

# Вакуумно-дуговые карбонитридтитановые покрытия, осажденные из сепарированных плазменных потоков

С. Д. Латушкина, А. Г. Жижченко, О. И. Посылкина

Физико-технический институт НАН Беларуси,  
ул. Купревича, 10, г. Минск, 220141, Республика Беларусь, e-mail: [phti@tut.by](mailto:phti@tut.by)

Приведены результаты исследования состава, текстуры, остаточных напряжений, микротвердости вакуумно-дуговых карбонитридтитановых покрытий, осажденных из сепарированных плазменных потоков в зависимости от технологических параметров осаждения и соотношения компонентов реакционной газовой среды.

*Ключевые слова:* вакуумно-дуговое осаждение, карбонитридтитановые покрытия, сепарация, текстура, микротвердость, остаточные напряжения.

УДК 621.793.1

## ВВЕДЕНИЕ

Работоспособность режущего инструмента можно повысить за счет осаждения покрытий на инструментальный материал, что позволит создать на его рабочей поверхности необходимый комплекс свойств с сохранением исходных в объеме последнего материала.

Широкое промышленное применение инструментов с износостойкими покрытиями дает возможность решать целый комплекс важнейших задач:

- улучшение качества поверхностного слоя и точности размеров обрабатываемых деталей;
- увеличение срока службы инструмента и повышение производительности процессов формообразования деталей;
- сокращение расхода дорогостоящих инструментальных материалов и дефицитных элементов типа W, Mo, Ta, Co для их изготовления;
- улучшение обрабатываемости сложнолегированных сталей и сплавов;
- повышение режущей способности инструментов, изготовленных из низколегированных материалов.

Так как покрытия конструируются на базе концентрированных твердых растворов или химических соединений, то основным механизмом изменения физико-механических свойств износостойких покрытий является упрочнение растворенными атомами. Изменяя 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 (то есть замедляют протекание процессов возврата и рекристаллизации) и, следовательно, могут обеспечить стабильность структуры конденсата, предотвращая или замедляя процессы старения [1]. С технологической точки

зрения представляет интерес модифицирование твердых растворов за счет формирования раствора замещения в подрешетке металлоида.

В этом случае процесс управляется за счет направленного изменения соотношения реакционных газов в камере. Таким образом, формируются покрытия Ti(N, C), отличающиеся высокой твердостью, коррозионной стойкостью, повышенным сопротивлением окислительному износу [2–5].

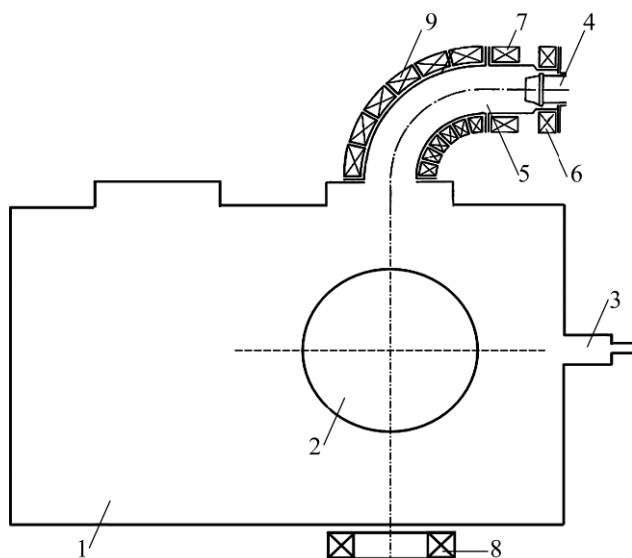
Однако не всегда высокая твердость осаждаемых покрытий обеспечивает повышение их работоспособности, в отдельных случаях приводя даже к отслаиванию защитных слоев в процессе эксплуатации. Обеспечение комплекса физико-механических свойств вакуумно-дуговых покрытий является важной задачей при разработке технологических процессов упрочнения поверхностей.

Данная работа посвящена исследованию влияния технологических параметров осаждения на текстуру, фазовый состав и физико-механические свойства вакуумно-дуговых покрытий Ti(N, C), формируемых с использованием сепарирющей системы.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Осаждение покрытий осуществлялось на вакуумно-дуговой модернизированной установке УРМЗ.279.048 с использованием криволинейного плазменного фильтра макрочастиц испаряемого материала катода (рис. 1). Электродуговой испаритель установлен на фланце вакуумной камеры 1 и содержит цилиндрический торцевой охлаждаемый катод 4 диаметром 60 мм и высотой 40 мм, выполненный из плазмообразующего материала титана марки ВТ1-0, а также цилиндрический анод 5 диаметром 100 мм и длиной 200 мм. Стабилизирующая катушка 7 обеспечивает фиксацию катодного пятна на рабочем тор-

це катода, фиксирующая катушка 6 способствует попаданию испаряемого пучка на изделия, расположенные на подложкодержателе 2. Катушки 8 и 9 обеспечивают отклонение ионизированной части испаряемого пучка, транспортировку его вдоль магнитных силовых линий внутри криволинейного плазмоведа. Магнитное поле катушек не действует на незаряженные макрочастицы, и они конденсируются на стенках камеры.



**Рис. 1.** Схема устройства дугового испарителя с сепарацией плазменного потока: 1 – вакуумная камера; 2 – подложкодержатель; 3 – ввод газа (азота и ацетилена); 4 – катод; 5 – анод; 6 – фокусирующая катушка; 7 – стабилизирующая катушка; 8, 9 – отклоняющие катушки.

В процессе осаждения температура подложки (образцы стали 08 кп с исходной шероховатостью  $R_a \leq 0,1$  мкм) составляла 500 С, толщина исследуемых покрытий –  $2,5 \pm 0,1$  мкм, ток дуги титановой плазмы – 75, 100, 115, 145 А; опорное напряжение – 120 В. Предварительная ионная очистка поверхности образцов проводилась при ускоряющем потенциале 1 кВ, предварительная откачка камеры – до давления  $6 \cdot 10^{-3}$  Па. Значение парциального давления одного из компонентов реакционной газовой среды (азота  $P_{N_2}$  или ацетилена  $P_{C_2H_2}$ ) изменялось от 0 до 100% от общего давления смеси ( $P_{N_2} + P_{C_2H_2}$ ), которое в процессе напыления оставалось неизменным и составляло  $1,33 \cdot 10^{-1}$  Па. Процентное содержание компонента ( $m_{N_2}$  либо  $m_{C_2H_2}$ ) в смеси определяли из выражения

$$m_A = \frac{P_A}{P_A + P_B} \cdot 100\%, \quad (1)$$

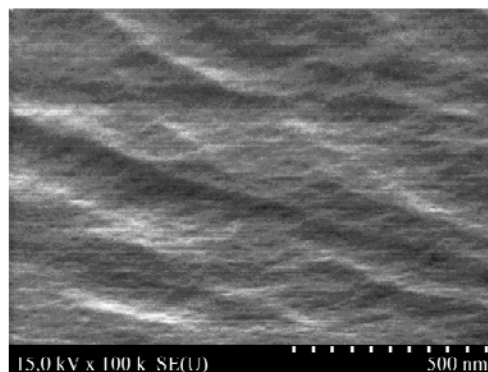
где  $P_A, P_B$  – парциальные давления в постоянном объеме компонентов  $A$  и  $B$  соответственно.

Рентгеноструктурные исследования осуществлялись на аппарате ДРОН-3М в фильтро-

ванном излучении Cu-K $\alpha$ . Съемка дифрактограмм для фазового анализа проводилась в схеме  $\theta$ – $2\theta$  сканирования с фокусировкой по Брэггу-Брентано в интервале углов от 20 до 90 град. Для расшифровки дифрактограмм использовалась база данных Международного центра дифракционных данных JCPDS. По положению дифракционных линий в соответствии с уравнением Вульфа-Брэгга определяли межплоскостные расстояния выявленных фаз в направлении нормали к поверхности покрытия. Расчет напряженного состояния покрытий производился при помощи компьютерной программы Diffracto-meter. Микротвердость  $H$  покрытий измерялась нанотвердомером Duramin 5 при нагрузке 25 г. Морфология поверхности и структура осажденных покрытий Ti(C, N) исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ S-4800 Hitachi). Для определения шероховатости покрытий использовался профилометр 296-й модели цеховой с цифровым отсчетом и индуктивным преобразователем.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что для вакуумно-дугового метода характерно наличие на поверхности осаждаемых покрытий макрочастиц (капельной фазы). Как показали исследования морфологии осажденных покрытий, использование сепарирующей системы в настоящей работе позволило формировать последние без макрочастиц, отрицательно влияющих на физико-механические свойства конденсата (рис. 2).



**Рис. 2.** Морфология поверхности покрытий, осажденных из сепарированного плазменного потока.

При этом шероховатость образцов с покрытиями изменилась незначительно (0,1–0,2 мкм) относительно исходной поверхности, что в 2,5–3 раза ниже при формировании покрытий, осаждаемых из несепарированных плазменных потоков. Снижение шероховатости является важным с точки зрения повышения эксплуатационных свойств покрытий. Известно, что поверхность с высокой шероховатостью увеличивает силу тре-

Результаты рентгеноструктурных исследований Ti(N, C) покрытий

Режим напыления			Количественный состав фаз в покрытии, %				Показатель текстурированности фаз К			
I, A	U, B	N <sub>2</sub> , масс. %	TiN	TiC	TiCN	α-Ti	TiN	TiC	TiCN	α-Ti
75	120	100	97	—	—	3	2	—	—	1
		80	86	13	—	1	—	—	—	1
		60	66	34	—	—	10	—	—	—
		50	54	46	—	—	4	—	—	—
		40	42	68	—	—	3	—	—	—
		20	20	80	—	—	1,2	—	—	—
		0	—	100	—	—	—	—	—	—
100	120	100	70	—	—	30	8	—	—	47
		80	—	—	78	22	—	—	50	16
		60	—	—	82	18	—	—	32	8
		50	—	—	94	6	—	—	18	5
		40	—	—	96	4	—	—	7	1
		20	—	—	100	—	—	—	3	—
		0	—	100	—	—	—	2	—	—
115	120	100	44	—	—	56	20	—	—	45
		80	—	—	64	36	—	—	72	3
		60	—	—	70	30	—	—	65	3
		50	—	—	80	20	—	—	30	2
		40	—	—	86	14	—	—	13	1
		20	—	—	91	9	—	—	4	0,8
		0	—	95	—	5	—	3	—	0,5
145	120	100	57	—	—	43	18	—	—	33
		80	—	—	71	29	—	—	92	3
		60	—	—	80	20	—	—	50	3
		50	—	—	88	12	—	—	24	1,5
		40	—	—	92	8	—	—	10	1
		20	—	—	94	6	—	—	4	0,6
		0	—	97	—	3	—	3	—	0,4

ния во время процесса резания, что может привести к повышению температуры и адгезионному схватыванию в зоне контакта.

Применение магнитной сепарации не только позволяет удалять капельную фазу, но и существенно изменяет условия конденсации. Температура на фронте кристаллизации при осаждении более низкая, что предопределяет мелкодисперсность структуры формируемого покрытия. Кроме того, наличие сильного магнитного поля сепаратора повышает степень ионизации реакционного газа, что усиливает его плазмохимическую активность и интенсифицирует процесс синтеза покрытия [6].

Рентгеноструктурные исследования показали, что на фазовый состав покрытий синергетическое влияние оказывают ток дугового разряда и соотношение парциальных давлений реакционных газов (см. таблицу).

Так, установлено, что при токе дугового разряда 75 А состав формируемых покрытий трехфазный: TiN, TiC и несвязанный α-Ti, причем

процентное содержание фаз коррелирует с парциальными давлениями реакционных газов.

Увеличение тока дугового разряда и, как следствие, энергии осаждаемых ионов ведет к образованию в составе формируемых покрытий твердого раствора Ti(N, C) и несвязанного α-Ti (рис. 3). Количество фазы α-Ti увеличивается с ростом тока дугового разряда, достигая максимального значения при 115 А (36% мас.). Это обусловлено различием в энергиях образования TiN (-336,8 кДж/(г·атом)) и TiC (-165,0 кДж/(г·атом)), а также разницей в размерах и массах атомов азота и углерода, в результате чего процесс образования карбидов является энергетически более выгодным и реализуется с большей степенью вероятности.

В зависимости от соотношения парциальных давлений реакционных газов в вакуумной камере изменяются как количественное содержание фазы TiN<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, так и ее стехиометрия. Так, в частности, при соотношении азота и ацетилена 1:1 соединение Ti(N, C) полностью стехиометрично.

При наличии в технологическом объеме вакуумной установки только одного реакционного газа (азота или ацетилена) фазовый состав формируемых покрытий имеет некоторые особенности. В случае взаимодействия ионов титана с азотом наряду с образованием нитридов в покрытии присутствует ~ 30% (мас.) несвязанного титана. В то же время при использовании в качестве реагента ацетилена несвязанный металл в покрытии практически отсутствует. Этот факт не может быть обусловлен наличием капельной фазы титана, так как при осаждении применялась система сепарации плазменного потока, практически не позволяющая макрочастицам достигать поверхности конденсации. По-видимому, это обусловлено как различием в энергиях образования карбидов и нитридов титана, так и разницей в размерах и массах атомов азота и углерода, в результате чего процесс образования карбида титана является энергетически более выгодным и реализуется с большей степенью вероятности. С технологической точки зрения полученный результат представляет интерес, так как несвязанный титан может играть роль демпфера в процессе трещинообразования.

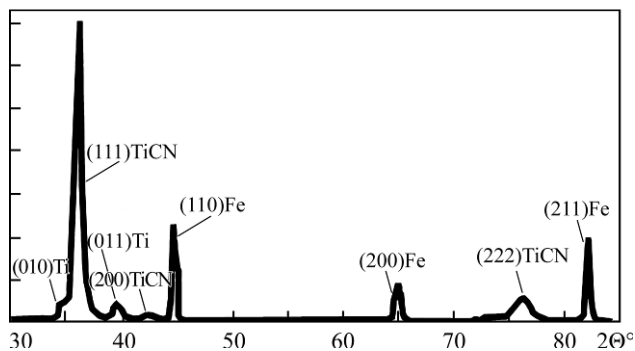


Рис. 3. Участок дифрактограммы Ti(N, C)-покрытия ( $I = 100$  А).

Известно, что формирование в покрытии TiN, имеющем ГЦК-решетку, текстуры [111] можно объяснить ростом кристаллов, ориентированных направлением более плотной упаковки атомов вдоль теплоотвода [7]. Образование текстуры, вероятно, происходит на начальных этапах роста конденсата. При слиянии растущих зародышей в сплошной слой конденсата происходит отбор наиболее выгодных ориентировок за счет коалесценции частиц, при котором наследуется более выгодная ориентировка. В этом случае ось текстуры всегда должна быть перпендикулярна поверхности, так как процесс коалесценции частиц не зависит от направления плазменного пучка, а определяется перемещением частиц параллельно подложке. Следует отметить, что при вакуумно-плазменной конденсации процесс коалесценции частиц может протекать довольно интенсивно даже при низкой температуре основ-

ного металла, так как конденсация осуществляется в условиях ионной бомбардировки, что приводит к локальному разогреву конденсата и обеспечивает высокую скорость миграции частиц параллельно поверхности.

Для оценки кристаллографических текстур осаждаемых покрытий использовался показатель текстурированности  $K$ , определяемый как отношение интенсивностей двух наиболее значимых рефлексов на спектрах покрытий (линии (111) и (200)) [8]. Образующиеся в покрытиях фазы текстурированы, причем степень текстурированности зависит как от режимов конденсации, так и от парциальных давлений газов в рабочей атмосфере: во всех сериях максимальные значения этой величины соответствуют содержанию 80% азота и 20% углеродсодержащего газа, а минимальные – 100% углеродсодержащего газа, причем при токе дуги 75 А карбид титана вообще не текстурирован.

При одинаковых значениях парциальных давлений газов наблюдаются максимум показателя текстурированности при токе дугового разряда 115 А и дальнейшее его снижение при увеличении тока катода. Текстура несвязанного  $\alpha$ -Ti имеет место в основном в случае осаждения покрытий в атмосфере чистого азота, и показатель текстурированности в данном случае в несколько раз превышает значения этой величины для нитрида титана.

Полученные результаты имеют значение при оптимизации технологических процессов осаждения защитных слоев на изделия различного служебного назначения. Так, с учетом того, что в тугоплавких соединениях титана плоскость [111] характеризуется минимальным запасом поверхностной энергии [9], формирование в конденсатах текстуры (111) должно сводить к минимуму адгезионное схватывание материала покрытия с обрабатываемым материалом. Однако такое покрытие может иметь плохое сцепление с основой, поэтому в данном случае необходимо осаждение адгезионного подслоя.

В случае обеспечения сопротивления усталостному изнашиванию требуется высокая твердость в сочетании с повышенной когезионной прочностью, что достигается при невысокой текстуре слоя [6].

Изменение состава реакционного газа влияет и на структурные характеристики Ti(N, C)-покрытий (рис. 4). Как показали эксперименты, параметр решетки конденсатов в зависимости от концентрации углерода в решетке металлоида изменяется в соответствии с правилом Вегарда: от 4,21 Å для TiN до 4,33 Å для TiC.

Расчеты остаточных напряжений показывают, что во всех покрытиях локализируются сжимаю-

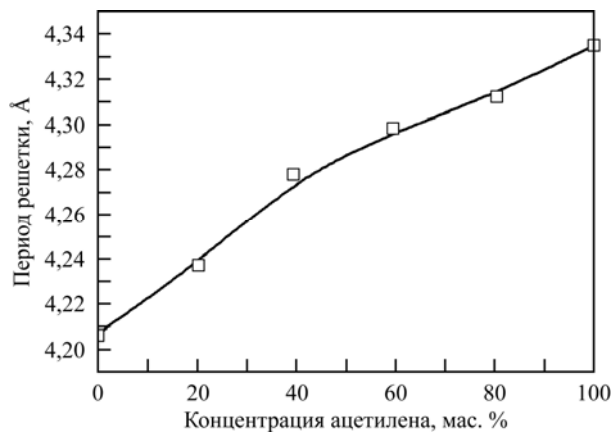


Рис. 4. Зависимость периода решетки от концентрации ацетилена в покрытии при токе дуги 100 А.

щие остаточные напряжения, причем их значения меняются в пределах от -6 до -16 ГПа в зависимости от параметров осаждения (рис. 5).

Характер распределения микротвердости в зависимости от соотношения парциальных давлений газов в рабочей атмосфере (рис. 6) одинаков для всех режимов и представляет собой нелинейную зависимость с максимумом при 80% азота и 20% углеродсодержащего газа и минимумом при их одинаковом содержании. С увеличением в рабочей атмосфере количества углеродсодержащего газа от 40% и более микротвердость формируемых покрытий резко возрастает. Причем максимальное значение микротвердости получено для карбидтитановых покрытий, осажденных при токе дугового разряда 115 А, и составляет порядка 37 ГПа. Это, возможно, связано с тем, что при данном режиме карбонитрид имеет сверхстехиометрический состав, причем сверхстехиометрия обеспечивается за счет избытка атомов азота в решетке.

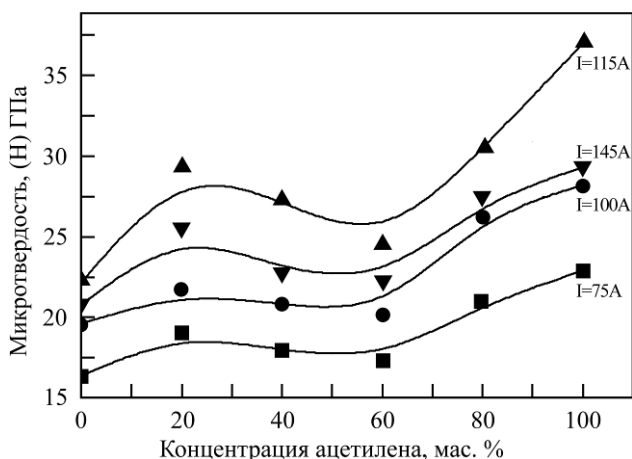


Рис. 6. Зависимость микротвердости покрытий Ti(C, N) от содержания ацетилена в покрытии при различных режимах осаждения.

Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что зависимости остаточных напряжений и микротвердости покрытий от ре-

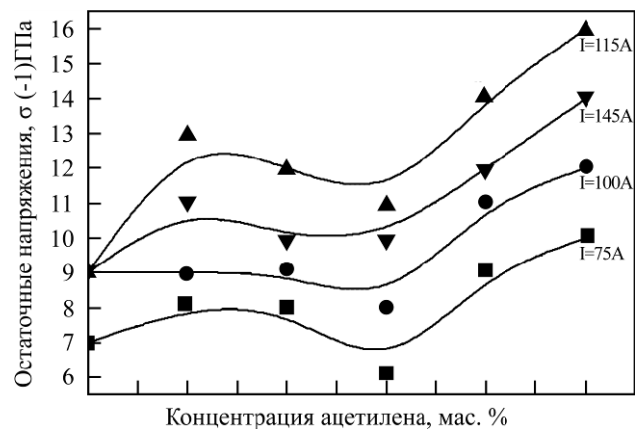


Рис. 5. Зависимость остаточных напряжений покрытий Ti(C, N) от содержания ацетилена в покрытии при различных режимах осаждения.

жимов осаждения имеют аналогичный характер, что может свидетельствовать об определяющем вкладе напряжений в изменение микротвердости покрытий.

Полученные зависимости механических свойств покрытий от режимов осаждения позволяют расширить технологические возможности вакуумно-дугового метода для формирования многослойных, градиентных покрытий, отвечающих современным требованиям к их эксплуатационным свойствам.

## ВЫВОДЫ

– Исследованы особенности структурообразования вакуумно-плазменных покрытий, осаждаемых в условиях сепарации плазменного потока, на основе соединений титана за счет направленного изменения соотношения реакционных газов в камере.

– Установлено, что, изменяя электрофизические параметры осаждения, можно управлять фазовым составом и текстурой формируемых покрытий.

– Определено, что количество содержащегося в покрытии несвязанного  $\alpha$ -Ti зависит как от содержания азота в атмосфере реакционного газа, так и от значений тока дуги испарителя вследствие энергетически более выгодного процесса образования карбидов по сравнению с нитридами.

– Получены зависимости распределения остаточных напряжений и микротвердости от соотношения парциальных давлений газов в рабочей атмосфере при различных токах дугового разряда, позволяющие управлять эксплуатационными свойствами осаждаемых покрытий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тушинский Л.И., Плохов А.В. *Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий*. Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.

2. Кунченко В.В., Андреев А.А. Карбонитриды титана, полученные вакуумно-дуговым осаждением. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 2001, 2(90), 116–120.
3. Табаков В.П. *Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента*. М.: Машиностроение, 2008. 311 с.
4. Вершина А.К. Комбинированная плазменно-вакуумная обработка дереворежущего инструмента. *ЭОМ*. 2009, 45(3), 86–91.
5. Novinrooz A.J., Seyedi H., Larijani M.M. Microhardness Study of Ti(C, N) Films Deposited on S-316 by the Hollow Cathode Discharge Gun. *J of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2006, (14), 59–63.
6. Фукс-Рабинович Г.С., Додонов А.И., Огай В.С. и др. Износостойкость инструмента в зависимости от структуры и свойства покрытий из нитрида титана, конденсированных с использованием плазмооптических систем. *Трение и износ*. 1993, 14(5), 851–854.
7. Бойко Ю.Ф., Белова Е.К., Алексеева О.А. Особенности субструктуры вакуумно-плазменных конденсатов TiN. *Физика и химия обработки материалов*. 1986, (5), 71–73.
8. Тофпенец Р.Л., Соколов Ю.В., Васильева Л.А. Структура и свойства термообработанной эвтектической композиции Al-CuAl<sub>2</sub>-CuMgAl<sub>2</sub>. *Вестн АН БССР*. 1981, (2), 35–38.
9. Ivanovski A.I., Gubanov V.A., Schweikin O.P., Kurmaev E.Z. Electronic Structure and Chemical Bonding in Nonstoichiometric Compounds of Refractory Transition Metals Compounds of Refractory Transition Metals of the IVa, Va Subgroups. *J of the Less Common Metals*. 1981, (1), 1–19.

Поступила 16.05.14

После доработки 09.06.14

### Summary

The composition, texture, residual stresses, and microhardness of the vacuum arc carbonitridetitanium coatings deposited from the separated plasma flows have been investigated. Their dependence of the technological deposition parameters and the reactive gas components ratio has been specified.

*Keywords: vacuum arc deposition, carbonitridetitanium coatings, separation, texture, microhardness, residual stresses.*