

УДК 629.7.023

Д.А. Александров¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НИТРИДОВ ТИТАНА

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-62-69

Приведены исследования свойств ионно-плазменных износостойких покрытий на основе многокомпонентных нитридов титана, нанесенных на установке МАП-3 на конструкционные стали. Установлены зависимости износо- и жаростойкости покрытий от температуры испытаний. Показано влияние легирующих элементов на свойства многокомпонентных нитридов титана. Проведены рентгеноструктурные и металлографические исследования износостойких покрытий в исходном состоянии и после испытаний на жаростойкость.

Ключевые слова: износостойкие покрытия, детали трения ГТД, ионно-плазменные покрытия, нитрид титана, испытания на износ «шар по диску» и «пальчик по диску», износостойкость, вакуумно-дуговое нанесение покрытий, многослойные покрытия.

D.A. Aleksandrov¹

THE RESEARCH OF WEAR-RESISTANT COATINGS BASED ON MULTICOMPONENT TITANIUM NITRIDES

Presents researching of the properties of ion-plasma wear-resistant coatings based on multi-component titanium nitrides deposited on a MAP-3 installation on structural steels. Dependences of wear resistance and heat resistance of coatings on test temperature are established. The effect of alloying elements on the properties of multicomponent titanium nitrides is shown. X-ray structural and metallographic studies of wear-resistant coatings in the initial state and after heat resistance tests were carried out.

Keywords: wear-resistant coatings, GTE friction parts, ion-plasma coatings, titanium nitride, «ball-on-disk» and «pin-on-disk» wear tests, wear resistance, vacuum-arc coating, multilayer coatings.

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

Введение

Износостойкие покрытия на основе твердых соединений титана (нитридов, карбидов, карбонитридов) широко используются в различных областях промышленности для повышения износостойкости защищаемых ими деталей. Благодаря высокой твердости (от 1200 единиц по Виккерсу в зависимости от стехиометрии) ионно-плазменные покрытия на основе нитрида титана (а позднее карбонитрида или многокомпонентного нитрида титана) стали широко использовать для увеличения прочности режущего инструмента, например из сталей P5M6, или режущих пластинок из карбида вольфрама, применяемых в металлообработке. Покрытия на основе нитридов титана применяют для ответственных деталей ГТД [1], в частности как эрозионностойкие покрытия для лопаток компрессора ГТД [2] и в качестве износостойкого или антифрикционного в таких парах трения, как ниппеля, втулки, сферические подшипники [3]. Нитриды титана также можно использовать как барьерные слои в жаростойких покрытиях для защиты от образования вторичной реакционной зоны [4–6]. Так, обычный нитрид титана

работает только до температур $\sim(400-500)^\circ\text{C}$, при дальнейшем увеличении температуры происходят окисление нитрида, потеря износостойкости. Повысить износостойкость покрытия на основе нитрида титана при температурах $>500^\circ\text{C}$ можно несколькими путями, известными из научно-технической литературы: легированием нитрида хромом, алюминием или тугоплавкими металлами типа ванадия или молибдена, а также при использовании многослойных конструкций покрытия, формирующих определенное напряженное состояние на границе «основа–покрытие».

В работах [7, 8] описано использование сложного покрытия на основе чередующихся слоев нитридов титана и хрома. Данные ионно-плазменные покрытия применяются для повышения эрозионной стойкости титановых лопаток компрессора при рабочих температурах до 500°C . Использование слоев из нитрида хрома существенно повышает эрозионную стойкость за счет создания определенной системы напряженного состояния (TiN – высокие остаточные напряжения сжатия, CrN – напряжения сжатия в 1,5 раза ниже) и применения процесса ассистированного осаждения. В работах также отмечена высокая микротвердость покрытия ($\text{HV}=2400-2600$ ед.). Однако следует отметить, что процесс ассистированного осаждения требует наличия ускорителя газовых ионов в составе оборудования для нанесения покрытия, а составные катоды – более сложные в изготовлении, в частности из сплавов хрома. Процесс получения титановых катодов с добавлением алюминия и других легирующих элементов до 40% их содержания не является сложным.

В статье [9] исследованы износостойкие покрытия на основе оксида циркония с добавлением редкоземельных материалов (РЗМ) и дополнительным легированием алюминием. Показано, что добавление алюминия улучшает шероховатость поверхности износостойкого покрытия и обеспечивает повышение износостойкости жаропрочных сталей при температуре 600°C и более.

В работах [10, 11] описаны свойства многокомпонентного нитрида титана, легированного алюминием и исследованы свойства многокомпонентного нитрида $(\text{Ti-Al})\text{N}$ на подложке из кремния. Установлено положительное влияние алюминия на износостойкость и стойкость к окислению данного покрытия. Покрытия типа $(\text{Ti-Al})\text{N}$, содержащие алюминий, являются перспективными для высокотемпературного износа, поскольку алюминий повышает жаростойкость системы «основа–покрытие» во время износа и происходит диффузия алюминия в поверхность с непрерывным формированием оксидной пленки. При этом на подложке при формировании нитрида $(\text{Ti-Al})\text{N}$ вместе с твердым раствором на основе TiN возможно сформировать гексагональные фазы Ti_2AlN и Ti_4AlN_3 , обладающие таким сочетанием свойств металла и керамики, как высокие твердость, пластичность и жаростойкость.

В данной работе исследованы свойства износостойких многокомпонентных нитридов титана, в сравнении с монокомпонентным нитридом, нанесенных на ионно-плазменной установке МАП-3 на образцы из конструкционных сталей ЭП517 и ЭП678.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 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» («Стратегические направления развития и технологий их переработки на период до 2030 года») [12].

Материалы и методы

Нанесение износостойких ионно-плазменных покрытий проводилось на образцы из сталей ЭП517 и ЭП678. Использовали образцы по эскизу для проведения испытаний на износостойкость по методу «шар по диску», «палец по диску», а также образцы типа «диск» диаметром 25 мм для испытаний на жаростойкость, для металлографических и металлофизических исследований. Для нанесения покрытий использовали трубные

катоды из титановых сплавов на основе систем Ti, Ti–Al–Mo и Ti–30Al, Ti–Zr, а само нанесение проводилось на ионно-плазменной установке с автоматизированной системой управления МАП-3. Испытания на износостойкость осуществляли с использованием трибометра UMT-3 фирмы CETR согласно ASTM G99-05 по следующему режиму: продолжительность испытаний 3600 с; температура 400 и 600 °С; контртело – шарик из карбида вольфрама; нагрузка 10 Н; скорость скольжения 0,1 м/с. Испытания на жаростойкость проводили в атмосферной печи при температурах 400 и 600 °С в течение 100 ч. Микроструктуры исследовали на оптическом микроскопе Olympus GX500 с разрешением $\times 500$ и $\times 1000$. Толщину покрытия определяли при помощи специального программного обеспечения для анализа изображений SIAM. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре с монохроматическим $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучением. Диапазон сканирования в интервале углов $2\theta=10\text{--}80$ градусов. Рабочий режим дифрактометра следующий: напряжение 40 кВ, ток 200 мА, продолжительность экспозиции 1,5 с. Далее приведен элементный состав катодов для нанесения различных видов покрытий:

TiN	99,9% Ti
TiN–Ti–TiN	99,9% Ti
(Ti–Al–Mo)N	Ti – основа, 6% Al, 4% Mo
(Ti–Al)N+до 2% церия	Ti – основа, 30% Al
(Ti–Zr)N+~1% иттрия	50% Ti, 49% Zr

Результаты и обсуждение

Проведены испытания на износостойкость при температурах 400 и 600 °С образцов из сталей ЭП678 и ЭП517 соответственно с различными покрытиями по методу «шар по диску» (контртело – шарик из карбида WC диаметром 6 мм). Нагрузка составила 10 Н, скорость скольжения диска 0,1 м/с. Результаты испытаний приведены в табл. 1 и 2.

При температуре 400 °С все износостойкие покрытия показывают высокие результаты: износостойкость основы повышается в 10–12 раз. Монослойное покрытие TiN и слоистое TiN+Ti+TiN показывают приблизительно одинаковый уровень линейного износа, что свидетельствует о том, что на износостойкость преимущественно работает верхний слой покрытия.

Таблица 1

Результаты испытаний на износостойкость при температуре 400 °С образцов из стали ЭП678 с износостойкими покрытиями

Вид покрытия	Среднее значение линейного износа, мкм	Износостойкость покрытия относительно основы
Без покрытия	10	–
(Ti–Al–Mo)N	1	10
(Ti–Zr)N	1	10
TiN	0,8	12,5
TiN+Ti+TiN	1	10

Таблица 2

Результаты испытаний на износостойкость при температуре 600 °С образцов из стали ЭП517 с износостойкими покрытиями

Вид покрытия	Среднее значение линейного износа, мкм	Износостойкость покрытия относительно основы
Без покрытия	14,8	–
(Ti–Al–Mo)N	2	7,4
(Ti–Al)N	10	1,48
(Ti–Zr)N	2,5	5,92
TiN	3,5	4,23

Показано, что при повышении температуры испытаний до 600 °С линейный износ основы без покрытия возрастает, несмотря на то, что данная температура не превышает рабочую температуру материала основы. При более высокой температуре испытаний износостойкость обычного нитрида титана начинает снижаться, в отличие от многокомпонентных нитридов (Ti–Al–Mo)N и (Ti–Zr)N, по-прежнему в несколько раз повышающих износостойкость основы. Покрытие нитридом (Ti–Al)N показало неудовлетворительные результаты по износостойкости.

Проведены испытания на жаростойкость покрытий на основе нитрида титана при температурах 400 и 600 °С. Результаты испытаний представлены в табл. 3 и 4 и на рис. 1 и 2.

Таблица 3

Среднее удельное изменение массы образцов из сплава ЭП678 с износостойкими покрытиями после испытаний на жаростойкость

Вид износостойкого покрытия	Значения среднего удельного изменения массы образцов, г/м ² , в течение, ч	
	50	100
Без покрытия	0,4	0,68
(Ti–Al–Mo)N	0,14	0,27
(Ti–Zr)N	0,38	0,45
TiN–Ti–TiN	0,24	0,34
TiN	0,55	0,64

Результаты испытаний на жаростойкость при 400 °С показывают, что образцы стали ЭП678 с покрытиями на основе многокомпонентных нитридов (Ti–Al–Mo)N и (Ti–Zr)N имеют меньший средний привес, по сравнению с монослойным покрытием TiN. Удовлетворительный результат показало также слоистое покрытие TiN–Ti–TiN.

Таблица 4

Среднее удельное изменение массы образцов из сплава ЭП517 с износостойкими покрытиями после испытаний на жаростойкость

Вид износостойкого покрытия	Значения среднего удельного изменения массы образцов, г/м ² , в течение, ч	
	50	100
Без покрытия	0,36	0,36
(Ti–Al)N	1,66	2,77
TiN	0,78	0,94
(Ti–Al–Mo)N	0,15	0,20
(Ti–Zr)N	4,01	1,31

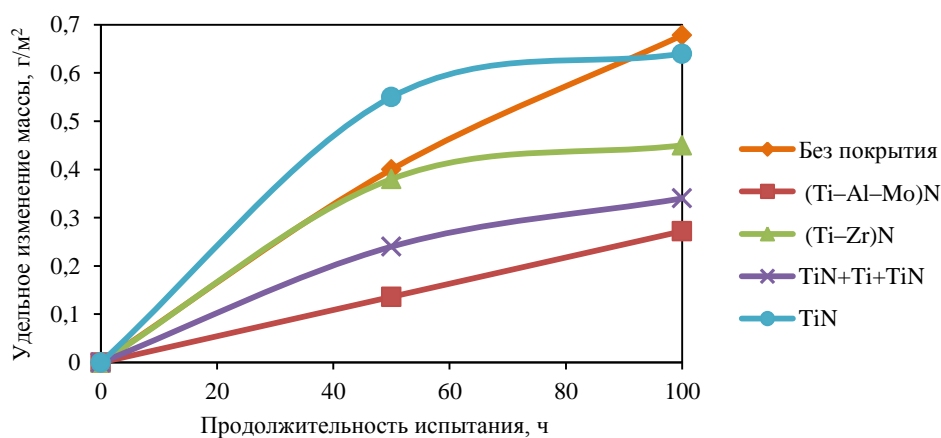


Рис. 1. Зависимость удельного изменения массы образцов из стали ЭП678 с износостойкими покрытиями при испытании на жаростойкость при температуре 400 °С в течение 100 ч

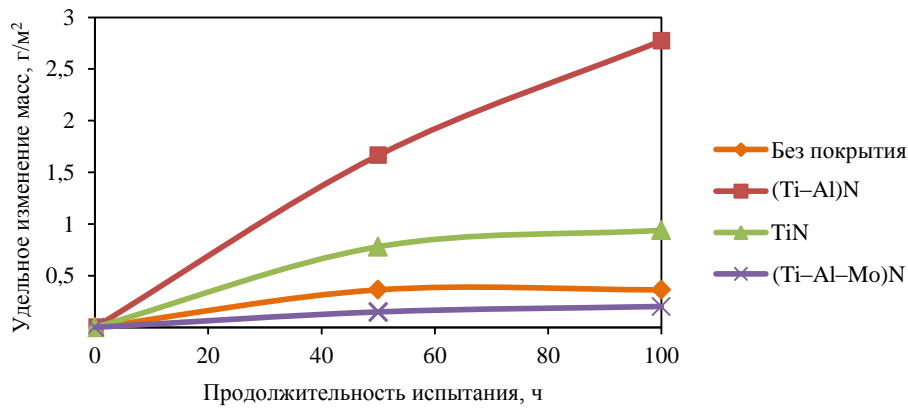


Рис. 2. Зависимость удельного изменения массы образцов из стали ЭП517 с износостойкими покрытиями при испытании на жаростойкость при температуре 600 °С в течение 100 ч

Результаты испытаний на жаростойкость при 600 °С показывают, что из представленных покрытий нитрид (Ti-Al-Mo)N имеет наименьший удельный привес, который сопоставим с привесом, полученным при 400 °С. Покрытия с нитридами TiN и (Ti-Al)N показали значительный удельный привес, по сравнению с основой без покрытия, а покрытие (Ti-Zr)N в результате окисления осыпалось.

На рис. 3 приведены микроструктуры износостойких многокомпонентных покрытий на основе нитрида титана в исходном состоянии.

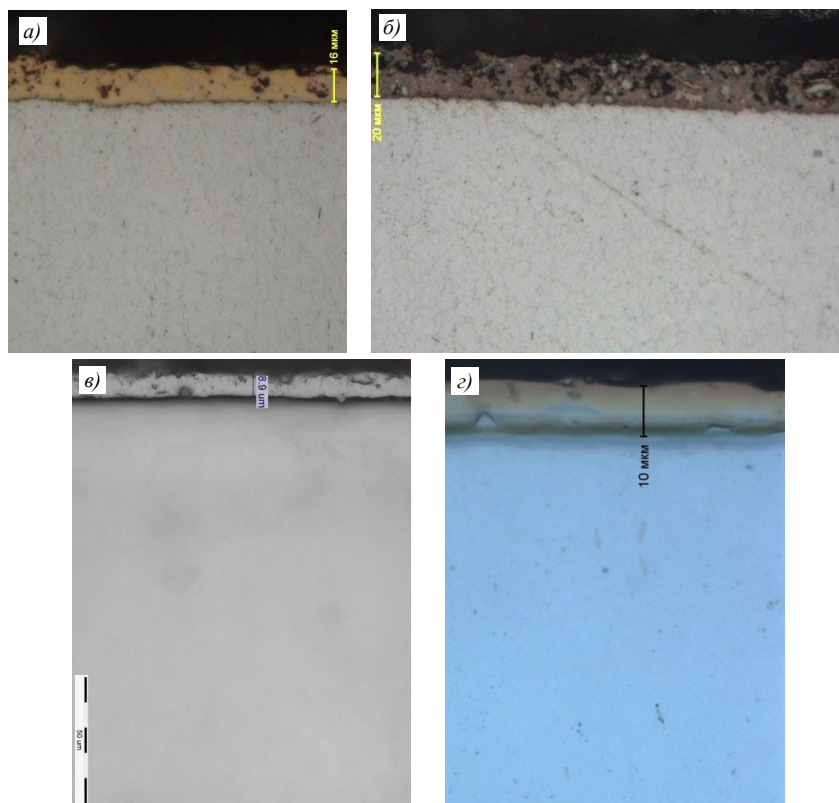


Рис. 3. Микроструктура (а-в – $\times 500$; г – $\times 1000$) покрытий на стали ЭП517Ш: а – (Ti-Al-Mo)N; б – (Ti-Al)N; в – TiN; г – (Ti-Zr)N

По результатам металлографических исследований установлено, что толщина износостойких покрытий находится в диапазоне от 9 до 20 мкм. Показано также, что

покрытие (Ti–Al)N имеет рыхлую и неоднородную структуру, с большим процентом капельной фазы и визуально с более шероховатой поверхностью, в отличие от покрытия (Ti–Al–Mo)N. У покрытий TiN и (Ti–Al–Mo)N визуально сходная морфология, в том числе дефектов, по причине доминирующего содержания титана (не менее 90%), как и у покрытия (Ti–Zr)N, поскольку титан и цирконий обладают сходными параметрами кристаллической решетки и образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов.

Проведены исследования фазового состава износостойких покрытий на основе многокомпонентных нитридов титана. На рис. 4 и 5 приведены дифрактограммы исследованных покрытий.

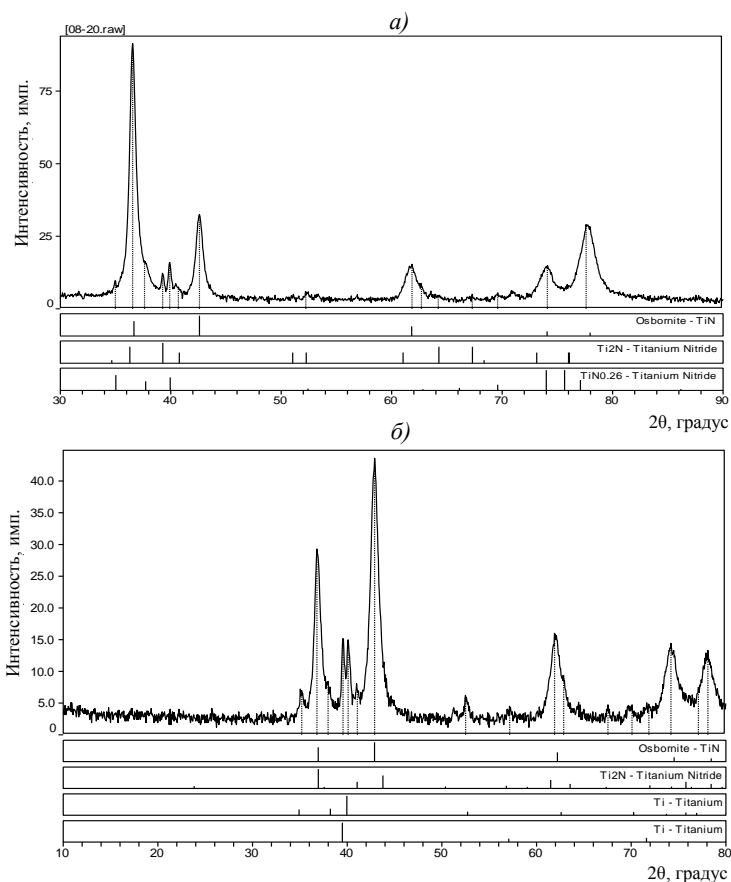


Рис. 4. Дифрактограмма покрытий TiN (а) и (Ti–Al–Mo)N (б) в исходном состоянии

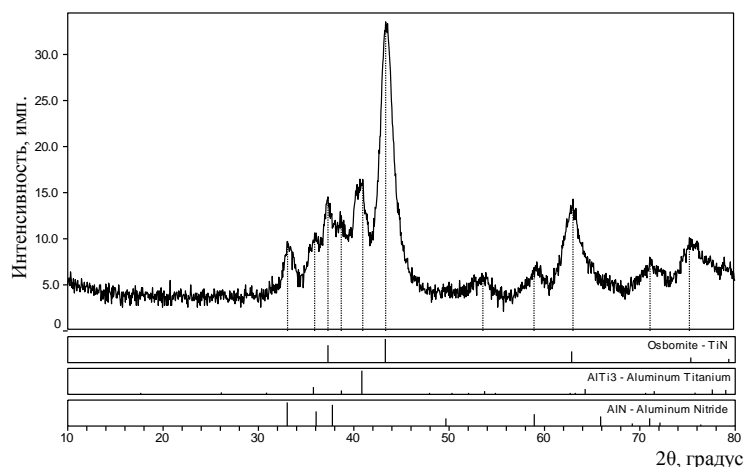


Рис. 5. Дифрактограмма покрытия (Ti–Al)N в исходном состоянии

Основной фазой в покрытиях TiN и (Ti–Al–Mo)N является нитрид титана TiN, также присутствует небольшое количество нитрида титана Ti₂N. Покрытие (Ti–Al–Mo)N обладает отличающейся от нитрида TiN текстурой <200>, что может быть связано с присутствием в его решетке атомов алюминия [10]. Небольшое количество алюминия в исходном сплаве (до 6–7%) позволяет полностью растворить его в фазе TiN, при этом повышая жаростойкость нитрида и его термостабильность.

По результатам фазового анализа в образце с покрытием (Ti–Al)N выявлена фаза AlN, которой нет в покрытии (Ti–Al–Mo)N. Повышенное содержание алюминия в исходном сплаве (~30%) не позволяет растворить его в решетке нитрида титана при осаждении покрытия, следовательно, формируется отдельная фаза AlN, которая является менее твердой, чем нитрид титана (HV=1200 единиц против 2000 у TiN), что в целом снижает износостойкость покрытия.

По результатам испытаний на износостойкость установлено, что температура ~400 °C является рабочей для монокомпонентного нитрида титана. При данной температуре многокомпонентные композиции не имеют какого-либо преимущества. При повышении температуры испытаний до 600 °C можно наблюдать, что отдельные многокомпонентные износостойкие покрытия, такие как (Ti–Al–Mo)N и (Ti–Zr)N, обладают преимуществом по износостойкости по сравнению с монослойным покрытием TiN. Между тем установлено, что покрытие (Ti–Zr)N имеет низкую жаростойкость вследствие того, что входящий в его состав нитрид ZrN активно окисляется при температуре >450 °C [11]. Покрытие (Ti–Al)N, содержащее в исходном сплаве до 30% алюминия, демонстрирует низкие износостойкость и жаростойкость, в отличие от покрытия (Ti–Al–Mo)N с содержанием алюминия в исходном катоде не более 6%. Рентгеноструктурные исследования покрытий (Ti–Al–Mo)N и (Ti–Al)N показали наличие основной фазы TiN. В покрытии (Ti–Al)N выявлена фаза AlN, имеющая более низкую твердость, по сравнению с покрытием TiN, что привело к разупрочнению покрытия в результате трения. С присутствием алюминия вне твердого раствора в виде AlN, за счет оттягивания атомов азота на себя из решетки фазы TiN, повысилась плотность дефектов [13], что в свою очередь увеличило доступ кислорода в покрытие и скорость окисления (подтверждено испытаниями на жаростойкость). В целом легирование нитрида титана алюминием повышает его износо- и жаростойкость до температуры ~600 °C, однако только в случае присутствия алюминия непосредственно в твердом растворе TiN [11].

Заключения

1. Установлено, что слоистая конструкция износостойкого покрытия типа TiN–Ti–TiN на основе нитридов титана является более жаростойкой, по сравнению с монослойной, так как наличие более плотного металлического слоя из титана создает барьер для кислорода. Перспективными покрытиями являются многокомпонентные нитриды с чередующимися слоями (особенно CrN): такая конструкция затрудняет диффузию кислорода [14, 15]. Основываясь на результатах работы [11], можно сделать заключение, что максимальный температурный диапазон использования многокомпонентных нитридов на конструкционных сталях в качестве износостойкого покрытия ограничивается температурой 600 °C.

2. Многокомпонентный нитрид титана, осажденный на стальную подложку при температурах формирования не более 600–650 °C, с содержанием алюминия, большим предела растворимости в твердом растворе TiN, не обладает высокими износо- и жаростойкостью при температурах испытаний 400–600 °C. Вместо формирования в покрытии высокотемпературных металлокерамических гексагональных фаз Ti₂AlN и Ti₄AlN₃, описанных в работе [11], образуется хрупкий нитрид алюминия.

3. Установлено, что покрытие на основе многокомпонентного нитрида титана типа (Ti–Al–Mo)N с содержанием алюминия и других упрочняющих элементов в пределах растворимости в основной фазе TiN можно применять в парах трения авиационных ГТД типа «вал–втулка» из конструкционных сталей в ГТД при температуре эксплуатации до 600 °С, повышая износостойкость до 7 раз.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 60–70.
2. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Эрозионностойкие покрытия для лопаток компрессора газотурбинных двигателей // Электрометаллургия. 2016. №10. С. 23–38.
3. Мубояджян С.А., Горлов Д.С., Щепилов А.А., Коннова В.И. Исследование демпфирующей способности ионно-плазменных покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2014. №5. С. 67–72. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-67-72.
4. 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.
5. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Ионно-плазменная технология: перспективные процессы, покрытия, оборудование // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 39–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.
6. Косьмин А.А., Будиновский С.А., Мубояджян С.А. Жаро- и коррозионностойкое покрытие для рабочих лопаток турбины из перспективного жаропрочного сплава ВЖЛ21 // Авиационные материалы и технологии. 2017. №1 (46). С. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-17-24.
7. Мубояджян С.А. Особенности осаждения из двухфазного потока многокомпонентной плазмы вакуумно-дугового разряда, содержащего микрокапли испаряемого материала // Металлы. 2008. №2. С. 20–34.
8. Мубояджян С.А. Эрозионностойкие покрытия для лопаток компрессора ГТД // Металлы. 2009. №3. С. 3–20.
9. Александров Д.А., Артеменко Н.И. Износостойкие покрытия для защиты деталей трения современных ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №10 (46). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.12.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-6-6.
10. Лучанинов А.А., Стрельницкий В.Е. Покрытия системы Ti–Al–N, нанесенные PVD методами // Физика и инженерия поверхности. 2012. Т. 10. №1. С. 4–21.
11. Васильев В.В., Коваленко В.И., Лучанинов А.А. и др. Механические свойства и эрозионная стойкость вакуумно-дуговых покрытий (Ti, Al)N, модифицированных иттрием // Вопросы атомной науки и техники. 2011. №4. С. 160–164.
12. 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.
13. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Базылева О.А. Материалы для высокотеплонагруженных деталей газотурбинных двигателей // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2011. №SP2. С. 13–19.
14. Novsepien P.Eh., Ehasarian A.P., Braun R. et al. CrAlYN/CrN nanoscale multilayer PVD coatings produced by the combined High Power Impulse Magnetron Sputtering/Unbalanced Magnetron Sputtering technique for environmental protection of γ -TiAl alloys // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 204. Is. 16–17. P. 2702–2708.
15. Swadźba L., Maciejny A., Formanek B. et al. Influence of coatings obtained by PVD on the properties of aircraft compressor blades // Surface and Coatings Technology. 1996. Vol. 78. Is. 1–3. P. 137–143.