

correspond to the calcium-phosphate coating, that's why in the coating zone they have very high intensity. The percentage of chemical elements in the coating according to EDS-analysis is shown in the table 1. EDS-analysis has shown that modification of polymer's surface by laser ablation using different calcium-phosphate targets allows varying elemental composition of a forming coating. Also for both coatings the ratio Ca/P was calculated. They were 2.17 for the coatings from hydroxyapatite and 1.52 for the coatings from dibasic calcium-phosphate which is close to stoichiometric ratio 1.67.

Table 1. Chemical composition of the calcium-phosphate coatings

Target	At, mass%					Ca/P
	Ca	P	C	O	F	-
Target 1	43.91	20.20	12.96	22.67	0	2.17
Target 2	36.11	23.81	16.54	23.14	0.13	1.52

The modification of the polymer layer was carried by laser ablation with the use of two different by composition calcium-phosphate targets. It was shown that the formed coatings have vivid, grained, homogeneous surface and the average diameters are close to each other by value so their morphology differs insignificantly. It was also found out that forming calcium-phosphate coatings by laser ablation with the use of different targets allows varying elemental composition of forming coatings.

REFERENCES

1. Tverdohlebov S.I., Shesterikov E.V., Malchykhina A.I. Features of the formation of calcium-phosphate coatings by RF magnetron sputtering on implants, Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. – 2012. – 320(2). – P. 73–79

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА ПОКРЫТИЯ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧАЕМЫЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

Ч. Ле, Д. Н. Краснов

Научный руководитель: ассистент, Д. Н. Краснов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 304060488@qq.com

INVESTIGATION OF HYDROGEN INFLUENCE ON THE TITANIUM NITRIDE COATINGS BY VACUUM ARC DEPOSITION

Z. Le, D.N. Krasnov

Scientific Supervisor: Assistant, D.N. Krasnov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 304060488@qq.com

Generation and investigation of titanium nitride coatings by vacuum arc deposition are considered in this paper. Kinetic curves of hydrogen sorption were obtained for initial and modified titan samples, sorption velocity has been calculated and microhardness has been measured.

Титан, являясь важным конструкционным материалом, подвержен водородной коррозии. Нитрид титана, в свою очередь, применяется в качестве защитного покрытия благодаря своей износостойкости, твердости и химической стабильности. Возникает необходимость в исследовании влияния водорода на такие покрытия, ведь водород является одной из причин появления дефектов, трещин, ухудшения пластических свойств металлов (водородная хрупкость), приводящих к разрушению изделий [1].

Метод вакуумно-дугового распыления характеризуется возможностью контролировать поток и энергию ионов, попадающих на подложку, что позволяет наносить тонкие пленки с заданными параметрами, а также проводить ионную очистку поверхности подложки. Известный недостаток данного метода заключается в присутствии микрокапельной фракции в получаемом покрытии [2]. В нашем случае это нивелируется присутствием плазменного фильтра.

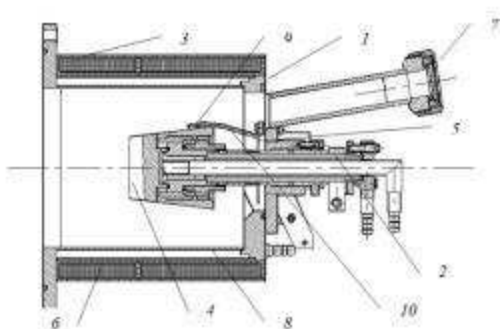


Рис. 1. Схема вакуумно-дугового испарителя: 1 – корпус, 2 – держатель, 3 – защитный кожух, 4 – катод, 5 – экран, 6 – катушки, 7 – смотровое окно, 8 – анод, 9 – токоограничивающий элемент, 10 – поджигающий электрод

В ходе эксперимента было подготовлено 4 образца титанового сплава ВТ1-0 размерами $13 \times 13 \times 1$ мм. Образцы подверглись химическому травлению в 1М растворе H_2SO_4 , после чего были механически отшлифованы до шероховатости в $0,12...0,14$ мкм. Покрытие наносилось на вакуумной установке для пучковой и плазменной обработки «Радуга-Спектр». По достижению необходимого остаточного давления в камере не более $(2,4...2,5) \times 10^{-3}$ Па 2 исходных образца дополнительно очищались ионами титана посредством вакуумной дуги в течении 5 мин. Далее, за время $t = 30$ мин при потенциале смещения $U = 150$ В и токе дуги $I =$

110 А производилось напыление нитрида титана сначала на одну сторону, затем – на другую. Система вакуумно-дугового распыления приведена на рис. 1:

После нанесения покрытия на 2 образца, измерялась микротвердость исходных и модифицированных образцов на микротвердомере КВ Pruftechnik. Далее все образцы насыщались водородом из газовой фазы при температуре $T = 623$ К и начальном давлении $p = 1550$ торр посредством автоматизированного

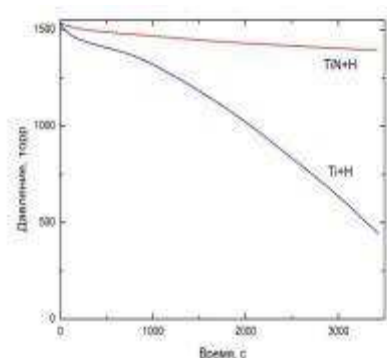


Рис. 2. Скорость сорбции водорода при насыщении из газовой фазы

комплекса Gas Reaction Controller. Уменьшение давления в камере свидетельствует о процессе поглощения водорода и, зная зависимость давления p от времени насыщения t , можно рассчитать скорость сорбции водорода по формуле [3]

$$q = \frac{V}{St} \ln \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

где V – объем камеры (175 см^3), S – эффективная площадь образца, t – время насыщения, p и p_0 – конечное и начальное давление соответственно. Также впоследствии была измерена микротвердость всех наводороженных образцов.

На Рис. 2 приведены кинетические кривые давления в камере при наводороживании: Графики приобретают линейный характер начиная с $t = 1000$ с, следовательно, расчет скорости сорбции q по формуле (1) необходимо вести в интервале $t = 1000\text{--}3400$ с. Скорости сорбции для Ti и TiN составили $q_{Ti} = 54,4 \times 10^{-3} \text{ см}^3 H_2 / (\text{с} \cdot \text{см}^2)$ и $q_{TiN} = 2,6 \times 10^{-3} \text{ см}^3 H_2 / (\text{с} \cdot \text{см}^2)$ соответственно, т.е. нитридное покрытие титана

снижает скорость сорбции водорода более, чем в 20 раз. Такое различие, очевидно, объясняется тем, что нитрид титана имеет значительно меньшие параметры решетки в сравнении с титаном и диффузия водорода оказывается затруднена.

Данные по микротвердости (при нагрузке $P = 0,05$) исходных образцов и образцов с покрытием представлены в Табл. 1:

Таблица 1. Микротвердость Ti и TiN образцов

Образец	Микротвердость, ГПа
Ti	16,0
Ti+H	22,7
TiN	26,0
TiN+H	28,6

начение микротвердости TiN существенно превосходит аналогичную величину Ti, а также соответствует характерным значениям для пленок нитрида титана (20–40 ГПа) [4]. Из Табл. 1 видно, что твердость наводороженных образцов

увеличивается, это косвенно может свидетельствовать о появлении гидридных фаз на поверхности образца. Прирост микротвердости при наводороживании исходных образцов титана в 2,5 раза больше аналогичной величины для модифицированных образцов, что подтверждает данные о скорости сорбции водорода.

Защитное покрытие TiN, создаваемое методом вакуумно-дугового распыления, существенно снижает интенсивность поглощения водорода титановым сплавом Ti VT1-0. Скорость сорбции водорода при $T = 623$ К падает в 20 раз. Микротвердость образцов с нанесенным покрытием составила 26 ГПа, без покрытия – 16 ГПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1985. – 232 с.
2. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2005. – 236 с.
3. Глазунов Г.П., Ажажа В.М., Андреев А.А. и др. Кинетика поглощения водорода в твэльных оболочках из сплава Zr-1%Nb // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 2. – С. 90–94.
4. Асанов Б.У., Макаров В.П. Нитридные покрытия, полученные вакуумно-дуговым осаждением // Вестник КРСУ. – 2002. – № 2. – С. 51–59.