

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ГАЛЬВАНИЧЕСКОМУ ХРОМИРОВАНИЮ ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Целью настоящей работы является выбор технологии нанесения наноструктурированных покрытий взамен используемых в промышленности в настоящее время. Выбор производился на основании аналитического обзора, определения мирового уровня научно-технических разработок и их адаптации к условиям нанесения покрытий на внутренние поверхности пар трения, работающих в условиях абразивного и коррозионного износа. Разработаны новые, запатентованные в Украине, плазменные технологические устройства различных типов для нанесения наноструктурированных покрытий на внутренние и наружные рабочие поверхности пар трения типа «цилиндр–поршень». Получены и испытаны на стенде экспериментальные образцы покрытий. Подтверждена их техническая эффективность. При использовании разработки в промышленности ожидается экологический и социальный эффект.

Метою роботи є вибір технології нанесення наноструктурованих покриттів замість покриттів, що використовуються в промисловості на цей час. Вибір технології було проведено на підставі аналітичного огляду, визначення світового рівня науково-технічних розробок і їх адаптації до умов нанесення покриттів на внутрішні поверхні пар тертя, що експлуатуються в умовах корозійного і абразивного зносу. Розроблено і запатентовано в Україні нові плазмові технологічні пристрої різних типів для нанесення наноструктурованих покриттів на внутрішні і зовнішні робочі поверхні пар тертя типу «циліндр–поршень». Експериментальні зразки покриттів випробувано в стендових умовах. Отримано підтвердження їх технічної ефективності. При використанні розробки в промисловості очікується екологічний і соціальний ефект.

The work aim is to select a technology for nanostructured coatings as alternatives to the existing ones. The selection is based on an analytical review, determination of the world's state of art and its adaptation for coatings on the internal surfaces of couples of friction in abrasive and corrosion wear. New, patented in Ukraine, various plasma technological devices for nanostructured coatings on the internal and external working surfaces of couples of friction of the cylinder-piston type are developed. Experimental coatings are obtained and tested. Their technical efficiency is verified. Ecological and social effects of the development are expected to use in industry.

Структура и свойства поверхности определяют служебные свойства изделий. Методы создания на поверхности материалов модифицированных слоев достаточно изучены, отработаны и широко применяются на практике. Однако традиционные технологии повышения функциональных свойств поверхности в настоящее время достигли своего практического предела. Развитие и применение современных представлений о способах управления структурой материала и совершенствование ионно-плазменных технологий модификации свойств поверхности позволяют формировать покрытия, которые обладают уникальным сочетанием свойств, принципиально отличающихся от свойств массивных материалов [1].

Цель работы. Рассматривается технология модификации физико-механических свойств рабочих поверхностей, определяющих функциональность и долговечность машин и механизмов. Конкретными объектами модификации являются внутренние и наружные рабочие поверхности пар трения различного назначения. Условия эксплуатации рассматриваемых изделий могут значительно различаться. Так, стальные силовые гидроцилиндры горных машин эксплуатируются при умеренной температуре, но во влажной, коррозионно-активной среде, насыщенной абразивными микрочастицами. Внутренняя рабочая поверхность медного трубчатого кристаллизатора машины непрерывного литья трубных заготовок работает в условиях взаимодействия с расплавленным металлом. Титановые стойки шасси самолета в процессе эксплуатации испытывают значительные динамические нагрузки. Давление гидрожидкости в гидростойках проходческого комплекса и в полости гидроцилин-

© А. Д. Гришкевич, 2013

дра стойки шасси самолета достигает 500 атм. При этом необходимо обеспечить абсолютную герметичность полости высокого давления гидроцилиндра. Работоспособность изделий, работающих в столь разных условиях, должна обеспечиваться физико-механическими и эксплуатационными характеристиками рабочих поверхностей.

В современном производстве эти требования удовлетворяются покрытием рабочих поверхностей гальваническим твердым хромом [2]. Применяются также газотермические покрытия [3], химическое никель-фосфорное покрытие [4], технология упрочнения поверхностной пластической деформацией [5].

На основании аналитического обзора современных ионно-плазменных методов модификации поверхности необходимо произвести выбор и обоснование технологии и технологических устройств для нанесения функциональных наноструктурированных покрытий на внутренние рабочие поверхности элементов конструкции машин различного назначения.

В настоящей работе поставлена цель использовать современные нанотехнологии модификации структуры поверхности для замены устаревших технологий, имеющих ограниченные возможности улучшения служебных свойств поверхности.

Выбранная технология должна удовлетворять требованиям экологической чистоты и служить заменой устаревшим технологиям нанесения покрытий, в частности технологии гальванического хромирования. Функциональные и эксплуатационные характеристики наноструктурированных покрытий должны превосходить соответствующие характеристики покрытий, применяемых в промышленном производстве в настоящее время.

Рассмотрим базовые моменты теории и практики модификации свойств поверхности путем нанесения наноструктурированных покрытий.

Аналитический обзор современных методов наноструктурирования.

Принято считать, что в макроскопическом представлении свойства вещества инвариантны относительно его количества и размера его структурных элементов. В середине 80-х годов прошлого века, благодаря работам Глейтера с сотрудниками [6], обратили внимание на то, что это утверждение справедливо только до определенных пределов. Было установлено, что когда хотя бы в одном измерении размер структурного элемента материала становится меньше 100 нм, наблюдается существенное увеличение твердости материала, которое не соответствует известному уравнению Холла–Петча, связывающему предел текучести поликристаллического материала σ_T со средним размером структурного элемента d_3 . Качественная корреляция между пределом текучести и твердостью по Виккерсу H_v достаточно хорошо выполняется при $d_3 \geq 100$ нм. При измельчении структуры менее 100 мкм наблюдается т. н. «размерный эффект», который заключается в том, что при переходе размера зерна в нанофазную область металлические и керамические материалы с измельченной структурой (наноструктурированные) демонстрируют твердость в 2 – 5 раз выше, чем при обычном размере зерна. Установление размерных закономерностей [7] открыло возможности перехода к новому поколению покрытий, свойства которых меняются с помощью регулирования размеров и формы составляющих их структурных элементов.

Основными механическими характеристиками конструкционных материалов являются модуль Юнга, предел текучести, предел прочности, предел усталости, износостойкость. В отличие от модуля Юнга, который не зависит

от структуры материала, все остальные характеристики являются структурно чувствительными, т. е. могут управляться посредством целенаправленного изменения структуры, в частности изменением вида и концентрации структурных дефектов, размером зерен и других субструктурных единиц. Было установлено, что при сильно неравновесном процессе конденсации покрытий из высокоэнергетических ионно-плазменных потоков даже относительно небольшое внешнее воздействие приводит к весьма значительным эффектам. Использование таких воздействий на структурное состояние материала [8] является основой для создания покрытий с уникальными свойствами.

Как было экспериментально определено [9], наноматериалы обладают многими особенностями физико-химических свойств, которые не наблюдались ранее в твердых телах. В наноструктурированных материалах наблюдается повышение предела текучести, твердости, вязкости разрушения, износостойкости. Свойства поверхностного наноструктурированного слоя определяют его трибологические свойства, влияют на химические свойства поверхности – повышают коррозионную стойкость. Практическая реализация присущего наноструктурированным материалам уникального комплекса свойств открывает широкие перспективы их использования в разнообразных областях науки и техники.

Ранее в своих работах [10] Musil и др. показали, что одним из путей изменения микроструктуры, физико-механических свойств покрытий является осуществление процесса осаждения в условиях бомбардировки растущей поверхности конденсата энергетическими ионами. При этом ионная бомбардировка приводит к уменьшению размеров кристаллитов, уплотнению их границ, формированию точечных радиационных дефектов, появлению сжимающих напряжений. Таким образом, применение ионной бомбардировки в процессе формирования покрытий позволяет уменьшить размер зерна и тем самым изменять структуру и свойства получаемых материалов.

В настоящее время разработаны [11] физические, механические и химические способы обработки (наноструктурирования) поверхности материала с целью создания наноструктуры. Для нанесения нанопокровов используются следующие основные технологические подходы: 1) осаждение покрытий в условиях ионного ассистирования; 2) осаждение многослойных покрытий со слоями нанометрической толщины; 3) осаждение многофазных покрытий; 4) комбинация перечисленных способов.

Наиболее простым способом наноструктурирования покрытий является физическое осаждение с ионной бомбардировкой (ионно-стимулированное осаждение, ионное ассистирование) [12]. Ионная бомбардировка позволяет управлять механизмом роста конденсируемого покрытия при помощи энергии, поставляемой в плёнку ионами ассистирования. Кинетическая энергия бомбардирующих ионов превращается в тепловую в очень малых объёмах, которые затем охлаждаются с крайне высокими скоростями. Ионная бомбардировка в процессе осаждения увеличивает плотность центров зародышеобразования, ограничивает рост зерен, уменьшает количество вакансий и пор, вводит тепловую энергию непосредственно в поверхностную зону, стимулируя реакции и диффузионные процессы. Наноструктурирование достигается: осаждением однослойных и нанослойных пленок при бомбардировке конденсата ионами с энергией более 100 эВ, введением легирующих добавок, ограничивающих рост зерна, формированием многофазных композитных

пленок. Регулируя энергию и плотность потока бомбардирующих ионов, можно регулировать размеры и ориентацию зёрен и, как следствие, управлять микротвердостью, плотностью, стехиометрией и остаточными напряжениями в покрытиях. При измельчении зерен происходит увеличение относительного объема межфазных границ и доли межфазных поверхностей раздела относительно общего объема границ раздела. Это оказывает существенное влияние на свойства покрытия [13, 14]. Границы зерен являются препятствиями при распространении дислокаций, что предполагает повышение твердости покрытия. Однако оказалось, что такие покрытия сильно неравновесны и непрерывно релаксируют к более равновесному состоянию. Сохранение двухфазной структуры и стабильности межфазных границ этих покрытий является еще нерешенной проблемой.

Другим способом создания нанопокровтий является осаждение многослойных покрытий со слоями нанометрической толщины [15]. Улучшение свойств покрытий за счет создания многослойных композиций заключается в создании композиций с чередующимися слоями металлов или соединений, обладающих различными внутренними напряжениями (модулями упругости) и близкими по величине коэффициентами термического расширения. Толщина отдельных слоёв должна быть малой, исключая появление внутри слоя источника дислокаций. Эксперименты показали, что микротвёрдость многослойных нанопокровтий, содержащих соединения с микротвёрдостью ~20 ГПа, увеличивается приблизительно в два раза. Этот механизм повышения твердости не является универсальным и применим не для всех химических соединений. Как и в однофазных наноструктурированных покрытиях, в слоистых композициях границы раздела находятся в неравновесном напряженном состоянии с избыточной энергией, в результате чего может происходить релаксация неравновесных границ и укрупнение зерна [16]. При осаждении многослойных и однослойных монофазных пленок для ограничения роста зерна применяются легирующие добавки, ограничивающие рост зерна, и бомбардировка энергетичными ионами.

В настоящее время наиболее хорошо разработана технология, исследована структура и служебные свойства покрытий на основе нитридов переходных металлов. Достигнуты свойства, предельные для этого типа покрытий. На основании анализа, выполненного в [17], делается вывод о том, что перспективные нанокристаллические материалы будут создаваться не на базе металлов и их нитридов, а с использованием многокомпонентных систем, включающих соединения металлов с кислородом, азотом, углеродом, кремнием, которые имеют высокую температуру плавления и высокую термостабильность. Это должны быть нанокompозиты с гетерогенной структурой, образованной практически невзаимодействующими фазами. По представлениям [18], основой идеального нанокompозита должна быть аморфная фаза с включением нанокристаллических зерен.

Многофазные композиционные покрытия [19] представляют собой гетерогенные системы, содержащие, по крайней мере, одну фазу с размером структурного элемента менее 100 нм. В основу создания нанокompозитов положено объединение в одном материале лучших свойств составляющих его компонентов, направленное на улучшение свойств нанокompозита. Для нанокompозитов матрица является нанокристаллической, а вторая фаза может быть разной дисперсности и морфологии. Комбинация двух или более нано-

кристаллических фаз в составе одного покрытия обеспечивает сложную конфигурацию межзеренных границ, что приводит к повышению микротвердости. Такие покрытия состоят из основной твёрдой нанокристаллической фазы, на границах зёрен которой располагается тонкий слой второй нанокристаллической или аморфной фазы, препятствующий росту зёрен основной фазы. Другими словами, твёрдые зёрна первой фазы отделены друг от друга тонкой сетью атомов другой фазы. Структурные составляющие таких покрытий должны удовлетворять целому ряду требований: иметь ограниченную смешиваемость в твердом состоянии и определенное химическое сродство друг к другу для усиления межфазного взаимодействия на границах нанозерен.

Весьма многообещающим способом наноструктурирования является формирование многофазных покрытий, в которых зерна нанокристаллической фазы внедрены в аморфную матрицу [20]. Целый ряд твердых материалов может быть использован для создания таких композиций. Одним из наиболее удачных примеров такой композиции является система TiNSi_3N_4 . Введение даже небольших количеств нитрида кремния в процессе конденсации покрытия приводит к дополнительному измельчению структуры и резкому росту величины микротвердости.

Уменьшение размеров структурных элементов до наноразмеров приводит к улучшению механических свойств покрытий, но при этом может ухудшаться термическая и временная стабильность покрытий. Ионная бомбардировка приводит к увеличению плотности дефектов и формированию сжимающих напряжений, что отрицательно сказывается на свойствах покрытия. Регулируя энергию ионов ассистирования, оптимизируя температуру подложки, можно получать стабильные покрытия.

Было доказано, что состояние поверхностей раздела между элементами структуры наноматериала является очень важным, но не всегда определяющим фактором. Роль размера элемента структуры наноматериала является ключевой. Таким образом, на размеры кристаллитов влияют не только энергия ионов ассистирования, но и состав покрытия, материал и температура подложки, давление, а также целый ряд других факторов. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо оптимизировать процесс осаждения в зависимости от конкретных условий эксплуатации.

Способы получения покрытий разнообразны, но все они основаны на переносе атомов материала в атомарном или заряженном состоянии от источника материала покрытия на поверхность конденсации. Наиболее перспективной для получения наноструктурированных покрытий является магнетронная технология. Преимуществом магнетронного распыления является гибкость, управляемость технологического процесса и способность магнетронных распылительных систем (МРС) создавать потоки атомных частиц, свободные от макрочастиц материала покрытия, что упрощает получение совершенной наноструктуры.

При магнетронном распылении основными независимыми технологическими параметрами являются:

- ток разряда магнетрона I_d ;
- напряжение разряда U_d ;
- напряжение смещения подложки U_s ;

которые в свою очередь определяют:

- плотность ионного тока на подложку i_s ;
- температуру подложки T_s .

В магнетронной технологии значение имеют также другие, зависимые факторы: скорость осаждения, скорость потока плазмообразующего газа, парциальное давление реактивного газа, полное давление газа, а также скорость откачки вакуумной системы, основное давление в камере осаждения и др. Как было установлено, при каждой конкретной комбинации этих параметров получается только одна дискретная структура. Поэтому невозможно, изменяя один параметр процесса в этой комбинации, изменять непрерывно структуру осажденной пленки. Это главная причина, почему формирование пленки с заданной структурой, то есть с заданными свойствами, является очень трудной и пока нерешенной проблемой. Основным путем решения этой проблемы является контроль энергии осаждаемых ионов во время роста пленки.

Величину энергетического воздействия, при условии постоянства температуры подложки, можно выразить следующей зависимостью:

$$E_{ib} = E_i \frac{v_i}{v_a} = e(U_p - U_s) \frac{v_i}{v_a} = eU_s \frac{i_s}{a_d},$$

где E_{ib} – энергия осаждения; E_i – энергия ионов ассистирования; v_i – поток ионов ассистирования; v_a – поток осаждаемых атомов; U_p – потенциал плазмы; U_s – потенциал смещения; i_s – плотность тока ионов ассистирования; a_d – скорость конденсации атомов на подложке.

Простой анализ этого соотношения показывает, что энергия, доставленная растущей пленке ионной бомбардировкой, сильно зависит от условий, при которых выполнено распыление пленки. Формирование пленок из ионных потоков – сильно неравновесный процесс, в котором ионы передают свою кинетическую энергию растущей пленке и нагревают ее на атомном уровне. Его значительное отличие от обычного нагревания состоит в том, что кинетическая энергия бомбардирующих ионов передается в очень маленькие области атомных размеров и сопровождается чрезвычайно быстрым охлаждением. Кроме того, необходимо отметить, что энергии, доставленные растущей пленке обычным нагреванием и бомбардировкой частицами, не являются физически эквивалентными. Эффект управления структурой может быть достигнут при значениях плотности тока ассистирования $i_s \geq 1$ мА/см² и при энергии ионов в диапазоне от плавающего потенциала до 200 эВ.

Таким образом, основными задачами разработки технологии осаждения наноструктурированных покрытий является выбор адекватного способа измельчения зеренной структуры и ее временная и температурная стабилизация. В практическом плане важнейшим аспектом обеспечения технологии является создание плазменных технологических устройств, обеспечивающих выполнение технологических условий осаждения покрытий с заданными свойствами.

Выбор типа покрытия. Первым шагом решения прикладной задачи создания ионно-плазменной технологии упрочнения внутренних поверхностей взамен гальванического хромирования является выбор типа покрытия. Выбор гальванического твердого хрома как материала для защитного покрытия внутренних рабочих поверхностей гидроцилиндров, работающих в условиях интенсивного коррозионного и абразивного износа, является вполне обосно-

ванными. Хром является отличной антикоррозионной защитой и обладает превосходными трибологическими характеристиками [21]. Основным недостатком гальванического твердого хрома является его микротрещиноватость, что не удовлетворяет требованиям абсолютной герметичности полости высокого давления силового гидроцилиндра. Кроме того, улучшение потребительских свойств изделий требует дальнейшего улучшения трибологических характеристик (в частности твердости покрытия) рабочих поверхностей пар трения, а также повышения усталостной долговечности изделия с покрытием. Наноструктурирование ионно-плазменного хромового покрытия создает перспективу получения покрытия, обладающего всеми достоинствами твердого гальванического хрома, но имеющего беспористую структуру, повышенную твердость и более низкий уровень внутренних напряжений.

Ионно-плазменная технология с ионным ассистированием может обеспечить получение наноструктурированных хромовых покрытий с твердостью, превышающей как твердость массивного хрома, так и твердость гальванического твердого хрома. Для обработки рабочих поверхностей пар трения типа «цилиндр–поршень» перспективно применение наноламинатного (слоистого) покрытия типа Cr-CrN. Для изделий из высокопрочного титанового сплава перспективным может быть покрытие из наноструктурированного нитрида титана или наноламинат типа Ti-TiN. Для трубчатых изделий с высокой рабочей температурой (например гильзы для оборудования непрерывной разливки трубной заготовки) может быть рассмотрено покрытие (Ti-Al)N или более сложные высокотемпературные нанокompозитные покрытия.

Выбор технологии осаждения покрытия. При выборе технологии осаждения, альтернативной гальваническому хромированию, обращает на себя внимание технология, основанная на электронно-лучевом испарении материала покрытия [22]. Технология реализуется в вакууме, т. е. обеспечивает как минимальное взаимодействие с окружающей средой, так и чистоту процесса нанесения покрытия. При этом обеспечивается высокая производительность процесса осаждения покрытия. Однако конструктивная сложность и габаритность технологического оборудования сильно затрудняют применение этой технологии при обработке внутренних поверхностей. Электронно-лучевые хромовые покрытия обладают всеми свойствами массивного хрома, с успехом могут использоваться как коррозионностойкие и термостойкие, но не могут рассматриваться как покрытия, обеспечивающие повышенные трибологические характеристики.

Представителями ионно-плазменных технологий нанесения покрытий являются вакуумно-дуговая [23] и магнетронная технологии [24, 25]. Имеется большое количество технологических разработок нанопокрытий, использующих как одну, так и другую технологию. Наш выбор в пользу магнетронной технологии был сделан на основании применимости разработанных нами технологических устройств для обработки внутренних поверхностей различных диаметров, от 20 – 30 мм и более. Вакуумно-дуговая технология, в силу органически присущих ей особенностей, может иметь ограниченную применимость для нанесения покрытий на внутренние поверхности. Вакуумно-дуговой разряд оказывает большее термическое влияние на подложку и является генератором макрочастиц материала покрытия. Это является неблагоприятными факторами при обработке прецизионных поверхностей гидроцилиндров и внутренних поверхностей малого диаметра. При этом следует от-

метить более высокую производительность вакуумно-дугового способа формирования покрытия. При нанесении покрытий на поверхности большого диаметра и на поверхности с невысокими требованиями к параметру шероховатости покрытия вакуумно-дуговая технология может иметь преимущества. Рабочие поверхности гидроцилиндров характеризуются малыми параметрами шероховатости – $R_a \cong 0,1 \div 0,2$ мкм. Наличие микрокапельной фазы в вакуумно-дуговых покрытиях не позволяет получать поверхность с малыми параметрами шероховатости и требует финишной механической обработки. В [26] было показано, что шлифовка неблагоприятно влияет на показатель усталостной долговечности изделия с покрытием. Магнетронные покрытия не ухудшают шероховатость поверхности подложки. В этом состоит еще одно преимущество магнетронной технологии.

Учитывая приведенные аргументы, для нанесения хромового покрытия на внутренние поверхности гидроцилиндров мы ориентировались на использование магнетронных распылительных систем.

При разработке комплекса технологических плазменных устройств для обработки внутренних поверхностей решались следующие задачи:

- обеспечение магнетронных распылителей катодами – источниками материала покрытия;
- разработка технологических устройств, обеспечивающих предварительную ионную обработку поверхности конденсации покрытия;
- разработка технологических устройств, обеспечивающих ионное ассистирование процесса осаждения покрытия.

Выбор информативных способов диагностики покрытий. При отработке технологии нанесения покрытий нами использовался минимальный набор методик, позволяющих судить о зависимости выходных характеристик покрытий от параметров технологического процесса.

Потребительские свойства покрытия в значительной мере определяются его толщиной. Толщину покрытия порядка 10 – 20 мкм удобно определять весовым способом по привесу образца известной площади.

Другой важнейшей характеристикой покрытий, разрабатываемых взамен гальваническому твердому хрому, является микротвердость. Микротвердость в диапазоне до 30 – 40 ГПа удовлетворительно определяется микротвердомером ПМТ-3. Необыкновенно информативным методом испытания нанопокрыва является использование метода управляемого наноиндентирования. Метод позволяет кроме физико-механических характеристик определять адгезионные характеристики покрытий, сопротивляемость износу, а также толщину и шероховатость поверхности. К сожалению, фирменные приборы этого типа дороги и по этой причине мало распространены в Украине, а имеющиеся приборы отечественной разработки несертифицированы. Для калибровки микротвердомера ПМТ-3, измерения толщины покрытий по высоте «ступеньки» и для оценки параметра шероховатости покрытий в настоящей работе использовался несертифицированный нанотвердомер украинского производства «Гамма 1».

Достоверное определение параметров субструктуры покрытия, неоднозначно зависящих от целого ряда технологических факторов, требует использования арсенала современных приборов и методов микро- и нанодиагностики. В настоящей работе ограничивались выяснением взаимосвязи между размером зерна и микротвердостью. Зависимость основной выходной

характеристики покрытий – микротвердости – от параметров микроструктуры покрытия и величины микронапряжений определялись с помощью рентгеновского дифрактометра типа ДРОН с использованием методик [27].

Выбор типов технологических плазменных устройств. Для нанесения покрытий на внутренние поверхности нами разработан ряд плазменных технологических устройств автономного и интегрированного типа [24, 25, 26]. Устройства предназначались для реализации технологии нанесения наноструктурированных покрытий с предварительной ионной обработкой поверхности конденсации и последующего осаждения покрытий с ионным асистированием в одном вакуумном технологическом цикле.

Очевидно, что для нанесения покрытия на внутреннюю поверхность малого диаметра естественным выбором является цилиндрическая геометрия плазменного технологического устройства [28]. Трубчатый распыляемый катод технологического устройства (цилиндрического магнетрона) располагается соосно с распыляемым изделием. Равномерность толщины покрытия может быть обеспечена продольным сканированием радиальной магнитной системы, состоящей из одного или нескольких магнитных элементов. Магнитные элементы располагаются последовательно в водоохлаждаемой полости катода. Отсюда вытекают требования к трубчатому катоду: катод должен состоять из материала покрытия или иметь на распыляемой поверхности слой материала покрытия. При нанесении хромового покрытия катод может быть выполнен из тонкостенной неферромагнитной трубки с хромовым покрытием на распыляемой поверхности. Объем покрытия на катоде должен быть несколько большим объема покрытия, которое необходимо нанести на внутреннюю поверхность.

Наноструктурирование покрытия обеспечивалось в результате взаимодействия поверхности конденсации с плазмой магнетронного разряда. Это взаимодействие возникало вследствие того, что при обработке внутренней поверхности малого диаметра величина диаметра распыляемого катода выбиралась из условия $D = d + 2h$, где D – диаметр внутренней поверхности; d – диаметр распыляемого катода; h – расстояние от поверхности катода до анодной границы магнетронного разряда.

Разработано, изготовлено и испытано интегрированное плазменное технологическое устройство, включающее цилиндрический магнетрон для нанесения покрытия и инверсный магнетрон для предварительной ионной подготовки поверхности конденсации [29]. На внутреннюю рабочую поверхность гильзы штатного титанового гидроцилиндра диаметром 32 мм было нанесено наноструктурированное хромовое покрытие. Микротвердость покрытия превышала микротвердость твердого гальванического хрома. Стендовые ресурсные испытания показали сохранение герметичности гидроцилиндра на всем протяжении расчетного срока эксплуатации изделия.

Разработанная концепция интегрированного плазменного технологического устройства применима для обработки внутренних поверхностей любых диаметров. Наиболее целесообразно использование разработанного устройства для нанесения покрытий на внутренние поверхности малых (от 20 – 25 мм.) диаметров.

Для обработки внутренних поверхностей диаметром более 60 – 70 мм были разработаны интегрированные технологические плазменные устройства, включающие плазменные устройства для подготовки поверхности различных

типов [30, 31]. В интегрированных устройствах использован магнетронный распылитель с коническим катодом, цилиндрический вакуумно-дуговой испаритель, автономный источник энергетических газовых ионов. Большой диаметр обрабатываемой поверхности позволяет разместить во внутренней полости обрабатываемого изделия магнетронную распылительную систему, в которой реализована разработанная в [32] концепция планарного магнетрона с несбалансированной магнитной системой. Нами разработана конструкция несбалансированного магнетрона цилиндрической конфигурации. Цилиндрический магнетрон несбалансированного типа позволит заменить достаточно громоздкие интегрированные плазменные устройства при нанесении покрытий с ионным ассистированием на внутренние поверхности.

Для нанесения на внутреннюю поверхность слоистых (ламинатных) покрытий Me–MeN была разработана система синхронной модуляции расхода азота. Подача азота в реакционную зону синхронизируется с периодом сканирования внутренней поверхности магнетронным разрядом. Выбором параметров сканирования и модуляции расхода азота можно создавать равнотолщинные или разнотолщинные ламинатные покрытия с различными свойствами.

Для нанесения на внутреннюю поверхность композитных покрытий типа (Ti–Al)N разработана конструкция композитного катода. Композитный катод представляет собой толстостенную титановую трубу, на распыляемой поверхности которой имеется винтовая канавка прямоугольного сечения. В канавку запрессовывается алюминиевая проволока. Соотношение содержания титана и алюминия в покрытии задается выбором параметров винтовой канавки. Параметры канавки определяют отношение распыляемых поверхностей титана и алюминия с учетом коэффициентов их распыления.

Таким образом, в работе установлено, что для эффективной защиты рабочих поверхностей пар трения, работающих в условиях интенсивного динамического нагружения в коррозионной и абразивной среде, весьма перспективно применение ионно-плазменной технологии осаждения наноструктурированных покрытий с ионным ассистированием.

Определен состав покрытий, заменяющих гальванический твердый хром и превосходящих его по физико-механическим и эксплуатационным характеристикам.

Разработаны плазменные технологические устройства для обработки внутренних поверхностей диаметром от 20 мм и более. Плазменные устройства обеспечивают получение высококачественных наноструктурированных покрытий путем комплексного использования предварительной ионной обработки поверхности и применения технологии осаждения покрытий с ионным ассистированием.

1. Поздняков В. А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов / В. А. Поздняков. – М. : МГИУ, 2007. – 424 с.
2. Богорад Л. Я. Хромирование / Л. Я. Богорад. – Л. : Машиностроение, 1984. – 97 с.
3. Борисов Ю. С. Газотермические покрытия из порошковых материалов. Справочник / Ю. С. Борисов. – К. : Наукова думка, 1987. – 342 с.
4. Вансовская К. М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом / К. М. Вансовская. – Л. : Машиностроение, 1985. – 103 с.
5. Одинцов Л. Г. Упрочнение и отделка деталей поверхностным пластическим деформированием. Справочник / Л. Г. Одинцов. – М. : Машиностроение, 1987. – 328 с.
6. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // Acta material. – 2000. – V. 48. – P. 1 – 29.

7. Андриевский Р. А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Ч. 2. Механические и физические свойства / Р. А. Андриевский, А. М. Глезер // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т. 89, №1. – С. 91 – 112.
8. Азаренков Н. А. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев / Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк. – Харьков : ХНУ им. В. Н. Каразина, 2007. – 576 с.
9. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / А. Д. Погребняк, А. П. Шпак, Н. А. Азаренков, В. М. Береснев // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35 – 64.
10. Musil J. The role of energy in formation of sputtered nanocomposite films / J. Musil, J. Šuna // Mater. Scien. Forum. – 2005. – V. 502. – P. 291 – 296.
11. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение / Р. А. Андриевский // Перспективные материалы. – 2001. – № 6. – С. 5 – 11.
12. Levchuk D. Plasma assisted techniques for deposition of superhard nanocomposite coatings / D. Levchuk // Surface and Coatings Technologies. – 2007. – P. 6071 – 6077.
13. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek., M. Veprek-Heijman, P. Karvančova, J. Procházka // Thin solid films. – 2005. – V. 476. – P. 1 – 29.
14. Tabor D. The hardness of metals / D. Tabor. – London : Oxford University Press, 1951.
15. Yashar P. C. Nanometer scale multilayered hard coatings / P. C. Yashar, W. D. Sproul // Vacuum. – 1999. – V. 55, № 3-4. – P. 179 – 190.
16. Шулаев В. М. О стабильности структуры вакуумно-дуговых многослойных покрытий на основе нитридов титана и хрома / В. М. Шулаев, А. А. Андреев // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2008. – №2. – С. 18 – 21.
17. Решетняк Е. Н. Синтез наноструктурных покрытий / Е. Н. Решетняк, В. Е. Стрельницкий // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – №2. – С. 119 – 130.
18. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings / J. Musil // Surface and Coatings Technologies. – 2000. – V. 125. – P. 322 – 330.
19. Береснев В. М. Нанокристаллические и нанокompозитные покрытия, структура, свойства / В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, Н. А. Азаренков // Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т. 5, № 1-2. – С. 4 – 27.
20. Левашов Е. А. Многофункциональные наноструктурированные пленки / Е. А. Левашов, Д. В. Штанский // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 502 – 509.
21. Ройх И. Л. Нанесение защитных покрытий в вакууме / И. Л. Ройх, Л. Н. Колтунова, С. Н. Федосов. – М. : Машиностроение, 1976. – 368 с.
22. Мовчан Б. Л. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме / Б. Л. Мовчан, И. С. Малащенко. – Киев : Наукова Думка, 1983. – 272 с.
23. Вакуумная дуга / И. И. Аксенов, А. А. Андреев, В. Л. Белоус, В. Е. Стрельницкий, В. М. Хороших. – Киев : Наукова думка, 2012. – 727 с.
24. Данилин Б. С. Магнетронные распыленные системы. / Б. С. Данилин, В. К. Сырчин. – М. : Радио и связь, 1982. – 287 с.
25. Кузьмичев А. И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления / А. И. Кузьмичев. – Киев : Аверс, 2008. – 244 с.
26. Троценко В. Т. Сопротивление усталости металлов и сплавов / В. Т. Троценко, Л. А. Сосновский. – Киев : Наукова Думка, 1987. – 347 с.
27. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М. : МИСИС, 2002. – 328 с.
28. Патент на изобретение №38845U, Украина, МПК С23С 14/00. Плазменное устройство / Гришкевич А. Д. ; заявитель и патентообладатель Институт технической механики НАНУ и НКАУ.–u200808700 ; заявл.01.07.2008 ; опубл. 26.01.2009, Бюл. №2. – 4с.
29. Патент на изобретение №93471, Украина, МПК С23С 14/35, 14/56. Ионно-плазменная установка / Гришкевич А. Д., Гринюк С. И. ; заявитель и патентообладатель Институт технической механики НАНУ и НКАУ. – a201005669 ; заявл.11.05.2010 ; опубл. 10.02.2010, Бюл. №23.
30. Патент на изобретение №93833U, Украина, МПК С23С 14/00. Ионно-плазменное устройство «гибридного» типа / Гришкевич А. Д. ; заявитель и патентообладатель Институт технической механики НАНУ и НКАУ. – a201005613 ; заявл.11.05.2010 ; опубл. 10.03.2011, Бюл. №5. – 4с.
31. Гришкевич А. Д. Нанесение функционального покрытия на внутреннюю стенку осесимметричного изделия малого диаметра / А. Д. Гришкевич // Проблемы высокотемпературной техники. – 2011. – С. 37 – 41.
32. Window B. Unbalanced magnetrons as sources of high ion fluxes / B. Window, N. Savvides // J Vac. Sci. Technol. A. – 1986. – № 3. – P. 453 – 507.

Институт технической механики
НАН Украины и ГКА Украины,
Днепропетровск

Получено 12.07.13,
в окончательном варианте 30.07.13