## А. Д. ГРИШКЕВИЧ, С. И. ГРИНЮК, С. Л. АНТОНЮК, В. А. БОЙЧЕНКО, В. В. КОВАЛЕНКО

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МАГНЕТРОННОГО ХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ НА РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЯХ СИЛОВОГО ТИТАНОВОГО ГИДРОЦИЛИНДРА

Представлено обоснование использования магнетронной технологии с ионным и плазменным ассистированием с целью разработки новой технологии нанесения наноструктурированного хромового покрытия на рабочие поверхности титановых гидроцилиндров взамен гальванической технологии нанесения покрытия типа «твердый хром». Отработана опытная технология нанесения хромового покрытия на натурные образцы деталей. Исследованы механические характеристики полученных покрытий. Показано, что механические характеристики покрытий, полученных по магнетронной технологии с энергетическим ассистированием, существенно превосходят соответствующие характеристики гальванического покрытия «твердый хром». Полученные результаты актуальны для совершенствования технологической базы авиационного машиностроения и способствуют повышению технического уровня шасси самолетов семейства «Ан».

Представлено обгрунтування використання магнетронної технології з іонним і плазмовим асистуванням з метою розробки нової технології нанесення наноструктурованого хромового покриття на робочі поверхні титанових гідроциліндрів замість гальванічної технології нанесення покриття типу «твердий хром». Відпрацьована дослідна технологія нанесення хромового покриття на натурні зразки деталей. Досліджено механічні характеристики покриття. Показано, що механічні характеристики покриття, що отримане по магнетронній технології з енергетичним асистуванням, суттєво перевершують відповідні характеристики гальванічного покриття «твердий хром». Результати, що отримані, актуальні для вдосконалення технологічної бази авіаційного машинобудування і сприяють підвищенню технічного рівня шасі літаків «Ан».

The application of a magnetron technology with ion-plasma assisting is validated for developing a new technology for nanostructurizated chrome coating on the working surfaces of titanium hydraulic cylinders instead of a galvanic technology for solid chrome coating. An experimental practice for chrome coating on prototypes of parts is developed. Mechanical characteristics of the coating obtained are studied. It is shown that mechanical characteristics of coating, based on the magnetron technology with energetic assisting, are significantly surpassed the corresponding characteristics of galvanic solid chrome coating. The results obtained are useful in improving a technological base of aircraft machine-building and an engineering level of landing gears for the An family of aircrafts.

Функциональные и эксплуатационные характеристики пар трения определяются механическими свойствами их рабочих поверхностей. Современные ионно-плазменные технологии модификации свойств поверхностей базируются на представлениях о способах управления структурой материалов и позволяют формировать на рабочих поверхностях пар трения покрытия, обладающие уникальным сочетанием свойств, принципиально отличающимся от свойств массивных материалов [1].

Цели и задачи. В работах [2, 3] были представлены результаты разработки технологии и плазменных технологических устройств для нанесения функционального хромового покрытия на рабочие поверхности узлов и деталей, работающих в условиях интенсивного коррозионного и абразивного износа. Настоящая работа является продолжением исследований в этом направлении с целью применения ранее полученных результатов для улучшения функциональных и эксплуатационных характеристик конкретных изделий, а также для замены устаревших технологий нанесения покрытий, в частности для замены экологически неблагоприятной технологии гальванического хромирования.

Сверхзадачей данной работы является снижение массы шасси современных самолетов семейства «Ан». Как утверждается в [4], мировой уровень технического совершенства шасси может быть обеспечен применением в си-

100

<sup>©</sup> А. Д. Гришкевич, С. И. Гринюк, С. Л. Антонюк, В. А. Бойченко, В. В. Коваленко, 2014 Техн. механика. – 2014. – № 3.

ловых элементах стоек шасси высокопрочного титанового сплава BT22. Это возможно при условии улучшения антифрикционных характеристик титановых рабочих поверхностей, например применением гальванического хромирования. Однако применение гальванического хромового покрытия оказывается недостаточно эффективным из-за присущей покрытию «твердый хром» сетчатой трещиноватости [5], что приводит к недопустимой потере гидроплотности рабочей полости гидроцилиндра, находящейся под давлением до 500 атмосфер. Предполагается, что альтернативой гальваническому хромированию может стать ионно-плазменная технология нанесения функционального хромового покрытия. Задачей работы является также экспериментальное подтверждение возможности модификации свойств рабочих поверхностей титановых гидроцилиндров нанесением ионно-плазменного функционального хромового покрытия.

**Требования к свойствам модифицированных рабочих поверхностей**. Известно, что титановые сплавы, благодаря высокой химической активности и склонности к схватыванию, имеют низкие триботехнические свойства. В связи с этими особенностями титана, хром является обоснованным выбором как материал покрытия. Перспективным способом нанесения покрытия может быть ионно-плазменная технология.

Требование гидроплотности покрытия должно обеспечиваться технологией нанесения покрытия. При магнетронном нанесении обеспечивается сплошность, однородность покрытия и необходимая адгезия к подложке. Бездефектность и наличие напряжений сжатия в слое магнетронного покрытия способствуют достижению приемлемых усталостных характеристик. Улучшение функциональных и эксплуатационных характеристик рабочих поверхностей, по сравнению с гальваническим хромированием, может быть достигнуто наноструктурированием рабочих поверхностей, что обеспечит улучшение механических и эксплуатационных характеристик, влияющих на работоспособность изделия в целом.

**Требования к технологии модификации рабочих поверхностей.** Элементы конструкции силового гидроцилиндра стойки шасси (гильза и шток) выполнены из высокопрочного титанового сплава ВТ22. Характерные размеры деталей: диаметр рабочих поверхностей 120 мм и 100 мм; длина рабочих поверхностей L  $\approx$  400 мм. Масса деталей – 6,38 кг и 5,22 кг соответственно. Параметр шероховатости исходных рабочих поверхностей деталей равен R<sub>a</sub>= 0,1  $\div$  0,2 мкм. Шероховатость покрытия не должна быть хуже шероховатости исходной поверхности. Технологическая температура нанесения покрытия не может превышать 500°С. В поверхностном слое деталей не допускаются дефекты, приводящие к потере гидроплотности полости высокого давления и снижающие функциональные и ресурсные характеристики изделия. Механические характеристики рабочих поверхностей должны обеспечивать безремонтную эксплуатацию шасси самолета в течение 25 лет [4].

К ионно-плазменным технологиям модификации поверхности принято относить технологии, базирующиеся на использовании вакуумно-дуговых испарителей (ВДИ) [6] и магнетронных распылительных систем (МРС) [7]. Анализ особенностей использования указанных технологических систем для решения поставленной задачи выявил следующее. В определенных условиях использование как ВДИ, так и МРС, в принципе, может обеспечить получение покрытий с необходимыми механическими характеристиками. При использовании ВДИ для обработки внутренних поверхностей малого диаметра имеется опасность превышения допустимого предела технологической температуры. Покрытия, полученные с помощью ВДИ, нуждаются в финишной абразивной обработке. Как было показано в [8], из-за особенностей формирования микроструктуры покрытий, полученных с помощью ВДИ, величина показателя твердости имеет ограничение по сравнению с показателем, достижимым при использовании МРС. Магнетронная технология лишена недостатков, органически присущих ВДИ.

Характеристика магнетронных технологических устройств. Для нанесения покрытия на наружную рабочую поверхность штока использовалась планарная магнетронная распылительная система несбалансированного типа [3]. Несбалансированность магнитной системы МРС позволяла производить предварительную ионную подготовку поверхности конденсации и нанесение покрытия в режиме ионного ассистирования, что обеспечивало высокую адгезию и наноструктурирование покрытия. Диаметр хромового распыляемого катода-мишени планарной МРС равнялся 70 мм. Плотность мощности разрядного тока в области распыления катода составляла 100 ÷ 150 Bt/cm<sup>2</sup>. Плотность ионного тока ассистирования на подложку, расположенную в 60 мм от катода, равнялась 10 мА/см<sup>2</sup> при напряжении смещения 60 В. Нанесение покрытия на рабочую поверхность штока выполнялось при относительном перемещении поверхности конденсации покрытия относительно неподвижного магнетрона. Скорости вращения и продольного перемещения штока выбиралась такими, чтобы область конденсации покрытия равномерно покрывала всю поверхность нанесения покрытия одним слоем за период около шести минут. При таком характере взаимодействия технологического плазменного устройства и обрабатываемой поверхности был реализован аналог технологии «циклического» режима нанесения покрытия [8], что обеспечивало улучшение условий формирования наноструктурированого покрытия с квазислоистой структурой.

Нанесение покрытия на внутреннюю рабочую поверхность гильзы гидроцилиндра выполнялось с использованием интегрированного плазменного устройства [3, 10, 11]. Предварительная ионная обработка выполнялась при помощи инверсной магнетронной распылительной системы. Нанесение хромового покрытия производилось при магнетронном распылении слоя гальванического хрома, осажденного на наружную поверхность неферромагнитного трубчатого катода диаметром 60 мм. Расстояние катод-подложка равнялось 30 мм. Плотность мощности разрядного тока на катоде составляла 70 BT/см<sup>2</sup> ÷ 100 Вт/см<sup>2</sup>. Поверхность конденсации покрытия на гильзе гидроцилиндра находилась под анодным потенциалом. Из-за малости расстояния между катодом и анодом осаждение покрытия происходило в режиме плазменного ассистирования. При перемещении магнитной системы цилиндрического магнетрона, кольцевая область конденсации покрытия сканировала внутреннюю поверхность гильзы гидроцилиндра со скоростью 20 мм/с. Сканирование с периодом до 40 с создавало условия для периодического («циклического») режима конденсации, способствующего образованию в объеме покрытия квазислоистой наноструктуры.

Диагностическое оборудование и методики измерений. Образцы хромового покрытия исследовались с целью оптимизации параметров технологического процесса нанесения покрытия и оценки его функциональных свойств. Покрытие наносилось на образцы из нержавеющей стали и сплава ВТ22 диаметром 20 мм. Толщина покрытий определялась гравиметрическим методом (взвешиванием образцов).

Сравнительная оценка износостойкости магнетронного и гальванического покрытий производилась на машине трения (см. рис. 1).

Для исследования морфологии поверхности покрытия и определения элементного состава покрытий использовался сканирующий электронный микроскоп с рентгеновским микроанализатором TESCAN VEGA.

Фазовый состав покрытия анализировался на рентгеновском дифракто-



Рис. 1 – Машина трения

метре «Rigaku». Дифрактограммы обрабатывались по общепринятым методикам [12].

Традиционные методы исследования механических характеристик массивных материалов неприемлемы при изучении свойств покрытий. Основными механическими характеристиками массивных материалов и покрытий являются: твердость, модуль Юнга, предел текучести, предел прочности, предел усталости, износостойкость. В отличие от модуля Юнга, который не зависит от структуры, все остальные механические характеристики покрытия являются структурно чувствительными, т. е. могут управляться посредством целенаправленного изменения его структурного состояния [13]. Наноструктурирование обеспечивает повышение твердости покрытия, в свою очередь влияющей на величину других механических характеристик. Микротвердость покрытий исследовалась на микротвердомере ПМТ-3 по стандартной методике.

Механические характеристики наноструктурированного покрытия исследдовались с использованием метода измерительного индентирования на установке "Микрон-гамма" [14] (рис. 2). Метод исследования заключается во внедрении в поверхность покрытия алмазного пирамидального индентора Берковича с «углом заточки» 65,03°. Одновременно с индентированием проводится запись диаграммы зависимости глубины индентирования от величины нагрузки (диаграмма P – H). Количественные характеристики кривой индентирования регистрируются и обрабатываются автоматически.



Рис. 2 - Нанотвердомер «Микрон - гамма»

Метод позволяет определять механические характеристики поверхности массивного материала или покрытия путем анализа диаграммы индентирования. В литературе описано несколько десятков методов извлечения из диаграммы Р–Н различных механических характеристик. В 2002 году был принят международный стандарт измерительного индентирования ISO 14577 [15], в основу которого положена методика У. Оливера и Дж. Фарра (МОФ) [16].

В данной работе использовались различные методики извлечения информации из диаграммы Р–Н. По этой причине приводится используемый алгоритм обработки диаграммы индентирования. На рисунке 3 показана область индентирования и типичная диаграмма Р–Н.



а) – Отпечаток индентора: P<sub>max</sub> – максимальная нагрузка индентирования;
 h<sub>f</sub> – глубина восстановленного отпечатка; h<sub>c</sub> – глубина отпечатка индентора с учетом прогиба поверхности; A<sub>c</sub> – площадь проекции контакта;
 б) – Диаграмма индентирования P–H: S – контактная жесткость.

## Рис. 3 – Измерительное индентирование

При индентировании задавалась величина максимальной нагрузки на индентор  $P_{max}$ . Максимальная глубина индентирования  $h_{max}$  и глубина отпечатка индентора после снятия нагрузки (глубина восстановленного отпечатка)  $h_f$  определялись прибором автоматически. Глубина отпечатка индентора с учетом прогиба поверхности образца  $h_c$  и площадь проекции контакта  $A_c$  (площадь невосстановленного отпечатка) определялись следующими соот-

ношениями. Величина  $h_c = h_{max} - \epsilon \cdot P_{max}/S$ . Для идеального индентора Берковича  $A_c = 24,56 \cdot h_c^2$ . Здесь  $\epsilon = 0,75$ , а S = dP/dH – контактная жесткость, которая определялась по диаграмме индентирования в начале кривой разгрузки. Величина  $h_i$  определялась из диаграммы (рис. 3). Используя значения  $P_{max}$ ,  $h_{max}$ ,  $h_i$ ,  $h_c$ ,  $A_c$ , и S, вычислялись значения механических характеристик поверхности. При обработке кривой индентирования пользовались следующими основными соотношениями:

- Н<sub>IT</sub> твердость поверхности материала на наноуровне (твердость по Мейеру), определяемая как H<sub>IT</sub> = P<sub>max</sub>/A<sub>c</sub>. Или H<sub>IT</sub> = P<sub>max</sub>/24,56·h<sub>c</sub><sup>2</sup>. Такое определение твердости имеет очевидный физический смысл среднего контактного давления под индентором и измеряется в паскалях (H/м<sup>2</sup>). Необходимо отметить, что величина нанотвердости по Мейеру существенно отличается от величины микротвердости по Виккерсу. Предельное значение твердости для данного материала в данных условиях индентирования равняется H<sub>ITпред</sub> = 0,1803·E\*;
- Е нормальный модуль Юнга, характеризующий сопротивление растяжению/сжатию при упругой деформации материала, который определяется соотношением E\* = E/(1 v2), где v коэффициент Пуассона, величина которого мала и находится в диапазоне 0,1 ÷ 0,3. Из анализа диаграммы P Н приведенный модуль Юнга определяется как

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi \left(\frac{dP}{dH}\right)}}{\sqrt{24,56 \cdot h_c^2}}$$
 или  $E^* = 1,304 \text{ P}_{\text{max}} / (h_f/h_c);$ 

- Отношение H<sub>IT</sub>/E\* = 0,3206 ·(h<sub>f</sub>/h<sub>c</sub>) является показателем сопротивления материала упругой деформации, характеризует степень упрочнения наноструктурированных материалов, может достигать значения 0,14, но не превышает 0,2 (т. е., H<sub>IT</sub> ≈ 0,14E\*), что свидетельствует о значительном упрочнении материала;
- H<sub>IT</sub><sup>3</sup>/E\*<sup>2</sup> параметр, характеризующий сопротивление материала пластическому деформированию;
- Величина (W<sub>общ</sub> W<sub>e</sub>)/W<sub>общ</sub> характеризует пластичность материала при индентировании, где W<sub>общ</sub> – площадь под кривой нагрузки, W<sub>e</sub> – площадь под кривой разгрузки.

На основании энергетического подхода к анализу Р–Н диаграммы имеется возможность получить основные механические характеристики при использовании следующих величин:

- W<sub>e</sub> работа упругого восстановления отпечатка индентора, которая численно равна площади под кривой разгрузки;
- W<sub>p</sub> работа пластической деформации при индентировании, определяемая как площадь между кривыми нагрузки и разгрузки;
- Твердость покрытия  $H \sim (W_p + W_e)/W_p$ ;
- Модуль Юнга  $E \sim (W_p + W_e)/W_e$ .

Соотношение между показателями диаграммы индентирования и механическими характеристиками материала, называемое уравнением индентирования, использовалось как тарировочная зависимость  $H_{IT}/E^* = 0,687 \cdot \text{ сtg } \alpha \cdot (h_{f'}h_c)$ . Для индентора Берковича с углом заточки  $\alpha = 65^\circ$  это соотношение преобразуется в  $H_{IT}/E^* = 0,3206 \cdot (h_{f'}h_c)$ .

Замечено, что отношение  $P/S^2 = \pi/(2\beta)^2 \cdot H^*/E^2$  (для металлов коэффициент  $\beta = 3$ ) хорошо коррелирует с триботехническими характеристиками поверхности, что важно для оценки функциональных и эксплуатационных характеристик изделий с покрытием.

В настоящее время метод измерительного индентирования продолжает развиваться. В работе [17] представлена методика, позволяющая установить новые, не предусмотренные международным стандартом, соотношения между показателями диаграммы индентирования и свойствами поверхности. Показана возможность идентификации типа структурного состояния материалов и покрытий. В работе введено понятие относительной внеконтактной упругой деформации  $\varepsilon_{es} = 0,307 \cdot (H/E^*)$ . Величина показателя  $\varepsilon_{es}$  используется для определения типа структурного состояния. Как показано в [17], материалы и покрытия могут быть классифицированы по типу структурного состояния на три группы следующим образом:

I. К первой группе относятся крупнокристаллические материалы, в основном металлы и сплавы ( $\varepsilon_{es} \le 0.013$ );

II. В первой подгруппе второй группы находятся мелкокристаллические материалы и материалы, подвергнутые термической обработке. Характерный диапазон их нанотвердости 2 ÷ 7 ГПа. Во второй подгруппе находятся покрытия с нанокристаллической структурой. Твердость покрытий в этой подгруппе находится в пределах от 7 ÷ 8 ГПа до несколько десятков гигапаскалей (обычно не выше 40 ГПа). Во второй группе значение  $\varepsilon_{es}$  находится в пределах 0,013 ÷ 0,03.

III. В третьей группе (при  $\varepsilon_{es} = 0.03 \div 0.055$ ) находятся материалы и покрытия, характеризующиеся частичным или полным отсутствием четко выраженной кристаллической структуры.

Таким образом, коэффициент  $\varepsilon_{es}$  может использоваться для установления соответствия между абсолютным значением твердости  $H_{IT}$  и тремя характеристиками покрытия: 1) величиной его относительной внеконтактной упругой деформации  $\varepsilon_{es}$ ; 2) величиной приведенного модуля упругости E\*; 3) структурным состоянием материала.

Для предварительных оценок характеристик усталости иногда используют эмпирическую зависимость предела усталости  $\sigma_{-1} = 0.35\sigma_B \div 0.5\sigma_B$  (где  $\sigma_B - 0.5\sigma_B$ ) предел прочности материала). На усталостную прочность оказывают влияние и другие механические характеристики, например условный предел текучести  $\sigma_{02}$ . Величина механических характеристик функциональных покрытий в значительной степени определяется их структурными характеристиками, которые в свою очередь находятся в зависимости от технологических параметповерхностного упрочнения рабочей ров процесса поверхности. Поверхностное упрочнение затрудняет зарождение усталостных трещин, но в случае снижения показателя пластичности распространение возникшей трещины может облегчаться. Благоприятного сочетания прочностных и пластических свойств добиваются измельчением субструктуры (зерна) и созданием композитных материалов.

Принято считать, что грубые неоднородности и поверхностные дефекты покрытия являются концентраторами напряжений, которые способствуют зарождению усталостных трещин. Для эффективного повышения усталостных характеристик рекомендуется: - понижать параметр шероховатости рабочих поверхностей;

- создавать сжимающие напряжения в поверхностном слое;
- повышать макро-, микро- и нанооднородность структуры поверхности;

 увеличивать напряжение начала пластической деформации в условиях циклического нагружения, т. е. сдвигать момент начала упруго-пластического перехода и начала разрушения.

Методики экспериментального определения усталостных характеристик отличаются значительной трудоемкостью, а результаты их определения имеют вероятностный характер и зависят от многих случайных факторов. Полученные механические характерстики можно с успехом использовать для оценки их влияния на усталостные характеристики рабочих поверхностей с наноструктурированным хромовым покрытием [18]. Но на этом основании можно сделать только некоторые общие выводы скорее качественного, чем количественного характера. Эмпирически установленны приближенные, зависимости от других, сравнительно качественные  $\sigma_{-1}$ легко определяемымых, механических характеристик поверхности. Эта корреляция широко используется для экспресс-оценки усталостных свойств материалов. К сожалению, все эти зависимости являются частными, применимыми для узкой группы материалов. Для установления надежного соответствия требуются дополнительные экспериментальные исследования конкретных образцов покрытий. Наиболее надежным способом определения усталостных характеристик являются эксплуатационные испытания изделий С покрытиями.

Обсуждение полученных результатов. Для проектирования технологического процесса нанесения покрытия на рабочие поверхности гидроцилиндра важно было уточнить показатель распыления хрома с поверхности катодов технологических плазменных устройств. Очевидно, что при распылении катода цилиндрической МРС, расположенной в полости гильзы гидроцилиндра, практически весь распыляемый материал осаждается на обрабатываемой внутренней поверхности. При нанесении покрытия на наружную рабочую поверхность штока было установлено, что при дистанции напыления 60 мм на рабочей поверхности штока конденсируется только  $\approx 40\%$  распыленного на катоде материала. Были определены удельные характеристики распыления массивного и гальванического хрома. Численные значения показателей распыления (эрозии) хрома находятся в пределах  $0.027 \text{ M/N} \cdot \tau \div 0.04 \text{ M/N} \cdot \tau$ . где М – распыленная масса катода в мг; N – мощность магнетронного разряда в ваттах, τ – время работы магнетрона в минутах. Для планарного катода этот показатель изменяется от максимального значения до минимального по мере выработки катода. Для цилиндрического катода, работающего в режиме продольного сканирования разряда, величина показателя эрозии катода остается постоянной – 0,04 мг/Вт мин.

Износостойкость магнетронного хромового покрытия толщиной 6 мкм сравнивалась с износостойкостью гальванического покрытия равной толщины на машине трения (рис. 1). Определено, что показатель износостойкости магнетронного покрытия, равный произведению потери массы на путь трения, в 2,32 раза превосходит износостойкость гальванического покрытия «твердый хром».

Исследование морфологии поверхности покрытия на электронном микроскопе выявило глобулярную структуру поверхности покрытия (рис. 4a, 4б), характерную для покрытия, нанесенного с ионным ассистированием. В стационарном режиме осаждения характерный размер структурных элементов (глобул) равнялся 2 мкм ÷ 3 мкм. По-видимому, для текстурированного покрытия этот размер соответствует поперечному размеру кристаллитов. Для образцов, полученных в «циклическом» режиме, размер глобул равнялся 0,3 мкм – 1 мкм. На поверхности образца, полученного в стационарном режиме осаждения хрома за 30 минут, видны и поверхностные неоднородности типа набросов и пор (рис. 4в). Причины появления этих артефактов точно не установлены. Предполагается, что они возникают в результате недостаточной технологической чистоты и стабильности при длительной ионно-плазменной обработке и осаждении покрытия.

Измерения элементного состава покрытия показали (рис. 5), что процентное содержание хрома в образцах покрытий составляет 97,3 % ÷ 98,1 %. Кроме хрома, в покрытиях в незначительных количествах определяются некоторые легирующие элементы титанового сплава. Обращает на себя внимание присутствие в покрытии кислорода в количестве 1,4 % ÷ 2,72 %. Присутствие кислорода в покрытии соответствует данным источника [8] о том, что причиной измельчения структуры и упрочнения покрытия является «циклический» режим осаждения, при котором облегчается взаимодействие поверхности конденсата с остаточной атмосферой вакуумной камеры. При этом в результате геттерного эффекта в покрытие внедряются атомы кислорода, обладающие более сильной химической связью с атомами хрома, чем связь атомов хрома между собой. В результате ликвидируются несплошности в границах зерен, то есть происходит дополнительное упрочнение покрытия. Этот же эффект способствует значительному повышению временной стабильности структуры. Стабильность механических характеристик (микротвердость) наноструктурированного хромового покрытия в течение 5 лет подтверждена нами эспериментально, что положительно характеризует эксплуатационные качества покрытия.

Рентгеновские исследования покрытий проводились с целью определения фазового состава покрытия, определения характерного размера зеренной структуры и уровня внутренних напряжений в покрытии. На рентгеновских дифрактограммах, полученных в Си-излучении (рис. 6а), видно, что покрытие, нанесенное в непрерывном режиме осаждения, дает рефлекс, надежно определяемый как фаза хрома [100]. Определяется также вторая фаза хрома – [110]. Покрытие текстурированно с характерным размером столбчатых кристаллитов несколько микрометров. Кристаллографическая ориентация кристаллитов <100>.

Фазовый состав покрытия, осажденного в «циклическом» режиме, (рис. 6б) примерно соответствует составу покрытия, полученного в стационарном режиме осаждения. При этом содержание второй фазы хрома [110] в покрытии относительно больше, чем в покрытии, полученном в стационарном режиме. Пики рефлексов на дифрактограмме уширены, что свидетельствует об относительном измельчении структуры. Уширенные пики на дифрактограмме сливаются, что затрудняет идентификацию некоторых рефлексов. Из-за ограниченной возможности роста кристаллитов в направлении <100>, преимущественным направлением кристаллизации покрытия становится <110>, что не типично для ОЦК-решетки хрома.



a) образец с покрытием, нанесенным в стационарном режиме;
б) образец с покрытием, нанесенным в «циклическом» режиме;
в) участок покрытия с поверхностными дефектами.

Рис. 4 – Морфология поверхности хромовых покрытий.



Название	Cr	0	Al	Si	Ti	V	Fe	Мо	Сумма
спектра									
Спектр 1	97.72	1.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	100.00
Спектр 2	96.74	2.72	0.15	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	100.00
Спектр 3	97.83	1.40	0.00	0.17	0.00	0.20	0.41	0.00	100.00
Спектр 4	97.30	1.98	0.00	0.18	0.00	0.23	0.31	0.00	100.00
Спектр 5	97.83	1.82	0.00	0.13	0.00	0.23	0.00	0.00	100.00

Рис. 5 – Элементный состав ионно-плазменного хромового покрытия

Достоверную информацию об усталостных характеристиках хромового покрытия не удалось получить экспериментальным способом. Учитывая выводы [18] о корреляции усталостных и механических характеристик наноструктурированных покрытий, прогнозирование усталостных характеристик выполнялось на основании механических характеристик, полученных методами измерительного наноиндентирования.

В различных условиях обработки получены экспериментальные образцы покрытий. Условия нанесения покрытий на образцы представлены в таблице 1. Микротвердость образцов хромового покрытия определялась на приборе ПМТ-3 и для всех образцов находилась в пределах 10 ГПа ÷ 20 ГПа. Нанотвердость и зависящие от неё другие механические характеристики покрытия определялись с помощью прибора «Микрон-гамма». Для сравнения данные экспериментальных измерений и расчетного определения механических характеристик покрытия представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что твердость нанопокрытий почти в три раза превышает твердость гальванического покрытия «твердый хром». Выводы, полученные с помощью методики [17], позволяют идентифицировать магнетронные покрытия как наноструктурированные. При этом покрытие, полученное в «циклическом» режиме, характеризуется более высокими параметрами наноструктурирования, что хорошо согласуется с данными [8].

Сравнивая покрытия по параметру  $H_{IT}^{3}/E^{*2}$ , характеризующему сопротивление пластическому деформированию, можно прогнозировать улучшение усталостных характеристик от гальванического покрытия к нанопокрытию, полученному в стационарном режиме. При переходе к «циклическому» режиму нанесения улучшается прогноз повышения сопротивляемости усталостному разрушению.



а) Покрытие, полученное в стационарном режиме;
б) Дифрактограмма покрытия, полученного
в «циклическом» режиме, наложена на дифрактограмму покрытия, полученного в стационарном режиме.

Рис. 6 – Дифрактограммы хромовых покрытий

Некоторое несоответствие между полученными характеристиками и литературными данными следует отнести за счет незначительного объема экспериментальных данных.

Таким образом, можно констатировать, что при магнетронном осаждении хрома в циклическом режиме с ионным ассистированием одновременно действуют три фактора улучшения механических характеристик покрытия. Это ионное ассистирование, «циклический» характер осаждения и взаимодействие материала покрытия с кислородом остаточной атмосферы технологической вакуумной камеры. Улучшение механических характеристик положительно сказывается на повышении сопротивления покрытия усталостному разрушению.

Таблица 1. Условия нанесения хромовых покрытий на образцы

№	Тип	Ас-сист	Н <sub>нап.</sub>	P <sub>Ar</sub> ,	Upa3.,	I <sub>pa3.,</sub>	τ <sub>суммар.,</sub>	Τ,	δ, мкм	HV100	$\mathrm{HV}_{200}$
	MPC		MM	Topp	В	Α	МИН	МИН		ГПа	ГПа
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0				-	1,3	-					
1		Гальвані	6	12	-						
2	ЦМРС	[MPC Плаз 8 4,5×10 <sup>-3</sup> 660 2 620×25" 0,25								-	20
3	ЦМРС	Плаз	18	4,0×10 <sup>-3</sup>	480	5		0,25	27	25	23
4	ПлМРС	Ион.	60	2,9×10 <sup>-3</sup>	700	3,9	30'	-	30,8	17	15
5	ПлМРС	Ион.	60	2,5×10 <sup>-3</sup>	680	4,3	60×15"	1	15	22,9	18,9

В колонках таблицы 1 приведены следующие данные: 3 – тип ассистирования; 4 – дистанция нанесения покрытия; 5 – давление в рабочей камере; 6, 7 – параметры разряда магнетрона; 8 – время нанесения покрытия; 9 – период «цикличности» режима нанесения покрытия; 10 – толщина покрытия; 11, 12 – миротвердость покрытия.

N₂	Данные, снятые с Р–Н диаграммы								Результаты расчетов					
	h <sub>max</sub>	h <sub>f</sub>	h <sub>c</sub>	h <sub>f</sub> /h <sub>c</sub>	W <sub>общ</sub>	We	Wp	H <sub>IT</sub>	$E^*$	$H_{IT}/E^*$	$H_{IT}^{3}/E^{*2}$	ε <sub>es</sub>		
0	2,334	1,333	1,94	0,688	88,8	44	0,5	12,866	178,92	0,072	6.65·10 <sup>-4</sup>	0,0174		
1	1,551	0,944	1,34	0,706	31,7	12	0,6	11,936	227,98	0,0523	0,0327	0,0161		
2														
3														
4	1,065	0,537	0,78	0,688	21,4	21	0,0	33,62	293,5	0,1145	0,441	0,0351		
5	1,076	0,386	0,73	0,530	22,5	22	0,0	41,18	273,2	0,1507	0,9355	0,0314		

Таблица 2. Результаты измерительного индентирования

Выводы. Определены основные механические характеристики хромовых покрытий, нанесенных с помощью планарного и цилиндрического магнетронов с использованием ионного и плазменного ассистирования в режиме стационарного и «циклического» осаждения. Показано, что механические характеристики наноструктурированных хромовых покрытий превышают аналогичные характеристики гальванического покрытия «твердый хром». Во всех режимах осаждения твердость и связанные с ней механические характеристики хромовых нанопокрытий соответствуют требованиям защиты рабочих поверхностей титановых гидроцилиндров. Установлены основные режимные параметры нанесения покрытий. Оценка усталостных характеристик произведена на основании данных [18] о корреляции усталостных и механических характеристик функциональных покрытий.

Полученные результаты подтверждают целесообразность замены гальванической технологии нанесения функционального покрытия «твердый хром» магнетронной технологией нанесения наноструктурированных функциональных покрытий.

Результаты оценок механических и усталостных характеристик магнетронных хромовых покрытий на титановых рабочих поверхностях гидроцилиндров позволяют делать вывод о перспективности разработанной технологии и технологического оборудования для повышения технического уровня шасси самолетов семейства «Ан».

<sup>1.</sup> Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение / Р. А. Андриевский // Перспективные материалы. – 2001. – № 6. – С. 5 – 11.

<sup>2.</sup> *Гришкевич А. Д.* Наноструктурированные покрытия как альтернатива гальваническому хромированию внутренних поверхностей / *А. Д. Гришкевич* // Техническая механика. – 2013. – № 3. – С. 3 – 13.

- Технологические плазменные устройства на основе разряда с замкнутым дрейфом электронов // А. Д. Гришкевич, С. И. Гринюк, В. В. Коваленко, Ю. П. Кучугурный // Техническая механика. – 2013. – № 4. – С. 43 – 57.
- Особенности использования титановых сплавов, нержавеющих сталей, металлокомпозитных и антифрикционных материалов в шасси современных самолетов / В. И. Рябков, Л. В. Капитанова, Ю. В. Бабенко, В. А. Трофимов, Н. Н. Бычкова // Авіаційно-космічна техніка і технологія. – 1998. – Вип. 1. – С. 6 – 15.
- 5. Богданович В. И. Применение титана в узлах пар трения космических аппаратов / В. И. Богданович, В. И. Михлин, И. Л. Докукина // Проблемы машиностроения. –1998. №2,3. С. 100 103.
- 6. Вакуумная дуга / И. И. Аксенов, А. А. Андреев, В. Л. Белоус, В. Е. Стрельницкий, В. М. Хороших. Киев : Наукова думка, 2012. 727 с.
- Кузьмичев А. И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления / А. И. Кузьмичев. – Киев : Аверс, 2008. – 244 с.
- Структура, механическое поведение и нанотвердость поликристаллических хромовых и молибденовых покрытий, полученных методом магнетронного распыления / С. А. Фирстов, Т. Г. Рогуль, В. Л. Свечников и др. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – Т. 25, № 9. – С. 1153 – 1164.
- 9. Ракицкий А. Н. Структура осажденного хрома при магнетронном распылении / А. Н. Ракицкий // Порошковая металлургия. 1992. № 2. С. 56 63.
- Гришкевич А. Д. Нанесение функционального покрытия на внутреннюю стенку осесимметричного изделия малого диаметра / А. Д. Гришкевич // Проблемы высокотемпературной техники. – 2011. – С. 37 – 41.
- 11. Патент на изобретение №38845U, Украина, МПК С23С 14/00. Плазменное устройство / Гришкевич А. Д. ; заявитель и патентобладатель Институт технической механики НАНУ и ГКАУ. – u200808700 ; заявл. 01.07.2008 ; опубл. 26.01.2009, Бюл. №2. – 4 с.
- 12. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. М. : МИСИС, 2002. 366 с.
- 13. Наноструктурированные покрытия // Под. ред. А. Кавалейро и Д. Де Хоссона. М. : Техносфера, 2011. 752 с.
- Aznakayev E. Micron gamma for estimation the physico-mechanical properties of micromaterials / E. Aznakayev // Proc. of the Internat. conf. "Small Talk-2003". – San Diego, California, USA, 2003. — TP.001. – P. 8.
- 15. ISO 14577-1:2002(E). Instrumented indentation test for hardness and materials para meters. Part 1: Test method. Date: 2002-09-22
- Oliver W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // J. Mater. Res. 1992. Vol. 7, № 6. P. 1564 – 1583.
- Идентификация структурного состояния материалов методом автоматического индентирования / В. Ф. Горбань, Н. А. Мамека, Э. П. Печковский, С. А. Фирстов // Сб. доклад. Харьковской нанотехнологической ассамблеи, Т. 1. Наноструктурные материалы. – Харьков, 2007. – С. 52 – 55.
- Гришкевич А. Д. Исследование связи механических и усталостных характеристик магнетронного хромового покрытия / А. Д. Гришкевич // Техническая механика. – 2014. – №3. – С. 94 – 99.

Институт технической механики Национальной академии наук Украины и Получено .09.2014, в окончательном варианте 06.10.14

Государственного космического агентства Украины, Днепропетровск