

УДК 669.295'71:621.793

Канд. техн. наук В. С. Голтвяниця

Національний технічний університет, м. Запоріжжя

ЗАХИСНІ НІТРИДНІ ПОКРИТТЯ З ІТРІЄМ

Встановлено, що покриття, одержані з фільтрованого вакуумно-дугового плазмового потоку шляхом розпилювання катодів складу Ti-36Al-2,5Y, мали кращу адгезійну міцність, високу твердість та низький модуль пружності із забезпеченням жаростійкості до 900 °C.

Ключові слова: захисні нітридні покриття, фільтрований плазмовий потік, катод, ітрій, вакуумно-дуговий переплав.

Вступ

Покриття системи Ti-Al-N протягом багатьох років широко застосовуються для захисту інструменту і деталей машин, що працюють в екстремальних умовах, завдяки унікальному поєднанню властивостей: високої твердості, зносостійкості, термічної стабільності та стійкості до окислення. Вважають, що при нагріванні на повітрі їхня поверхня покривається шаром оксиду алюмінію, який перешкоджає подальшому окисленню і адгезійній взаємодії деталей [1–5].

Також нітридні покриття типу TiZrN [6], TiN [7], TiCN та TiAlN [8], які мають високу газо-абразивну зносостійкість, корозійну та окислювальну стійкість, наносять на робочі лопатки компресора вертолітних ГТД з метою підвищення їхньої ерозійної стійкості [9].

У цій роботі досліджено вплив малих добавок ітрію на структуру і властивості покриттів системи Ti-Al-Y-N, отриманих з фільтрованої вакуумно-дугової плазми.

Матеріали та методика дослідження

Отримання вакуумно-дуговим переплавом титанових виливків масою 1,3–1,8 кг і розмірами $\varnothing 80 \times 60$ мм проводили за наступною технологією: вакуумування камери лабораторної вакуумно-дугової печі до залишкового тиску 0,12 Па, заповнення камери аргоном марки ЧГОСТ 10157-79 до тиску 50 кПа та сплавлення спресованих шихтових брикетів. Для шихти використовували губчатий титан марки ТГ 90 ГОСТ 17746-79 фракції 5–12 мм, гранульований алюміній марки А8 ГОСТ 11070-74 та лігатуру Ti-Y із вмістом ітрію 5 %. При силі струму близько 420–450 А і напрузі 40–45 В виливки одержували в мідному циліндричному водоохолоджуваному кристалізаторі шляхом пошарового розплавлення спресованих шихтових брикетів. З метою забезпечення гарної механічної оброблюваності охолоджуваного торця катода його хвостову частину виготовляли з титану та поєднували з його робочою частиною наплавленням в єдиному технологічному циклі [10].

Метод плавки забезпечував одержання заданого хімічного складу сплаву, відсутність пористості і усадкових дефектів у виливках, що свідчило про їхню щільну та гомогенну литу структуру. З отриманих виливків механічною обробкою виготовляли витратні катоди.

Покриття наносили на попередньо поліровані та знежирені підкладки розмірами $15 \times 20 \times 1,5$ мм зі сталі 08X17T методом фільтрованого вакуумно-дугового нанесення покриттів на обладнанні та за режимом, розробленим ННЦ «ХФТІ» НАН України.

Морфологію поверхні, мікроструктури поперечного перерізу та зламу покриттів визначали за допомогою растрового електронного мікроскопа JEOL JSM-6360LA, оснащеного системою рентгеноспектрального енергодисперсійного мікроаналізу JED 2200 за прискорювальної напруги 15 кВ і діаметра електронного зонда 4 нм.

Рентгеноструктурні дослідження покриттів виконували з використанням рентгенівського дифрактометра HZG-4/A-2 у фільтрованому Co-K_α випромінюванні (напруга на трубці 30 кВ та сила струму 20 мА).

Твердість (H) та модуль пружності Юнга (E) покриттів вимірювали наноіндентором Nano Indentation Tester виробництва компанії CSM методом безперервного вимірювання твердості.

Для оцінки стійкості матеріалів до пружної деформації руйнування використовували величину відношення твердості до модуля пружності H/E , що називають також індексом пластичності матеріалу, а для оцінки опору матеріалу пластичної деформації – параметр H^3/E^2 . Звідси випливає, що для підвищення стійкості до пружної деформації руйнування й зменшення пластичної деформації матеріал повинен мати високу твердість при низькому модулі пружності [11].

Для дослідження адгезійної міцності покриття використовувався мікроскретч тестер CSM Micro Scratch Tester (MST), що дозволяє наносити подряпини з нормальним навантаженням до 30 Н.

Вимірювання рельєфу поверхонь плівок TiN , TiAlN , TiAlYN проводились на сканувальному атомно-силово́му мікроскопі (АСМ) Dimension 3000 NanoScope IIIa в режимі періодичного контакту із використанням кремнієвих зондів з номінальним радіусом вістря 10 нм (NSC35, Micromasch). Шорсткість плівок оцінювалась за сканами розміром 3×3 мкм.

Для визначення жаростійких характеристик покриттів використовували термоаналізатор STA 449 F1 Jupiter ® NETZSCH.

Результати досліджень та їх обговорення

Електронна мікроскопія поверхні зразків, отриманих методом КІБ покриттів TiN , $(\text{Ti-36Al})\text{N}$ та $(\text{Ti-36Al-Y})\text{N}$, свідчить про високу якість фільтрації плазмового потоку, оскільки на поверхні плівок спостерігаються лише одиничні дефекти (рис. 1). При вмісті ітрію в катоді (2,5 мас. %) на поверхні покриття $(\text{Ti-36Al-2,5Y})\text{N}$ мікрокаплини були відсутні (рис. 1, а).

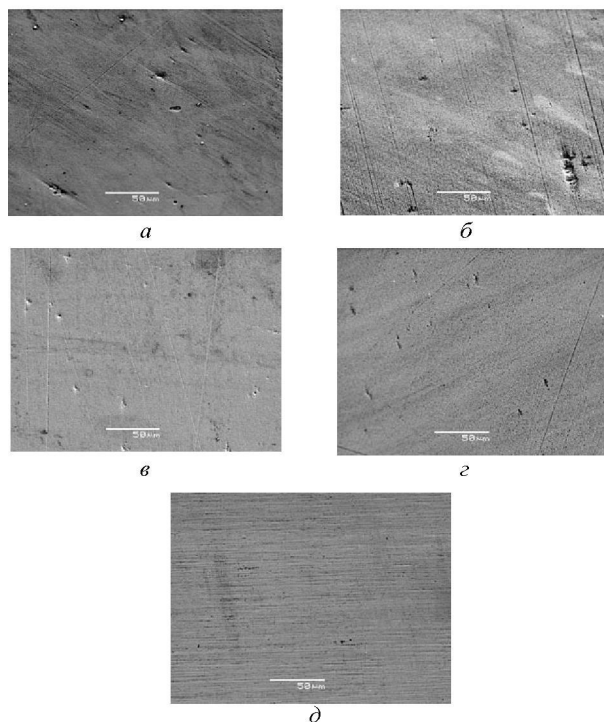


Рис. 1. Поверхнева структура нітридних покриттів (РЕМ):

а – TiN ; б – $(\text{Ti-36Al})\text{N}$; в – $(\text{Ti-36Al-0,4Y})\text{N}$; г – $(\text{Ti-36Al-1,0Y})\text{N}$; д – $(\text{Ti-36Al-2,5Y})\text{N}$

Електронна мікроскопія поперечного перерізу зразків показала, що покриття TiN та $(\text{Ti-36Al})\text{N}$ мали елементи стовпчастої структури, характерні для традиційних вакуумно-дугових нітридних покриттів, осаджених при постійному потенціалі зсуву на підкладці (рис. 2, а, б)

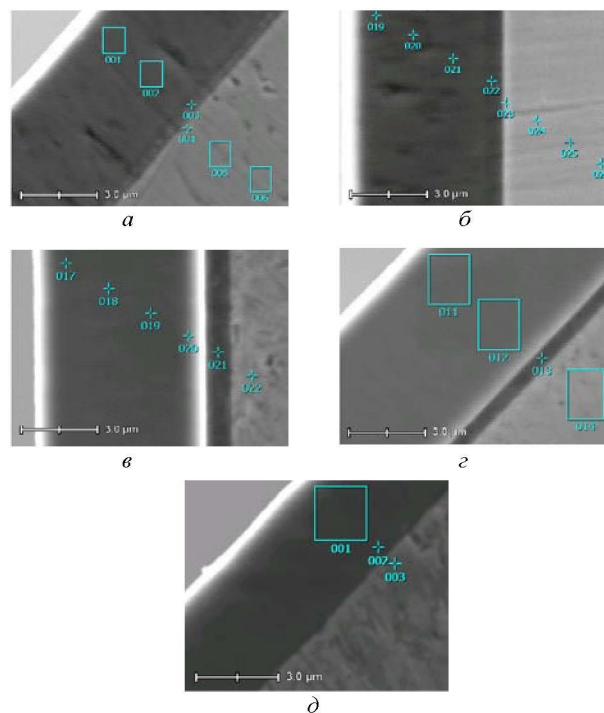


Рис. 2. Мікроструктура поперечного перерізу покриттів (РЕМ): а – TiN ; б – $(\text{Ti-36Al})\text{N}$; в – $(\text{Ti-36Al-0,4Y})\text{N}$; г – $(\text{Ti-36Al-1,0Y})\text{N}$; д – $(\text{Ti-36Al-2,5Y})\text{N}$

Використання ітрію призводить до змін структури покриттів: зі збільшенням концентрації ітрію в катоді, хоча структура лишається стовпчастою, відбувається більш рівнобісне формування покриття, що призводить до його ущільнення та зміцнення міжзеренних меж (рис. 3). При максимальному вмісті ітрію (2,5 мас. %) в катоді структура плівок набуває морфології рівновісних зерен (рис. 3, в).

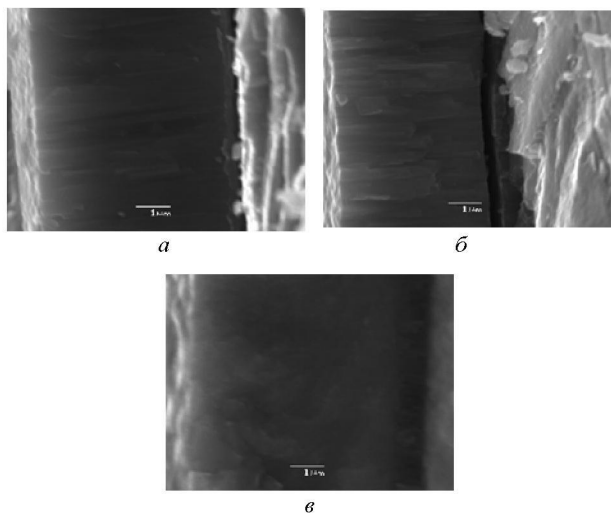


Рис. 3. Мікроструктура зламу покриттів (PEM): а – TiN; б – (Ti-36Al)N; в – (Ti-36Al-2,5Y)N

Результати визначення адгезійної міцності покриттів за допомогою мікроскретч тестера CSM MST показали, що для покриття TiN перше критичне навантаження на інденторі дорівнювало 5,38 Н, відповідає появі напівкруглих тріщин, які утворюють макротріщини поза подрипиною (рис. 4, табл. 1). Критичне навантаження,

що дорівнювало 10,72 Н, відповідає початку повного відшаровування покриття.

Перші зародки відшаровування покриття (Ti-36Al-2,5Y)N з'являються за 17,2 Н, а повне відшаровування виникає тільки за – 18,7 Н, що є свідомством кращих адгезійних властивостей цього конденсату (рис. 5, табл. 1).

На об'ємних зображеннях з атомно-силового мікроскопа (АСМ) видно, що поверхня всіх отриманих плівок мала комірчастий мікрорельєф з розмірами комірок порядку декількох сотень нанометрів (рис. 6, табл. 2). За малих концентрацій ітрію (рис. 6, в, з) елементи-комірки, які виступали над площиною покриття, мали опуклу округлену форму. Зі збільшенням вмісту ітрію до 2,5 % поверхня являла собою більш згладжені западини-комірки (рис. 6, д).

Середньоквадратична шорсткість R_q поверхні плівок не перевищувала 21 нм і зменшувалась від 17,2 нм до 15,57 нм з ростом концентрації ітрію в катоді (табл. 2).

Результати рентгеноструктурного аналізу покриттів системи Ti-Al-N свідчать про наявність у них суміші фаз AlN та TiN. В покриттях типу Ti-Al-Y-N окрім нітриду алюмінію та нітриду титану, окремої фази з ітрієм не було виявлено. Це може бути пов'язано з тим, що ітрій знаходиться в підґратці TiN, змінюючи його параметри ґратки.

Значення H/E (твердість, нормована на модуль Юнга) та H^3/E^2 (умовний модуль пружності) в покритті (Ti-36Al-2,5Y)N збільшились у 1,2 та 1,8 разів відповідно порівняно з покриттям TiN, що є гарним показником високих теоретичних трибологічних властивостей цього матеріалу.

Також треба відзначити, що зі збільшенням вмісту ітрію в катоді від 0 до 2,5 мас. % величини H/E та H^3/E^2 зростали з 0,072 до 0,088 (рис. 6) та з 163 до 280 МПа відповідно (табл. 2).

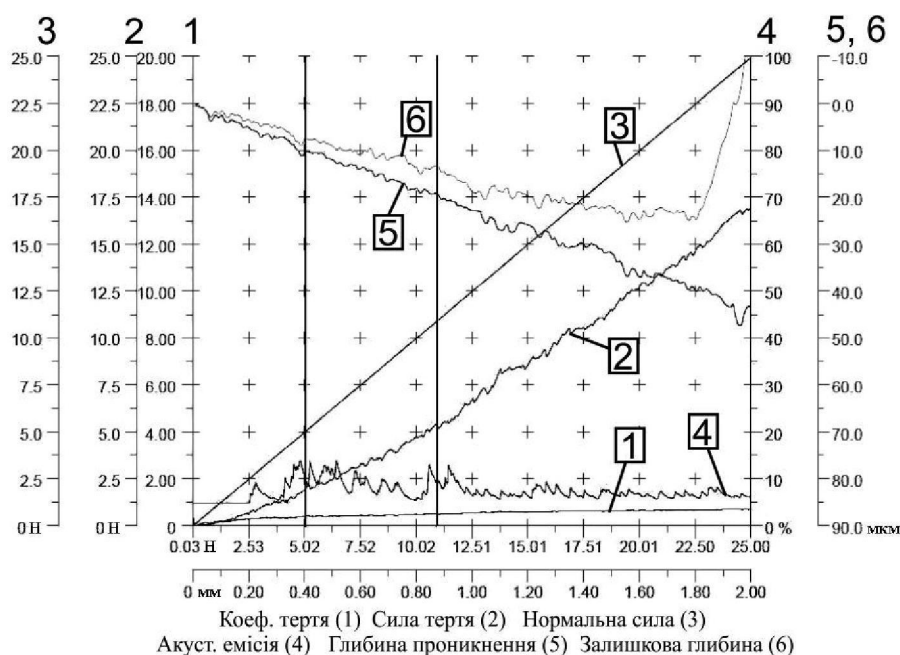


Рис. 4. Діаграма скретчтесту покриття TiN

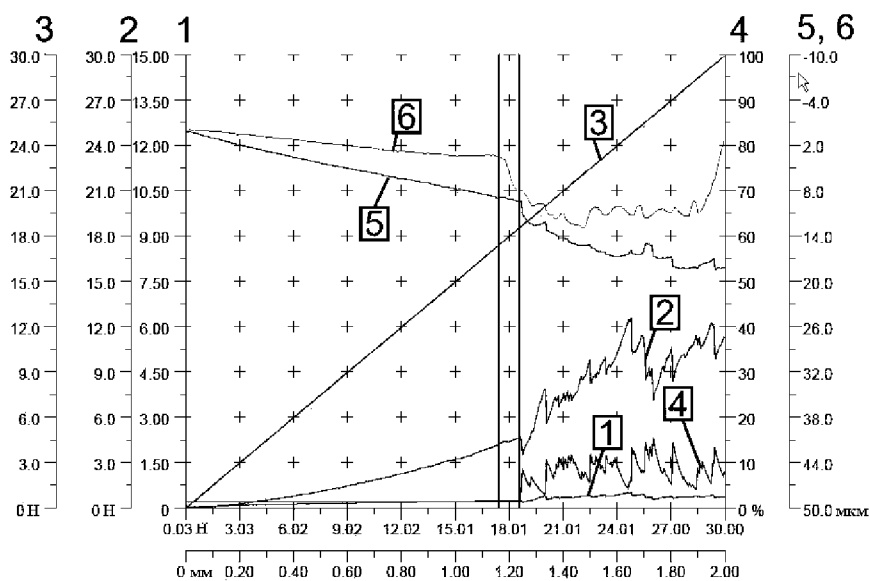


Рис. 5. Діаграма скретчтесту покриття (Ti-36Al-2,5Y)N
Коеф. тертя (1) Сила тертя (2) Нормальна сила (3)
Акуст. емісія (4) Глибина проникнення (5) Залишкова глибина (6)

Рис. 5. Діаграма скретчтесту покриття (Ti-36Al-2,5Y)N

Таблиця 1 – Визначення адгезійної міцності покриттів

Номер експерименту	Навантаження, Н	
	TiN	(Ti-36Al-2,5Y)N
1	5,07/10,94*	17,45/18,23
2	5,18/11,44	17,44/18,55
3	5,88/9,77	14,53/16,57
Середнє	5,38/10,72	16,48/17,78
Середнє квадратичне відхилення	0,44/0,85	1,68/1,06

Примітка. *) у чисельнику – часткове відшаровування, у знаменнику – повне відшаровування.

Таблиця 2 – Фізико-механічні властивості покриттів

Склад покриття	Шорсткість, R_q , нм	Твердість H , ГПа	Модуль пружності E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , МПа
TiN	21,1	29,5	404	0,073	157
(Ti-36Al)N	17,2	31,4	436	0,072	163
(Ti-36Al-0,4Y)N	16,1	32,8	453	0,072	172
(Ti-36Al-1,0Y)N	15,8	36,5	481	0,076	210
(Ti-36Al-2,5Y)N	15,6	36,2	412	0,088	280

Покриття [Ti-36Al-(1,0-2,5)Y]N з високим значенням параметра $H^3/E^2 = 210\text{--}280$ МПа можуть забезпечити підвищену тріщиностійкість і, таким чином, подовжити строк експлуатації деталі, на яке воно нанесено.

Аналізом топографії поверхні покриттів з ітрієм встановлено, що з підвищенням вмісту ітрію в катоді чистота поверхні покриття стає кращою (рис. 7).

Зі збільшенням вмісту ітрію в катоді твердість підвищується (рис. 8). Модуль пружності підвищується до ~ 470 ГПа, а далі помітно зменшується для сплаву з 2,5 % Y.

За результатами термогравіметричних випробувань порівняно з покриттями TiN та (Ti-36Al)N покриття си-

стеми Ti-Al-Y-N мали кращу окислювальну стійкість. Більш жаростійкими виявилися покриття із вмістом ітрію 2,5 % (рис. 9), який сприяв утворенню суцільної захисної поверхневої оксидної плівки. У той же час при вмісті ітрію 2,5 % у сплаві помітно зменшувалася твердість покриття.

Отримані дані корелюються з даними роботи [12], де стверджується, що нітрид титану та нітрид титан-алюмінію починають активно окислюватися вже за 600 °C та 800 °C відповідно. Покриття, отримані з катода Ti-36Al-2,5Y, починають окислюватися лише за температури понад 900–950 °C.

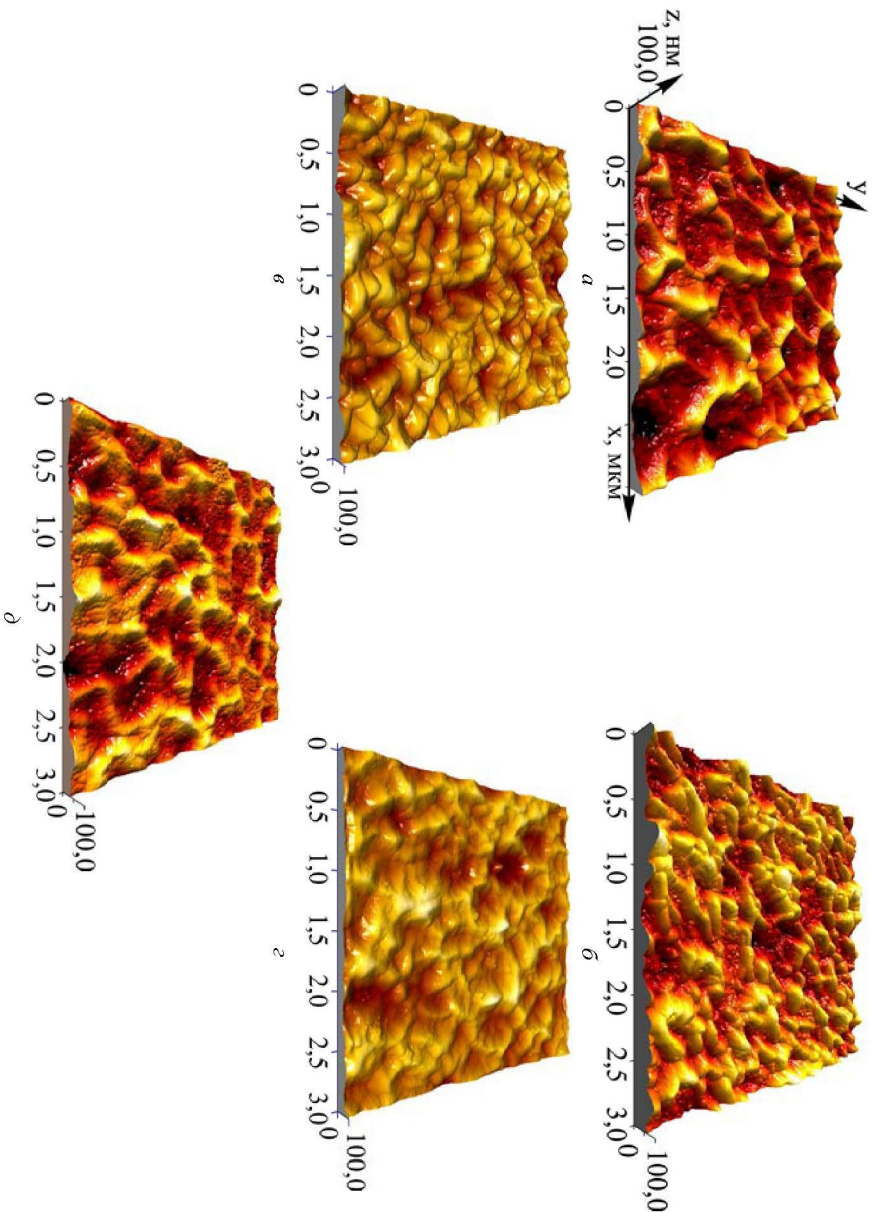


Рис. 6. Топографія поверхні покриттів (АСМ): а – TiN; б – (Ti-36Al)N; в – (Ti-36Al-0.4Y)N; г – (Ti-36Al-1.0Y)N; д – (Ti-36Al-2.5Y)N

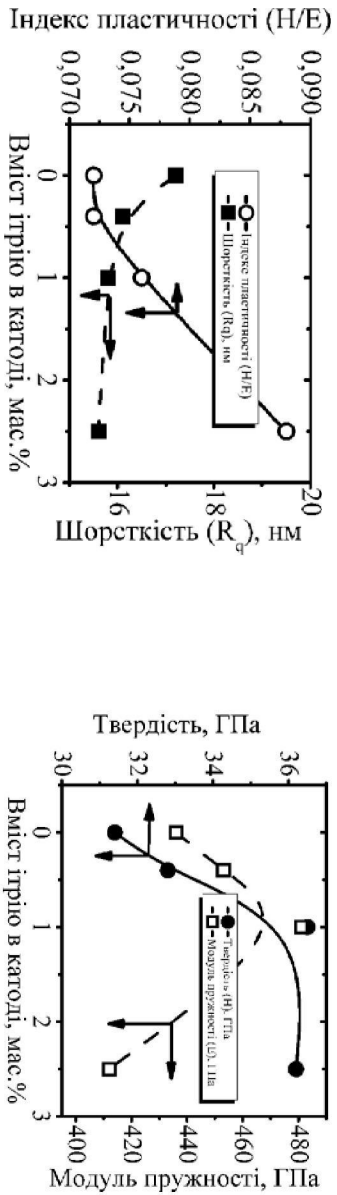


Рис. 7. Вплив вмісту ітрію в катоді на величину H/E та шорсткість (R_a) отриманих покриттів

Рис. 8. Вплив вмісту ітрію в катоді на модуль пружності та твердість нітридних покриттів

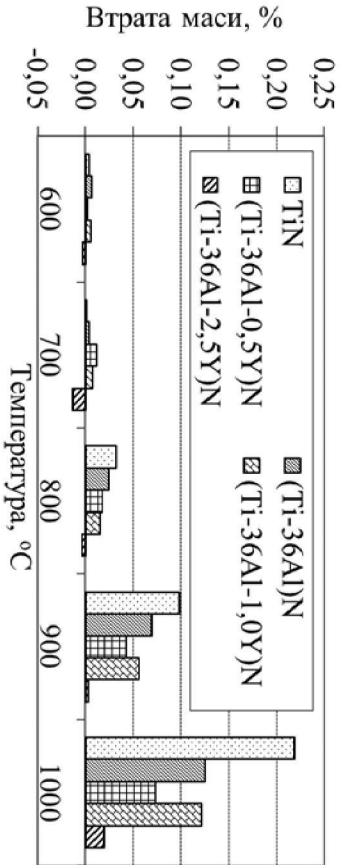


Рис. 9. Окислення покриттів

Висновки

Встановлено, що покриття, одержані шляхом розпилювання катодів складу Ti-36Al-2,5Y, мали гладку безкраплинну поверхневу структуру, кращу адгезійну міцність, високу твердість до ~36 ГПа із забезпеченням жаростійкості до 900 °C.

Зі збільшення концентрації ітрію в катоді до 2,5 % відбувається більш рівноважне формування покриття, що призводить до ущільнення покриття та зміцнення його міжзеренних меж.

Таким чином, для забезпечення максимальних захисних властивостей за високих температур замість стандартних покриттів TiN та TiAlN є доцільним використовувати покриття складу (Ti-36Al-2,5Y)N.

Список літератури

1. The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools / [T. Leyendecker, O. Lemmer, S. Esser etc.] // Surface and Coatings Technology. – 48. – 1991. – P. 175–178.
2. Dry machining – commercial viability through filtered arc vapor deposited coatings / [S. G. Harris, A. C. Vlasveld, E. D. Doyle, P. J. Dolder] // Surface and Coatings Technology. – 133–134. – 2000. – P. 383–388.
3. Mechanical properties and machining performance of Ti_{1-x}Al_xN-coated cutting tools / [A. Horling, L. Hultman, M. Öden etc.] // Surface and Coatings Technology. – 191. – 2005. – P. 384–392.
4. Structure and Properties of Ti-Al-Y-N Coatings Deposited from Filtered Vacuum-Arc Plasma / [V.A. Belous, V.V. Vasylyev, V.S. Goltvyanytsya etc.] // Surface and Coatings Technology. – 206. – 2011. – P. 1720–1726.
5. Абразивная и кавитационная стойкость TiN покрытий, легированных Al, Si, Y / [В. А. Белоус, В. В. Васильев, С. К. Голтвяница и др.] // Вестник двигателестроения. – 2012. – № 1. – С. 201–205.
6. Дзюба В. Л. Альтернативная защита лопаток авиадвигателей / В. Л. Дзюба, К. А. Корсунов, Е. А. Ашихмина // Прогресивні технології і системи машинобудування: Міжнародний зб. наукових праць. – Донецьк : ДонНТУ, 2008. – Вип. 36. – С. 253–256.
7. Swadlow L. Influence of coatings obtained by PVD on the properties of aircraft compressor blades / [L. Swadlow, A. Maciejny, B. Formanek etc.] // Surface and Coatings Technology. – Vol. 78, Issues 1-3. – 1996. – P. 137–143.
8. Mechanical Properties and Oxidation Behavior of a Graded (Ti,Al)N Coating Deposited by Arc-Ion Plating / [C. Feng, M. Li, L. Xin etc.] // Oxidation of Metals. – Vol. 65, № 5–6. – P. 307–327.
9. Технологическое обеспечение эксплуатационных характеристик деталей ГТД. Лопатки компрессора и вентилятора. Часть I. Монография / [В. А. Богуслав, Ф. М. Муравченко, П. Д. Жеманюк и др.]. – Запорожье : ОАО «Мотор Сич», 2003. – 396 с.
10. Пат. 40097 Україна, МПК C23C14/34. Спосіб виготовлення катода електродугового випаровувача / Голтвяница С.К., Голтвяница В.С. ; заявник та патентовласник Запорізький національний технічний університет. – № у 200812318 ; заявл. 20.10.2008 ; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6.
11. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / [Д. В. Штанский, С. А. Кулинич, Е. Л. Левашов и др.] // Физика твердого тела. – 2003. – т. 45, вып. 6. – С. 1122–1129.
12. Локтев Д. Основные виды износостойких покрытий / Д. Локтев, Е. Ямашкин // Наноиндустрия. – 2007. – № 5. – С. 24–30.

Одержано 12.03.2012

Голтвяница В.С. Защитные нитридные покрытия с иттрием

Установлено, что покрытия, полученные из фильтрованного вакуумно-дугового плазменного потока путем распыления катодов состава Ti-36Al-2,5Y, имели лучшую адгезионную прочность, высокую твердость и низкий модуль упругости, обеспечивая жаростойкость до 900 °C.

Ключевые слова: защитные нитридные покрытия, фильтрованный плазменный поток, катод, иттрий, вакуумно-дуговой переплав.

Holtvianytza V. Protective coating nytrydnye with yttrium

The coatings deposited using the filtered vacuum arc plasma source with the Ti-36Al-2,5Y cathodes, had the best adhesion strength, high hardness and low elastic modulus, providing heat resistance up to 900 °C.

Key words: protective nitride coatings, filtered plasma flow, cathode, yttrium, vacuum-arc remelting.