



сливали в металлическую форму. После охлаждения отливки (рис. 5) отправляли на гидравлические испытания. Получены положительные результаты. Также осуществляли испытания механических свойств и определяли содержание газовых примесей.

Испытания показали, что механические свойства соответствуют действующим ТУ 48-10-8-86 ( $\sigma_B$  — до 500 МПа,  $\delta$  — более 5%,  $KCU$  — 0,1 МДж/м<sup>2</sup>, среднее содержание кислорода в отливках составляло 0,15, азота — 0,075, водорода — 0,004 и углерода — 0,09 мас. %), что подтверждает эффективность предложенной технологии получения расходуемых электродов.

1. *Производство фасонных отливок из титановых сплавов* / Е. Л. Бибииков, С. Г. Глазунов, А. А. Неуструев и др. — М.: Металлургия, 1983. — 298 с.
2. *Анализ технологических схем изготовления прессованной заготовки из некомпактной шихты для получения слитка*

титана первого перепада / Ю. В. Латаш, В. Н. Замков, В. С. Константинов и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1998. — № 2. — С. 35–38.

3. *Реконструкция плазменно-дуговой печи УП-100 для выплавки титановых слитков из некомпактной титановой шихты* / Ю. В. Латаш, В. С. Константинов, В. В. Тэлин и др. // Там же. — 1990. — № 1. — С. 72–75.
4. *Родякин В. В., Гегер В. Э., Скрыпнюк В. М.* Магнийтермическое производство губчатого титана. — М.: Металлургия, 1971. — 216 с.
5. *Проблемы надежности аппарата магнийтермического получения губчатого титана повышенной цикловой производительности* / С. М. Теслевич, В. В. Тэлин, А. Н. Пампушко и др. // Современ. электрометаллургия. — 2004. — № 2. — С. 50–53.
6. *Неуструев А. А., Ходорковский Г. Л.* Вакуумные гарнисажные печи. — М.: Металлургия, 1967. — 272 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
КП «Запорожский титано-магниевого комбинат»

Поступила 24.03.2009

УДК 669.187.2

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ Ti, Ti36Al, Ti/Al, ПОЛУЧЕННЫХ СПОСОБОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ

А. В. Демчишин, В. С. Голтвяница, С. К. Голтвяница,  
Л. Д. Кулак, О. А. Токарев, Г. А. Автономов

Получены покрытия из Ti, Ti36Al и Ti/Al толщиной 40... 140 мкм на подложках из нержавеющей стали и поликора с использованием нефильтрованного вакуумно-дугового осаждения. Морфологию поверхности, поперечные изломы, микроструктуру, микротвердость и плотность конденсатов изучали в зависимости от электрического смещения подложки, температуры катода и толщины субслоев в многослойных Ti/Al конденсатах. Результаты исследований показали существенное влияние указанных технологических параметров на структуру и свойства вакуумно-дуговых конденсатов.

Coatings of Ti, Ti36Al and Ti/Al of 40... 140 μm thickness were produced on substrates of stainless steel and polycor using a non-filtered vacuum-arc deposition. Morphology of surface, transverse fractures, microstructure, microhardness and density of condensates were studied depending on electric displacement of substrate, temperature of cathode and thickness of sublayers in multi-layer Ti/Al condensates. Results of investigations showed the significant effect of the mentioned technological parameters on structure and properties of vacuum-arc condensates.

**Ключевые слова:** вакуумно-дуговое осаждение; защитные покрытия; конденсаты; титан; фазовый состав; структура

**Введение.** Конденсаты чистого титана, его сплавов с алюминием и многослойных композиций системы Ti/Al представляют большой практический интерес благодаря высоким значениям коррозионной стойкости в агрессивных средах и прочности, а также низкому удельному весу. Указанные материалы могут быть использованы в качестве защитных покрытий в химической промышленности, авиакосми-

ческой технике, автомобилестроении и медицинской технике. Например, алюминиды титана являются перспективными материалами для покрытий, эксплуатируемых в условиях высоких температур. Многослойные Ti/Al композиции можно использовать для получения новых типов защитных покрытий, а также создания самостоятельных изделий из интерметаллических и неразъемных соединений способом диффузионной сварки [1, 2].

Осаждение покрытий с помощью нефильтрованного вакуумно-дугового испарения позволяет в значительной степени экономить дорогие материалы,

© А. В. ДЕМЧИШИН, В. С. ГОЛТВЯНИЦА, С. К. ГОЛТВЯНИЦА, Л. Д. КУЛАК, О. А. ТОКАРЕВ,  
Г. А. АВТОНОМОВ, 2009



поскольку микрокапельная фаза в плазменных потоках, эмитируемая с большими скоростями из катодных пятен в направлении к подложкам, вносит свой вклад в формирование покрытий.

В данной работе представлены результаты исследований влияния некоторых технологических параметров (электрическое смещение на подложке, толщина субслоев в многослойных композициях) на структуру, фазовый состав и твердость конденсатов чистого титана, бинарного сплава Ti-Al и многослойной композиции Ti/Al, полученных с помощью нефилтрованного катодно-дугового испарения в вакууме.

**Методика эксперимента.** Покрытия из Ti, Ti-Al и Ti/Al на подложках из нержавеющей стали и поликристаллического корунда получены посредством нефилтрованного вакуумно-дугового осаждения. Для этих целей использовали модифицированную вакуумно-дуговую установку «Булат-3Т». Ее схематическое изображение представлено на рис. 1. Цилиндрические катоды торцевого типа диаметром 64 мм и высотой 45 мм из чистых металлов (титана, алюминия) изготовили путем механического точения из слитков электронно-лучевого переплава диаметром 70 мм. Катоды из труднообрабатываемого титанового сплава получали способом вакуумно-дугового переплава титана и алюминия в аргоне, а их хвостовую часть (со стороны охлаждения) отлили в едином технологическом цикле из чистого титана с целью обеспечения хорошей механической обрабатываемости охлаждаемого торца катода. Подложками для покрытий служили листовые заготовки из

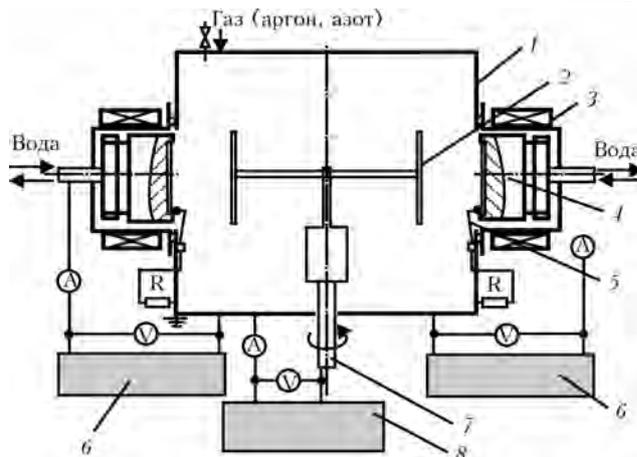


Рис. 1. Схема вакуумно-дуговой установки «Булат-3Т»: 1 – вакуумная камера; 2 – подложка; 3 – стабилизирующая катушка; 4 – торцевой катод; 5 – поджигатель; 6 – источник питания дугового разряда; 7 – механизм вращения подложкодержателя; 8 – источник питания для подачи электрического смещения на подложкодержатель

нержавеющей стали 12×17 размерами 100×100×0,3 мм, а также шлифованные пластинки поликора (70×50×0,25 мм). Осаждение конденсатов осуществляли в рабочей камере с аргонem высокой чистоты при давлении  $3 \cdot 10^{-1}$  Па. Очистку подложек при помощи бомбардировки их поверхностей ионами аргона, а затем металлическими ионами катодных материалов перед нанесением покрытий производили при подаче на подложку отрицательного потенциала 1000 В и при давлении в камере  $3 \cdot 10^{-2}$  Па для предотвращения образования микродуг и повреждения ими поверхности конденсации.

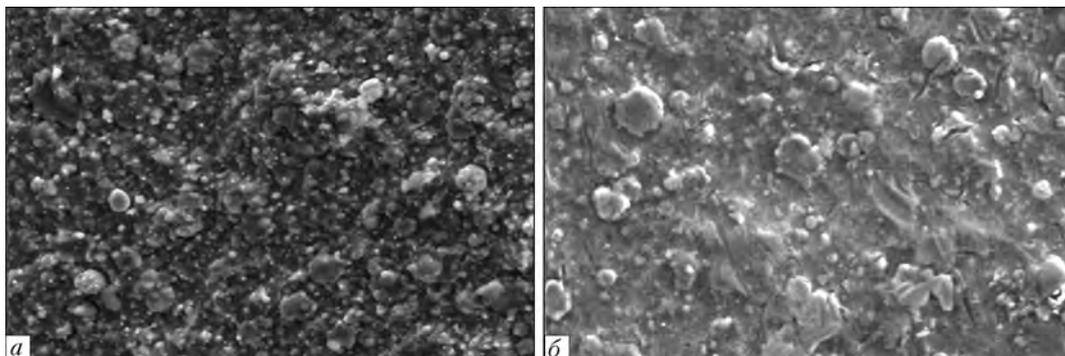


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) микрофотографии морфологии поверхности титанового покрытия, полученного при отрицательных напряжениях смещения, подаваемых на стальную подложку: а – 50; б – 180 В, ×860

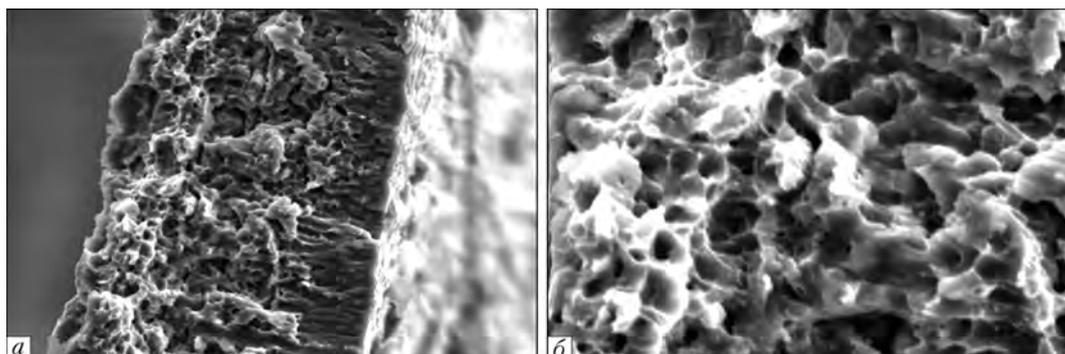


Рис. 3. Микрофотографии излома титанового покрытия; смещение подложки –50 В; толщина слоя 60 мкм; ×1000 (а); ×3000 (б)

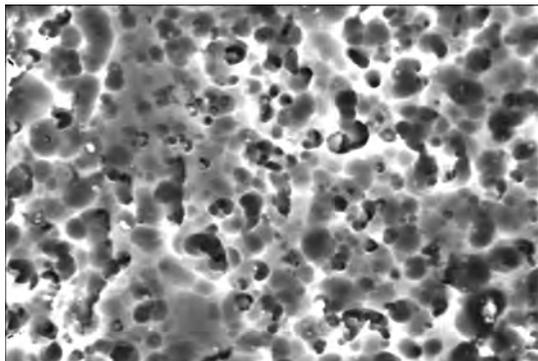


Рис. 4. Микрофотография полированного шлифа поперечного сечения титанового покрытия; смещение подложки  $-50$  В; толщина слоя  $60$  мкм;  $\times 3000$

После очистки путем ионной бомбардировки и одновременного прогрева подложек до  $400... 450$  °С ( $3... 5$  мин) отрицательный потенциал снижался до  $-180$  и  $-50$  В, и осаждались покрытия. Расстояние между подложкой и катодом составляло  $125$  мм. Ток дуги варьировали в пределах  $100... 140$  А в зависимости от материала катода.

Конденсацию многослойных конденсатов  $Ti / Al$  осуществляли путем периодического перемещения подложек от одного катода к другому с помощью механизма вращения подложкодержателя консольного типа при непрерывном испарении катодов. Длительность осаждения субслоев задавали с помощью реле времени, связанного с электрической цепью привода вращения вертикального вала с вакуумным вводом в рабочую камеру установки (рис. 1, поз. 7, 8). Продолжительность конденсации каждого субслоя в данном исследовании составляла

$30, 20$  и  $10$  с, что позволило получать конденсаты с модуляцией многослойной структуры  $500, 350$  и  $200$  нм. Общая длительность осаждения таких покрытий равнялась  $60$  мин, а суммарная толщина —  $50... 90$  мкм. Толщина однослойных конденсатов титана и титанового сплава  $Ti36Al$  достигала соответственно  $90$  и  $140$  мкм.

Структуру покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «JEOL 733» и трансмиссионного электронного микроскопа «JEOL 200». Рентгенографический анализ выполняли на установке «ДРОН-3», а рентгенофазовый анализ — на установке HZG-4 в  $Cu_{K\alpha}$  излучении с использованием внешнего стандарта — кремния. Обработывали полученные рентгенограммы с помощью прикладных программ «New Profile-356», «Leasquar», а рассчитывали периоды решетки — с использованием программы «Lattice». Микротвердость конденсатов в поперечном сечении измеряли приборами ПМТ-3М и «Микрон-Гамма». Плотность конденсатов чистого титана определяли гидростатическим взвешиванием.

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** Структура поверхности титановых вакуумно-дуговых конденсатов, сформированных на стальных подложках при различных опорных напряжениях ( $-50$  и  $-180$  В), представлены на рис. 2.

Микрофотографии излома титанового покрытия, осажденного на подложку с электрическим смещением  $-50$  В, демонстрируют наличие пористой структуры (рис. 3). Нижняя часть конденсата, прилегающая к подложке, имеет множество пор разме-

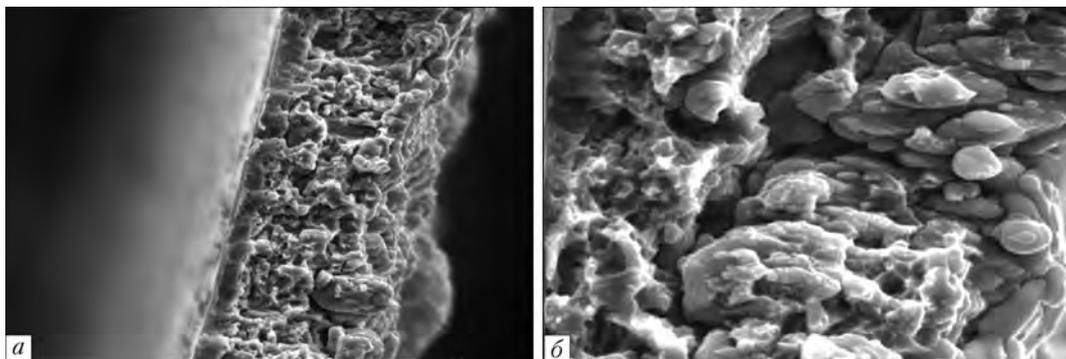


Рис. 5. Микрофотографии излома титанового покрытия, сформированного из микрокапельной фазы; смещение подложки  $-50$  В; толщина покрытия  $40$  мкм;  $\times 1000$  (а);  $\times 3000$  (б)

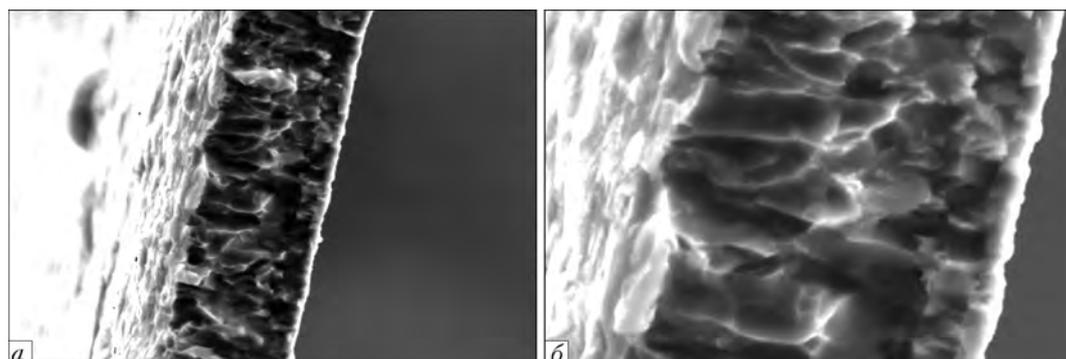


Рис. 6. Микрофотографии излома титанового покрытия; смещение подложки  $-180$  В; толщина слоя  $20$  мкм;  $\times 1000$  (а);  $\times 4000$  (б)



ром 0,5... 3,0, а верхняя часть осажденного слоя — столбчатую структуру. Причина образования последней заключается в более высокой температуре поверхности осаждения на этом этапе роста покрытия.

Полированный шлиф поперечного сечения титанового покрытия, осажденного при электрическом смещении подложки  $-50$  В, также показывает наличие множества пор округлой формы (рис. 4).

Формирование пористого титанового слоя зафиксировано и в случае набрызгивания микрокапель из неохлаждаемого титанового катода на стальную подложку с электрическим смещением  $-50$  В. Микрофотографии излома такого слоя представлены на рис. 5.

Измерения плотности таких титановых конденсатов, отделенных от медных подложек и прошедших гидростатическое взвешивание в четыреххлористом углероде, показали, что их пористость составляет соответственно 15 и 30 % в зависимости от температуры титанового катода. Вакуумно-дуговое испарение водоохлаждаемого катода приводит к формированию конденсатов с меньшей пористостью.

Повышение значения отрицательного потенциала, подаваемого на подложку, от  $-50$  до  $-180$  В способствует формированию более плотного титанового конденсата. На рис. 6 представлена структура излома титанового конденсата, полученного при скорости осаждения  $1,0$  мкм/мин на стальной подложке с электрическим смещением  $-180$  В.

Изучение структуры титанового конденсата в поперечном сечении показало наличие столбчатых кристаллитов по всей толщине конденсированного слоя (рис. 7).

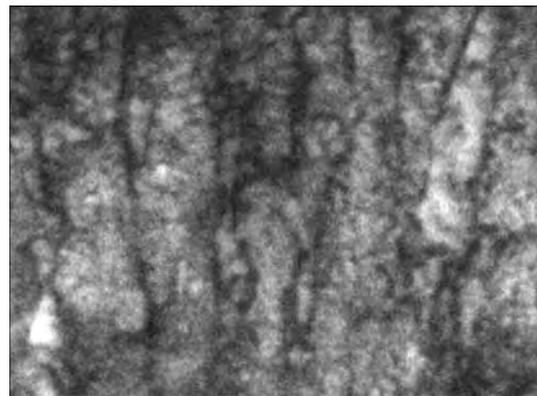


Рис. 7. Микроструктура титанового конденсата в поперечном сечении; электрическое смещение стальной подложки  $-180$  В,  $\times 2000$

Измерения микротвердости титановых конденсатов на приборе ПМТ-3М при нагрузке  $0,50$  Н показали, что твердость конденсированных слоев, сформированных при электрическом смещении  $-50$  и  $-180$  В, составляет соответственно  $2,36$  и  $2,20$  ГПа.

Аналогичные измерения микротвердости, проведенные на приборе «Микрон-Гамма» с записью кривых нагружения и последующей разгрузки, показали, что титановый конденсат, полученный на подложке с потенциалом  $-50$  В, имеет микротвердость  $2,96$  ГПа, модуль упругости —  $96$  ГПа, а коэффициент пластичности —  $0,765$ . Коэффициент пластичности массивного титана равняется  $0,9$ . Меньшие значения пластичности вакуумно-дугового титанового конденсата объясняются его высокой пористостью.

В ходе рентгенографических исследований титановых конденсатов, полученных при потенциале

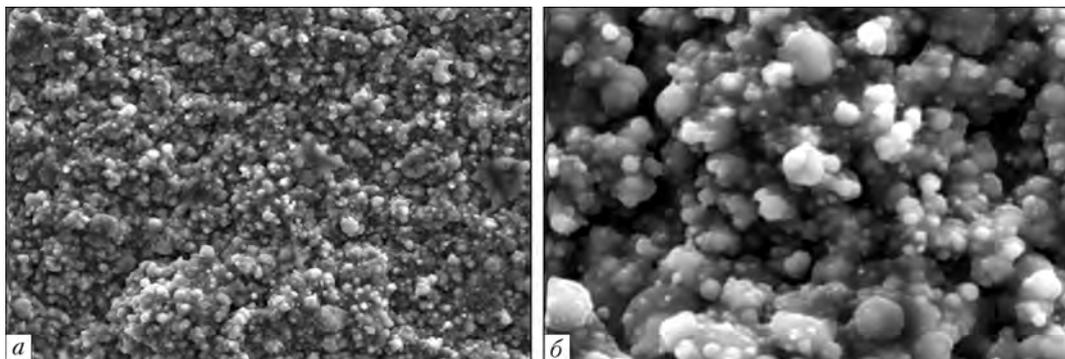


Рис. 8. СЭМ микрофотографии морфологии поверхности покрытия TiAl, полученного при отрицательном напряжении смещения  $-50$  В, подаваемого на стальную подложку;  $\times 1000$  (а);  $\times 4000$  (б)

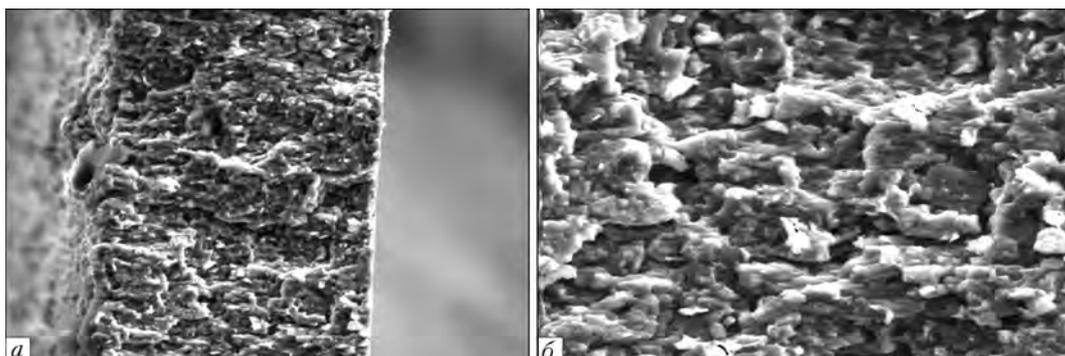


Рис. 9. Микрофотографии излома покрытия из сплава TiAl; напряжение смещения на стальной подложке  $-50$  В;  $\times 600$  (а);  $\times 1500$  (б)

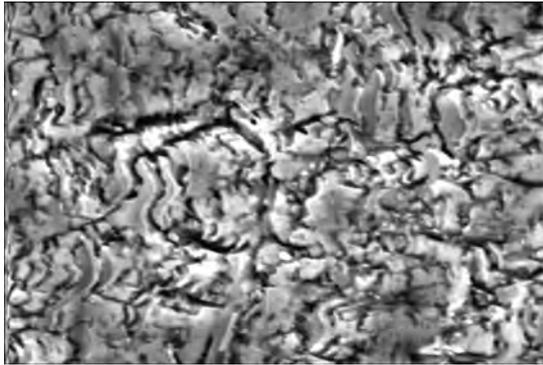


Рис. 10. Микрофотография полированного шлифа поперечного сечения титанового покрытия; смещение стальной подложки – 50 В; толщина слоя 100 мкм;  $\times 3000$

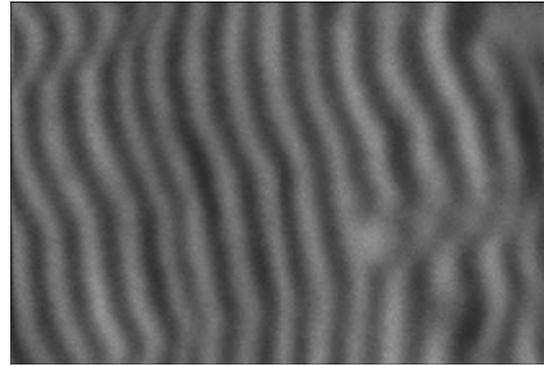


Рис. 11. СЭМ микрофотографии поперечного сечения вакуумно-дугового многослойного Ti/Al покрытия; длительность осаждения субслоев 20 с;  $\times 20000$

смещения –180 В, установлено, что конденсированные слои содержат  $\alpha$ -фазу и текстуру [001]. Параметры ГПУ решетки имеют следующие значения:  $a = 2,9511$  А;  $c = 4,6871$ ;  $c/a = 1,588$ .

Полученные результаты показали, что вакуумно-дуговое осаждение слоев титана позволяет изменять в широком диапазоне микроструктуру и морфологию покрытий. Наличие микрочастиц в вакуумно-дуговых конденсатах в случае использования нефильтрованной металлической плазмы для формирования конденсированных слоев на подложках с малым опорным напряжением дает возможность получать пористые титановые покрытия с большой развитой поверхностью. Указанные свойства таких конденсатов могут быть использованы в медицинской практике для нанесения функциональных покрытий на имплантаты из титановых сплавов.

При изучении структуры вакуумно-дуговых конденсатов титанового сплава Ti–36 мас. % Al толщиной 100... 140 мкм, сформированных при потенциале электрического смещения на подложке –50 В, обнаружено, что топография поверхности и поперечный излом этих конденсатов близки к структурам чистого титана (рис. 8, 9).

Микроструктура такого конденсата, полученная на шлифе поперечного сечения, также свидетельствует о наличии несплошностей в объеме конденсированного сплава (рис. 10).

Рентгенографический анализ стружки исходного материала и конденсатов титанового сплава

Ti–Al, сформированных на поликорровой и стальной подложках при потенциалах электрического смещения соответственно –50 и –180 В, показал, что материал катода содержит  $\gamma$ -TiAl фазу с гранецентрированной тетрагональной решеткой и соответствует химическому составу Ti–36 мас. % Al (таблица).

Вакуумно-дуговой конденсат, полученный на поликорровой подложке при электрическом смещении –50 В, включает соединение Ti<sub>3</sub>Al и  $\alpha$ -Ti. Покрытие на нержавеющей стали, сформированное при электрическом потенциале –180 В, содержит, помимо этих фаз, дополнительно около 4 мас. %  $\beta$ -Ti-фазы, что можно объяснить взаимодействием растущего конденсата с подложкой, содержащей хромовый  $\beta$ -стабилизатор.

Изменение фазового состава конденсированных слоев титанового сплава, по сравнению с исходным материалом, свидетельствует об обеднении конденсата алюминием. Анализ диаграммы состояния системы Ti–Al показал, что содержание алюминия в конденсатах, сформированных при потенциалах смещения –50 и –180 В, составляет соответственно 25 и 20 мас. %. Полученные данные свидетельствуют о зависимости химического состава покрытий от потенциала подложки, а это дает возможность управлять составом посредством данного технологического параметра. Изменение состава вакуумно-дуговых покрытий Ti–Al в зависимости от электрического потенциала на подложке отмечено и в работе [3], где уменьшение содержания алюминия с увеличением напряжения смещения объясняется различиями в степени ионизации титана и алюминия. Степень ионизации паровой фазы титана выше (80 %), чем пара алюминия (50 %). Это приводит к

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки исходного Ti–36 мас. % Al сплава и осажденных покрытий				
Объект исследования	Фазовый состав	$a$ , А	$c$ , А	$c/a$
Металлическая стружка катода	TiAl( $\gamma$ -фаза)	3,991	4,0536	1,0156
Покрытие на поликоре	Ti <sub>3</sub> Al + $\alpha$ -Ti	2,946 $\alpha$ -Ti	4,644 $\alpha$ -Ti	1,576
		5,812 Ti <sub>3</sub> Al	4,60 Ti <sub>3</sub> Al	0,792
Покрытие на нержавеющей стали	Ti <sub>3</sub> Al + $\alpha$ -Ti + $\beta$ -Ti	5,828 Ti <sub>3</sub> Al	4,657 Ti <sub>3</sub> Al	0,799
		3,214 $\beta$ -Ti	4,657 $\alpha$ -Ti	1,598
		2,914 $\alpha$ -Ti		

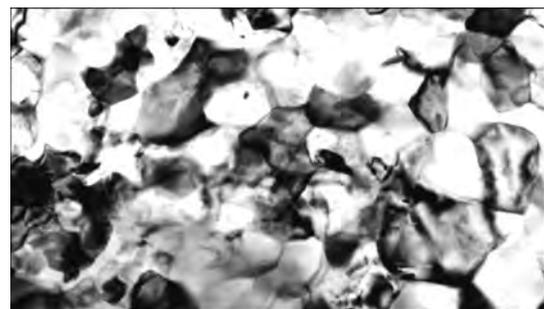


Рис. 12. Трансэмиссионная электронная микроскопия микроструктуры вакуумно-дугового Ti/Al покрытия;  $\times 72000$



более сильному притягиванию отрицательно заряженной подложкой ионов титана, что способствует изменению соотношения титана и алюминия в покрытии.

Измерения микротвердости конденсатов титанового сплава Ti-Al толщиной 140 мкм (время осаждения 60 мин) на приборе ПМТ-3М при нагрузке 2 Н показали, что твердость конденсированных слоев, сформированных при электрическом смещении -50 и -180 В, составляет соответственно 5,1 и 5,5 ГПа. Аналогичные измерения микротвердости на приборе «Микрон-Гамма» с записью кривых нагружения и последующей разгрузки показали, что титановый конденсат, осажденный на подложке с потенциалом -50 В, имеет микротвердость 5,06 ГПа и модуль упругости 140 ГПа. Полученные данные находятся в соответствии с литературными, свидетельствующими о том, что уменьшение содержания алюминия от 36 до 20 % вызывает повышение твердости [4].

Большой научный и практический интерес представляют многослойные композиции. Электронно-микроскопические исследования многослойных конденсатов системы Ti/Al (общая толщина 40... 60 мкм) показали, что в случае толщины чередующихся субслоев 500 и 350 нм при конденсации формируются слои с модулированной структурой (рис. 11). Однако при толщине субслоев 200 нм и меньше обнаружена их фрагментация, связанная с большими внутренними напряжениями в такой композиции.

Трансмиссионные электронно-микроскопические исследования многослойных конденсатов системы Ti/Al в продольном сечении зафиксировали наличие мелкозернистой структуры с размером зерна 0,3... 0,5 и 0,1... 0,3 нм в зависимости от толщины субслоев (рис. 12).

Рентгенографический анализ многослойных конденсатов установил, что дифрактограмма содержит пики как титана, так и алюминия. Кремниевые линии использовали в качестве реперных (рис. 13). Помимо линий чистых металлов, присутствуют также пики интерметаллидов  $Ti_xAl_{1-x}$ . Уменьшение периода модуляции способствует образованию интерметаллидов различного состава на межслойных поверхностях раздела. Зафиксированное удвоение пиков титана и алюминия свидетельствует об образовании твердых растворов алюминия в гексагональном титане и титана в алюминии. Низкий и широкий пики на малых градусах отражают наличие в этих композициях рентгеноаморфной фазы с размером кристаллитов в несколько нанометров.

Измерения микротвердости многослойных Ti/Al конденсатов показали, что уменьшение толщины субслоев от 500 до 350 нм вызывает рост твер-

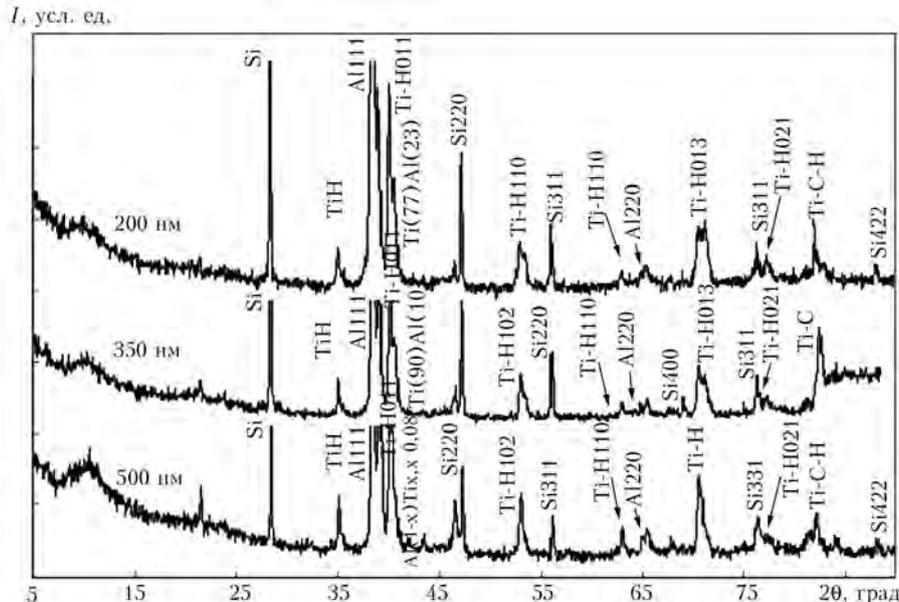


Рис. 13. 2θ рентгенографические развертки многослойных Ti/Al конденсатов с различными значениями толщины субслоев; I – интенсивность

дости от 3,04 до 3,70 ГПа. Однако дальнейшее уменьшение толщины субслоев (до 200 нм) приводит к снижению твердости до 2,93 ГПа, что объясняется фрагментацией субслоев.

### Выводы

1. Показано, что вакуумно-дуговая технология осаждения позволяет получать покрытия с разными типами металлических структур и различными свойствами, включая чистые металлы, сплавы и многослойные композиции.

2. Определено, что высокая степень ионизации создаваемых в этом случае плазменных потоков в сочетании с подачей отрицательного потенциала на подложки дает возможность управлять химическим составом и физико-механическими свойствами конденсатов в широком диапазоне.

3. Установлено, что варьирование периода модуляции в многослойных композициях ведет к изменению соотношения фазового состава, микроструктуры и твердости таких покрытий.

1. Jiangwei R., Li Yajiang, Feng Tao. Microstructure characteristics in the interface zone of Ti/Al diffusion bonding // Materials Letters 56. – 2002. – November. – P. 647–652.
2. Ramos A. S., Calinas R., Vieira M. T. The formation of  $\gamma$ -TiAl from Ti/Al multilayers with different periods // Surface and Coatings Technology. – 2006. – № 200. – P. 6196–6200.
3. PalDey S., Deevi S. C., Alford T. L. Cathodic arc deposited thin film coatings based on TiAl intermetallics // Intermetallics. – 2004. – № 12. – P. 985–991.
4. Еременко В. Н. Титан и его сплавы. 2-е изд. – Киев: Академия наук УССР, 1960. – 500 с.

Ин-т пробл. материаловед. им. И. Н. Францевича  
НАН Украины, Киев  
ООО «РИАЛ», Запорожье  
Поступила 13.02.2009