

## ПРОЧНОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ И ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ МИКРОУДАРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

*В.И. Коваленко, В.Г. Маринин*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина*

Представлены результаты экспериментальных исследований свойств покрытий циркониевых сплавов, полученных при различных давлениях в вакуумной камере осаждением из эрозионной плазмы кальциетермического циркониевого катода вакуумно-дугового разряда. Получены данные по стойкости сплавов и взаимосвязи микротвердости покрытий с их эрозионной стойкостью при микроударном воздействии в зоне кавитации. Установлено влияние параметров нанесения покрытий и соответственно их структуры на характер этой взаимосвязи.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что микроударное нагружение поверхности твердого тела является специфическим видом и реализуется при воздействии кавитации или столкновении с поверхностью капель влаги, твердых частиц, движущихся со скоростями, превышающими сотни метров за секунду. При этом в поверхностном слое в зоне контакта развиваются значительные напряжения, достигающие по величине иногда предела прочности или текучести материала. Они характеризуются локальностью, многократностью повторения, стохастичностью, кратковременностью воздействия. В результате поверхность материала разрушается и величина эрозии зависит как от условий контакта, так и свойств материала. Поскольку до настоящего времени однозначной количественной связи между величиной разрушения и характеристиками материала, обеспечивающими максимальное сопротивление эрозии, не установлено, то возникает необходимость в проведении экспериментальных измерений для каждого конкретного случая, когда реализуется эрозия при микроударном воздействии.

В данной работе представлены результаты измерения величины эрозии, обусловленной кавитацией, йодидного циркония, сплавов циркония с ниобием и покрытий, полученных из эрозионных потоков кальциетермического циркониевого катода вакуумно-дугового разряда при различных давлениях газа в вакуумной камере.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Микроударное нагружение поверхности образцов реализовано в области развитой кавитации, создаваемой на установке, описанной в работах [1 – 3]. Сигнал от генератора ультразвуковых колебаний УЗГ подавали на магнитоотрицательный преобразователь, механически соединенный с излучателем экспоненциального профиля. Под торцом излучателя возникала зона с развитой кавитацией, в которую

помещали образцы на расстоянии 0,55 мм от поверхности излучателя. Амплитуду колебаний торца концентратора устанавливали равной  $(30 \pm 2)$  мкм, а частоту – 20 кГц. Разрушение образцов измеряли гравиметрическим методом. Точность измерения весовых потерь 0,015 мг.

По экспериментальным данным строили кинетические кривые в координатах «весовые потери-время кавитации». Среднюю скорость разрушения определяли по углу наклона касательной к кинетической кривой на участке, соответствующем линейной или близкой к ней зависимости.

Абразивный износ исследовали по схеме плоскость-диск. На плоские образцы нанесено покрытие, а диск изготовлен из материала с жестко закрепленными абразивными частицами. Скорость движения поверхности диска, контактирующей с плоскостью образца, 4,38 м/с, нагрузка на образец 2,2 Н. Микротвердость образцов измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,49 Н, а шероховатость – на профилометре А-II модели 283.

Структуру образцов изучали на металлографических шлифах с помощью световой микроскопии, а рентгеноструктурные исследования покрытий проведены на дифрактометре ДРОН 4-07 со сцинтиляционным счетчиком в излучении  $\text{CuK}\alpha$ , по рентгенооптической схеме Брэгга-Брентано.

Исследованы образцы из йодидного циркония, йодидного переплавленного электронным пучком в вакууме  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па и сплавов  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$ ,  $\text{Zr}+2,5\%\text{Nb}$ . Образцы покрытий получены из эрозионных потоков кальциетермического циркониевого катода (ТУ 05.20.115-91) вакуумно-дугового разряда при двух различных вакуумных условиях. Первая серия получена при постоянном давлении в вакуумной камере  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па, токе дуги 130 А, отрицательном потенциале на подложке до 200 В. Во второй серии покрытия осаждали при токе дуги 115 А, отрицательном потенциале на подложке 100 В и изменяющемся давлении от  $1,33 \cdot 10^{-2}$  до 1,33 Па.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 показаны типичные зависимости средней глубины разрушения некоторых образцов от времени воздействия кавитации.

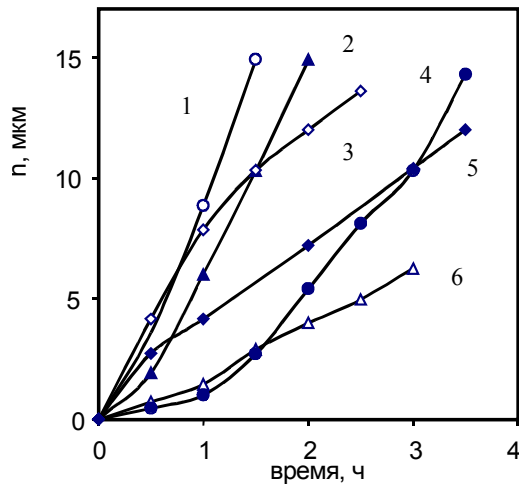


Рис.1. Зависимость средней глубины разрушения ( $h$ ) от времени воздействия кавитации:

1, 2 – Zr йодидный неотожженный и отожженный (значения уменьшены в 5 и 7 раз соответственно); 3,5,6 – Zr-покрытия, температура осаждения 380, 570, 780 °C соответственно; 4 – сплав Zr+2,5%Nb

Глубины разрушения определены по результатам измерения весовых потерь для каждого фиксированного времени кавитационного воздействия. Из представленных кинетических кривых вычислены скорости разрушения различных образцов, а затем по соотношению  $Z_h^k = \frac{V_0}{V_i}$  определена их стойкость к разрушению.

В использованном соотношении  $V_i$  – скорость разрушения образца,  $V_0$  – скорость разрушения эталона ( $V_0=1$  мкм/ч). Значения стойкости образцов йодидного циркония до и после отжига в течение 3 ч при температуре 500 °C в вакууме  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па равны 0,018 и 0,0196 соответственно. Отжиг при тех же условиях йодидного циркония, переплавленного электронно-лучевым способом в вакууме  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па, практически не изменяет его стойкость, она равна 0,02. Сплав Zr+2,5%Nb имеет стойкость в 10 раз более высокую ( $Z_h^k = 0,2$ ), что обусловлено характером разрушения, особенности которого показаны на рис.2. Видно, что в благоприятно ориентированных по направлению к действующей нагрузке зерна йодидного циркония за очень короткий промежуток времени происходит накопление дефектов в виде полос скольжения, и разрушение происходит вблизи этих дефектов. В сплаве Zr+2,5%Nb дефекты и повреждения возникают вблизи выделений  $\beta$ -ниобиевой фазы и наблюдаются через более длительное время. Разрушение в первую очередь обусловлено полным удалением  $\beta$ -ниобиевой фазы.

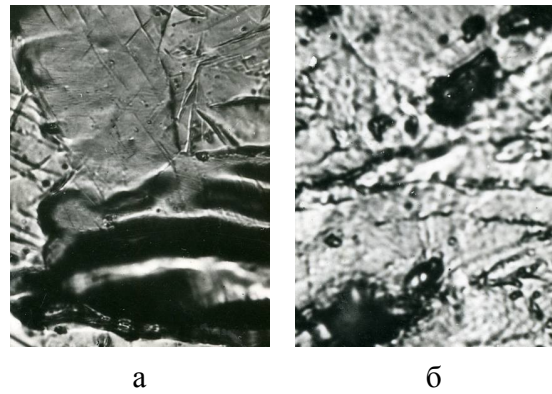


Рис.2 Микрофотографии зон разрушения: а - йодидного циркония после 500 с; б - сплава Zr+2,5%Nb после 1500 с

Данные по стойкости первой серии покрытий в зависимости от микротвердости и температуры подложки при их осаждении приведены на рис.3.

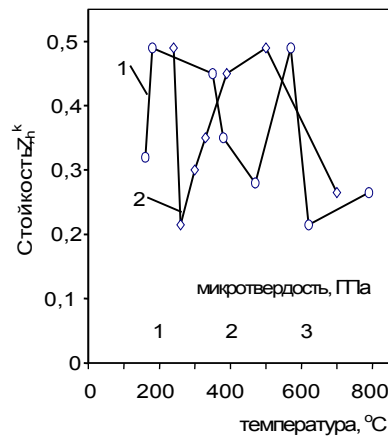


Рис.3 Зависимость стойкости ( $Z_h^k$ ) покрытий от: 1 - температуры подложки; 2 - микротвердости

Видно, что вместо ожидаемого монотонного уменьшения  $Z_h^k$  с ростом температуры наблюдается более сложная зависимость. Максимумы на кривой, очевидно, обусловлены динамическим деформационным старением. По данным работы [4] при измерении температурной зависимости наблюдается увеличение микротвердости циркония в интервале температур 340...360 и 550...570 °C при наличии в нем соответственно кислорода и углерода. Наличие значительных количеств примесных атомов в покрытиях, полученных в данных экспериментальных условиях, подтверждают оже-спектрограммы, одна из которых приведена на рис.4.

Расчеты температур, достаточных для повышения диффузионной подвижности примесных атомов до уровня скорости движения дислокаций при реализуемой скорости пластической деформации, дают значения, близкие к наблюдаемым экспериментально. Это указывает на то, что процесс контролируется скоростью диффузии примесных атомов в поля напряжений дислокаций, по-видимому, по модели

Коттрела-Харпера [5]. Отметим также, что полученные покрытия можно рассматривать как металл, претерпевший значительную пластическую деформацию при относительно высокой температуре, и поэтому возможно аномальное поведение при комнатной температуре, как это имеет место для литых сталей или сталей после горячей обработки давлением [6].

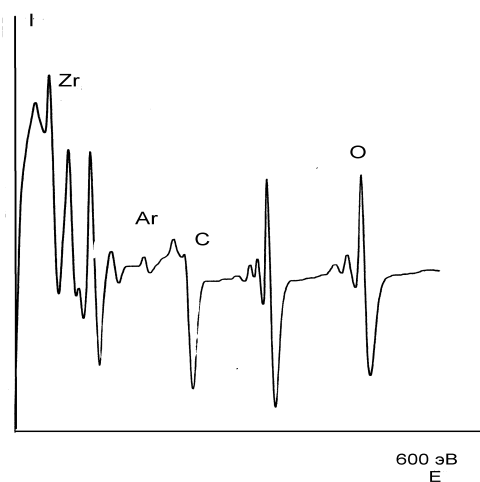


Рис.4. Оже-спектр покрытия

Увеличение давления азота ( $p_N$ ) в вакуумной камере при нанесении покрытий приводит к росту в покрытии числа растворенных атомов внедрения. При  $p_N \sim 4 \cdot 10^{-2}$  Па в покрытии формируется новая фаза  $ZrN_x$ , и микротвердость возрастает до величины более 30 ГПа, а затем с увеличением давления до  $p_N \sim 6 \cdot 10^{-1}$  Па микротвердость уменьшается до  $H_\mu \sim 20$  ГПа. Взаимосвязь между  $Z_h^k$  и  $H_\mu$  иллюстрирует рис. 5.

С достаточно хорошим приближением она может быть представлена аналитическим выражением  $Z_h^k = \frac{C}{H_\mu^2} \cdot \exp(-B \cdot H_\mu^2)$ , где  $B$  и  $C$  – постоянные, значения которых определяются выбором единиц измерения микротвердости. Так, например, при измерении  $H_\mu$  в гигапаскалях значения  $B$  и  $C$  равны  $10^{-3}$  и 4,4 соответственно.

Абразивная стойкость ( $Z_m^a$ ) этих покрытий, вычисленная по отношению скоростей потери массы покрытия и эталона ( $V_s = 1$  мг/ч), как видно, изменяется практически по линейному закону, убывая с ростом микротвердости (см. рис.5, кр.2).

Влияние давления азота в вакуумной камере в процессе нанесения покрытий на стойкость к воздействию кавитации представлено на рис.6. Для этих покрытий измерены также параметры решетки.

Видно, что давление азота в процессе конденсации покрытий определяет их свойства. Так, при давлениях ниже  $1 \cdot 10^{-3}$  Па покрытие состоит из металлического циркония с ГПУ-решеткой ( $a_0 = 3,232 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,148 \text{ \AA}$ ), различного количества атомов внедрения и

характеризуется невысоким значением  $Z_h^k$  (рис. 6, 7)

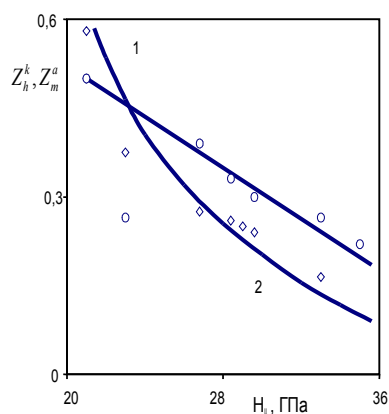


Рис.5. Зависимость кавитационной и абразивной стойкости ( $Z_h^k$ ,  $Z_m^a$ ) от микротвердости покрытий  $H_\mu$

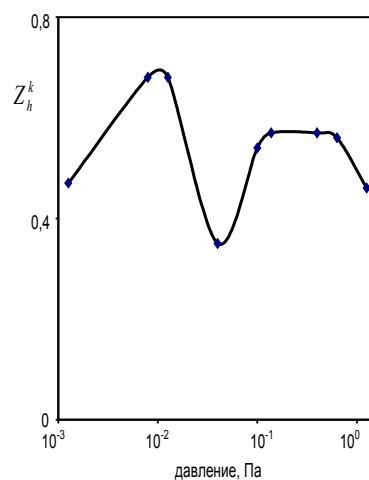
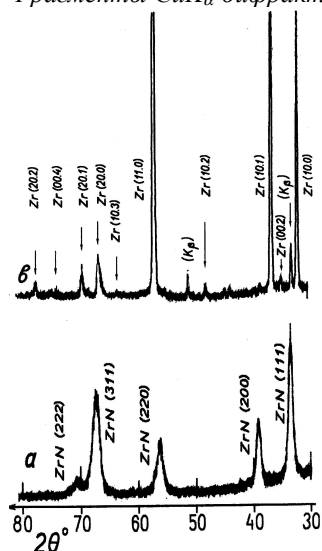


Рис.6. Зависимость кавитационной стойкости ( $Z_h^k$ ) покрытия от давления азота в вакуумной камере при конденсации покрытий

С увеличением давления до  $1 \cdot 10^{-2}$  Па покрытие представляет собой нитрид циркония с текстурой (220), параметром решетки  $a_0 = 4,610 \text{ \AA}$  и максимумом стойкости к воздействию кавитации. При давлении, близком к  $5 \cdot 10^{-2}$  Па, покрытие формируется с текстурой (111) и фиксируются слабые линии  $ZrO_2$ .

Эти покрытия имеют малую стойкость к воздействию кавитации. Дальнейшее увеличение давления до 1,33 Па приводит к осаждению покрытий нитрида циркония с параметром решетки  $4,6194 \text{ \AA}$ , сильной текстурой (311), значениями стойкости  $Z_h^k$ , близкими к величине 0,27.

Рис.7. Фрагменты  $\text{CuK}\alpha$ -дифрактограмм покры-



тий, полученных при давлениях: а –  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па,  
б – 1,33 Па

Таким образом, в результате проведенных исследований получены данные о стойкости в условиях воздействия кавитации приповерхностных слоев йодидного циркония, сплавов циркония с ниобием, вакуумно-дуговых покрытий, полученных при различных давлениях азота в вакуумной камере. Данные

могут быть использованы при создании барьерных покрытий на элементах установок синтеза для защиты сварных соединений деталей из сплавов циркония.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.С.Кириллов, В.И.Коваленко, В.Г.Маринин, И.Т.Остапенко, В.П.Подтыкан. Эрозия карбида бора при воздействии кавитации // *Сверхтвердые материалы*. 1983, №1, с.21 – 26.
2. В.И.Коваленко, В.Г.Маринин, И.Т.Остапенко. Свойства высокотвердых материалов на основе неметаллических соединений // *Там же*. 1984, №5, с.23 – 25.
3. В.И.Коваленко, В.Г.Маринин. Обладания для дослідження ерозії покриттів при мікро ударному діянні // *Вопросы атомной науки и техники, серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*, 1998, №5, с.83 – 85.
4. *Цирконий и его сплавы*. /Под редакцией В.С.Емельянова и А.И.Евстюхина. М.: «Энергоиздат», 1982, 96с.
5. К.В.Попов. *Динамическое деформационное старение металлов и хрупкость водородного типа*. Новосибирск: «Наука», 1969, 127 с.
6. Э.Гудремон. *Специальные стали*. М.: «Металлургиздат», 1959, т.1.

## СТІЙКІСТЬ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ ТА ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ ПРИ ДІЇ МІКРОУДАРІВ

*В.І. Коваленко, В.Г. Маринін*

Подано результати експериментальних досліджень властивостей покриттів цирконієвих сплавів, одержаних при різних тисках азоту в вакуумній камері із ерозійної плазми кальцієстермічного цирконієвого катоду при вакуумно-дуговому розряді. Одержано дані по стійкості сплавів та взаємозв'язку між мікротвердістю покриттів з їх опором ерозії за мікроударів при дії кавітації. Встановлено вплив параметрів нанесення покриттів на характер взаємозв'язку та їх структуру.

## STRENGTH OF NEAR-SURFACE LAYERS OF ZIRCONIUM ALLOYS AND VACUUM-ARC DEPOSITED COATINGS UNDER THE ACTION OF MICROIMPACT

*V.I.Kovalenko, V.G.Marinin*

Results of experimental researches of properties of the coating zirconium alloy received at various pressure in the vacuum chamber by sedimentation from erosive plasma of calcium-reduced zirconium of the cathode during a vacuum-arc discharge are submitted. The data on interrelation of microhardness of coating and their erosive resistance microimpact under the action of cavitation are received. It set influence of parameters of drawing of coatings on character of their interrelation and structure of coatings.