

небольшие изменения звукового поля. Предлагаемый подход дает в перспективе возможность исследовать энергетические характеристики звукового поля для данного волновода.

## SUMMARY

*Inhomogeneous waveguide with rigid bottom is investigated. The asymptotic permitting to improve the calculation accuracy is found to solve the corresponding problem of the infinite system of linear algebraic equations. The results of concrete calculations and their comparative analysis performed under variation of the wave-guide parameters characteristic of the coastal part of the sea are presented.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акустика океана: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Де Санто. – М.: Мир, 1982. – 318с.
2. Завадский В.Ю. Вычисление волновых полей в открытых областях и волноводах. – М.: Наука, 1972. – 558с.
3. Гринченко В.Т., Мацыпура В.Т. Рассеяние звука на конечных клиновидных объектах // Акуст.вісн. – 2003. – Т.6, №2. – С. 23 - 33.
4. Городецкая Н.С., Гринченко В.Т. Анализ физических особенностей явления краевого резонанса в упругих телах// Акуст.вісн. – 2004. – Т.7, №1. – С. 30 - 44.
5. Гринченко В.Т., Вовк И.В. Волновые задачи рассеяния звука на упругих оболочках. - Киев: Наук. думка, 1986. – 240 с.
6. Папков С.О., Папкова Ю.И., Ярошенко А.А. Звуковое поле в неоднородном гидроакустическом волноводе со ступенчатым дном // Акуст.вісн. – 2003. – Т.6, №1. – С. 32 - 42.
7. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям: Пер. с нем. – М.: Наука. Гл.ред. физ.-мат. лит., 1976. – 5-е изд. – 576 с.
8. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами: Пер. с англ./ Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. - М.: Наука, 1979. - 832 с.

*Поступила в редакцію 15 декабря 2006 г.*

УДК: 537.533: 666.3.052: 539.234: 539.219.3: 539.26

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОПЛАВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПУЧКАМИ ЭЛЕКТРОНОВ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*А.Д. Погребняк\**, *д-р физ.-мат.наук, профессор; Ю.А. Кравченко\**, *\*\**, *асп.; В.С. Кшнякин\*\**, *канд. физ.-мат. наук, доцент; С.Н. Маслова\*\*\**, *инженер*

*\*Сумский институт модификации поверхности*

*\*\*Сумский государственный педагогический университет им. А. С. Макаренко*

*\*\*\* ОАО "Насосэнергомаш"*

*В статье представлены результаты исследований влияния электронно-лучевой обработки поверхности на механические и коррозионные свойства покрытий TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлена зависимость микротвердости поверхности от технических параметров пучка электронов, времени влияния НСЭП на единицу площади и толщины подложки. Подобраны режимы оплавления покрытий, при которых происходит переплавление материала, что позволяет получать высокую адгезию защитных слоев к поверхности подложки, повышать плотность системы за счет устранения пористости, увеличивает микротвердость поверхности до 10,5-14,5 ГПа в зависимости от способа оплавления поверхности. Обнаружено*

*положительное влияние оплавления НСЭП на стойкость поверхности в растворе серной кислоты.*

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из эффективных направлений модификации свойств поверхности выступает плазменно-детонационная технология, позволяющая формировать защитные покрытия из порошков тугоплавких сплавов, керамики и металлокерамики [1, 2]. Особое внимание следует уделять осаждению оксидов (например,  $Al_2O_3$ ), поскольку в сравнении с другими высокотемпературными материалами (боридами, нитридами, силикатами и карбидами). Они имеют более низкие тепло- и электропроводность, а также значительную стойкость к коррозии и прочность при высоких температурах. Высокоскоростное нагревание частиц порошка в потоке импульсной плазмы позволяет проводить интенсивное оплавление подложки и формировать защитный слой путем последовательной укладки частиц осаждаемого материала. Однако такие покрытия характеризуются наличием в них макро- и субмикроскопической пористости, а также определенным количеством дефектов [3]. Устранение этих недостатков возможно в случае применения их в комбинации с пленками тугоплавких материалов. Для формирования упрочняющего слоя на поверхности и повышения ее износостойкости весьма перспективным является нанесение тонкопленочных покрытий из хрома и нитрида титана [4, 5]. На практике считается целесообразным получение тонких покрытий (до 10 мкм) из-за снижения влияния масштабного фактора на свойства подложки и уменьшения вероятности действия разрушающих напряжений в самом покрытии [4, 6]. Однако нитрид титана характеризуется очень низкой склонностью к схватыванию [4] (особенно с керамикой, например,  $Al_2O_3$ ), поскольку эти материалы имеют различные типы кристаллических решеток ( $TiN - Fm\bar{3}m$ ,  $Al_2O_3 - R\bar{3}c$  [7]) и являются химически стабильными в диапазоне температур, характерных для вакуумно-дугового осаждения [6, 8].

Перспективным направлением в решении проблемы адгезии тонкопленочных покрытий и понижения шероховатости порошкового подслоя [9] является термическая обработка поверхности низкоэнергетическими высокопоточными пучками электронов (НСЭП), которая позволяет активировать диффузионные процессы и вызывает различные изменения в структуре осажденных материалов. Согласно [10] оплавление поверхности пучками электронов сопровождается также исчезновением четких границ между покрытием и подложкой, что, в свою очередь, обуславливает изменение технических характеристик защитных слоев. Результат модификации свойств покрытий определяется энергетическими параметрами пучков электронов, применяемых при оплавлении поверхности.

Поэтому целью данной работы является определение оптимальных режимов оплавления систем  $TiN/Cr/Al_2O_3$  и  $TiN/Al_2O_3$  пучками заряженных частиц по результатам исследования их технических свойств (твердости и коррозионной стойкости покрытий).

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В качестве исходного материала для напыления использовался порошок  $\alpha-Al_2O_3$  (корунд) с размером частиц от 27 до 56 мкм, который наносился в установке «Импульс-5» на подложку из нержавеющей стали типа AISI 321 (состав: основа Fe; 18 вес.% Cr; 9 вес.% Ni; 1 вес.% Ti, 0,3 вес.% C, толщина 1,1 мм). Осаждение пленок нитрида титана  $TiN$  (толщина 1,5-2 мкм) на подслое из оксида алюминия происходило в

вакуумно-дуговом источнике "Булат-3Т". В некоторых сериях образцов на поверхность из  $Al_2O_3$  наносился подслоем хрома толщиной от 0,2 до 0,5 мкм. Обработка поверхности НСЭП проводилась на ускорителе, снабженном электронной пушкой «У-212». Последовательность и режимы оплавления поверхности представлены в таблице 1.

Для исследований морфологии поверхности применялся метод растровой электронной микроскопии. Химический состав покрытий определялся с помощью рентгеновского микроанализатора, установленного на растровом электронном микроскопе РЭМ-103-01, а также методом резерфордского обратного рассеяния (РОР).

Таблица 1 - Классификация серий исследуемых образцов

Номер серии	Сведения о последовательности и режиме электронно-лучевой обработки
1	Покрyтия TiN/Cr/ $Al_2O_3$ (исходное состояние)
Оплавлен подслоем $Al_2O_3$ , с последующим осаждением пленок Cr и TiN	
2	TiN/Cr/ $Al_2O_3$ , $U=30$ кВ, $I_n=25$ мА; $v=30$ м/ч; $t=1,8$ с
3	TiN/Cr/ $Al_2O_3$ , $U=30$ кВ, $I_n=30$ мА; $v=30$ м/ч; $t=1,8$ с
4	TiN/Cr/ $Al_2O_3$ , $U=30$ кВ, $I_n=35$ мА; $v=30$ м/ч; $t=1,8$ с
5	TiN/ $Al_2O_3$ , $U=30$ кВ, $I_n=20$ мА; $v=30$ м/ч; $t=1,8$ с
Оплавление поверхности TiN/ $Al_2O_3$ НСЭП	
6	Покрyтия TiN/ $Al_2O_3$ (исходное состояние)
7	TiN/ $Al_2O_3$ , $U=28$ кВ, $I_n=5$ мА; $v=60$ м/ч; $t=0,6$ с
8	TiN/ $Al_2O_3$ , $U=28$ кВ, $I_n=10$ мА; $v=60$ м/ч; $t=0,6$ с
9	TiN/ $Al_2O_3$ , $U=28$ кВ, $I_n=15$ мА; $v=60$ м/ч; $t=0,6$ с
10	TiN/ $Al_2O_3$ , $U=28$ кВ, $I_n=20$ мА; $v=60$ м/ч; $t=0,6$ с
11	TiN/ $Al_2O_3$ , $U=30$ кВ, $I_n=20$ мА; $v=20$ м/ч; $t=0,6$ с
12	TiN/Cr/ $Al_2O_3$ , $U=30$ кВ, $I_n=30$ мА; $v=60$ м/ч; $t=0,6$ с, Толщина подложки 0,3 мм
Повторное оплавление покрытий серии № 11	
13	TiN/ $Al_2O_3$ , $U=30$ кВ, $I_n=10$ мА; $v=60$ м/ч; $t=0,6$ с
14	TiN/ $Al_2O_3$ , $U=30$ кВ, $I_n=15$ мА; $v=60$ м/ч; $t=0,6$ с
15	TiN/ $Al_2O_3$ , $U=30$ кВ, $I_n=20$ мА; $v=60$ м/ч; $t=0,6$ с
16	TiN/ $Al_2O_3$ , $U=30$ кВ, $I_n=25$ мА; $v=60$ м/ч; $t=0,6$ с
17	TiN/ $Al_2O_3$ , $U=30$ кВ, $I_n=35$ мА; $v=60$ м/ч; $t=0,6$ с
Примечание: $U$ – ускоряющее напряжение; $I_n$ – ток пучка; $q$ – плотность мощности НСЭП; $v$ – скорость сканирования поверхности; $t$ – длительность облучения 1 мм <sup>2</sup> покрытия	

Для установления закономерностей влияние режимов оплавления поверхности НСЭП на микротвердость покрытий на образцах были подготовлены косые (угол наклона от 20 до 30 градусов) и поперечные шлифы. Исследования микротвердости покрытий TiN/Cr/ $Al_2O_3$  и TiN/ $Al_2O_3$  проводились с использованием микротвердометра ПМТ-3. При измерениях применялась нагрузка 100, 150 и 200 г. Выдержка образцов

под нагрузкой составляла 10 с. На каждом образце проводилось не менее 10 измерений.

Коррозионные испытания защитных покрытий проводились в 0,5 М растворе серной ( $H_2SO_4$ ) и соляной (HCl) кислоты на электрохимическом оборудовании кафедры химии университета Аристотеля (Салоники, Греция). На электроды установки подавался потенциал от -1 до +1,5 В. В процессе исследований на образцах площадью 1 см<sup>2</sup> осуществлялось медленное и быстрое построчное сканирование поверхности, позволяющее прогнозировать общие коррозионные свойства материала и его сопротивление внешнему воздействию в жестких условиях действия агрессивной среды.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важнейшей характеристикой защитных покрытий, определяющей их дальнейшую способность сохранять целостность с подложкой в момент приложения различных нагрузок, является адгезия. Необходимым условием наличия высокой адгезионной способности осаждаемого в потоке импульсной плазмы защитного слоя выступает сплавление материалов покрытия и подложки в переходной области или даже формирование стабильных химических соединений [11]. Проведенный в работе [12] анализ особенностей строения области «покрытие-подложка» для системы TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал, что в процессе плазменно-детонационного осаждения порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит значительное оплавление материала основы с его одновременным вплавлением в подложку. Возможность оплавления поверхности подложки под воздействием плазменно-порошкового потока подтвердилась теоретической оценкой температуры в контактной области. В своих расчетах мы не учитываем дискретность воздействия каждой частицы на поверхность подложки, а считаем, что влияние импульсных потоков плазмы вызывает её равномерный нагрев до температуры  $T_0$ , которая является усредненной эффективной температурой поверхности. Взаимодействие частицы порошка с подложкой будет приводить к локальному повышению температуры, значение которой будет гораздо выше, чем средняя температура поверхности подложки в области осаждения покрытия. Прочность сцепления напыляемых частиц с материалом подложки зависит от различных физико-химических процессов, протекающих в областях локального взаимодействия, которые определяются температурой в области контакта  $T_k$ . Согласно [13] при условии идеального теплового контакта подложки с расплавленной частицей ( $T_ч \rightarrow T_{пл}$ ), температура в зоне взаимодействия может быть рассчитана по соотношению

$$T_k = \frac{K_\varepsilon (T_ч - T_0)}{K_\varepsilon + \Phi(\alpha)} + T_0 \quad (1)$$

где  $T_ч$  и  $T_0$  – температура частицы и подложки в момент осаждения покрытия;

$T_{пл}$  – температура плавления материала частицы;

$\Phi(\alpha)$  – функция интеграла вероятностей;

$\alpha = f(K_\varepsilon, K_L)$  – корень уравнения, решение которого номографировано;

$K_\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sqrt{\frac{a_2}{a_1}}$  – критерий тепловой активности частицы по отношению к

подложке;

$\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – коэффициенты теплопроводности порошка и подложки;

$a = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho \cdot c}}$  - коэффициент температуропроводности соответствующего

материала;

$\rho$  и  $c$  - плотность и теплоемкость.

Функция интеграла вероятности  $\Phi(\alpha)$  определялась из уравнения:

$$K_\varepsilon + \Phi(\alpha) = K_L \cdot \frac{e^{-\alpha^2}}{\alpha}, \quad (2)$$

в котором  $K_L = \frac{c_1 \cdot (T_{пл} - T_0)}{1,77 \cdot L}$ , где  $L$  - скрытая теплота плавления

материала частицы.

Рассчитаем контактную температуру  $T_k$  взаимодействия расплавленных частиц с подложкой, используя табличные значения физических величин для  $\alpha$ -фазы  $Al_2O_3$  и стали 12X18H9T (химический состав и свойства идентичны AISI 321), приведенные в таблице 2. При условии, что  $T_0=973$  К, а  $T_{\psi} \rightarrow 2300$  К критерий тепловой активности частицы, рассчитанный по формуле (1), равняется 0,378. Тогда коэффициенту  $K_L$  соответствует числовое значение 0,66. Исходя из этих значений для  $K_\varepsilon$  и  $K_L$ , а также используя номограмму для определения  $\alpha$  [13], находим корень уравнения (2):  $\alpha=0,54$ . Согласно табличным данным [14] для функции интеграла вероятности  $\Phi(\alpha)$  имеем значение 0,2054, а минимальная величина контактной температуры, в соответствии с уравнением (1), равна 1850 К. Значит, вплавление порошка в поверхность является вполне возможным, поскольку  $T_k > T_{пл}$  материала подложки. Однако, по нашему мнению, температура в зоне взаимодействия может быть значительно выше, так как сама технология напыления не исключает возможности нахождения частиц порошка в составе плазменно-детонационного потока в перегретом состоянии, что обеспечивает дополнительный ввод энергии в области локальных взаимодействий.

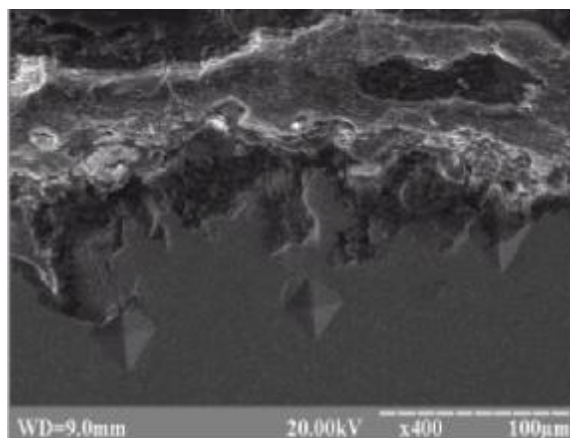
Таблица 2 - Исходные данные для расчета контактной температуры  $T_k$

Материал	$T_{пл}, K$	$\frac{\lambda, \frac{Дж}{м \cdot с \cdot K}}{Дж}$	$c, \frac{Дж}{кг \cdot K}$	$\rho, \frac{кг}{м^3}$	$L, \frac{Дж}{моль}$
$\alpha-Al_2O_3$	2323 [15]	3,24[15]	1256 [15]	3700 [15]	$109 \times 10^3$ [15]
12X18H9T	1750 [16]	26 [16]	532 [16]	7600 [16]	-

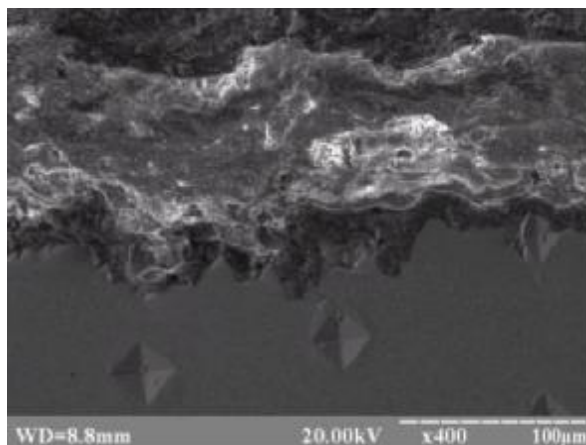
Таким образом, выбранные условия формирования защитного слоя не только обеспечивают образование сильно развитого рельефа в зоне «покрытие-подложка», но и дают возможность создания гибридных покрытий с высокой адгезией. Однако согласно полученным фотографиям косых шлифов переходная область «покрытие-подложка» и само покрытие пористы. Вакуумно-дуговое осаждение пленок позволяет

устранить эти недостатки лишь в приповерхностной области порошковых покрытий.

Заметное влияние на модификацию свойств поверхности порошкового подслоя оказывает комплексное воздействие: осаждение защитных пленок и электронно-лучевая обработка. Из анализа фотографий косых шлифов следует, что в зависимости от степени оплавления наблюдается изменение строения покрытий с глубиной. Применение НСЭП с плотностью мощности меньше 530 и 710 Вт/см<sup>2</sup> не позволяет проводить интенсивные изменения в строении приповерхностных участков (рис. 1 а). Контактная область "покрытие-подложка" имеет сильно развитый рельеф. В некоторых местах порошок вплавился прямо в поверхность подложки еще в момент осаждения, но переходная область все так же пориста. Плазменно-детонационное покрытие вблизи подложки имеет характерное зернистое строение.



а



б

Рисунок 1 - Фотографии косоугольного шлифа покрытий TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оплавленных НСЭП с плотностью мощности пучка электронов:  
а - 710 Вт/см<sup>2</sup> (с. № 10), б - 1150 Вт/см<sup>2</sup> (с. № 12)

Повышение плотности мощности НСЭП до  $1150 \text{ Вт/см}^2$  позволяет проплавить покрытие по всей глубине. В порошковом подслое практически исчезают наблюдаемые ранее полости (рис. 2 б). Согласно данным РОР и микроанализа поверхности, применение электронных пучков с плотностью мощности  $1150 \text{ Вт/см}^2$  для оплавления системы  $\text{TiN/Cr/Al}_2\text{O}_3$  на тонкой подложке ( $h \sim 0,3 \text{ мм}$ ) позволяет переплавить материал покрытия и оплавить поверхность подложки. Однако заметим, что при более глубоком вплавлении материала в области контакта оксида алюминия со сталью все ещё наблюдаются поры. Причиной отличительной окраски порошкового подслоя на переходном участке считаем элементный (Al (29,94 вес.%), O (52,76 вес.%), Cr (4,11 вес.%) и Fe (13,19 вес.%) и фазовый состав области.

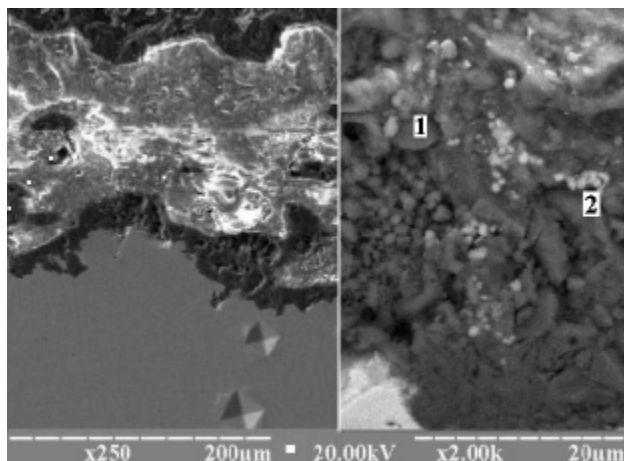
Таким образом, электронно-лучевая обработка покрытий  $\text{TiN/Cr/Al}_2\text{O}_3$  НСЭП с плотностью мощности  $1150 \text{ Вт/см}^2$  позволяет значительно улучшить адгезию покрытий к поверхности подложки за счет перемешивания материалов в жидкой фазе.

Отметим, что применение высокоэнергетических электронных пучков при выбранных толщинах подложек исключено, поскольку они вызывают деформирование материала. Поэтому для повышения адгезии покрытий и устранения пористости в порошковом подслое проводилось двукратное оплавление осажденных материалов в менее жестких режимах (серии №13 - 17).

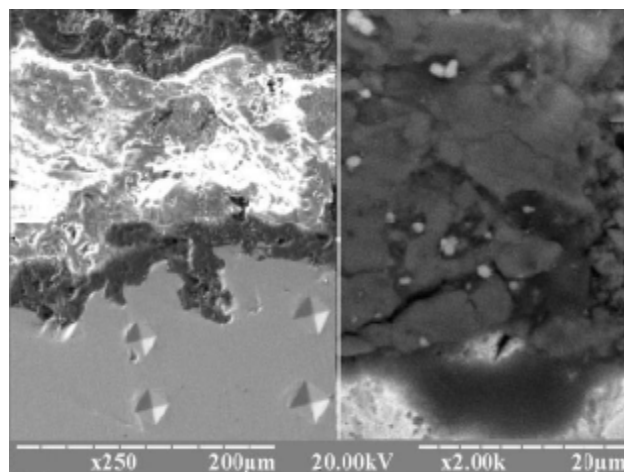
В результате последующего воздействия пучка электронов ( $q=570 \text{ Вт/см}^2$ ) наблюдается сплавление порошка только в приповерхностном участке покрытия (рис. 2 а). Однако его центральная область пориста, хотя форма пор после оплавления отлична от исходного состояния (они принимают вытянутую форму в направлении, параллельном подложке). Причиной настолько явного их изменения являются процессы плавления и очистки материала. Вместе с тем такого количества вводимой в единицу площади энергии недостаточно для проплавления покрытий  $\text{TiN/Al}_2\text{O}_3$  на глубину порядка 30 мкм. Переходная область "покрытие-подложка" состоит из большого количества неравномерно распределенных пор, максимальные размеры которых не превышают 15 мкм. Согласно фотографиям (рис. 2 а; увеличение 2000 раз) в состав покрытия входят фракции размером порядка 10 мкм. Но так как изначально для напыления применялся порошок с диаметром частиц от 27 до 56 мкм, то появление таких включений является следствием дробления разогретого материала в процессе осаждения. Отметим также, что деформированные частицы гомогенны по химическому составу: в качестве основных компонентов выступают кислород и алюминий, а концентрация от точки к точке изменяется незначительно.

Электронно-лучевая обработка поверхности с плотностью мощности пучка электронов  $1340 \text{ Вт/см}^2$  приводит к заметному понижению концентрации пор в структуре покрытия (рис. 2 б, ув. 250 раз). Оставшиеся поры становятся очень узкими и ориентированными в направлении поверхности. Это следствие процесса дегазации покрытий в момент оплавления. В результате воздействия НСЭП маленькие частички сплавляются между собой и образуют единую структуру. Однако ближе к подложке в подслое  $\text{Al}_2\text{O}_3$  все еще наблюдаются узкие поры длиной до 15 мкм. В соответствии с представленными в работе [9] фотографиями структуры плазменных покрытий локальными центрами формирования пор должны являться именно границы между частицами порошка. Повторное воздействие НСЭП позволяет проводить заплывание микрополостей в области границы раздела покрытия и подложки (рис 2 б ув. 2000 раз). Однако чем глубже вплавлен порошок в поверхность

подложки, тем меньше заплываются поры в контактной области покрытия со сталью. Значит, выбранные режимы оплавления позволяют провести уплотнение защитного слоя на глубину, соответствующую толщине гибридных покрытий (~ 60 мкм). Различный контраст областей покрытия, переходной области и подложки является следствием различного элементного состава этих участков. После оплавления поверхности НСЭП концентрации Fe и Cr в контактной области от 0,5 вес.% в исходном состоянии возрастают до 14 и 4 вес.% соответственно. Оставшиеся ~ 82 вес.% перераспределяются между кислородом и алюминием.



а



б

Рисунок 2 - Фотографии косых шлифов покрытий  $TiN/Al_2O_3$  после оплавления поверхности НСЭП с плотностью мощности пучка электронов:  
б -  $1340 \text{ Вт/см}^2$  (с. №17); а -  $570 \text{ Вт/см}^2$  (с. №14)

Эффективность применения электронно-лучевой обработки поверхности оценивалась, исходя из анализа механических и химических свойств защитных слоев. Проведение прямых измерений микротвердости



поверхности было исключено, поскольку для этого требовалось устранение шероховатости покрытий путем предварительной полировки. При этом существовала высокая вероятность удаления защитных пленок Cr и TiN. Поэтому все измерения проводились на шлифах. Однако толщина покрытий порядка 60 мкм не давала возможности получения распределения микротвердости по глубине. Чтобы свести к минимуму влияние подложки на результаты измерений и удовлетворить требованиям к проведению эксперимента (расстояние от края образца до центра отпечатка должно быть не менее двух диаметров отпечатка), вдавливание алмазной пирамидки проводилось на глубине порядка 30 мкм. На каждом образце было получено не менее 10 отпечатков. Определение погрешности результатов измерений проводилось путем построения доверительных интервалов  $\pm\delta$  по методике, описанной в работе [17]. Рассчитанные среднеарифметические значения микротвердости и доверительные интервалы представлены в таблице 3. Погрешность результатов измерений не превышала 12 %.

Таблица 3 - Микротвердость гибридных покрытий после обработки НСЭП

Материал		Микротвердость ( $H\pm\delta$ ), МПа
	Подложка AISI 321	2130 $\pm$ 130
	TiN/Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 1 исх. состояние)	8320 $\pm$ 735
Оплавлен подложкой Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiN/Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 2, $q=240$ Вт/см <sup>2</sup> , $t=1,8$ с)	8375 $\pm$ 505
	TiN/Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 3, $q=300$ Вт/см <sup>2</sup> , $t=1,8$ с)	8830 $\pm$ 930
	TiN/Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 4, $q=360$ Вт/см <sup>2</sup> , $t=1,8$ с)	9150 $\pm$ 600
	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 5, $q=760$ Вт/см <sup>2</sup> , $t=1,8$ с)	14500 $\pm$ 815
	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 6, исх. состояние)	8450 $\pm$ 800
Покрyтия оплавлены сверху	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 7, $q=180$ Вт/см <sup>2</sup> , $t=0,6$ с)	8420 $\pm$ 615
	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 8, $q=360$ Вт/см <sup>2</sup> , $t=0,6$ с)	8000 $\pm$ 950
	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 9, $q=540$ Вт/см <sup>2</sup> , $t=0,6$ с)	8300 $\pm$ 885
	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 10, $q=700$ Вт/см <sup>2</sup> , $t=0,6$ с)	9140 $\pm$ 975
	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 13, $q=380$ Вт/см <sup>2</sup> , $t=0,6$ с)	9170 $\pm$ 365
Повторное оплавление поверхности	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 14, $q=570$ Вт/см <sup>2</sup> , $t=0,6$ с)	9240 $\pm$ 730
	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 15, $q=760$ Вт/см <sup>2</sup> , $t=0,6$ с)	9100 $\pm$ 700
	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 16, $q=960$ Вт/см <sup>2</sup> , $t=0,6$ с)	9260 $\pm$ 850
	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с. № 17, $q=1340$ Вт/см <sup>2</sup> , $t=0,6$ с)	10410 $\pm$ 955

Согласно полученным результатам среднее значение микротвердости покрытий TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходном состоянии составляет около 8300 МПа, т.е. в 4 раза улучшается способность системы «покрытие-подложка» сопротивляться приложенным нагрузкам по сравнению с материалом подложки ( $H_{\text{подл}}=2100$  МПа). На шлифах покрытий были также обнаружены участки, на которых при нагрузке на индентор в 150 г разброс значений микротвердости изменялся в пределах от 6700 до 10100 МПа. При этом в составе покрытий имеются также области, где

наблюдаются только нечеткие уколы, размеры которых при данном увеличении прибора и контрастности самого материала измерять очень сложно. Считаем, что причиной наличия такого широкого диапазона полученных значений твердости является разный фазовый состав керамического подслоя [9, 12] и его пористость. Согласно теории [8] в процессе осаждения мелкие фракции порошка практически полностью плавают, а у больших частиц ядро может оставаться в твердом состоянии, поэтому при высокоскоростном охлаждении поверхности формируется защитный слой, представляющий собой смесь  $\alpha$ -фазы с метастабильными модификациями. На практике это приводит к формированию поверхности с локальными различиями механических свойств. О влиянии пленок Cr и TiN на твердость гибридных покрытий сказать сложно, поскольку они могли привести к её повышению лишь в приповерхностной области.

В работе [18] отмечалась необходимость получения защитных покрытий из оксида алюминия с максимально возможным содержанием  $\alpha$ -фазы. Согласно ранее полученным результатам РСА [9, 12] воздействие непрерывных пучков электронов на поверхность порошковых керамических покрытий позволяет активировать ряд полиморфных фазовых переходов, заканчивающихся восстановлением тригональной структуры  $Al_2O_3$ . Однако интенсивность процессов фазовых преобразований определяется энергетическими параметрами пучка электронов, временем его влияния на единицу площади поверхности покрытия и, как показал эксперимент, толщиной модифицируемой подложки. Измерение микротвердости покрытий показало, что применение НСЭП с удельной плотностью мощности 240 и 300 Вт/см<sup>2</sup> (с. № 2 и № 3) не приводит к повышению твердости покрытий на глубине порядка 30 мкм. Использование электронных пучков с энергией 360 Вт/см<sup>2</sup> позволило увеличить микротвердость порошкового подслоя ~ на 10% относительно исходного состояния. Согласно результатам РСА - это нижний предел мощности, при котором начинает восстанавливаться  $\alpha$ -фаза  $Al_2O_3$  [12]. Значит, причиной таких изменений микротвердости является увеличение глубины прогревания покрытия до температур выше 950°C, сопровождающееся слабым восстановлением гексагональной структуры осажденного оксида алюминия (температурный интервал, в котором возможен фазовый переход  $\gamma \rightarrow \alpha$ ). Позитивные результаты электронно-лучевого воздействия наблюдаются при оплавлении керамического подслоя НСЭП с удельной плотностью мощности пучка 760 Вт/см<sup>2</sup>. При этом микротвердость системы TiN/ $Al_2O_3$  увеличивается на 40 % по сравнению с покрытиями без оплавления, что связано именно с восстановлением  $\alpha$ -фазы  $Al_2O_3$ . Согласно расчетам в приповерхностной области она составляет порядка 90 объем.%, но мы считаем, что с глубиной её содержание уменьшается. По данным работы [18], такое перераспределение фаз должно положительно влиять на прочность сцепления порошковых материалов с основой и формировать очень твердую приповерхностную область. Последующее осаждение пленки TiN на подслое с малой шероховатостью должно лишь усиливать этот эффект.

Оплавление покрытий TiN/ $Al_2O_3$  пучками электронов с плотностью мощности до 710 Вт/см<sup>2</sup> показало, что одноразовое оплавление поверхности при выбранных режимах не позволяет получать значительное увеличение микротвердости системы. Вероятно, количества теплоты, вводимого в единицу площади, при одновременном понижении в 3 раза времени воздействия НСЭП недостаточно для активации фазовых переходов в керамике. Считаем, что повышение на 10% микротвердости покрытий связано с диффузией атомов N и Ti вглубь порошкового

подслоя, упрочнением материала за счет дегазации и миграции углерода в направлении поверхности. Эти же процессы продолжаются и при повторном оплавлении покрытий TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в режимах № 13-17. Повышение плотности мощности НСЭП до 1340 Вт/см<sup>2</sup> приводит к увеличению среднего значения микротвердости приблизительно на 20 %. Однако, учитывая результаты РСА (отсутствие интенсивного восстановления  $\alpha$ -фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), считаем, что такое повышение микротвердости обусловлено увеличением плотности покрытия в результате процессов дегазации и рафинирования поверхности, устранения сквозных пор при оплавлении различных неоднородностей и повышения плотности порошкового подслоя в результате перемешивания оксида алюминия и нитридной пленки.

Таким образом, повышению твердости гибридных покрытий способствуют процессы, приводящие к активному восстановлению  $\alpha$ -фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, эффективность прохождения которых определяется величиной плотности мощности пучка электронов, временем воздействия НСЭП на единицу площади, а также процессами массопереноса и перемешивания в жидкой фазе разнородных материалов.

Данные о стойкости покрытий в условиях воздействия агрессивных сред были получены с помощью электрохимических испытаний. Исходными материалами для нанесения покрытий были выбраны вещества (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr, TiN), обладающие высокой термодинамической стабильностью. Поэтому целью данных исследований было определение оптимальных режимов формирования защитного слоя, которые позволяют повысить рабочий ресурс поверхности. На подложке из нержавеющей стали и некоторых образцах гибридных покрытий проводилось измерение тока потенциальных отношений (зависимость тока коррозии ( $i_{кор}$ ) от потенциала коррозии ( $E_{кор}$ )). При потенциале коррозии 250 мВ наблюдается заметное увеличение тока коррозии подложки (до 5 мА), что впоследствии приводит к полному разрушению стальной поверхности.

Применение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве защитного слоя является целесообразным, так как, согласно [19], он не принимает участия в электродных процессах. Изменения в электрохимические свойства порошковых покрытий вносят поры, образовавшиеся в процессе осаждения. Поэтому считаем, что уменьшение потенциала коррозии в 1,3 раза, а тока коррозии в 7 раз для системы образцов TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обусловлено именно увеличением толщины покрытий при добавлении слоя нитрида титана, а также закрытием пленкой пор в приповерхностной области. Однако длительное нахождение этих покрытий в 0,5 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к их разрушению. Введение дополнительно подслоя Cr в состав покрытий сопровождается понижением тока коррозии в 2 раза, значительно уменьшая интенсивность корродирования в момент перехода системы в активно-пассивное состояние. Согласно результатам, представленным в таблице 4, повышение толщины пленки нитрида титана до 3 мкм для системы покрытий TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет понизить  $E_{кор}$  и  $E_{пас}$  до (-367 мВ) и 973 мВ соответственно, что, в свою очередь, сокращает длительность перехода системы из активного состояния в пассивное.

Понижение тока пассивации до 1,1 мА позволяет уменьшить растворение материала в окислителе  $i_{кор}$  до 0,62 мА,  $E_{пас}$  до 986 мВ и ток пассивации до 1,2 мА.

Исключить сам процесс коррозии поверхности невозможно, поэтому нужно снизить интенсивность процесса ионизации за счет перехода поверхности в пассивное состояние. Однако изменение условий работы системы (повышение температуры, давления, скорости перемешивания

электролита и др. факторы) может спровоцировать повторное повышение скорости коррозии. Уменьшение интенсивности растворения покрытий возможно в случае понижения потенциала перепассивации.

Таблица 4 - Результаты коррозионных испытаний гибридных покрытий на нержавеющей стали типа AISI 321

Система	$E$ (мВ)	$i_{кор}$ (мА)	$i_{нас}$ (мА)	$E_{нас}$ (мВ)	$E_{пер}$ (мВ)
Подложка	-445	4,5	1,3	1022	1023
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + НСЭП	-385	0,1	0,11	968	950
TiN/Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-367	2,0	1,1	973	1008
TiN/Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +НСЭП	-214	2,2	1,0	979	1022
TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-300	3,7	2,0	1022	1066
TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +НСЭП	-410	2,5	0,7	860	870

Введение в состав покрытий пассивирующих элементов типа Cr и Ti не дает нужного эффекта в случае перехода системы в пассивное состояние. Значит, для получения покрытий хорошего качества нужно не только увеличивать их толщину, но и устранить недостатки физических свойств сформированной поверхности. Положительные результаты в этом направлении были получены только после модификации покрытий концентрированными потоками энергии.

Оплавление поверхности более простой системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AISI 321 позволило понизить в 1,15 раза потенциал коррозии и в 45 раз - ток коррозии по сравнению с подложкой. Замедление развития коррозионного процесса плазменно-детонационных покрытий, оплавленных НСЭП, наблюдалось при потенциале пассивации в 968 мВ. При этом скорость коррозии системы понижается от:  $1,3 \times 10^{-6}$  А/м<sup>2</sup> (для подложки);  $1,1 \times 10^{-6}$  А/м<sup>2</sup> (TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);  $2 \times 10^{-6}$  А/м<sup>2</sup> (TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) до  $1,1 \times 10^{-7}$  А/м<sup>2</sup>.

Считаем, что наблюдаемое понижение  $i_{кор}$  и  $i_{нас}$ ,  $E_{кор}$  и  $E_{пер}$  связано с уменьшением концентрации сквозных пор в подслое из оксида алюминия под влиянием термического отжига.

Понижение концентрации пор в приповерхностной области порошковых покрытий с помощью вакуумно-дугового осаждения защитных пленок в комбинации с электронно-лучевой обработкой поверхности привело к понижению  $E_{кор}$  в 1,7 раза по отношению к покрытиям TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходном состоянии. В свою очередь, введение дополнительного подслоя хрома позволило повысить эффективность обработки НСЭП в сравнении с защитным слоем из TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с НСЭП в 2 раза. Но интенсивная миграция атомов титана и азота в подслое оксида алюминия позволяет максимально понизить  $E_{нас}$  и скорость коррозии поверхности покрытий до  $7 \times 10^{-7}$  А/м<sup>2</sup>. Дальнейшее повышение потенциала приводит к нарушению пассивного состояния поверхности.

В работе [20] отмечалась сильная зависимость коррозионных свойств поверхности гибридных покрытий от состава агрессивной среды.

Наиболее интенсивное сопротивление в растворе соляной кислоты HCl оказали покрытия TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (толщина пленки TiN 2-3 мкм) в исходном состоянии. Потенциал коррозии материала подложки составлял -140 мВ. Осаждение защитного слоя обусловило понижение  $E_{кор}$  до -100 мВ. Сравнивая полученные результаты с данными таблицы 4, следует заметить, что поверхность гибридных покрытий является более химически стабильной в растворе HCl. Последующая обработка поверхности НСЭП нежелательна, поскольку при долгосрочных испытаниях покрытия менее химически стабильны. Работа поверхности в щелочных средах (например, раствор NaCl) исключена, поскольку при испытаниях наблюдались понижение адгезии покрытий к подложке, образование трещин и локального разъедания материала.

## ВЫВОДЫ

1. Выбранные режимы нанесения покрытий TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяют проводить интенсивное оплавление поверхности подложки, сопровождающееся высокоскоростным вплавлением в неё порошка оксида алюминия. Такой механизм осаждения покрытий дает возможность формировать защитных слоев с хорошей адгезией. Согласно теоретическим расчетам температура локального нагрева участков стали достигает 1800 К, что, в свою очередь, может приводить к образованию химической связи между компонентами подложки и покрытия.

2. Комплексное применение плазменно-детонационной и вакуумно-дуговой технологий позволяет сформировать защитный слой, микротвердость которого составляет 8,3 ГПа, что в 4 раза превышает микротвердость стальной подложки. Дальнейшее улучшение свойств поверхности покрытий возможно с помощью электронно-лучевой обработки. Сильное влияние на микротвердость поверхности оказывает степень переплавления материала покрытия, повышение его плотности за счет устранения пористости и интенсивность восстановления  $\alpha$ -фазы оксида алюминия. Скорость и эффективность этих процессов определяются энергетическими параметрами пучка электронов, временем его воздействия на единицу площади поверхности и выбором толщины подложки. Оплавление керамического подслоя с плотностью мощности пучка электронов 760 Вт/см<sup>2</sup> (время воздействия на единицу площади 1,8 с) позволяет получить покрытия с микротвердостью порядка 14,5 ГПа. Двухразовое оплавление покрытий с плотностью мощности пучка электронов 710 и 1340 Вт/см<sup>2</sup> при времени воздействия на единицу площади 0,6 с дает возможность проводить переплавление материала в приповерхностной области, уплотнять структуру покрытия по глубине и повышать микротвердость системы до 10,4 ГПа.

3. Осаждение пленок Cr и TiN и последующая электронно-лучевая обработка покрытий вызывают улучшение адгезии порошкового подслоя, повышение плотности осажденного материала по глубине и упрочнение порошкового покрытия в приповерхностной области. Вследствие этого наблюдается значительное повышение коррозионной стойкости поверхности в растворе серной кислоты.

## SUMMARY

*In paper are presented results of researches of influence of electron beam processing of a surface on mechanical and corrosion properties of coatings TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dependence of microhardness of a surface from technical parameters of a electron beam, time of influence of high-current electron beam for unit of the area and thickness of a substrate is established. The chosen modes of processing of coating lead to increase in adhesion of protection lauers, reduction of porosity, increase microhardness of a surface (up to 10,5-14,5 GPa) and corrosion resistance in a solution of a sulfuric acid.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью плазменных струй // Успехи физических наук. – 2005.- Т.175, №5. - С.515 -545.
2. Тюрин Ю.Н. Совершенствование оборудования и технологий детонационного нанесения покрытий // Автом. Сварка. – 1999. - № 5. – С. 27.
3. Хасуи А., Моригако О. Наплавка и напыление: Пер с яп. В.П. Попова/ Под ред. В.С. Степанина, Н.Г. Шестерина. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.
4. Дубовицкая Н.В., Коленченко Л.Д., Ларииков Л.Н. Структура и фазовый состав покрытия из TiN на аустенитной стали // Металлы.- 1989.- №3.- С.162-164.
5. Кирилук Л.М., Дубровская Г.Н., Чекан В.А. Закономерности формирования структуры и свойств переходного слоя при нанесении тонких покрытий из нитрида титана //Материалы всесоюзной конф. «Исследование и разработка теоретических проблем в области порошковой металлургии и защитных покрытий» – Ч. 3. – Минск. - 1983. – С. 78-80.
6. Лазарев Э.М., Бецофен С.Я. Фазовый состав, структура, текстура и остаточные напряжения в покрытиях из нитрида и карбида титана на твердых сплавах и сталях //ФХОМ. – 1993. - № 6. - С. 60-65.
7. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ: Приложение. - М.: Металлургия, 1970.-108 с.
8. Витязь П.А., Дубровская Г.Н., Кирилук Л.М. Газофазное осаждение покрытий из нитрида титана. – Минск: Наука и техника, 1983.- 96 с.
9. Погребняк А.Д., Кравченко Ю.А. Структура и свойства защитных гибридных покрытий, нанесенных комбинированным способом // Вісник СумДУ. - 2004. - №8(67). - С.49-69.
10. Шипко А.А., Поболь И.Л., Урбан И.Г. Упрочнение сталей и сплавов с использованием электронно-лучевого нагрева. - Минск: Навука і тэхніка, 1995.- 280 с.
11. Нанесение покрытий плазмой / В.В. Кудинов, П.Ю. Пекшев, В.Е. Белащенко, О.П. Солоненко, В.А. Сафиуллин. - М.: Наука, 1990. - 408 с.
12. Погребняк А.Д., Кравченко Ю.А., Кшнякин В.С. Термический отжиг с помощью электронного пучка и его влияние на структуру и фазовый состав гибридных покрытий // Вісник СумДУ. - 2004. - № 10 (69) – С. 182-196.
13. Кудинов В.В., Иванов В.М. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий – М.: Машиностроение, 1981. – 192 с.
14. Баврин И.И. Курс высшей математики: Учебное пособие.- М.: Просвещение, 1992.- 400 с.
15. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред.акад. И.К.Кикоина.- М.: Атомиздат, 1976.- 1008 с.
16. Сорокин В.Г., Волосникова А.В., Вяткин С.А. Марочник сталей и сплавов / Под общ. ред. В.Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.
17. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение. Методы анализа, лабораторные работы и задачи.- М.: Металлургия, 1989.- 456 с.
18. Борисова А.Л., Адеева Л.И., Сладкова В.Н. Фазовые превращения в газотермических покрытиях из оксида алюминия // Автом. Сварка. - 1997.- № 4. - С. 26-32.
19. Астахов Е.А. Антифрикционные свойства и коррозионная стойкость детонационного покрытия из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, применяемого в машиностроении // Автом. Сварка. – 2004. - № 1. - С. 20-22.
20. Misaelides P., Hatzidimitrou A., Noli F., Pogrebnyak A.D., Tyurin Y.N., Kosionidis S. Preparation, characterization, and corrosion behavior of protective coatings on stainless steel samples deposited by plasma detonation techniques // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 180-181, 1 March. – P. 290-296.

*Поступила в редакцию 10 июля 2006 г.*