УДК 621.793.784

СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫМ СОСТОЯНИЕМ ЗАЩИТНЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Канд. техн. наук ЛАТУШКИНА С. Д.[1)], ЖИЖЧЕНКО А. Г.[1)], аспиранты ГАПАНОВИЧ О. И.[1)], ПИСКУНОВА О. Ю.[2)]

[1)]Физико-технический институт НАН Беларуси,
[2)]Белорусский государственный технологический университет

Функциональные свойства защитных покрытий на основе нитридов и карбидов тугоплавких соединений переходных металлов в значительной степени определяются их реальной структурой – размером зерна, наличием примесей, текстурой, фазовым составом, уровнем внутренних напряжений и т. д. Способ вакуумно-дугового осаждения позволяет получать нанокристаллические покрытия из тугоплавких соединений с гораздо более мелким зерном, чем в случае других альтернативных нанотехнологий (компактирование из ультрадисперсных порошков, кристаллизация из аморфной фазы, интенсивная пластическая деформация и т. п.) [1, 2]. Однако такие покрытия вследствие особенностей физических принципов существования дугового разряда, являясь ультрадисперсными в направлении поверхности конденсации, имеют волокнистое (столбчатое) строение в направлении роста покрытия. Поэтому получение наноструктурированных покрытий связано с разработкой эффективных методов управления ростом кристаллов. Исследования проводились в двух направлениях: формирование ультрадисперсной структуры с использованием ионной бомбардировки осаждаемых слоев и ограничение роста кристаллитов в многокомпонентных покрытиях управлением их фазовым составом.

Покрытия осаждали с использованием установки УРМ3.279.048, модифицированной встроенной системой сепарации плазмы при двухкатодном распылении на поверхность пластин, изготовленных из стали 12Х18Н10Т. Ионную очистку поверхности подложки ионами титана, ионную бомбардировку подслоя титана ионами хрома осуществляли при потенциале смещения 1,1 кВ. Осаждение слоев TiN, (Ti, Cr)N проводили при парциальном давлении азота $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ Па. Общая толщина покрытий, определенная на микроинтерферометре МИИ-4, во всех случаях составляла (4,0 ± 0,1) мкм. Коррозионную стойкость полученных покрытий находили по величине стационарного электродного потенциала $\varphi_{ст}$, определяемого при помощи поляризационных измерений в 3%-м растворе NaCl с помощью потенциостата П-5848. Измерения микротвердости H покрытий проводили нанотвердомером Duramin при нагрузке 25 г. Методами растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии исследовали морфологию поверхности и структуру осажденных пленок. Фазовый состав покрытий определяли двумя методами: электронографией тонких пленок на отражение и рентгеновским дифрактометрическим методом. Рентгеноструктурный анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 в интервале углов 30°–120° в фильтрованном Cu–K_α-излучении. Использование основных характеристик дифракционных максимумов позволило рассчитать параметр решетки d и размер областей когерентного рассеяния L.

Одним из путей повышения защитной способности изделий является использование различных упрочняющих покрытий, преимущественно на основе титана и его соединений. В частности, покрытия для деталей, поверхности которых работают в условиях коррозионно-абразивного износа, должны обладать как вы-

сокой твердостью и износостойкостью, так и повышенными коррозионными свойствами.

Исследования [3] показали, что для структуры осаждаемых покрытий указанного класса характерно наличие кристаллической и рентгеноаморфной составляющих, причем формирование последней происходит на этапе ионной очистки. Однако вследствие изменения теплофизических условий конденсации в процессе осаждения происходит переход кристаллоаморфной структуры в кристаллическую, что существенно ухудшает защитные свойства покрытий. Учитывая эксплуатационные требования, предъявляемые к защитным покрытиям, была предложена технология осаждения композиционного покрытия, один из слоев которого был сформирован в результате высокоэнергетической бомбардировки ионами хрома. Хром обладает электрохимическими свойствами, близкими к свойствам титана, а его атомный радиус отличается от радиуса атома титана на 5 %, что, согласно правилу Юм-Розери, обеспечивает образование твердых растворов замещения в широком интервале концентраций. В то же время близость атомных радиусов позволяет использовать высокоэнергетические ионы хрома для уменьшения размеров столбчатых кристаллитов.

Использование ионной бомбардировки подслоя титана привело к прерыванию роста столбчатой структуры, измельчению структуры слоя, прилегающего к подложке (рис. 1).

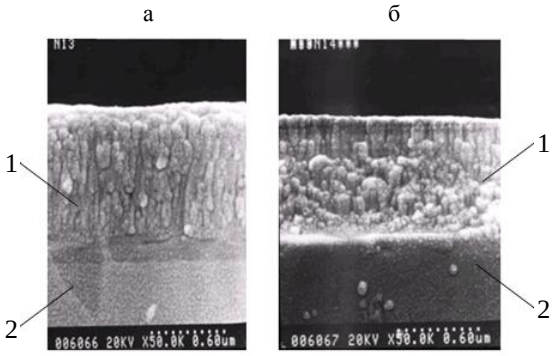

Рис. 1. Структура образцов с покрытием TiN:
а – метод КИБ; б – то же с ионной бомбардировкой;
1 – покрытие; 2 – подложка

Установлено, что структурные изменения в объеме покрытия обусловили изменение их физико-механических свойств (табл. 1). При ионной обработке в течение 30 с существенного изменения свойств формируемых покрытий не происходит. Энергетическое и термическое воздействия в этом случае недостаточны, чтобы распылить кристаллическую составляющую покрытия и стимулировать диффузионные процессы в обрабатываемом слое. В то же время бомбардировка ионами хрома в течение 120 с приводит практически к распылению подслоя титана и реиспарению ионов хрома.

Таблица 1

Структурные и физико-механические характеристики композиционных покрытий, сформированных с ионной бомбардировкой

Продолжительность ионной бомбардировки, с	$U_п$, кВ	d, нм	L, нм	$\varphi_{ст}$, мВ	H, ГПа
30	1,1	0,421	30	–270	25,0
60		0,423	14	–240	29,7
90		0,424	12	–220	30,5
120		0,425	28	–290	26,0

В соответствии с полученными результатами оптимальное сочетание коррозионной стойкости и микротвердости сформированных покрытий наблюдается при ионной бомбардировке в интервале 60–90 с. Предполагается, что при этих условиях имеет место как распыление части сформировавшегося слоя, находящейся в кристаллическом состоянии, так и внедрение (имплантирование) ионов хрома в слой титана. Синергетическое влияние рассматриваемых факторов приводит к образованию переходного слоя с нанокомпозитной структурой. Формирование такой структуры связано с подавлением роста столбчатых кристаллитов, уменьшением размера зерна, что, согласно соотношению Холла – Петча [4], ведет к повышению прочности поликристаллических материалов. На следующем этапе формирования TiN поверхностные атомы титана и хрома взаимодействуют с реакционным газом (азотом). Диффузионные процессы вследствие высокоэнергетичности процесса осаждения приводят к формированию слоя твердого раствора (Ti, Cr)N, обладающего более высокой твердостью, чем нитрид титана [5].

Электронографические исследования подтвердили эффективность ионной бомбардировки для увеличения аморфной составляющей в покрытиях (рис. 2).

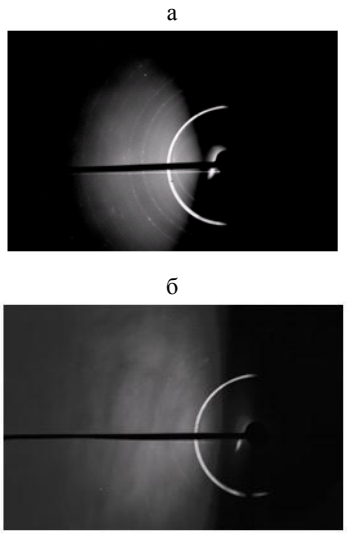

Рис. 2. Электронограммы образцов с покрытием TiN: а – метод КИБ; б – то же с периодической ионной бомбардировкой

Следовательно, использование ионной обработки позволяет обеспечить не только удаление кристаллической составляющей материала подслоя, но и стабилизацию и развитие его аморфной фазы, что способствует повышению защитной функции всего покрытия.

При формировании конденсатов был использован один из основных механизмов изменения физико-механических свойств многокомпонентных покрытий – упрочнение растворенными атомами. Так как многокомпонентные покрытия конструируются на базе концентрированных твердых растворов или химических соединений, то, меняя состав твердого раствора, можно оптимизировать его физико-механические характеристики за счет изменения типа химической связи. В то же время примесные атомы снижают подвижность дислокаций и повышают стабильность дислокационной структуры, т. е. замедляют протекание процессов возврата и рекристаллизации [6, 7]. Многокомпонентные покрытия на основе нитридов металлов Ti, Cr, Zr, Al и других, обладая более высокой твердостью, сопротивлением деформации, коррозионной стойкостью, чем мононитридные покрытия, позволяют улучшить механические и эксплуатационные свойства сталей и режущего инструмента [7–9].

Управление структурой и фазовым составом покрытий обычно осуществляется подбором режимов осаждения, изменением концентрации легирующего элемента, парциального давления реакционного газа, температуры осаждения, потенциала смещения на подложке. Для формообразования покрытий на основе твердых растворов нитридов Ti и Cr были использованы катоды из ВТ1-0 и хрома. Варьированием токов дуги титанового и хромового катодов было обеспечено содержание хрома в покрытии (25 ± 1) %. Анализ результатов исследований показал, что превышение концентрации титана и хрома приводит к повышенной хрупкости конденсатов, что негативно сказывается на их эксплуатационных свойствах [10].

Использование сепарирующей системы позволило сформировать плотные покрытия, характеризующиеся отсутствием капельной фазы как на поверхности, так и в объеме (рис. 3).

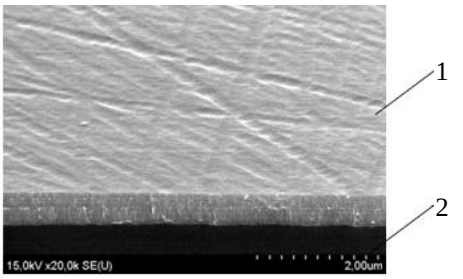

Рис. 3. Морфология поверхности (Ti, Cr)N покрытий: 1 – покрытие; 2 – подложка

В результате рентгеновских исследований установлено, что при одновременной конденсации плазменных металлических потоков в атмосфере азота в покрытии появляются линии кристаллической фазы твердого раствора (Ti, Cr)N, TiN.

Согласно расчетам период решетки для осажденных покрытий несколько превышает период решетки нитрида титана, что свидетельствует о формировании основной фазы твердого раствора на основе решетки нитрида титана, что связано с более низкой теплотой образования TiN (–336,8 кДж/(г·атом)) по сравнению с CrN (–118,0 кДж/(г·атом)) (табл. 2) [6]. Повышение микротвердости покрытий на основе системы Ti–Cr–N по сравнению с TiN-покрытиями обусловлено твердорастворным упрочнением решетки нитрида титана атомами хрома. Химическая инертность нитридов хрома в водных растворах положительно повлияла на коррозионную стойкость сформированных покрытий.

Таблица 2

Структурные и физико-механические характеристики многокомпонентных покрытий

Покрытие	I_{Ti}, А	$p \cdot 10^{-2}$, Па	I_{Cr}, А	Содержание, %		d, нм	Фазовый состав	L, нм	$\varphi_{ст}$, мВ	H, ГПа
				Ti	Cr					
Ti–Cr–N	55	0,3	50	59,92	24,04	0,424	TiN, Ti_2N, (Ti, Cr)N	18	–275	34,74
			60	62,11	25,12	0,423	TiN, (Ti, Cr)N	17	–250	34,60
		0,6	50	58,05	26,53	0,425	TiN, (Ti, Cr)N	21	–245	37,19
			60	58,91	26,50	0,425	TiN, (Ti, Cr)N	19	–240	38,15

В Ы В О Д Ы

1. Разработан вариант способа управления размерами кристаллитов в направлении роста покрытия, основанный на осаждении индивидуальных тонких слоев тугоплавких соединений переходных металлов из сепарированных плазменных потоков и периодической бомбардировке сформированных конденсатов потоком ионов. Использование предлагаемого способа позволило как снизить размер областей когерентного рассеяния до 12 нм, так и обеспечить повышение микротвердости и коррозионной стойкости сформированных покрытий.

2. Способом вакуумно-дугового осаждения из сепарированных плазменных потоков получены нанокристаллические покрытия Ti–Cr–N с размером кристаллитов 10–20 нм. Установлено, что целенаправленное легирование улучшает эксплуатационные свойства покрытий. Это позволяет использовать их в качестве защитных слоев, осажденных на рабочие поверхности режущих инструментов и других изделий.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Boxman, R. L.** Vacuum arc deposition: early history and recent developments / R. L. Boxman // Proc. of the XIX-th ISDEIV. – 2000. – P. 1–8.

2. **Deposition** of (Ti,Al)N films by filtered cathodic vacuum arc / Y. H. Cheng [et al.] // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 379. – P. 76–82.

3. **Латушкина, С. Д.** Формирование защитных вакуумно-плазменных покрытий с градиентной структурой / С. Д. Латушкина, А. Г. Жижченко // Ресурсосберегающие технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня: материалы XII Междунар. науч.-практ. конф. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 272–277.

4. **Соотношение** Холла – Петча в нано- и микрокристаллических металлах, полученных методом интенсивного пластического деформирования / А. В. Нохрин [и др.] // Физика границ зерен в металлах, сплавах и керамиках. Вестник Нижегородского университета имени Н. И. Лобачевского. – 2010. – № 5 (2). – С. 142–146.

5. **Способ** нанесения многослойного коррозионностойкого покрытия: пат. Респ. Беларусь № 10204 / А. К. Вершина [и др.]. − 2008.

6. **Hasegawa, H.** Effects of second metal contents on microstructure and micro-hardness of ternary nitride films synthesized by cathodic arc method / H. Hasegawa, T. Suzuki // Surf. Coat. Technol. – 2004. – Vol. 188−189. – P. 234−240.

7. **Нанокомпозитные** защитные покрытия, осаждаемые из потоков сепарированной плазмы / Д. В. Куис [и др.] // Литье и металлургия. – 2011. – № 3. – С. 33–36.

8. **Григорьев, С. Н.** Методы повышения стойкости режущего инструмента / С. Н. Григорьев. – М.: Машиностроение, 2009. – 368 с.

9. **Структура** и твердость T–N и Ti–S–N покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы / В. А. Васильев [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 2. – С. 173–180.

10. **Слоистые** Ti–Cr–N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения / Ю. В. Кунченко [и др.] // ВАНТ. Сер. Физ. рад. повреж. и рад. материаловед. – 2007. – № 2 (90). – С. 203–214.

Поступила 22.11.2012