

УДК 621.793

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ TiN/CuС. Д. ЛАТУШКИНА^{а+}, И. М. РОМАНОВ^а, А. Г. ЖИЖЧЕНКО^а, О. И. ПОСЫЛКИНА^а,
В. М. КОМАРОВСКАЯ^б, О. Ю. ПИСКУНОВА^в

В работе приведены результаты исследования структурных и физико-механических свойств покрытий TiN/Cu, осаждённых из многокомпонентной сепарированной плазмы вакуумной дуги. Рассмотрены особенности формирования наноразмерных покрытий на основе TiN при легировании их элементом, не образующим химические соединения с титаном и азотом при выбранных условиях осаждения. Показано, что введение легирующего элемента в состав покрытия приводит к измельчению его структуры. Исследованы закономерности изменения микротвёрдости и фрикционных свойств покрытий TiN/Cu при различном элементном составе покрытий. Установлено, что максимальной микротвёрдостью (39–40 ГПа) и минимальными коэффициентами трения (0,2–0,4) характеризуются покрытия, содержащие 2–4% меди в своем составе. Определены основные факторы, обуславливающие высокую износостойкость покрытий.

Ключевые слова: износостойкие покрытия, вакуумно-дуговое осаждение, сепарация, наноструктура, коэффициент трения.

Введение. Наноструктурные плёнки и покрытия обладают уникальными физико-механическими свойствами, причём определяющими факторами для этого являются условия синтеза, выбор легирующего элемента.

В нанокристаллических материалах процессы разрушения осуществляются путём разрыва межатомных связей с высокими энергетическими барьерами, которые характерны для тугоплавких соединений типа нитридов. В связи с этим активно развиваются научно-технологические основы осаждения многокомпонентных наноразмерных покрытий на базе нитрида титана, легированного В, С, Al, Si, Cu или Cr, которые обладая повышенной твёрдостью, позволяют увеличить стойкость и улучшить эксплуатационные свойства изделий [1, 2]. Наиболее перспективным на сегодняшний день является применение вакуумно-плазменных методов инженерии поверхности. Так, при вакуумно-дуговом осаждении (PVD-методы) использование высоко ионизированного потока низкотемпературной плазмы, реакционных газов (азота, метана, ацетилен и др.) в условиях ионной бомбардировки приводит к конденсации покрытий сложного состава наноразмерной структуры [3, 4]. При этом управление температурным режимом процесса позволяет осаждать защитные покрытия как на твёрдосплавный, так и на инструмент из быстрорежущей стали.

Известно, что при осаждении многокомпонентных покрытий управление структурой и физико-механическими свойствами формируемых конденсатов осуществляется с использованием таких механизмов упрочнения как твёрдорастворное, зернограничное и дисперсионное [5]. При использовании легирующих элементов упрочнение материала покрытия обусловлено как изменением типа химической связи, так и измельчением размера зерна, приводящим к увеличению протяжённости межзёрненных границ в объёме покрытия [6]. При этом легирующие элементы могут образовывать с нитридом титана соединения с различной растворимостью или не взаимодействовать с ним.

а Физико-технический институт НАН Беларуси, Беларусь, 220141, г. Минск, ул. Купревича, 10.

б Белорусский национальный технический университет. Беларусь, 220013, г. Минск, просп. Независимости, 65.

в Белорусский государственный технологический университет. Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13А.

+ Автор, с которым следует вести переписку. e-mail: phti@tut.by.

Вопрос об оптимальном выборе соотношений концентраций компонентов в покрытии и условий их формирования остаётся открытым и обуславливает проведение дальнейших исследований, поскольку возрастает необходимость серийного воспроизводства нанокompозитных покрытий с заданными свойствами.

Цель настоящей работы — исследовать особенности формирования вакуумно-плазменных многокомпонентных покрытий на основе TiN, легированных Cu, элементом не образующим химических соединений с титаном и азотом при данных условиях конденсации, определить оптимальную концентрацию легирующей компоненты, обеспечивающую повышение защитных свойств покрытий.

Материалы и методы исследований. Для формирования многокомпонентного покрытия TiN/Cu использовалась вакуумно-дуговая модернизированная установка УРМЗ.279.048, оснащённая сепаратором макрочастиц [7]. Покрытия формировались путём одновременного распыления двух катодов (титана и меди) при парциальном давлении азота в вакуумной камере $6,0 \cdot 10^{-3}$ Па. Управление фазовым составом покрытия обеспечивалось изменением тока дугового разряда на дополнительном катоде (медном) в интервале 40—80 А.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ покрытий с различным содержанием меди проводился с помощью дифрактометра ДРОН-3М в интервале углов ~ 30 — 120° в фильтрованном CuK_α -излучении. Использование основных характеристик дифракционных максимумов позволило рассчитать параметр решётки (d), размер областей когерентного рассеяния (L). Морфология поверхности и структура плёнок исследовалась на растровом электронном микроскопе РЭМ S-4800 Hitachi. Состав покрытий определялся электронным микрозондом EPMA; JEOL, JXA 8500-F. Трибологические параметры осаждённых покрытий определяли на испытательном стенде, реализующим трение по схеме “сфера—плоскость” при следующих параметрах: контртело — шарик $\varnothing 5,5$ мм, изготовленный из стали ШХ15, нагрузка на контртело 0,4 Н, скорость 120 об/мин, радиус 10 мм, время испытаний 30 мин. Микрогеометрия дорожек трения контролировалась с помощью профилограф-профилометра модели 252. В качестве параметра, характеризующего износ покрытий, был выбран удельный объёмный износ, который определялся согласно [8]. Микротвёрдость покрытия измеряли на микротвёрдомере Duramin 5 при нагрузке 25 г.

Результаты исследований и их обсуждение. Так как в основе метода конденсации с ионной бомбардировкой лежит процесс генерации плазмы катодными пятнами, при выборе технологических параметров осаждения многокомпонентных покрытий учитывалось различие в физических свойствах материалов катодов. Регулируя скорость эрозии катодов изменением величины токов дуговых разрядов, задавалось соотношение элементов в покрытии. Вследствие особенностей физических принципов существования дугового разряда, формируемые покрытия содержат макрочастицы в объёме конденсатов, что отрицательно влияет на их защитные свойства. Поэтому для уменьшения гетерофазности плазменного потока, взаимодействующего с защищаемыми поверхностями изделий, эффективным является использование сепарирующих устройств [9, 10].

Исследования с использованием растровой электронной микроскопии показали, что структура и морфология покрытий TiN/Cu, осаждённых из многокомпонентного сепарированного потока, характеризуется отсутствием капельных включений.

В то же время объёмное содержание меди оказывает существенное влияние на структуру формируемых покрытий. Так при введении легирующего элемента происходит изменение столбчатой структуры, характерной для моонитридных покрытий, на глобулярную (рис. 1).

В результате рентгенографических исследований установлено, что для покрытий TiN/Cu, осаждённых при различных токах дуги медного испарителя, характерны дифракционные пики кубического TiN со структурой B1 NaCl (рис. 2). Так регистрируется наиболее сильное отражение от кристаллографической плоскости (111), при этом интенсивность пика значительно уменьшается с увеличением содержания меди. Однако рефлексов, относящихся к меди или её соединениям, при малых концен-

трациях (2—4 ат.%) зарегистрировано не было. По-видимому, в этом случае атомы меди не образуют собственной кристаллической фазы и находятся в аморфном состоянии на границах зёрен [11].

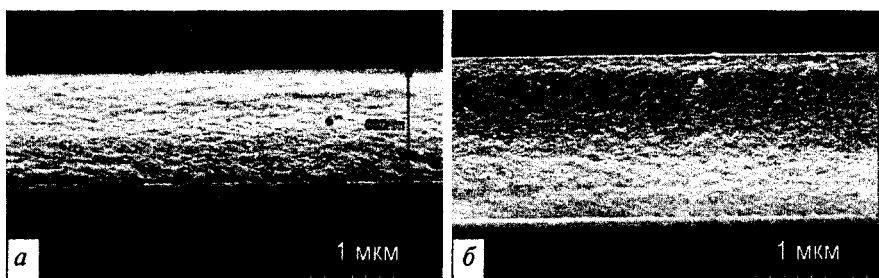


Рис. 1. Фрактограммы покрытий TiN/Cu с различным содержанием меди: а — 2 ат.%; б — 16 ат.%

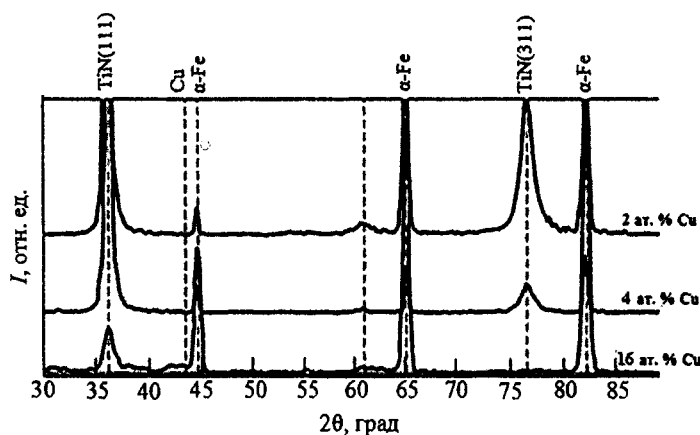


Рис. 2. Рентгеновские диффрактограммы покрытий TiN/Cu с различным содержанием меди

Только при концентрации легирующего элемента 16% в составе покрытия на диффрактограмме регистрируется дополнительно пик Cu. При этом, как показали расчёты, с увеличением концентрации меди в покрытии от 2 до 16 ат. % размер зерна (областей когерентного рассеяния) TiN остаётся практически неизменным.

Известно, что границы зёрен являются двумерными дефектами, имеющими макроскопические размеры двух измерений. Высокая дефектность материала зернограничного слоя, обусловленная плохим сопряжением соседних зёрен, способствует облегчению в зернограничных областях процессов сегрегации примесных элементов, зарождению и росту новых фаз. Предполагается, что время, за которое атомы меди образуют вокруг растущего кристаллита TiN замкнутую оболочку, и определяет время роста кристаллита, соответственно и его размер [12]. Ограниченная смешиваемость титана и меди при температурных условиях осаждения (не выше 500 °С) должна препятствовать миграции границ и росту зёрен. В тоже время эффективность закрепления границ зёрен должна определяться не только размером частиц, но и объёмной долей частиц второй фазы (меди) [5]. Однако в нашей работе не установлено влияние содержания меди в покрытиях на размер зерна, в то же время, однако, наблюдалось существенное повышение микротвёрдости покрытий при определённых условиях осаждения (таблица).

Структурные и механические характеристики покрытия TiN/Cu в зависимости от параметров осаждения

$P \cdot 10^{-3}$, Па	I_{Ti} , А	I_{Cu} , А	Ti, ат. %	Cu, ат. %	d , Å	L , нм	H , ГПа
6,0	55	40	97,93	2,07	4,3046	7,5	40,3
		50	95,73	4,21	4,3056	6,9	39,8
		60	92,17	7,83	4,3048	8,2	26,5
		70	88,66	11,34	4,3045	8,1	24,3
		80	84,28	15,72	4,3044	7,6	17,6

Установленный эффект прироста микротвёрдости в покрытиях TiN/Cu с концентрацией меди 2—4% соответствует современным представлениям о важной роли масштабного фактора при формировании структурно-чувствительных механических свойств в рамках модели зернограницного упрочнения. Термодинамически контролируемая сегрегация по границам зёрен нерастворимых в объёме нанокристаллитов компонентов элементного состава покрытий обуславливает ограничение размера зёрен и увеличение протяжённости межзёренных границ. В наноструктурированных материалах границы зёрен являются зоной интенсивной диссипации энергии и отклонения трещин от направления движения, частичного или полного их торможения, что ведёт к упрочнению материалов.

Согласно полученным результатам, введение уже 2% меди приводит к значительному увеличению микротвёрдости, при этом даже частичное покрытие зёрен нитрида титана медью препятствует их росту, стимулируя появление новых зародышей фазы TiN в процессе осаждения.

С увеличением концентрации меди (свыше 5 ат.%) при сохранении размера зерна на уровне 7—8 нм наблюдается эффект снижения микротвёрдости покрытий. По-видимому, увеличение объёмного содержания меди на границах зёрен нитрида титана снижает уровень межатомной связи между атомами кристаллической фазы, и в результате механизма зернограницного проскальзывания [6] происходит снижение микротвёрдости формируемых покрытий.

Локальное разрушение в зоне фрикционного контакта развивается в сильно неравновесных условиях и может сопровождаться интенсивной пластической деформацией материала покрытия, очаговым повышением температуры, окислением и рядом других процессов. Как показали результаты трибологических испытаний покрытий с различным содержанием меди, минимальные значения коэффициента сухого трения получены для покрытий с концентрацией легирующего элемента 2—4 ат.%, что в 2,5 раза меньше, чем для покрытий TiN (рис. 3). Необходимо также отметить, что при данных концентрациях наблюдается и минимальная скорость начального изнашивания.

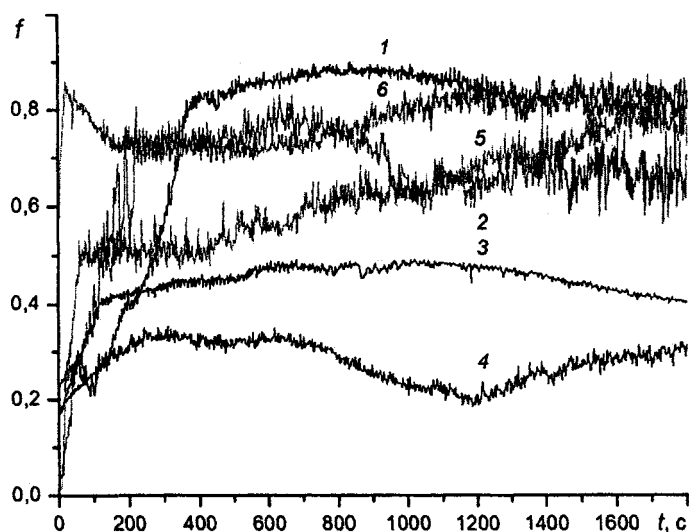


Рис. 3. Зависимость коэффициента сухого трения f от времени испытания t твёрдосплавных пластин: 1 — без покрытия; 2 — покрытие TiN; 3 — покрытие TiN/Cu (2 ат. % Cu); 4 — покрытие TiN/Cu (4 ат. % Cu); 5 — покрытие TiN/Cu (7 ат. % Cu); 6 — покрытие TiN/Cu (16 ат. % Cu)

Изучение дорожек трения и их профилограмм показало, что для покрытий с объёмным содержанием меди 2—4 ат.% в выбранном интервале испытаний характерно преобладание процесса пластической деформации и разрушения покрытий практически не происходит (рис. 4, 5). Повышение концентрации меди в объёме покрытия приводит к снижению его износостойкости, что обусловлено, в основном, более низкой микротвёрдостью покрытий.

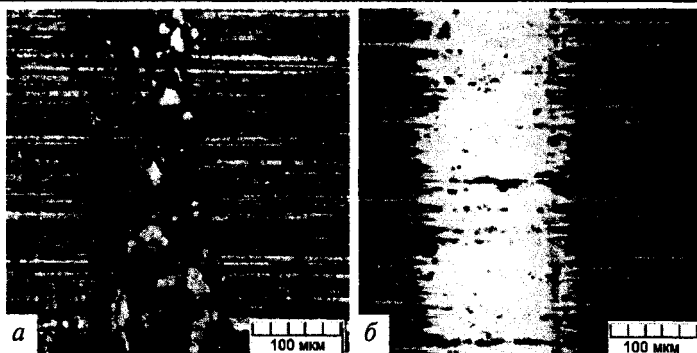


Рис. 4. Дорожки трения покрытий TiN/Cu с различным содержанием меди: а — 2 ат.% Cu; б — 16 ат.% Cu

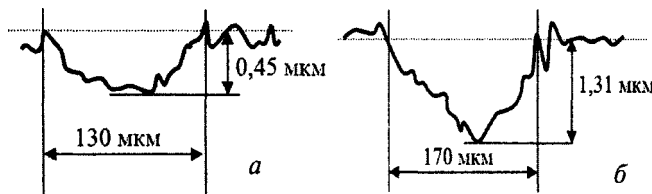


Рис. 5. Профилограммы дорожек трения покрытий TiN/Cu с различным содержанием меди: а — 2 ат.% Cu; б — 16 ат.% Cu

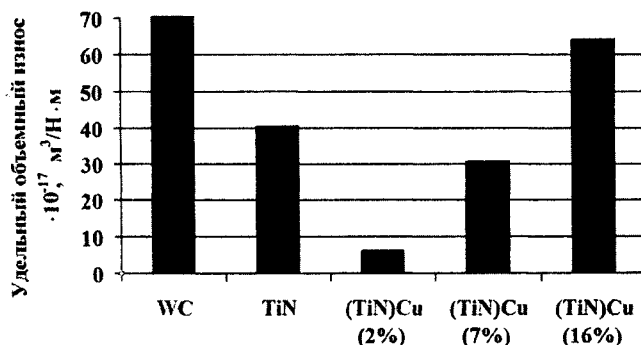


Рис. 6. Удельный объемный износ твёрдосплавных пластин без покрытия и с различными видами покрытий

Аналогичная зависимость наблюдалась при оценке удельного объёмного износа испытываемых поверхностей (рис. 6).

Таким образом, в качестве основных факторов, определяющих высокую износостойкость покрытий TiN/Cu можно выделить следующие:

- размер зерна кристаллитов нитрида титана не более 10 нм;
- наличие демпфирующей пластичной медной прослойки между твёрдыми зёрнами нитрида титана;
- объёмное содержание меди в покрытии не должно превышать 4 ат.% для подавления зернограничного проскальзывания.

Выводы.

Исследованы особенности формирования наноразмерных покрытий на основе TiN при легировании их медью. Показано, что введение легирующего элемента в состав покрытия приводит к измельчению его структуры. Установлено, что максимальной микротвёрдостью и минимальными коэффициентами трения характеризуются покрытия, содержащие 2-4% меди в своем составе. Определены основные факторы, обуславливающие высокую износостойкость покрытий.

Проведённые исследования показали, что использование многокомпонентной плазмы вакуумно-дугового разряда позволяет управлять структурой и физико-механическими свойствами формируемых TiN/Cu покрытий, что должно обеспечивать повышение эксплуатационных свойств упрочняемых изделий.

Литература

1. **Veprek S. and Veprek-Heijman M.** Industrial Applications of Superhard Nanocomposite Coatings // Surface and Coatings Technology. — 2008 (202), 5063—5073
2. **PalDey S. and Deevi S. C.** Single Layer and Multilayer Wear Resistant Coatings of (Ti,Al)N: A Review Materials Science and Engineering — 2003 (A 342), 58—79
3. **Латушкина С. Д., Романов И. М., Жижченко А. Г., Посылкина О. И.** Вакуумно-дуговые нанокристаллические покрытия на основе нитрида титана // Перспективные материалы. — 2014 (6), 49—55
4. **Han Jeon G., Myung Hyun S., Lee Hyuk M., and Shaginyan Leonid R.** Microstructure and Mechanical Properties of Ti—Ag—N and Ti—Cr—N Superhard Nanostructured Coatings // Surface and Coatings Technology. — 2003 (174—175), 738—743
5. **Табакон В. П.** Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. — М.: Машиностроение. — 2008
6. **Gleiter H.** Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure // Acta Materialia. — 2000 (48), no. 1, 1—29
7. **Латушкина С. Д., Куис Д. В., Жижченко А. Г., Посылкина О. И., Рудак П. В., Комаровская В. М.** Вакуумно-плазменные защитные покрытия на дереворежущий инструмент // Упрочняющие технологии. — 2014 (11), 23—28
8. **Крагельский И. В., Добычин М. Н., Комбалов В. С.** Основы расчетов на трение и износ. — М.: Машиностроение. — 1977
9. **Вершина А. К., Изотова С. Д., Плескачевский И. Ю. и др.** Структура и защитные свойства титановых покрытий, полученных из сепарированных потоков низкотемпературной плазмы // Физика и химия обработки материалов. — 1994 (2), 53—58
10. **Fox-Rabinovich G. S., Weatherly G. C., Dodonov A. I., et al.** Nanocrystalline Filtered Arc Deposited (FAD) TiAlN PVD Coatings for High-Speed Machining Applications // Surface and Coatings Technology. — 2004 (177—178), 800—805
11. **Myung H. S., Lee H. M., Shaginyan L. R., and Han J. G.** Microstructure and Mechanical Properties of Cu Doped TiN Superhard Nanocomposite Coatings // Surface and Coatings Technology. — 2003 (163—164), 591—596
12. **He J. L., Sethuhara Y., Shimuzu I., and Miyake S.** Structure Refinement and Hardness Enhancement of Titanium Nitride Films by Addition of Copper // Surface and Coatings Technology. — 2001 (137), 38—42

Поступила в редакцию 12.01.15.

Latushkina S. D., Romanov I. M., Zhizhchenko A. G., Posylkina O. I., Komarovskaya V. M., and Piskunova O. Yu. Formation of the Wear-Resistant Nanosized TiN/Cu Coatings.

The results of the study of the structural and physical-mechanical properties of TiN/Cu coatings, deposited from multicomponent separated vacuum arc plasma are shown. The characteristics of the nanosized TiN-based coatings generation at alloying by the element not forming chemical compounds with titanium and nitrogen under the chosen precipitation conditions are examined. It is shown, at addition of the alloying element in the coating composition leads to the structure fragmentation. The changes of the microhardness and friction properties of TiN/Cu coatings at different elemental composition are determined. It is found, that coatings containing copper (2—4 at.%) are characterized by maximum microhardness (38—40 GPa) and minimum friction coefficient (0.2—0.4). The main factors causing high wear resistance of coatings are determined.

Keywords: wear resistance coatings, vacuum-arc deposition, separation, nanostructure, friction coefficient.