

УДК 621.793

Н.И. Артеменко¹, В.Н. Симонов², Д.В. Власова²

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ НИТРИДА ТИТАНА НА УСТАНОВКЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ МАП-3

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-11-11

Рассмотрена математическая модель процесса осаждения нитрида титана из плазмы вакуумно-дугового разряда. Установлено, что температура подложки при нанесении покрытия зависит от тока дуги и напряжения смещения. Установлено, что удельное изменение массы образца при нанесении покрытия зависит от тока дуги, напряжения и продолжительности процесса. Предложены формулы для вычисления температуры подложки, удельного изменения массы образца при ионно-плазменном нанесении покрытия из нитрида титана, а также требуемого давления реакционного газа в камере. Полученные результаты могут быть использованы при разработке и планировании технологического процесса нанесения покрытия из нитрида титана на ионно-плазменной установке МАП-3.

Ключевые слова: ионно-плазменные конденсированные покрытия, нитрид титана, температура подложки при нанесении покрытия, удельное изменение массы, давление реакционного газа.

A mathematical model of the process of depositing titanium nitride from a vacuum-arc discharge plasma is considered. It is established that the temperature of the substrate during coating depends on arc current and bias voltage. It is established that the specific change in the mass of the sample during coating depends on the arc current, voltage and time of the process. Formulas are proposed for calculating the substrate temperature, the specific change in the sample mass for ion-plasma coating of titanium nitride, as well as the required pressure of the reaction gas in the chamber. The obtained results can be used in the development and planning of the technological process of coating with titanium nitride on the ion-plasma installation MAP-3.

Keywords: ion-plasma condensed coatings, titanium nitride, substrate temperature during coating, specific mass change, pressure of the reaction gas.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана [Bauman Moscow State Technical University]; e-mail: bauman@bmstu.ru

Введение

В современном авиадвигателестроении все большее внимание уделяется проблеме продления ресурса деталей, увеличению срока службы, повышению надежности и долговечности. Одним из актуальных вопросов является увеличение ресурса деталей авиационной техники при уменьшении их стоимости. С этой целью используются различные защитные и упрочняющие покрытия. Они позволяют продлить ресурс деталей авиационной техники [1–4].

При защите деталей, подверженных различным видам изнашивания (износ при трении, фреттинг-износ, эрозионное изнашивание), используют упрочняющие покрытия. Существуют различные методы нанесения упрочняющих покрытий: атмосферно-

плазменный, детонационный и ионно-плазменный методы, различные виды наплавки (газопламенная, лазерная) и др. Особое место занимает ионно-плазменный метод нанесения покрытий. В ВИАМ разработан оригинальный метод получения ионно-плазменных покрытий – вакуумно-плазменная технология высоких энергий (ВПТВЭ). Полученные покрытия отличаются высокой адгезией, хорошим качеством поверхности, высокими эксплуатационными характеристиками [5–14].

При нанесении ионно-плазменных покрытий материал катода испаряется вакуумной дугой и конденсируется на поверхности деталей, образуя плотное, практически беспористое покрытие. Зачастую при нанесении покрытия методом ионно-плазменного напыления перед планированием технологического процесса требуется заранее установить параметры вакуумной дуги, при которых удельное изменение массы детали, а значит, и толщина покрытия составят необходимую величину. При этом температура подложки при нанесении покрытия не должна превышать определенное значение – это ограничение связано с температурой разупрочнения материала подложки и величиной внутренних напряжений в покрытии. При формировании покрытия за счет плазмохимического синтеза необходимо также определенное давление реакционного газа [15–20].

В данной работе представлена математическая модель, описывающая удельное изменение массы образцов в процессе ионно-плазменного нанесения покрытия из нитрида титана, позволяющая вычислить температуру подложки и величину необходимого давления реакционного газа в камере в зависимости от технологических параметров процесса, а также рассмотрен вопрос о степени превращения нитрида титана в зависимости от давления реакционного газа.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие эрозионно- и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» и 17.4. «Многослойные защитные покрытия и плазмохимическое оборудование для осаждения защитных и упрочняющих покрытий из газовых потоков плазмы, содержащих прекурсоры элементов синтезируемого покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Объектом исследования в представленной работе является ионно-плазменный процесс осаждения нитрида титана из двухкомпонентной плазмы вакуумно-дугового разряда. Исследование базируется на использовании метода математического моделирования процесса осаждения титана в плазме вакуумно-дугового разряда, разработанного в работе [21], включающего аналитическое описание равновесной температуры образца при напылении, а также удельного изменения массы образца при напылении в зависимости от тока дуги, напряжения смещения и продолжительности осаждения.

В работе [21] проведено исследование теплового состояния детали при нанесении покрытия из технического чистого титана марки ВТ1-0 методом ВПТВЭ. Получено соотношение для равновесной температуры детали:

$$T_d = \sqrt[4]{\frac{j_i \cdot (U_{см} + 100) + 2,82 \cdot \varepsilon \cdot I_d}{\varepsilon \cdot \sigma}}, \quad (1)$$

где j_i – плотность ионного тока, А/м²; $U_{см}$ – потенциал смещения на детали, В; ε – коэффициент излучения; I_d – ток дуги, А; σ – постоянная Стефана–Больцмана, равная $5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴).

Поскольку коэффициент излучения ε в уравнении (1) является физической характеристикой материала поверхности, то при осаждении нитрида титана величина

коэффициента излучения ε будет отличаться от значения для чистого титана. Для вычисления величины коэффициента излучения применим следующую формулу [21]:

$$\varepsilon = \frac{j_i \cdot (U_{см} + 100)}{\sigma \cdot T_d^4 - 2,82 \cdot I_d} \quad (2)$$

Установлена также зависимость плотности ионного тока от тока дуги [21]:

$$j_i = 0,105 \cdot I_d \quad (3)$$

Температуру поверхности образцов измеряли пирометром СЕМДТ-8863 с точностью измерения $\pm 1,5^\circ\text{C}$ в диапазоне температур $-50 \div +800^\circ\text{C}$ сразу после выключения источника питания установки для исключения возможности «засвечивания» датчика. Измерения производили при токах дуги 300, 400, 500, 600 А и нулевом потенциале смещения на катоде из сплава марки ВТ1-0. Результаты измерений и расчетное значение коэффициента излучения по формулам (2) и (3) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Температура поверхности в зависимости от тока дуги и расчетное значение коэффициента излучения

Ток дуги, А	Температура поверхности, °С (К)	Коэффициент излучения
300	364 (637)	0,372
400	407 (680)	0,381
500	445 (718)	0,385
600	480 (753)	0,382

Среднее значение коэффициента излучения для нитрида титана составило:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i}{n} = \frac{0,372 + 0,381 + 0,385 + 0,382}{4} = 0,38.$$

Следует отметить, что коэффициент излучения, полученный в выражении (2), не является фундаментальной физической константой, однако его значение справедливо в рамках решаемой задачи.

С учетом уравнений (2) и (3) выражение (1) для расчета равновесной температуры детали при нанесении покрытия из нитрида титана в двухфазном потоке плазмы вакуумно-дугового разряда для катода из сплава ВТ1-0 (Ti) принимает вид:

$$T_d = 46,985 \sqrt[4]{I_d \cdot (U_{см} + 110,2)}. \quad (4)$$

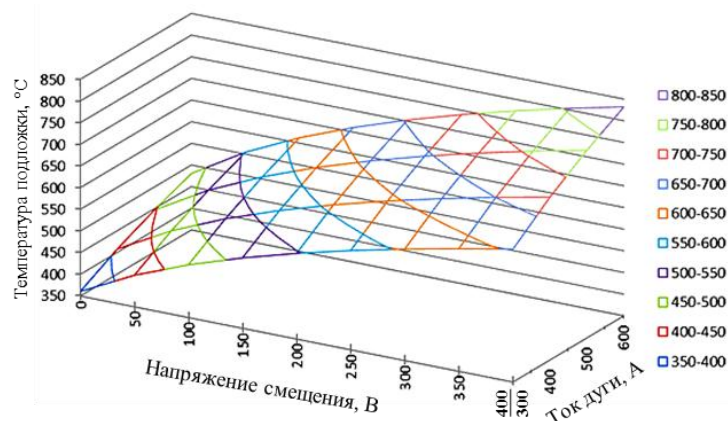


Рис. 1. Температура подложки при напылении нитрида титана в зависимости от тока дуги и напряжения смещения

Зависимость температуры подложки при напылении нитрида титана от тока дуги и напряжения смещения представлена на рис. 1.

Результаты

Расчет удельного изменения массы образца

В работе [21] представлена зависимость удельного изменения массы детали при нанесении покрытия на установке ионно-плазменного нанесения покрытий МАП-3 при вакуумно-дуговом распылении катода из сплава ВТ1-0 (титан):

$$\Delta M_{Ti} = \frac{2,61 \cdot 10^{-5} \cdot I_d \cdot \tau \cdot (1 - 0,0011 \cdot \exp(0,0016 \cdot I_d)) \cdot U_{см}}{(0,73 - 6,6 \cdot 10^{-5} \cdot I_d)}, \quad (5)$$

где τ – продолжительность осаждения, с.

При плазмохимическом синтезе реакционный газ в камере вступает во взаимодействие с конденсированным материалом на поверхности изделия, поэтому удельное изменение массы образца будет отличаться от привеса, полученного при осаждении в среде технического вакуума. Проведен эксперимент по нанесению покрытия из нитрида титана на ионно-плазменной установке МАП-3. Процесс нанесения покрытия производился при токе дуги 300, 400, 500 и 600 А и потенциале смещения 0–400 В с шагом 100. Давление реакционного газа в камере составляло $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (~0,4 Па), продолжительность осаждения 60 мин. Гравиметрический контроль производили на аналитических весах Sartorius 200S с диапазоном измерения от 0,0001 до 200 г и ценой деления 0,0001 г.

Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Таблица 2

Удельное изменение массы образцов с покрытиями из нитрида титана

Ток дуги, А	Напряжение смещения, В	Расчетное значение ΔM_{Ti} , г/м ²	ΔM_{TiN} , г/м ²	$\theta = \frac{\Delta M_{TiN}}{\Delta M_{Ti}}$
300	0	39,690	46,2	1,164
	100	32,635	41,5	1,272
	200	25,579	33	1,290
	300	18,523	23,5	1,269
	400	11,468	14,4	1,256
400	0	53,417	64,2	1,209
	100	42,273	54,4	1,287
	200	31,130	39,8	1,279
	300	19,986	25,2	1,261
	400	8,843	10,9	1,233
500	0	67,403	83,7	1,242
	100	50,902	65,6	1,289
	200	34,401	43,7	1,270
	300	17,900	22,2	1,240
	400	1,399	1,7	1,215
600	0	81,657	104,6	1,281
	100	58,198	74,9	1,287
	200	34,739	43,8	1,261
	300	11,280	13,8	1,223
	400	-12,179	-14,5	1,191

Коэффициент θ в табл. 2 – отношение удельных изменений массы образцов при нанесении покрытий из Ti и TiN.

Зависимости величины коэффициента θ от напряжения смещения при токе дуги 300, 400, 500 и 600 А представлены на рис. 2.

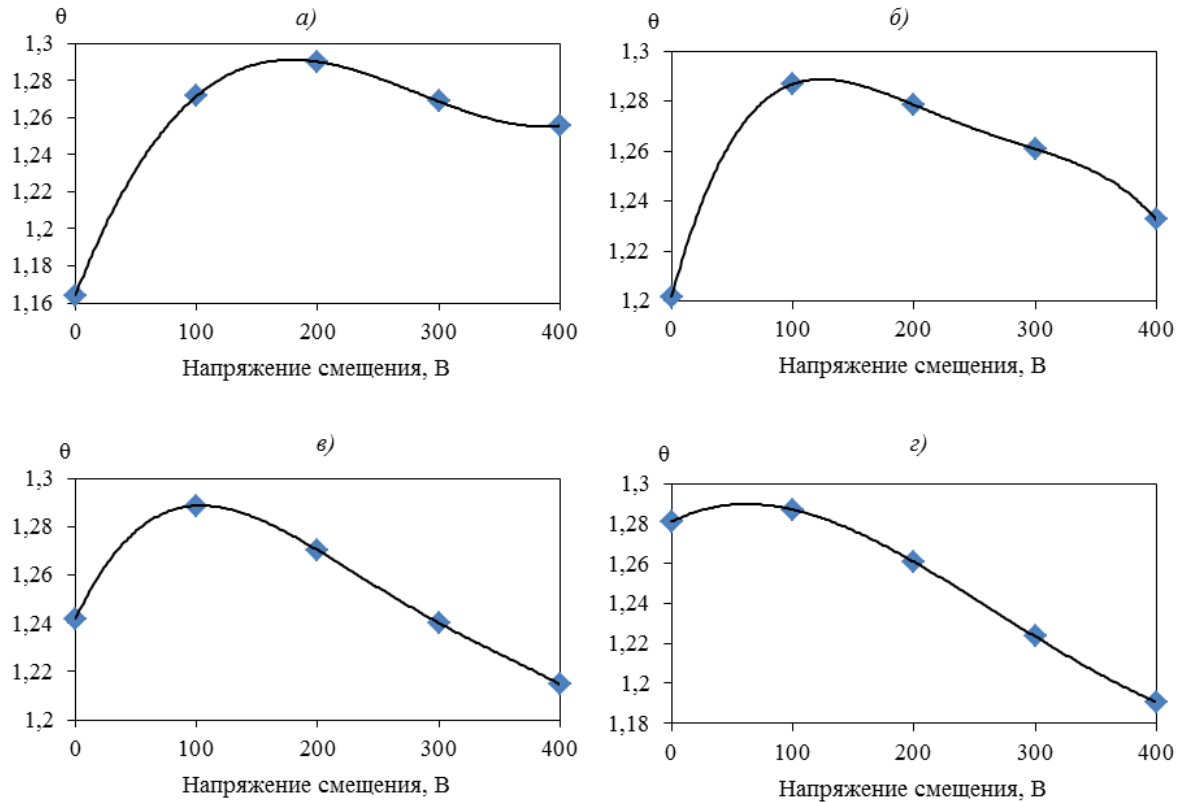


Рис. 2. Зависимость величины коэффициента θ от напряжения смещения при токе дуги 300 (а), 400 (б), 500 (е) и 600 А (з); — полиномиальная функция

Аппроксимация функций производится интерполяционным многочленом Лагранжа – полиномом $(n-1)$ степени, проходящим через n указанных точек на плоскости:

$$L(x) = \sum_{i=1}^n \left(y_i \cdot \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j} \right).$$

Решением для нахождения коэффициентов при переменной a_i является решение системы уравнений четвертой степени, которая записывается в виде матричного произведения:

$$\begin{pmatrix} x_1^4 & x_1^3 & x_1^2 & x_1 & 1 \\ x_2^4 & x_2^3 & x_2^2 & x_2 & 1 \\ x_3^4 & x_3^3 & x_3^2 & x_3 & 1 \\ x_4^4 & x_4^3 & x_4^2 & x_4 & 1 \\ x_5^4 & x_5^3 & x_5^2 & x_5 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \end{pmatrix} \text{ или } XA=Y,$$

где x_i – значение напряжения смещения в заданной точке; y_i – значение коэффициента θ .

Решение матричного уравнения представим в виде:

$$A=X^{-1}Y.$$

Значения коэффициентов при переменной a_i для тока дуги 300, 400, 500 и 600 А даны в табл. 3.

Таблица 3

Значения коэффициентов при переменной a_i					
Ток дуги, А	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
300	$-1,667 \cdot 10^{-12}$	$9,5 \cdot 10^{-9}$	$-7,233 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	1,164
400	$-3,167 \cdot 10^{-11}$	$3,167 \cdot 10^{-8}$	$-1,158 \cdot 10^{-5}$	$1,653 \cdot 10^{-3}$	1,209
500	$-1,625 \cdot 10^{-11}$	$1,892 \cdot 10^{-8}$	$-7,837 \cdot 10^{-6}$	$1,081 \cdot 10^{-3}$	1,242
600	$-8,333 \cdot 10^{-13}$	$3,833 \cdot 10^{-9}$	$-2,692 \cdot 10^{-6}$	$2,917 \cdot 10^{-4}$	1,281

Нитрид титана – фаза внедрения с широкой областью гомогенности: 14,8–22,6% (по массе) азота. При пересчете на относительную массу азота к титану, принимая, что титан составляет 100%, получаем:

$$\frac{14,8(22,6)}{100-14,8(22,6)}=17,5(29,2).$$

Следовательно, значение отношения удельного изменения массы образцов при нанесении покрытий из Ti и TiN составит $\theta=1,292$ и свидетельствует о том, что в результате плазмохимического синтеза химическая реакция



полностью завершилась (т. е. степень превращения реакции равна 1) – продуктом химической реакции является нитрид титана стехиометрического состава.

В эксперименте не получили значение коэффициента $\theta=1,292$, что свидетельствует о степени превращения реакции <1 . Из данных рис. 2 видно, что максимальная степень превращения соответствует диапазону напряжения смещения 50–200 В в зависимости от тока дуги: чем меньше ток дуги, тем при более высоком напряжении смещения находится максимум степени превращения. Более низкая степень превращения химической реакции (6) при низком напряжении смещения объясняется в работе [22]: ионы титана имеют относительно низкую энергию, а подложка низкую температуру, что не создает необходимых условий для протекания реакции (6) с высокой степенью превращения. Снижение коэффициента θ после «зоны насыщения» можно объяснить тем, что при высоких энергиях ионы титана модифицируют поверхность, тем самым увеличивая свое относительное содержание в нитриде титана. Скорости ионного травления нитрида титана и чистого титана также различны.

Графики функций на рис. 2 являются гладкими, поэтому представляется возможным построить трехмерную поверхность в координатах (U_{cm} , I_d , θ) по сечениям. Для построения поверхности точки графиков с одинаковой координатой U_{cm} можно соединить гладкой линией, соблюдая очередность. При аналитическом описании поверхности $\theta(U_{cm}, I_d)$ использованы функции $\theta(U_{cm})$ при максимальном (600 А) и минимальном значениях тока дуги (300 А), а точки с одинаковой координатой U_{cm} будут соединены прямой линией. Функции $\theta(U_{cm})$ при токах дуги 300 и 600 А получены с использованием интерполяционного многочлена Лагранжа и коэффициенты при переменной взяты из табл. 3.

$$\theta(U_{cm})|_{I_d=300A} = -1,667 \cdot 10^{-12} \cdot U_{cm}^4 + 9,5 \cdot 10^{-9} \cdot U_{cm}^3 - 7,233 \cdot 10^{-6} \cdot U_{cm}^2 + 1,71 \cdot 10^{-3} \cdot U_{cm} + 1,164, \quad (7)$$

$$\theta(U_{cm})|_{I_d=600A} = -8,333 \cdot 10^{-13} \cdot U_{cm}^4 + 3,833 \cdot 10^{-9} \cdot U_{cm}^3 - 2,692 \cdot 10^{-6} \cdot U_{cm}^2 + 2,917 \cdot 10^{-4} \cdot U_{cm} + 1,281. \quad (8)$$

При построении поверхности $\theta(U_{см}, I_{д})$ по сечениям принимаем, что она является линейной комбинацией функций $\theta(U_{см})|_{I_{д}=300 А}$ и $\theta(U_{см})|_{I_{д}=600 А}$. При значении тока дуги 300 А относительная доля функции $\theta(U_{см})|_{I_{д}=300 А}$ составляет 100% и линейно уменьшается до 0 при токе 600 А. В свою очередь относительная доля функции $\theta(U_{см})|_{I_{д}=600 А}$ при токе дуги 300 А составляет 0 и увеличивается до 100% при токе дуги 600 А. Очевидно, поверхность можно описать формулой:

$$\theta(U_{см}, I_{д}) = \theta(U_{см})|_{I_{д}=300 А} \cdot \left(2 - \frac{I_{д}}{300}\right) + \theta(U_{см})|_{I_{д}=600 А} \cdot \left(\frac{I_{д}}{300} - 1\right). \quad (9)$$

В табл. 4 представлены значения функции $\theta(U_{см}, I_{д})$, а также относительная погрешность

$$\varepsilon_{отн} = \frac{\frac{\Delta M_{TiN}}{\Delta M_{Ti}} - \theta(U_{см}, I_{д})}{\frac{\Delta M_{TiN}}{\Delta M_{Ti}}} \cdot 100\% .$$

Таблица 4

Погрешность вычисления функции $\theta(U_{см}, I_{д})$				
Ток дуги, А	Напряжение смещения, В	$\frac{\Delta M_{TiN}}{\Delta M_{Ti}}$	$\theta(U_{см}, I_{д})$	$\varepsilon_{отн}, \%$
300	0	1,164	1,164	0
	100	1,272	1,272	0
	200	1,290	1,290	0
	300	1,269	1,269	0
	400	1,256	1,256	0
400	0	1,209	1,203	0,496
	100	1,287	1,277	0,777
	200	1,279	1,280	-0,078
	300	1,261	1,254	0,555
	400	1,233	1,234	-0,081
500	0	1,242	1,242	0
	100	1,289	1,282	0,543
	200	1,270	1,271	-0,079
	300	1,240	1,238	0,161
	400	1,215	1,213	0,165
600	0	1,281	1,281	0
	100	1,287	1,287	0
	200	1,261	1,261	0
	300	1,223	1,223	0
	400	1,191	1,191	0

Из табл. 4 очевидно, что погрешность значений функции $\theta(U_{см}, I_{д})$, которая является аппроксимирующей поверхностью, составляет не более 1%.

На рис. 3 представлен график трехмерной функции, описывающей удельное изменение массы детали при нанесении покрытия из нитрида титана в зависимости от тока дуги и напряжения смещения (продолжительность осаждения 60 мин):

$$\Delta M_{\text{TiN}} = \frac{2,61 \cdot 10^{-5} \cdot I_{\text{д}} \cdot \tau \cdot (1 - 0,0011 \cdot \exp(0,0016 \cdot I_{\text{д}})) \cdot U_{\text{см}}}{(0,73 - 6,6 \cdot 10^{-5} \cdot I_{\text{д}})} \cdot \theta(U_{\text{см}}, I_{\text{д}}). \quad (10)$$

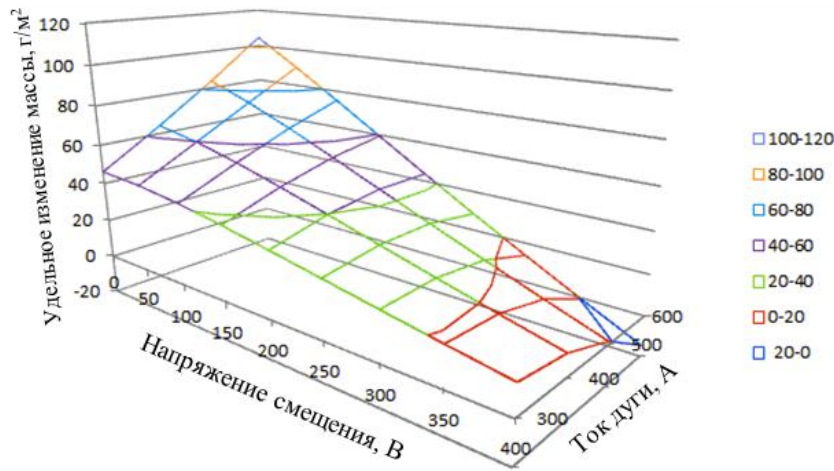
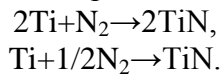


Рис. 3. Зависимость удельного изменения массы детали от тока дуги и напряжения смещения

*Расчет давления реакционного газа в камере
при напылении нитрида титана*

При ионно-плазменном нанесении покрытия из нитрида титана механизм плазмохимического синтеза реализуется на поверхности деталей. Ионы и атомы титана, осаждаясь на поверхность детали, присоединяют к себе атомы реакционного газа азота, находящиеся в атмосфере вакуумной камеры, по стехиометрическим реакциям:



Очевидно, что для получения одной молекулы нитрида титана необходимо не менее одного атома азота, причем излишки азота вступать в реакцию с титаном не могут, они останутся в камере установки. Соответственно, для определения необходимого количества газа в камере требуется определить количество атомов металла, осаждающихся на поверхность детали в процессе нанесения покрытия за единицу времени:

$$N = \frac{\Delta m_{\text{Ti}}}{m_{0\text{Ti}}},$$

где Δm_{Ti} – скорость осаждения чистого металла при некотором режиме осаждения, кг/(м²·с); $m_{0\text{Ti}}$ – масса одного атома титана, кг.

Масса атома титана определяется как $m_{0\text{Me}} = \mu_{\text{Me}} / N_{\text{A}}$, где μ – молярная масса, кг/моль; N_{A} – число Авогадро, моль⁻¹. Таким образом, количество атомов металла, осаждающихся на поверхность детали в процессе нанесения покрытия за единицу времени, определяется как

$$N = \frac{\Delta M_{\text{Ti}}}{\tau} \cdot \frac{N_{\text{A}}}{\mu_{\text{Ti}}},$$

где ΔM берется из формулы (5).

Для определения необходимого давления реакционного газа в камере требуется учитывать условие, что количество молекул азота, попадающих на поверхность детали в единицу времени, должно по стехиометрическому соотношению соответствовать половине от количества атомов титана на поверхности в единицу времени.

Количество молекул азота, соударяющихся с поверхностью в единицу времени, рассчитывается по формуле [23]:

$$N=1/4n\langle v \rangle,$$

где n – концентрация молекул азота, м^{-3} ; $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекул азота, м/с .

Давление азота рассчитывается как

$$P=nkT,$$

где k – постоянная Больцмана, Дж/К ; T – температура газа, К (приблизительно соответствует температуре подложки, вычисляемой по формуле (4)).

Среднюю скорость молекул азота считают по формуле [23]:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_{N_2}}},$$

где R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$; μ_{N_2} – молярная масса молекулы азота, кг/моль .

Таким образом, количество молекул азота, соударяющихся с поверхностью в единицу времени, рассчитывается по формуле:

$$N = \frac{P}{4kT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_{N_2}}}.$$

Приравняв количество атомов металла и половину количества молекул азота, сталкивающихся с поверхностью детали за единицу времени, получим:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M_{\text{Ti}}}{\tau} \cdot \frac{N_A}{\mu_{\text{Ti}}} &= \frac{P}{8kT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_{N_2}}}, \\ P &= 8 \frac{\Delta M_{\text{Ti}}}{\tau} \cdot \frac{N_A}{\mu_{\text{Ti}}} kT \sqrt{\frac{\pi\mu_{N_2}}{8RT}}, \\ P_0 &= 50,382 \frac{\Delta M_{\text{Ti}}}{\tau} \sqrt{T}. \end{aligned} \quad (11)$$

В формуле (11) введено обозначение давления P_0 , так как при построении модели выдвигали некоторые предположения, которые приближали модель к «идеальной». Очевидно, что реальное давление газа в камере будет отличаться от P_0 . Помимо молекул азота в камере присутствуют также атомы, все они, сталкиваясь с поверхностью, частично отражаются, распыляют поверхностные атомы, а прошедшие кинетическую и термическую аккомодацию – захватываются поверхностью и переходят в адсорбированное состояние. В состоянии адсорбции атомы и молекулы в процессе поверхностной диффузии частично десорбируются, частично распыляются, а оставшаяся их часть хемосорбируется, достраивая кристаллическую решетку поверхностного слоя. В работе [24] описаны три стадии взаимодействия газа с поверхностью при формировании покрытия:

1 – переход частиц из газовой фазы в адсорбционный слой и заполнение адсорбционного слоя атомами и молекулами азота;

2 – диссоциация адсорбированных молекул азота на поверхности на атомы под действием термической и нетермической активации;

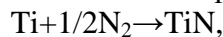
3 – поверхностная диффузия атомов азота и их хемосорбция на активных центрах поверхности.

Очевидно, что реальное давление азота в камере будет связано с P_0 как

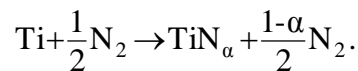
$$P=K \cdot P_0, \quad (12)$$

где K – коэффициент, учитывающий адсорбционные процессы на поверхности.

Для нахождения коэффициента K проведен эксперимент по нанесению покрытия из нитрида титана с разным давлением реакционного газа в камере. Содержание азота (в % (по массе)) в покрытии измеряли методом волновой энергодисперсионной спектроскопии на электронном микроскопе FEI Inspect F50. Покрытия наносили при токе дуги 450 А, напряжении смещения 100 В, давлении азота в камере 0–0,3 Па с шагом 0,06 Па. Целью эксперимента также было определение степени превращения вещества (α) в зависимости от давления реакционного газа в реакции:



которую можно представить в виде:



Массовая доля азота $M_{(N)}$ в соединении TiN_α вычисляется как

$$M_{(N)} = \frac{\alpha \cdot \mu_{(N)}}{\mu_{\text{Ti}} + \alpha \cdot \mu_{(N)}}, \quad (13)$$

где $\mu_{(N)}$ – молярная масса одного атома азота.

После преобразования выражения (13) получаем:

$$\alpha = \frac{M_{(N)} \cdot \mu_{\text{Ti}}}{\mu_{(N)} \cdot (1 - M_{(N)})}. \quad (14)$$

В табл. 5 представлены данные эксперимента.

Таблица 5

Массовая доля азота и степень превращения реакции

Давление азота в камере, Па	Массовая доля азота, %	Степень превращения α
0	0	0
0,06	1,9	0,068
0,12	7,9	0,295
0,18	18,1	0,758
0,24	22,4	0,991
0,3	22,6	1,0

Зависимость степени превращения реакции от давления в вакуумной камере установки МАП-3 представлена на рис. 4.

Плазмохимический синтез нитрида титана является гетерогенным химическим процессом, следовательно степень превращения описывается уравнением Колмогорова [25], общий вид которого представляется как

$$\alpha = 1 - \exp(-k \cdot P^4).$$

Методом наименьших квадратов с заменой переменной получена аппроксимирующая функция $\alpha(P)$, график которой представлен на рис. 4:

$$\alpha = 1 - \exp(-1439 \cdot P^4). \quad (15)$$

Из данных табл. 5 видно, что степень превращения нитрида титана при давлении газа в камере 0,3 Па равна 1,0, следовательно, стало возможным вычисление коэффициента K из уравнения (12):

$$P_0 \Big|_{\substack{I=450 \text{ A} \\ U=100 \text{ B}}} = 50,382 \frac{0,0467}{3600} \sqrt{824} = 0,019 \text{ Па};$$

$$K = \frac{P}{P_0} = \frac{0,3}{0,019} = 15,789.$$

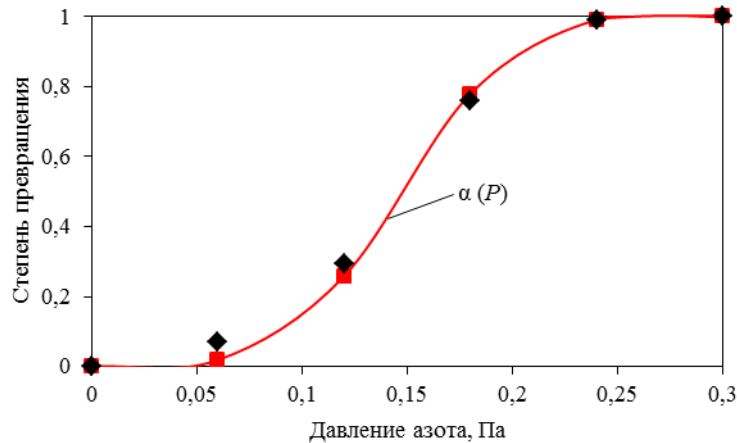


Рис. 4. Зависимость степени превращения от давления азота (♦) и ее аппроксимация (■)

Таким образом, давление газа в камере для получения стехиометрического соединения нитрида титана рассчитывается как

$$P = 795,481 \frac{\Delta M_{\text{Ti}}}{\tau} \sqrt{T}. \quad (16)$$

Обсуждение и заключения

В результате исследования процесса осаждения покрытия из нитрида титана получены следующие результаты:

- установлено, что температура подложки при нанесении покрытия из нитрида титана зависит от тока дуги и напряжения смещения;
- установлено, что удельное изменение массы образца при нанесении покрытия из нитрида титана зависит от тока дуги, напряжения смещения и продолжительности процесса;
- предложена формула для вычисления оптимального давления реакционного газа в камере ионно-плазменной установки МАП-3 для получения стехиометрического соединения нитрида титана;
- показана зависимость степени превращения нитрида титана в зависимости от давления реакционного газа в камере.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке и планировании технологического процесса нанесения покрытия из нитрида титана на ионно-плазменной установке МАП-3, а также для прогнозирования некоторых свойств полученных ионно-плазменных конденсированных покрытий – например, для оценки внутренних напряжений в покрытии из нитрида титана и определения толщины покрытия без металлографического вмешательства в напыляемое изделие, что исключает необходимость в использовании образца-свидетеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 36–52.
3. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Туренко Е.Ю. Жаропрочные литейные интерметаллидные сплавы // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 57–60.
4. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 60–70.
5. Мубояджян С.А., Александров Д.А., Горлов Д.С., Егорова Л.П., Булавинцева Е.Е. Защитные и упрочняющие ионно-плазменные покрытия для лопаток и других ответственных деталей компрессора ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 71–80.
6. Мубояджян С.А. Особенности осаждения потока многокомпонентной плазмы вакуумно-дугового разряда, содержащего микрокапли испаряемого материала // *Металлы*. 2008. №2. С. 20–34.
7. Матвеев П.В., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Косьмин А.А. Защитные жаростойкие покрытия для сплавов на основе интерметаллидов никеля // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 12–15.
8. Мубояджян С.А., Александров Д.А., Горлов Д.С. Нанослойные упрочняющие покрытия для защиты стальных и титановых лопаток компрессора ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №3. С. 3–8.
9. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М., Степанова С.В. Ионно-плазменные жаростойкие покрытия с композиционным барьерным слоем для защиты от окисления сплава ЖС36ВИ // *МиТОМ*. 2011. №1. С. 34–40.
10. Гаямов А.М. Жаростойкое покрытие с композиционным барьерным слоем для защиты внешней поверхности рабочих лопаток ГТД из ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов // *Сб. материалов XI Рос. ежегод. конф. молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»*. М.: ИМЕТ РАН, 2012. С. 473–475.
11. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 17–20.
12. Способ обработки поверхности металлического изделия: пат. 2368701 Рос. Федерация; опубл. 27.09.2009.
13. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Металлы*. 2012. №1. С. 5–13.
14. Способ нанесения комбинированного жаростойкого покрытия: пат. 2402633 Рос. Федерация; опубл. 27.10.2010.
15. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М., Косьмин А.А. Жаростойкие ионно-плазменные покрытия для лопаток турбин из никелевых сплавов, легированных рением // *МиТОМ*. 2008. №6. С. 31–36.
16. Будиновский С.А., Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Применение аналитической модели определения упругих напряжений в многослойной системе при решении задач по созданию высокотемпературных жаростойких покрытий для рабочих лопаток авиационных турбин // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2011. №2. С. 26–37.
17. Будиновский С.А. Применение аналитической модели определения упругих механических и термических напряжений в многослойной системе в решении задач по созданию жаростойких алюминидных покрытий // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2013. №3. С. 3–11.

18. Артеменко Н.И., Мубояджян С.А. Инженерная методика оценки величины и характера внутренних напряжений в однослойных упрочняющих конденсированных покрытиях // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №1. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.08.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-25-35.
19. Артеменко Н.И., Симонов В.Н. Инженерная методика прогнозирования величины модуля упругости однослойных ионно-плазменных конденсированных покрытий, полученных методом плазмохимического синтеза // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №7. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.08.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-5-5.
20. Александров Д.А., Артеменко Н.И. Износостойкие покрытия для защиты деталей трения современных ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №10. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.08.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-6-6.
21. Артеменко Н.И., Симонов В.Н. Математическое моделирование процесса осаждения титана на установке ионно-плазменного напыления МАП-3 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №6. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.08.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-3-3.
22. Мубояджян С.А. Эрозионностойкие покрытия из нитридов и карбидов металлов и их плазмохимический синтез // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 103–109.
23. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. М.: Изд-во иностр. литер., 1950. 695 с.
24. Барвинок В.А., Богданович В.И. Физическое и математическое моделирование процесса плазмохимического гетерогенного синтеза покрытий из плазменных потоков // Журнал технической физики, 2008. Т. 78. Вып. 1. С. 68–73.
25. Симонов В.Н., Артеменко Н.И. Курс лекций по дисциплине «Физическая химия материалов». М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 72 с.