тип покрытия	Концентрация элементов, %					
	Ni	Co	Cr	Al	Ti	Прочие
Ni-Co-Cr-Al-Y	60,4	10,2	12,4	16,0	0,5	0,5Y
Ni-Co-Cr-Al-Y	35,5	33,2	25,4	4,9	-	1Y
Co-Cr-Al-Y	-	63,6	22,9	12,7	-	0,8Y
Ni-Cr-Al-La-Y	56,2	2,5	32,1	5,6	0,7	0,8Y
Ni-Cr-Fe-Si-B	62,8	-	29,0	-	-	4,6Si; 3,5Fe; 0,05B

Свойства покрытий Me-Cr-Al-Y зависят не только от их состава, но и от способа нанесения и, как показано выше, от технологических режимов нанесения. И очевидно, что состав, структуру и другие характеристики покрытия необходимо выбирать с учетом конкретных условия эксплуатации детали из данного сплава, а технология должна обеспечивать формирование покрытия с заданными, требуемыми свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Knotek O., Bohmer M., Leyendecker T. J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986), №6, p.2695-2700.
2. Савиновский Г.К., Степанов Ю.М., Федоров В.Е. Оптимизация режимов напыления плазменных покрытий. //Технология и организация производства, 1990. №2. С.51.
3. Клоцман С.М., Трахтенберг И.Ш., Бакунин О.М. и др. Получение покрытий из нитрида титана в цилиндрической камере магнетронного распыления. //Физика и химия обработки материалов, 1988. №3. С. 138-139.
4. Кадлец С., Музил И., Валвода В., Выскочил И. Реактивное напыление тонких пленок нитрида титана. //Archives of metallurgy, 1988. 33, №4, p.547-555.
5. Гордиенко А. Анализ влияния фазового состава покрытий из нитрида титана на эксплуатационные характеристики режущих инструментов. //Zesz. nauk. Prozn. Mech, 1991. №36, p.101-109.
6. Аль-Жаруди М.И., Хентцель Х.Т.Г., Сонг С., Бенгтсон А. Влияние реакционного магнетронного напыления нитрида титана на поверхность закаленной инструментальной стали. //Thin Solid Films, 195(1991), p.63-76.
7. Рэмэлингэм С., Шимацаки И., Винер В.О. Магнетронное напыление нитрида титана защищает от износа цветные сплавы, применяемые в аэрокосмической технике. //Thin Solid Films, 1981, v.80, N4, p.297-303.
8. Бушуев Ю.Г., Розинский Д.В., Просвириков В.М., Мальшева Е.Б.,

- Александровская Г.Ю., Костяев А.В.* Нанесение пленок методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе. //Физика и химия обработки материалов. 1992, №2. С.87-93.
9. *Родионов М.К., Евтушенко Н.П., Бондарь Е.А., Лобанов В.И., Кацан И.И.* Пленки оксинитрида алюминия, полученные магнетронным распылением. //Физика и химия обработки материалов. 1989, №4. С.67-71.
10. *Моисеев В.Ф., Досбаева Г.К., Фукс-Рабинович Г.С., Шаурова Н.К., Зайцева Е.Я.* Структура и свойства ионно-плазменных покрытий TiN для формообразующего инструмента. //Сборник научных трудов НПО ВНИПП, 1989. №1. С.91-98.
11. *Фукс-Рабинович Г.С., Кацура А.А., Моисеев В.Ф., Досбаева Г.К.* Влияние фазового состава на износостойкость ионно-плазменных покрытий из нитрида титана. //Трение и износ. 1989. Т. 10., №4. С.742-744.
12. *Фукс-Рабинович Г.С., Контер Л.Я., Кацура А.А., Досбаева Г.К.* Влияние ионно-плазменных покрытий из нитрида титана на износостойкость и контактную выносливость высоко-легированных подшипниковых сталей. //Трение и износ. 1991.-12, №2. С.306-309.
13. *Тимофеева Л.А., Катрич С.А., Солнцев Л.А.* Влияние вакуум-плазменной обработки на износостойкость средне- и малоуглеродистой стали: //Трение и износ. 1992. Т.13, №3. С.533-,5.35.
14. *Фукс-Рабинович Г.С., Досбаева Г.К., Шаурова Н.К.* Структура и свойства упрочненных ионно-плазменных покрытий- из TiN. //И Всесоюзная научно-техническая конференция по прикладной рентгенографии металлов. Тезисы докладов. 1990. С.47.
15. *Кальнер В.Д., Вернер А.К., Карпман М.Г.* Влияние кратковременного нагрева на фазовый и химический состав ионно-плазменного покрытия на быстрорежущие стали. //В кн.: Поверхностный слой и эксплуатационные свойства деталей машин и приборов. М.: МДНТП, 1991. С.21-26.
16. *Мрочек Ж.А., Вершина А.К., Пителько А.А.* Пространственное распределение ионной компоненты в сепарированном потоке металлической плазмы. //Электронная обработка материалов, 1991. №1. С.19-21.
17. *Косогор С.П., Лобанов М.И., Иванова М.В., Семенов Ю.Л.* Вакуумно-плазменные  $TiC_xN_x$  покрытия. //Конференция по современным материалам в машиностроении. Тезисы докладов. Пермь: 1990. С.3-4.
18. *Эйзнер Б.А., Леус Ю.А.* Оптимизация процесса нанесения многокомпонентных покрытий на сложно профильные изделия вакуумным электродуговым способом. //Конференция по концентрированным потокам энергии в обработке и соединении материалов. Тезисы докладов. Пенза: МЭИ, 1991. С.54.
19. *Киселевский Л.И., Гольцев М.В., Ходасевич В.В.* Формирование многокомпонентных покрытий на основе твердых растворов нитридов при взаимодействии плазменных потоков с твердым телом. //IX Всесоюзная конференция по взаимодействию атомных частиц с твердым телом. Тезисы докладов. М.: МИФИ, 1989, С.208.
20. *Чаевский В.В., Драко Е.М., Гольцев М.В.* Структура и фазовый состав

- вакуумно-плазменных покрытий на основе нитридов молибдена, титана и циркония. //Вакуумная техника и технология, 1991.Т. 1, №2. С.30-32.
21. *Мрочек Ж.А., Романчук И.А., Семянкевич ММ., Левченка Т.С.* Формирование композиционных покрытий TiAlN в плазме вакуумного электродугового разряда. //Конференция по концентрированным потокам энергии в обработке и соединении материалов. Тезисы докладов. Пенза: МЭИ, 1991. С.57-58.
22. *Ikeda T, Saton H.* Phase formation and characterization of hard coating in the Ti-Al-N system prepared by the ion plating method. Kobelco technol. Rev, 1991, №10, p.13-16.
23. *Миневич А.А.*, Структура и триботехнические свойства покрытий (Ti,Al)N. //Международный научно-практический семинар "Триболог-7М". Тезисы докладов. Ярославль: 1991. С.28-31.
24. *Будиновский С.А., Мубояджан С.А., Помелов Я.А.* Вакуумно-плазменный процесс нанесения защитных покрытий из многокомпонентных сплавов. //В кн.: Поверхностный слой, точность, эксплуатационные свойства и надежность деталей машин и приборов. М.: МДНТП, 1989. С.44-48.
25. *Мрочек Ж.А., Эйзнер Б.А., Ивашева В.И. и др.* Исследование процесса вакуумного электродугового нанесения жаростойких покрытий типа NiCrAlY. //XIII Всесоюзное совещание по жаростойким покрытиям. Тезисы докладов. Ленинград: 1990. Q173-176.
26. *Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Фетисов Г. П.* Многокомпонентные покрытия, формируемые ионно-плазменным методом. Ташкент: Фан, 1999. 132 с.
27. *Волин Э. М.* Ионно-плазменные методы получения износостойких покрытий//Технология легких сплавов. 1984. N 10. С.55-74.
28. *Данилин Б. С., Сырчин В. К.* Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72с.
29. *Барвинок В. А.* Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. М.: Машиностроение, 1990. 384с.
30. Прогрессивный обрабатывающий инструмент и методы повышения его качества / *Под общ. ред. Кершенбаума В. Я.* Центр «Наука и техника». М., 1991. 377с.
31. *Hatochek P.* American Machinist, 1983, V. 127, N3, p. 129 – 144.
32. Machining performance of coated tools Shobaik Aly H. "Curr. Adv. Mech. Des and Prod. Proc 1st Int Conf Cairo, 27-29 Dec. 1979" Oxford e.a, 1981, 387-395.
33. Нанесение износостойких покрытий на быстрорежущий инструмент./ *Под общ. ред. Ю. Н. Внукова* Киев.: Техника, 1992. 143с.
34. *Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Фетисов Г. П.* Многокомпонентные нитридные ионно-плазменные покрытия на основе титана, ванадия и хрома. //Металловедение и термическая обработка металлов. 1993. N 9.С. 8 – 10.
35. *Андриевский Р. А., Ланин А. Г., Рымашевский Г. А.* Прочность тугоплавких соединений. М.: Metallurgy, 1974. 232с.
36. *Нешпор В. С., Ероньян М. А., Петров А. Н.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. №5. С. 884 – 888.

37. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справ. изд. / Андреевский Р. А., Стивак И. И., Челябинск. Metallургия. Челябинское отделение. 1989. 368 с.
38. Самсонов Г. В., Винуцкий Н. М. Тугоплавкие соединения: Справочник М.: Metallургия, 1976. 560с.
39. Свойства элементов. Часть 1. Физические свойства. Под ред. Самсонова Г. В. М.: Metallургия, 1976. 600 с.
40. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справ. изд. / Пер. с нем. Под ред. Левинского Ю. В., М.: Metallургия. 1988. 319 с.
41. Сайдахмедов Р. Х., Кадырбекова К. К., Еленский О. О. Исследование свойств ионно-плазменных покрытий на основе нитридов титана / «Передовые технологии и методы в создании и эксплуатации авиакосмической техники», часть 1 Материалы научно-практической конференции Ташкент 2004. С. 20-21.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
Глава 1. Нанесение покрытий ионным распылением.....	4
Глава 2. Методы ионного осаждения.....	18
Глава 3. Метод ионно-плазменного напыления.....	20
3.1. Конструкционные покрытия .....	24
3.2. Антифрикционные и износостойкие покрытия .....	25
3.3. Жаростойкие покрытия .....	33
Литература .....	35