

УДК 621.793.1

Р. В. Панков<sup>1</sup>, В. Н. Надтока<sup>2</sup>, Н. В. Масляный<sup>3</sup>, Л. Н. Дейнеко<sup>1</sup><sup>1</sup> *Национальная металлургическая академия Украины*<sup>2</sup> *ГП «Конструкторское бюро «Южное»»*<sup>3</sup> *Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара***СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ**

Вакуумно-дуговим методом отримані хромові покриття товщиною 50 мкм. Температура підложки у процесі осадження змінювалася від 290 до 450 °С. Після осадження на зразках були відсутні які-небудь ознаки відшелушування покриттів, а товщина покриттів була достатньо рівномірна по довжині зразків. На поверхні покриття відсутня сітка тріщин, як це характерно для хромових електролітичних покриттів. Структура покриттів складається з конусоподібних кристалітів, розміри яких збільшуються лінійно з підвищенням температури підложки при осадженні. Покриття характеризуються нерівномірною по товщині твердістю. Найбільша твердість у шарів, що прилягають до границі розділу «покриття–основний метал». По мірі віддалення від границі розділу до поверхні твердість знижується. З підвищенням температури підложки при осадженні збільшується зміст хрому в покритті. При випробуванні зразків з покриттями на динамічний вигин відбувається зміна крихкого характеру руйнування покриття на в'язкий зі збільшенням температури підложки. Осадження покриттів в інтервалі температур підложки 290 – 450 °С практично не приводить до зниження межі пропорційності та сприяє підвищенню ударної в'язкості основного металу до 2,5 разів.

**Ключові слова:** вакуумно-дугове осадження, хромові покриття, конусоподібна структура, механічні властивості, підложка.

Вакуумно-дуговим методом получені хромовые покриття толщиной 50 мкм. Температура подложки в процессе осаждения изменялась от 290 до 450 °С. После осаждения на образцах отсутствовали какие-либо признаки отшелушивания или вспучивания покрытий, а толщина покрытий была достаточна равномерна по длине образцов. На поверхности покрытия отсутствует сетка трещин, как это характерно для хромовых электролитических покрытий. Структура покрытий состоит из конусообразных кристаллитов, размеры которых увеличиваются линейно с повышением температуры подложки при осаждении. Покрытия характеризуются неравномерной по толщине твердостью. Наибольшая твердость у слоев, прилегающих к границе раздела «покрытие–основной металл». По мере удаления от границы раздела к поверхности твердость снижается. С повышением температуры подложки при осаждении увеличивается содержание хрома в покрытии. При испытании образцов с покрытиями на динамический изгиб происходит изменение вязкого характера разрушения покрытия на хрупкий с увеличением температуры подложки. Осаждение покрытий в интервале температур подложки 290 – 450 °С практически не приводит к снижению предела пропорциональности и способствует повышению ударной вязкости основного металла до 2,5 раз.

**Ключевые слова:** вакуумно-дуговое осаждение, хромовые покрытия, конусообразная структура, механические свойства, подложка.

Chromium vacuum-arc coating thickness 50 micrometers was obtained. The substrate temperature during deposition was varied from 290 to 450 °C. After deposition the samples were no signs of peeling or blistering of coatings. The coating thickness was uniformly. On the surface coating is no cracks, as is typical for chromium electroplating coatings. The structure of the coating consists of a cone-shaped crystallites. The size of crystallites increases linearly with increasing substrate temperature during deposition. Coatings are characterized by varying hardness by thickness. The greatest hardness has layers adjacent to the interface. As the distance from the interface to the surface hardness decreases. With increasing substrate temperature during deposition increases the chromium content in the coating. The test of impact toughness specimens with coatings is shown changes the nature of fracture coatings. At low substrate temperatures the coatings have toughness fracture, and at high substrate temperatures – brittle fracture. Vacuum-arc deposition does not lead to decrease in the limit of proportional and improves toughness of the base metal up to 2,5 times.

**Key words:** vacuum-arc deposition, chromium coatings, cone-shaped structure, mechanical properties, substrate.

## Введение

Повышение работоспособности узлов и деталей машин, их надежной эксплуатации, обеспечение соответствие между свойствами материалов и все более жесткими условиями их работы, представляют собой серьезную задачу.

Во многих случаях эксплуатационные свойства деталей определяются состоянием их поверхностного слоя. Особенно это актуально для изделий ответственного и специального назначения, которые в процессе эксплуатации подвергаются воздействию высоких температур (до 1500 °С), давлений (до 700 МПа) и агрессивных газовых сред (СО, СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>, и др.), а также испытывающих при эксплуатации износ и эрозию.

Нанесение функциональных покрытий и модифицирование поверхности является одними из наиболее эффективных современных способов увеличения ресурса и надежности работы подобных изделий.

До настоящего времени гальваническое осаждение хрома является основным методом защиты артиллерийских стволов, несмотря на все присущие данному методу недостатки (использование токсичного шестивалентного хрома, формирование значительных растягивающих напряжений, которые приводят к образованию сетки трещин в покрытии сразу после осаждения) [1].

В последнее время большой научный и практический интерес представляет разработка технологических процессов, основанных на формировании пленочных структур из плазмы [2], позволяющих наиболее эффективно управлять состоянием поверхностного слоя твердого тела. Покрытия, получаемые ионно-плазменными методами характеризуются более высокой прочностью сцепления покрытий по сравнению с другими методами, которая обеспечивается, как за счёт очистки подложки на атомном уровне, так и подогревом подложки до некоторой температуры.

В [3] описан способ вакуумно-дугового осаждения, который может быть использован для получения защитных покрытий на внутренней поверхности стволов. Степень ионизации паров металла при данном виде осаждения достигает 70–80 %. Это позволяет управлять энергией конденсирующихся ионов с помощью электрического потенциала, что обеспечивает высокую прочность сцепления покрытия с материалом основы, получение необходимой структуры и комплекса физико-механических свойств конденсата.

Целью данной работы является исследование свойств хромовых покрытий, полученных вакуумно-дуговым осаждением на стали 38ХНЗМФА.

## Материал и методика исследований

Нанесения покрытий выполняли на образцах из стали 38ХНЗМФА (после закалки 870 °С и отпуска 400 °С) методом вакуумно-дугового осаждения на стенде лаборатории низкодуговой плазмы Днепропетровского национального университета [4].

Перед осаждением образцы подвергались дегазации в вакууме после механической обработки и электролитическому травлению. Образцы крепились к специальной оснастке, которая способствовала отводу тепла от напыляемых образцов, тем самым позволяя удерживать необходимую температуру подложки в процессе осаждения. Термопара подводилась к образцу с обратной от напыляемой стороны через отверстие в подложкодержателе.

Очистка осуществлялась при остаточной атмосфере  $2 \times 10^{-5}$  мм.рт.ст и разнице потенциалов 1 кВ ионами хрома в течении 10 мин. После ионной очистки образцов снимали разность потенциалов с камеры, переводя тем самым систему в режим нанесения покрытия. Покрытия наносили при температурах подложки

290, 330, 370, 410, 450 °С. При этом ток дугового разряда при всех температурах осаждения был постоянный ~110 А. Полученные конденсаты были однослойными и имели толщину около 50 мкм.

Металлографические исследования проводили на поперечных шлифах при использовании растрового электронного микроскопа РЭММА 102–02. Также на указанном микроскопе исследовали изломы покрытий и топографию поверхности после испытаний на растяжение и ударный изгиб образцов с покрытиями. На растровом электронном микроскопе JXA-8200 Electron probe microanalyzer с волновой дисперсионной приставкой определяли химический состав композиции «покрытие– основной металл».

Микротвёрдость покрытий определяли на поперечном шлифе на микротвёрдомере ПМТ–3 при нагрузке 20 г в соответствии с требованиями, указанными в ГОСТ 9450–76. Испытания на растяжение проводили согласно ГОСТ 1497–84 на плоских призматических образцах с галтелями толщиной 2 мм, шириной 10 мм и длиной 90 мм с покрытием на испытательной машине FP 100/1. Испытания на динамический изгиб проводили в соответствии с ГОСТ 9454-78 на маятниковом крепе PSW–30 на образцах с U-образным концентратором напряжений.

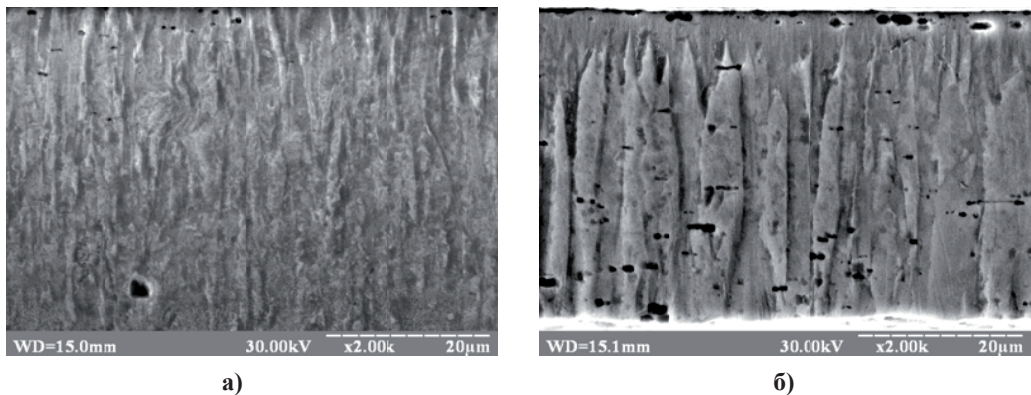
### Результаты исследований

Покрытия осаждали при температурах 290 – 450°С. Такой выбор температур осаждения объясняется двумя факторами: во-первых, для достижения высокой прочности сцепления между покрытием и основным металлом необходимо, чтобы температура подложки была не менее 290 °С [5]; во-вторых при осаждении на конструкционные материалы, которые предварительно подвергались закалке и низкому или среднему отпуску, может происходить разупрочнение подложки [6].

После осаждения на образцах отсутствовали какие-либо признаки отшелушивания или вспучивания покрытий, а толщина покрытий была достаточна равномерна по длине образцов.

На поверхности покрытия отсутствует сетка трещин, как это характерно для хромовых электролитических покрытий [1].

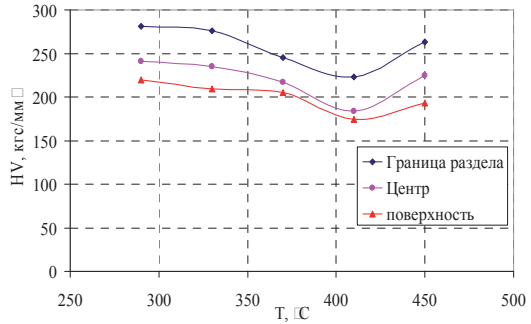
При всех режимах осаждения получена структура, состоящая из конусообразных кристаллитов (рис. 1, а, б) с поверхностью пирамидальной формы, при этом поперечные размеры кристаллитов увеличивались с повышением температуры подложки при осаждении (рис. 2).



а) Структура полученных хромовых покрытий  
а – температура подложки 290°С; б – температура подложки 450 °С

Микротвёрдость покрытий при повышении температуры подложки от 290 до 410 °С снижается с 241 кгс/мм<sup>2</sup> до 184 кгс/мм<sup>2</sup>, а при дальнейшем повышении

температуры до 450 °С повышается до значения 225 кгс/мм<sup>2</sup> (рис. 2). При этом по толщине покрытия микротвёрдость не одинакова – установлено, что значение микротвёрдости возрастает от поверхности покрытия к границе раздела «покрытие–подложка». Так, при осаждении 290 °С, микротвёрдость изменяется от 220 кгс/мм<sup>2</sup> → 241 кгс/мм<sup>2</sup> → 281 кгс/мм<sup>2</sup>.



**Рис. 2. Микротвёрдость хромовых покрытий в зависимости от температуры осаждения**

Микрорентгеноспектральный анализ конденсатов показал, что с повышением температуры подложки при вакуумно-дуговом осаждении происходит увеличение содержания хрома в покрытии. При температурах осаждения 290, 330, 410 °С количество хрома в покрытии составляет 98,875, 99,444 и 99,646 % соответственно. Всё остальное, вероятно, примеси из газовой атмосферы, качественный и количественный состав которых не удалось определить с помощью волнового дисперсионного анализа.

Испытание образцов с покрытиями на растяжение и динамический изгиб показали, что в процессе осаждения в интервале температур подложки при осаждении, который исследовался, практически не происходит снижения прочностных характеристик основного металла при повышении ударной вязкости (табл. 1).

Таблица 1

**Результаты испытаний на растяжение и динамический изгиб образцов с покрытиями**

Механические свойства	Температура подложки при осаждении, °С			
	до осаждения	290	370	450
$\sigma_{\text{шт}}$ , МПа	1277	1275	1256	1269
$\sigma_{0,2}$ , МПа	1312	1290	1282	1286
$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	1400	1360	1345	1352
KCU, МДж/м <sup>2</sup>	0,39	0,76	0,66	0,73

Наибольшее значение ударной вязкости отмечено на образце с температурой подложки при осаждении 330 °С – 0,98 МДж/м<sup>2</sup>.

С целью выявления особенностей разрушения покрытий в зависимости от параметров осаждения, образцы с покрытиями испытывали на статическое одноосное растяжение, после чего изучали поверхность покрытия.

На образцах, препарированных при температуре подложки 290 °С разрушение покрытий в процессе испытания на растяжение происходит с образованием довольно большого количества фрагментов когезионного разрушения, расположенных вдоль направления деформации образца. Сегменты покрытия имеют задранные края. При температуре подложки 450 °С в образцах после испытания на растяжение когезионное разрушение распространяется, в основном, в направлении перпендикулярном деформации, а края сегментов покрытия не вспучены.

При анализе излома покрытия после испытания образцов с покрытиями на динамический изгиб, т. е. когда скорость прикладывания нагрузки сравнима с условиями нагружения во время эксплуатации артиллерийских стволов, установлено, что происходит вязкое разрушение покрытий при низкой температуре подложки при осаждении (рис. 3, а), и хрупкое – при высокой (рис. 3, б).

### Обсуждение полученных результатов

Увеличение размера зерна с повышением температуры подложки при осаждении связано с усилением поверхностной диффузии. Увеличение размера зерна приводит к уменьшению протяжённости межкристаллитных границ и в соответствии с уравнением типа Холла-Петча, к уменьшению твёрдости. Повышение твёрдости при температуре подложки при осаждении 450 °С вероятно объясняется локальным перегревом подложки вблизи границы раздела, и, как следствие, активации диффузии углерода из основного металла в покрытие.

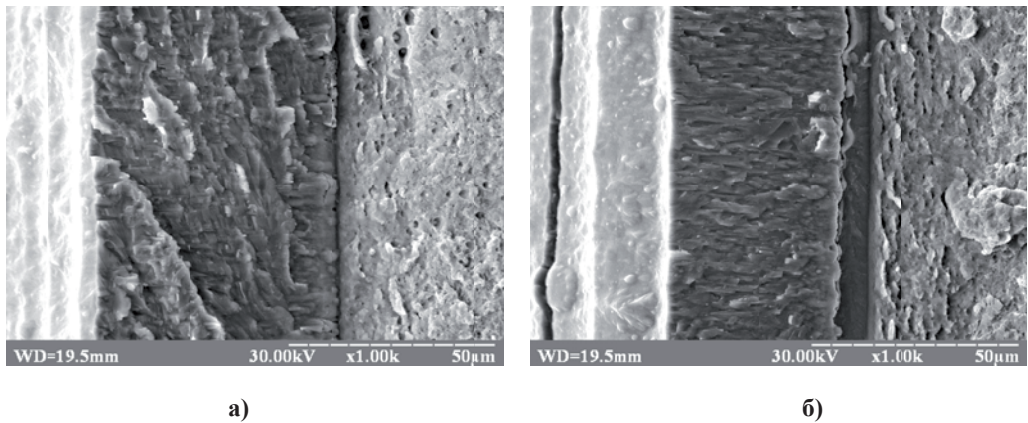


Рис. 3. Поверхность разрушения образцов с покрытиями после испытания на ударный изгиб: а – температура подложки 290 °С; б – температура подложки 450 °С

Неравномерная твёрдость по толщине покрытия, скорее всего, свидетельствует о наличии градиента внутренних напряжений, что связано с особенностями кристаллизации конденсатов. В процессе осаждения в покрытиях формируется большое количество дефектов кристаллического строения. Под действием высокой температуры происходит их перераспределение и частичная аннигиляция. Это может способствовать либо повышению пластичности при сохранении достаточных прочностных качеств покрытия, либо же одновременному повышению и прочности, и пластичности. Соответственно, слои, расположенные ближе к границе раздела «покрытие-подложка» будут более длительное время находиться под воздействием температурного влияния, и указанные процессы пройдут более полно, чем в поверхностных слоях.

Как известно, наличие большого количества линейных дефектов приводит к появлению сжимающих внутренних напряжений. Задранные края у сегментов хромового покрытия подтверждают наличие сжимающих напряжений в покрытиях, полученных при низких температурах подложки при осаждении. Большое количество трещин в таких покрытиях в различных направлениях свидетельствует о достаточно равномерном распределении напряжений по всему объёму покрытия.

С увеличением температуры подложки происходит снижение уровня сжимающих напряжений, которые к тому же неравномерно распределяются по объёму конденсата. В данном случае, существенное влияние может оказывать разность коэффициентов термического расширения покрытия и материала основы. По-

сколькx коэффициент термического расширения покрытия меньше, чем у основного металла, остывание покрытий, репарированных при более высоких температурах, приводит к снижению сжимающих напряжений, и даже возможно, появлению растягивающих напряжений. Очевидно, это может быть причиной проявления хрупкого разрушения хромового покрытия при испытаниях на динамический изгиб.

Также на неравномерную твёрдость покрытия может влиять размер кристаллитов – так у границы раздела они меньше, а с приближением к поверхности в поперечнике они увеличиваются.

С повышением температуры подложки при осаждении снижается время процесса осаждения, что способствует захвату растущим покрытием меньшего количества примесей из остаточной атмосферы. Кроме того повышение температуры подложки при осаждении способствует лучшей дегазации находящихся в покрытии примесей. Благодаря этому и улучшается качество покрытия, проявляющееся в увеличении содержания хрома.

### Выводы

В работе проведены исследования хромовых покрытий, полученных вакуумно-дуговым осаждением.

1. Конденсаты, толщиной 50 мкм имеют конусообразную структуру, поперечные размеры которой увеличиваются с повышением температуры осаждения.

2. Твёрдость покрытий снижается с повышением температуры подложки при осаждении от 290 до 410 °С, после чего при температуре подложки 450°С снова увеличивается.

3. Содержание хрома в покрытии с увеличением температуры подложки повышается.

4. Покрытия, полученные при более низких температурах подложки, при осаждении испытывают вязкое разрушение при динамическом нагружении. С повышением температуры подложки в покрытии проявляется хрупкое разрушение.

5. Вакуумно-дуговое осаждение в интервале температур подложки 290-450°С приводит к значительному повышению вязкости основного металла при сохранении достаточно высокого уровня прочностных свойств.

### Библиографические ссылки

1. **Arieta F. G.** The wettability and durability of chromium plating / F. G. Arieta, D. T. Gawne // Surface and coatings technology. – 1995. – V. 73. – P. 105-110.

2. **Donald M Mattox.** Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. // Second edition, ISBN: 978-0-8155-2037-5. – 2010. – 746 p.

3. **Андреев А. А.** Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А. А. Андреев, Л. П. Саблев, В. М. Шулаев и др. // Харьков: ННЦ ХФТИ. – 2005. – 236 с.

4. **Надтока В. Н.** Электродуговые испарители металлов для нанесения покрытий на внутреннюю поверхность длинномерных деталей. // Инженерный журнал. – 2004. – № 7. – С. 16-19.

5. **Мовчан Б. А.** Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме / Б. А. Мовчан, И. С. Малашенко. – Киев., 1983. – 232 с.

6. **Дейнеко Л. Н.** Исследование факторов, влияющих на эксплуатационную стойкость специальных толстостенных труб / Л. Н. Дейнеко, В. Н. Надтока, В. И. Большаков и др. // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 30-46.

*Надійшла до редколегії 10.07.12.*