

УДК 621.793

*С. Д. ЛАТУШКИНА, А. Г. ЖИЖЧЕНКО, И. М. РОМАНОВ, В. М. КОМАРОВСКАЯ***МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ,
ОСАЖДАЕМЫЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ***Физико-технический институт НАН Беларуси,
Минск, Беларусь, e-mail: phti@tut.by*

Для формирования защитных наноструктурированных покрытий предложен способ осаждения из сепарированных многокомпонентных потоков. Изучено влияние элементного состава покрытий на их структурно-механические характеристики. Определено, что многокомпонентные покрытия характеризуются плотной, ультрамелкозернистой структурой, обладают улучшенными антифрикционными и антикоррозионными свойствами по сравнению с покрытиями из нитрида титана.

Ключевые слова: плазма, многокомпонентные покрытия, структура, микротвердость, коэффициент трения, коррозионная стойкость.

*S. D. LATUSHKINA, A. G. ZHIZHCENKO, I. M. ROMANOV, V. M. KOMAROVSKAYA***MULTICOMPONENT PROTECTIVE COATINGS DEPOSITED BY VACUUM ARC TECHNIQUE***Physical Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus, e-mail: phti@tut.by*

A way of generation of protective nanostructural coatings from separated multicomponent plasma flows is suggested. The influence of elemental composition on their structure-mechanical characteristics was studied. It's found, multicomponent coatings are characterized by the dense super fine-grained structure, possess enhanced antifriction and anticorrosion properties in comparison with nitride titanium coatings.

Keywords: plasma, multicomponent coatings, structure, microhardness, friction factor, corrosion resistance.

Введение. За последние десятилетия в области вакуумно-плазменных технологий широкое распространение получил метод электродугового нанесения покрытий, позволяющий достигать высокого уровня их эксплуатационных свойств за счет использования первичной энергии плазменного потока [1–3]. Вакуумный дуговой разряд способен генерировать высокоионизированные потоки плазмы различных электропроводных материалов, в том числе самых тугоплавких, включая вольфрам, молибден, графит. Благодаря высокой ионизации плазменных потоков материала катода, можно управлять направлением их движения, плотностью и энергией ионов при помощи электрических и магнитных полей, что открывает широкие перспективы управления структурой и свойствами формируемых покрытий.

В 80-е годы 20 в. в Физико-техническом институте Национальной академии наук Беларуси начали систематические научные исследования в области инженерии поверхности и разработки технологий осаждения защитно-декоративных, коррозионно-стойких, упрочняющих покрытий с использованием вакуумно-дуговых источников.

Интерес к источникам подобного типа объясняется их высокой эффективностью при получении ионизированных и высокоскоростных потоков вещества и возможностью управления процессом формирования покрытий. Вакуумно-плазменные методы универсальны с точки зрения возможности получения широкой гаммы монослойных, многослойных и композиционных покрытий на базе одноэлементных, многоэлементных и многокомпонентных соединений на основе нитридов, карбидов, карбонитридов, боридов и оксидов тугоплавких металлов IV–VI групп Периодической системы элементов. Расширение областей практического применения вакуумно-дуговой технологии связано с дальнейшим теоретическим и экспериментальным изучением

процессов генерации, движения и осаждения заряженных частиц плазменного потока, усовершенствованием конструкций источников плазмы. Основным фактором, определяющим возможность использования рассматриваемой технологии, является наличие в плазменном потоке капельных образований. Число капель и их характерный размер зависят от теплофизических свойств материала катода – теплопроводности, температуры плавления. Выход микрокапельной фракции также зависит от теплового режима работы катода и скорости движения катодных пятен по его рабочей поверхности (при прочих равных условиях). Наличие микрокапельной фракции в плазменном потоке нарушает однородность наносимых покрытий и ухудшает их эксплуатационные характеристики [4]. Осаждение высококачественных конденсатов с широким диапазоном свойств обусловило разработку большого числа разнообразных конструкций систем сепарации плазмы [5].

В настоящее время активно развиваются научно-технологические основы формирования многокомпонентных покрытий на базе нитрида титана, легированного В, С, Al, Si, Cu или Cr, которые, обладая повышенной твердостью, позволяют увеличить стойкость и улучшить эксплуатационные свойства изделий [6–8]. Однако следует отметить, что осаждение покрытий сложного элементного состава испытывает трудности, связанные с получением однородной многокомпонентной плазмы. Существует несколько методов для ее создания: одновременное распыление нескольких катодов (мишеней) различного элементного состава; применение мозаичных катодов, состоящих из нескольких однокомпонентных частей макроскопических размеров; использование композиционных сплавных катодов [9, 10].

На основе научных и экспериментальных исследований в лаборатории вакуумно-плазменных покрытий Физико-технического института НАН Беларуси разработан способ вакуумно-плазменного формирования многокомпонентных покрытий при двухкатодном распылении с использованием сепарированных плазменных потоков. Процесс характеризуется рядом преимуществ: осаждение покрытий высокой плотности, низкой шероховатости и однородной структуры при обеспечении прочной адгезии в системе; непрерывное легирование конденсируемого покрытия по всему объему, что позволяет обеспечивать его уникальные физико-механические свойства за счет различных механизмов управления структурой; формирование наноструктурированных композиционных покрытий и обеспечение сохранения нанометрических размеров зерен за счет контроля температуры конденсации покрытий.

В настоящей работе приведены результаты исследования физико-механических свойств многокомпонентных покрытий на основе TiN, легированного Al, Zr, Cu, осажденных вакуумно-плазменным методом с использованием сепарированных плазменных потоков.

Методика эксперимента. Для формирования многокомпонентных покрытий использовали вакуумно-дуговую модернизированную установку УРМЗ.279.048, оснащенную сепаратором макрочастиц [11]. Для получения покрытий распыляли катоды из титана и алюминия или циркония, или меди в среде азота. Управление фазовым составом покрытий обеспечивали изменением тока дугового разряда на дополнительном катоде (алюминиевый, циркониевый, медный). Рентгеноструктурный анализ покрытий проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 в интервале углов 30–120 град в фильтрованном CuK_α -излучении. Использование основных характеристик дифракционных максимумов позволило рассчитать параметр решетки (d), размер областей когерентного рассеяния (L) и уровень остаточных напряжений (σ) материала осаждаемых покрытий. Поверхность и структуру пленок исследовали на растровом электронном микроскопе РЭМ S-4800, Hitachi. Элементный состав покрытий определяли электронным микрозондом JEOL JXA 8500-F. Коэффициент трения осажденных покрытий измеряли на трибометре при следующих параметрах: контртело–шарик из стали ШХ15 диаметром 5,5 мм, нагрузка на контртело 0,4 Н, скорость 120 об/мин, радиус 10 мм. Микротвердость покрытия измеряли нанотвердомером Duramin при нагрузке 25 г. Электрохимические характеристики системы покрытие–подложка оценивали по поляризационным кривым в 3%-ном растворе NaCl. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод.

Результаты и их обсуждение. Твердорастворное, дисперсионное, зернограничное упрочнения – основные механизмы, имеющие место при осаждении многокомпонентных покрытий [2].

Физико-механические свойства износостойких покрытий изменяются путем упрочнения растворенными атомами, так как покрытия конструируются на базе концентрированных твердых растворов или химических соединений. Варьируя состав твердого раствора, можно оптимизировать его физико-механические характеристики за счет изменения типа химической связи. Кроме того, примесные атомы сильно снижают подвижность дислокаций и повышают стабильность дислокационной структуры (замедляют протекание процессов возврата и рекристаллизации) и, следовательно, могут обеспечить стабильность структуры конденсата.

Модифицирование твердых растворов за счет легирования материала покрытия технологически возможно в двух случаях: образование раствора замещения в подрешетке металлоида и металла.

В первом случае управление процесса происходит за счет направленного изменения соотношения реакционных газов в камере. Таким образом формируются покрытия TiNC, отличающиеся высокими твердостью, коррозионной стойкостью, повышенным сопротивлением к окислительному износу [12, 13]. Во втором случае модифицирование осуществляется за счет направленного легирования покрытий различными элементами (Al, Cr, Si, Cu, V и др.) [6, 9, 14].

Твердорастворное упрочнение материала покрытия по второму механизму имеет более широкие возможности. Все легирующие элементы в этом случае подразделяются на элементы, образующие соединения с неограниченной растворимостью, элементы, образующие соединения с ограниченной растворимостью или не взаимодействующие между собой.

При легировании твердого раствора TiN к элементам первой группы относятся Zr, Mo, Cr, V, Ta, Nb, Hf. Они так же, как нитрид титана, образуют нитриды с ГЦК-решеткой, обладают высокими твердостью и износостойкостью. В силу их взаимной неограниченной растворимости с нитридом титана состав покрытия регулируется в широких пределах и тем самым подбираются его свойства. Среди нитридообразующих элементов второй группы выделяют Al, Fe, Si, В. Ограниченная взаимная растворимость таких нитридов, а также наличие тройных соединений позволяют предположить, что в покрытиях на основе нитрида титана, легированного элементами второй группы, кроме механизма твердорастворного упрочнения возможно действие механизма дисперсионного упрочнения. Использование в качестве легирующих компонентов элементов, не образующих химические соединения с титаном и азотом (Cu), должно приводить в действие и другие механизмы (например, механизм зернограничного упрочнения материалов).

Как показали исследования структуры и морфологии осажденных покрытий, предложенный способ позволил осаждать многокомпонентные мелкозернистые покрытия без макрочастиц, отрицательно влияющих на физико-механические свойства конденсата (рис. 1).

При введении легирующего элемента даже в минимальном количестве (например, 4,5 ат.% алюминия или 2 ат.% меди) происходит переход от столбчатой микроструктуры, характерной

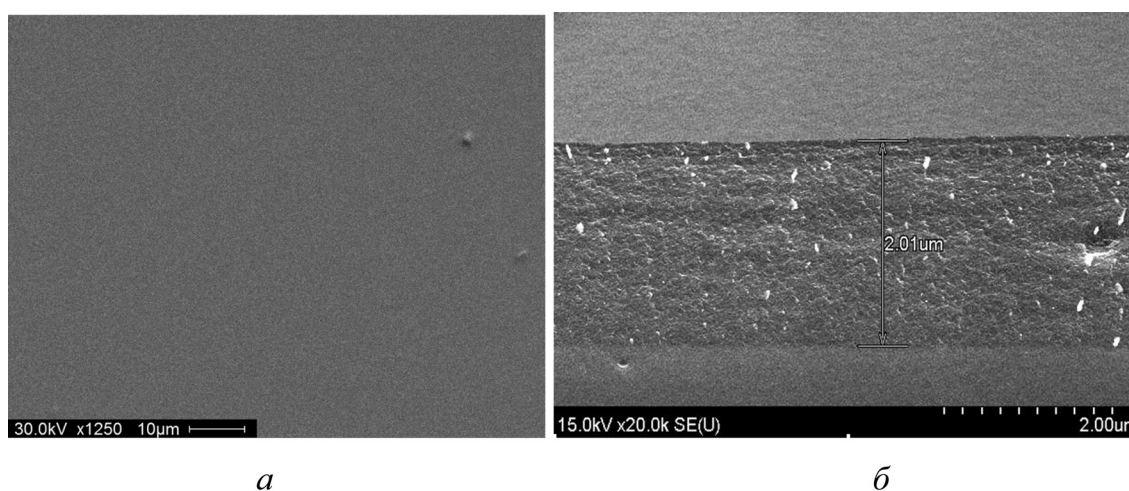


Рис. 1. Морфология поверхности (а) и фрактограмма (б) осажденных покрытий из сепарированных плазменных потоков

для покрытий, осаждаемых вакуумно-дуговым методом, к ультрамелкозернистой структуре. Оценка размера зерна в покрытиях по формуле Селякова–Шеррера для расчета областей когерентного рассеяния показала, что осаждаемые покрытия относятся к классу наноструктурированных материалов (таблица).

Структурные и механические характеристики многокомпонентных покрытий

Покрытие	C_{Ti} , ат. %	$C_{лег.эл}$, ат. %	a , Å	D , нм	H , ГПа	σ , МПа
Ti–Al–N	95,43	4,57	0,4232	11,4	26,7	–7,4
	86,49	13,51	0,4198	7,2	30,3	–5,5
	76,48	24,52	0,4186	5,1	37,2	–8,1
Ti–Zr–N	90,65	9,35	4,3156	9,3	30,8	–21,4
	77,66	22,34	4,4327	7,6	31,8	–13,1
	58,64	41,36	4,4562	6,5	37,5	–22,2
TiN/Cu	97,93	2,07	4,3046	7,5	40,3	–9,4
	92,17	7,83	4,3048	8,2	26,5	–9,8
	84,28	15,72	4,3044	7,6	17,6	–10,2
TiN	100,0	0,0	4,2432	15,6	25,6	–8,7

Наноструктурированные покрытия представляют собой новую генерацию материалов с уникальными физическими и функциональными свойствами. Уникальность их свойств обусловлена высокой объемной долей границ раздела фаз, их прочностью, отсутствием дислокаций внутри кристаллитов, соотношением долей кристаллической и аморфной фаз и взаимной растворимостью металлических и неметаллических компонентов [15].

Уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины 100 нм приводит к изменению физико-механических свойств таких материалов. Для наноматериалов характерны рост теплоемкости и, как следствие, повышение внутренней энергии и энтропии системы. Это означает, что при увеличении внутренней энергии и микротвердости осаждаемого слоя может повышаться его пластичность вследствие роста энтропийного фактора, в то время как в обычных материалах с увеличением микротвердости возрастает хрупкость [16]. Следует отметить, что поведение наноструктурных материалов с размерами зерен около 10–20 нм, главным образом, определяется процессами на границах зерен, так как число атомов в зернах сравнимо либо меньше, чем в их границах. Это обстоятельство способствует изменению характера взаимодействия между соседними зернами, а именно тормозит генерацию дислокаций, препятствует распространению трещин в результате упрочнения границ зерен. Таким образом, появляется новый механизм деформации, связанный со скольжением по границам зерен, который заменяет дислокационный механизм, имеющий место в микрозернистых материалах. Поэтому наноструктурные покрытия имеют более длительный срок работы до разрушения, повышают стойкость инструмента, ответственных деталей, узлов трения и т. д. [17].

Как показал анализ результатов исследования структурно-механических характеристик покрытий, осаждаемых с использованием разработанной сепарирующей системы, введение легирующего элемента в состав покрытия на основе TiN приводит к уменьшению размера зерна, изменению параметра решетки и повышению микротвердости покрытий (таблица). Для всех исследованных покрытий характерны высокие значения сжимающих остаточных напряжений. Это свойственно конденсатам нитридов, полученным в условиях ионной бомбардировки, способствующей улучшению адгезии покрытия к материалу основы и развитию в нем структурных напряжений сжатия, обусловленных atomic peening-эффектом [18].

Применение сепарирующей системы также позволило снизить шероховатость осаждаемых покрытий до уровня 0,1–0,2 мкм в зависимости от вида и концентрации легирующего элемента. Эти значения в 2,5–3 раза ниже по сравнению с шероховатостью покрытий, осаждаемых из несепарированных плазменных потоков. Известно, что поверхность с высокой шероховатостью увеличивает силу трения во время процесса резания, что приводит к повышению температуры и адгезионному схватыванию в зоне контакта. Поэтому снижение шероховатости является процессом, важным с точки зрения повышения эксплуатационных свойств покрытий.

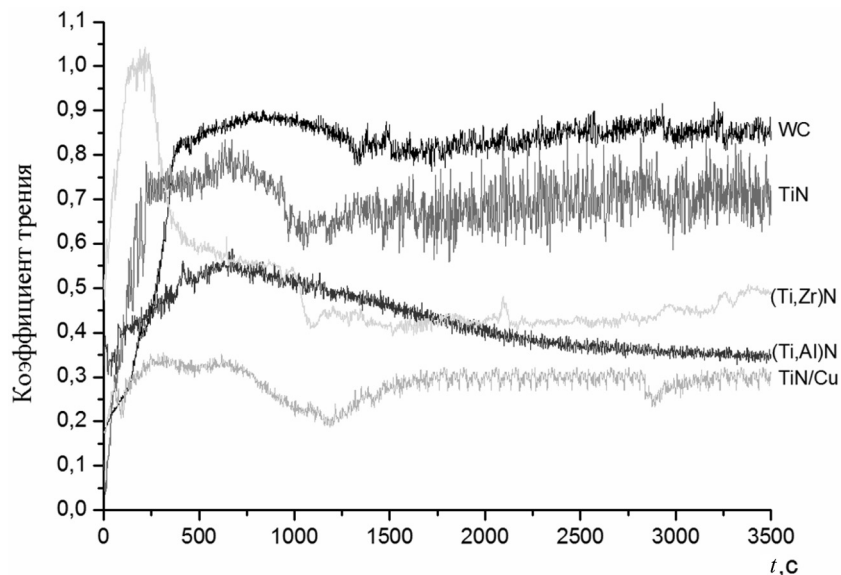


Рис. 2. Зависимость величины коэффициента трения от состава многокомпонентного вакуумно-дугового покрытия

В результате трибологических испытаний зарегистрировано снижение значений коэффициента сухого трения для многокомпонентных покрытий различного состава по сравнению с покрытиями TiN (рис. 2).

Согласно полученным результатам, осаждение покрытий улучшает фрикционные характеристики твердого сплава. Минимальный коэффициент трения (0,3) получен для покрытий, содержащих в качестве легирующего элемента медь.

Известно, что нитриды переходных металлов имеют более высокую температуру плавления, чем сами металлы [19], что указывает на более высокую прочность связей в кристаллической решетке нитридов по сравнению с металлами. Для удаления атома металла из более прочной кристаллической решетки требуется затратить большую энергию, что приводит к меньшей скорости анодного процесса. Кроме сил связи в кристаллической решетке материала покрытия необходимо учитывать и другие факторы, влияющие на защитные свойства покрытия. Известно, что основной вклад в снижение коррозионной стойкости покрытий вносят сквозная пористость, формирование которой обусловлено столбчатой структурой покрытий, и объемная капельная фаза плазменного потока.

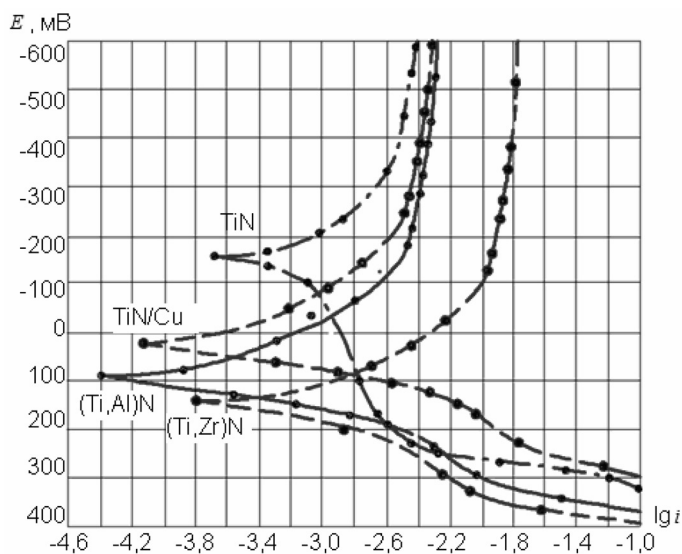


Рис. 3. Поляризационные кривые стали 10X12H10T с многокомпонентными покрытиями

Синергетический эффект ультрадисперсной структуры покрытий за счет введения легирующих элементов и однородной структуры при уменьшении количества капельной фазы в плазменном потоке, достигаемый при использовании разработанного способа осаждения многокомпонентных покрытий, должен существенно влиять на коррозионную стойкость формируемых слоев (рис. 3).

Максимальный сдвиг потенциала коррозии в область положительных значений по сравнению с покрытием TiN наблюдается для покрытий (Ti,Zr)N. При этом минимальный ток анодного растворения зарегистрирован для покрытий (Ti,Al)N. В данном случае, по-

видимому, существенную роль играет образование оксидной пленки. Исходя из анализа структуры формируемых покрытий и результатов поляризационных измерений, можно предположить, что низкие анодные токи на электродах с многокомпонентными покрытиями могут быть обусловлены структурой их материала.

Заключение. Технология вакуумно-дугового осаждения покрытий является одним из способов получения поверхностных слоев с уникальными свойствами: малый размер кристаллитов, прочные энергии связи на границах раздела, особые физико-механические свойства, существенно отличающиеся от свойств объемных образцов из того же материала.

Разработан способ формирования покрытий из многокомпонентной плазмы с применением сепарирующего устройства, позволяющий управлять структурой и фазовым составом конденсатов. Исследовано влияние легирующего элемента (Al, Zr, Cu) на структурные характеристики и защитные свойства многокомпонентных покрытий. Установлено, что низкий коэффициент трения, высокая твердость и коррозионная стойкость обусловлены структурой материала покрытия.

Разработанные нанокристаллические покрытия с комплексом защитных свойств должны найти применение для защиты рабочих поверхностей при различных условиях эксплуатации.

Список использованной литературы

1. Плазменно-вакуумные покрытия / Ж. А. Мрочек [и др.]. – Мн.: УП «Технопринт», 2004. – 369 с.
2. Табаков, В. П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента / В. П. Табаков. – М., Машиностроение, 2008. – 311 с.
3. Верещака, А. С. Функциональные покрытия для режущего инструмента / А. С. Верещака, А. А. Верещака // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – № 6. – С. 28–37.
4. Вершина, А. К. Ионно-плазменные защитно-декоративные покрытия / А. К. Вершина, В. А. Агеев. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2001. – 172 с.
5. Plasma flux motion in a toroidal plasma guide / I. I. Aksenov [et al.] // Plasma Phys. Control Fus. – 1986. – Vol. 28. – P. 761.
6. Левашов, Е. А. Многофункциональные наноструктурированные пленки / Е. А. Левашов, Д. В. Штанский // Успехи химии. – 2007. – № 76(5). – С. 501–509.
7. Структура и твердость Ti–N и Ti–Si–N покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы / Васильев В. [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 2. – С. 173–180.
8. Microstructure and mechanical properties of Ti–Ag–N and Ti–Cr–N superhard nanostructured coatings / Han Jeon G. [et al.] // Surf. and Coat. Technol. – 2003. – Vol. 174–175. – С. 738–743.
9. Мрочек, Ж. А. Основы технологии формирования многокомпонентных вакуумных электродуговых покрытий / Ж. А. Мрочек, Б. А. Эйзнер, Г. В. Марков. – Минск: Навука і тэхніка, 1991. – 96 с.
10. Слоистые Ti–Cr–N-покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения / Ю. В. Кунченко [и др.] // ВАНТ. Сер.: Физ. рад. поврежд. и рад. материаловед. – 2007. – № 2 (90). – С. 203–214.
11. Вакуумно-дуговые нанокристаллические покрытия на основе нитрида титана / Латушкина С. Д. [и др.] // Перспективные материалы. – 2014 (6). – С. 49–55.
12. Кунченко, В. В. Карбонитриды титана, полученные вакуумно-дуговым осаждением / В. В. Кунченко, А. А. Андреев // ВАНТ. Сер.: Физ. рад. поврежд. и рад. материаловед. – 2001. – № 2 (90). – С. 116–120.
13. Латушкина, С. Д. Вакуумно-дуговые карбонитридтитановые покрытия, осажденные из сепарированных плазменных потоков / С. Д. Латушкина, А. Г. Жиженко, О. И. Посылкина // Электронная обработка материалов. – 2015. – № 4. – С. 22–27.
14. Тушинский, Л. И. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 200 с.
15. Gleiter, H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure / H. Gleiter // Acta Materialia. – 2000 (48). – № 1. – P. 1–29.
16. Yin-Yu, Chang. Characterization of nanocrystalline Al–Ti–N coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process / Chang Yin-Yu, Wang Da-Yung // Surf. Coat. Technol. – 2007. – Vol. 201. – P. 6699–6701.
17. Волосова, М. А. Технологические принципы осаждения износостойких нанопокровов для применения в инструментальном производстве / М. А. Волосова, С. Н. Григорьев // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – № 6. – С. 37–42.
18. Stress and microstructure evolution in thick sputtered films / A. J. Detor [et al.] // Acta Materialia. – 2009. Vol. 57(7). – P. 2055–2065.
19. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения (справочник) / Г. В. Самсонов, И. М. Винницкий. – М.: Металлургия, 1976. – С. 560.

Поступила в редакцию 13.01.2016