

К ВОПРОСУ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ «СТАЛЬ – PVD ПОКРЫТИЕ»

В данной статье рассмотрены некоторые основные пути интенсификации диффузионных процессов, а именно диффузионного взаимодействия на границе раздела между покрытием и основой в системе «сталь – PVD покрытие». На основании теоретических предпосылок предложены конкретные технологические приемы для слоистых систем типа «конструкционная сталь – нитрид титана».

Одним из важнейших механизмов формирования эксплуатационных свойств системы «сталь – PVD покрытие» и отдельным перспективным направлением исследований в этой области являются диффузионные процессы и дислокационные взаимодействия. Эти процессы определяют в первую очередь такой важный критерий качества слоистых систем, как когезионная прочность переходной зоны на границе раздела между материалом покрытия и материалом основы, адгезионная прочность и сила диффузионного зацепления покрытия на подложке. Повышение диффузионного взаимодействия покрытия и основы за счет интенсификации диффузии в зоне их контакта способствует предотвращению отслаивания и скалывания покрытия, повышению эффективных прочностных характеристик слоистой системы, повышению надежности эксплуатации и увеличению срока службы упрочняемых деталей.

В качестве основных факторов, помимо температуры материалов при осаждении покрытия, регламентируемой технологическим процессом, определяющих интенсивность диффузионного взаимодействия в системе «сталь – PVD покрытие», можно выделить степень дефектности, степень когерентности на начальной стадии зарождения покрытия, значение гомологической температуры материалов, величина и знак остаточных напряжений в них.

В качестве наиболее эффективных технологических приемов и решений для воздействия на указанные факторы и изменения их значений на заданную величину в заданном направлении можно выделить предварительный и последующий подогрев подложки, облучение подложки в процессе нанесения покрытия и перед ним, ионная имплантация, ионная бомбардировка, предварительная затравка основы и различные виды предварительной очистки, получение функционального поверхностного слоя на материале основы.

Применение предварительного подогрева подложки эффективно для уменьшения растягивающих напряжений и дополнительной взаимодиффузии на границе раздела между материалом покрытия и материалом основы. Наиболее интенсивно процесс взаимодиффузии компонент покрытия и подложки протекает на стадии зарождения и начального роста кристаллитов покрытия. Дополнительный нагрев стальной подложки перед осаждением покрытия стимулирует этот процесс, а также приводит к уменьшению содержания кислорода и увеличению содержания углерода в области границы раздела между основой и покрытием. Уменьшение разности температур наносимого покрытия и стальной подложки за счет предварительного подогрева последней способствует формированию более благоприятной картины остаточных (термических) напряжений в области границы раздела между основой и покрытием после охлаждения.

Облучение подложки ведет к повышению степени дефектности тонкого поверхностного слоя и повышению адгезии покрытия. В частности, результаты повышения адгезии покрытия к подложке при облучении подложки ионами при низких температурах сопоставимы, а в отдельных случаях даже несколько превосходят результаты, полученные на необлученной предварительно подогретой стали. Так, например, при формировании покрытия TiN на облученной стальной подложке (конечная температура подложки не превышает 180 °С) достигается такая же адгезия покрытия к подложке,

как и в случае его осаждения на необлученную сталь при более высоких температурах (до 450 °С с предварительным подогревом до 300 °С) [1].

Предварительная ионная имплантация может способствовать усилению адгезии из-за протекающей при этом модификации тонкого поверхностного слоя стали. Это в свою очередь может приводить к изменениям условий зарождения покрытия и характера сопряжения покрытия с подложкой. Ионная имплантация сопровождается уменьшением кислородсодержащих соединений в области границы раздела между покрытием и подложкой, активацией поверхностных атомов подложки и созданием определенного микрорельефа за счет ее распыления имплант-ионами, образованием и накоплением в поверхностном слое основы точечных дефектов и их комплексов – залог интенсивной взаимодиффузии компонент покрытия и подложки. Ионной имплантацией в процессе и после нанесения покрытия можно достичь высокой степени дефектности в поверхностном слое, но на глубину, ограниченную проникаемостью покрытия и составляет всего до 1–1,5 мкм.

Интенсивная ионная бомбардировка подложки на начальной стадии осаждения покрытия и последующее плавное снижение интенсивности бомбардировки обеспечивает формирование на межфазной границе протяженного переходного слоя комбинированного состава с градиентом концентрации контактирующих материалов, наличие которого способствует получению высокой адгезии. Важным результатом ионной бомбардировки является также текстура покрытия, формирующаяся в условиях ее воздействия. Так для покрытия TiN получаемая текстура соответствует ориентации плоскостей (100) параллельно поверхности. Такая ориентация является благоприятной с точки зрения повышения адгезии покрытия, так как параллельно рабочей поверхности оказываются расположенными наиболее плотноупакованные плоскости.

В результате ионной очистки на поверхности подложки проявляются границы зерен, углубления, дислокации и дислокационные трубки и др. Поверхность становится более шероховатой (увеличивается коэффициент трения), соответственно увеличивается площадь контакта с покрытием, что способствует улучшению адгезии покрытия. Применением различного рода затравок можно достичь когерентности зарождения покрытия и сохранения полукogerентности при получении тонких пленок. Вещества и субстраты, используемые для затравки, могут использоваться как для инициации химических реакций и диффузионной подвижности атомов в контактирующих материалах, так и служить переходным или барьерным материалом (слоем).

Получение функциональных поверхностных слоев или модифицирование поверхностного слоя материала основы тесно связано с металлургическими аспектами в вопросах диффузии, теории дефектов, природы материалов и их влияния на формирование эксплуатационных свойств системы «сталь – PVD покрытие». Основными путями оптимизации таких процессов при металлургическом подходе являются изменение структуры, химического и фазового состава оптимально подобранных материалов при легировании, термической и химико-термической обработке. Легирование, термическая и химико-термическая обработка позволяют получать в поверхности стальной подложки более близкие к покрытию виды кристаллических структур, могут способствовать когерентному зарождению покрытия, интенсифицировать диффузионное перемещение отдельных элементов основы и провоцировать встречную диффузию элементов при контакте основы с покрытием. Легирование или диффузионное насыщение материала основы более легкоплавкими элементами или элементами, образующими с элементами основы легкоплавкие фазы ведет к понижению гомологической температуры материала и, соответственно, усиливает диффузионную подвижность его элементов.

При выборе материала основы необходимо руководствоваться данными по кристаллической структуре покрытия. Существенным фактором выбора материалов является соотношение физико-механических свойств покрытия и подложки [2]. Так, рассматривая наиболее распространенные системы «сталь – TiN» следует отметить, что

нитрид титана относится к классу сильно нестехиометрических соединений. При составе, близком к стехиометрическому, покрытия TiN независимо от условий осаждения являются однофазными твердыми растворами $Ti_{1-x(л.э.)}N$, кристаллическая структура которых представляет собой ГЦК решетку типа B1 (NaCl) с периодом 0,424 нм. Характерной особенностью данного соединения является как бы независимое существование металлической ГЦК подрешетки, которая служит матрицей для атомов азота, внедряющихся в октаэдрические междоузельные пустоты и образующих собственную неметаллическую ГЦК подрешетку. Неметаллическая подрешетка атомов азота сдвинута относительно подрешетки атомов титана в направлении пространственной диагонали куба так, что узел $[[000]]$ азотной ячейки совпадает с узлом $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$ титановой ячейки. Безусловно, использование в качестве основы для нанесения покрытия из TiN материала с аналогичным типом кристаллической структуры уже должно способствовать появлению когерентности в переходном слое. Интенсификация процесса проникновения азота неметаллической ГЦК подрешетки TiN в октаэдрические поры ГЦК решетки подложки может быть достигнута одним из технологических приемов, описанных выше. С этой точки зрения наиболее подходящим вариантом из сталей является аустенитная сталь. Вести речь о конкретных значениях параметров кристаллической структуры таких сталей не представляется возможным из-за значительной степени их легированности в основном атомами замещения, которые и определяют некую статистичность этих параметров. Альтернативой аустенитной стали может выступить сталь, легированная аустенитообразующими элементами, с большим количеством в структуре остаточного аустенита, отличающегося высокой степенью дефектности и более низкой гомологической температурой. Также актуальным при конструировании топокомполитов системы «сталь – PVD покрытие» является получение необходимой кристаллической структуры, химического и фазового состава при целевом насыщении поверхности стальной основы элементами внедрения и/или замещения в результате химико-термической обработки, примером эффективного применения которой может служить работа авторов [3].

Список литературы

1. Ходасевич В.В., Солодухин И.А. Роль предварительного облучения и нагрева подложки в модификации переходного слоя и механических свойств покрытий TiN. // 3-я международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом». Октябрь 6-8. – 1999. – Минск: БГУ. – С.109-111.
2. Константинов В.М. Некоторые пути создания топокомполита "конструкционная сталь - PVD покрытие"/ Константинов В.М., Ковальчук А.В., Ткаченко Г.А. // Белорусский промышленный форум 2012, 15–18 мая 2012, Минск "Инженерия поверхности и защитные покрытия". – 2012. – С. 61–62.
3. Константинов В.М., Комаров Ф.Ф., Пилько В.В., Ковальчук А.В., Ткаченко Г.А. Влияние модифицирования подложки на свойства топокомполита. Сборник материалов 53 Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы прочности». 2–5 октября 2012 г. – Витебск: ЦИТ ВГТУ. – 2012. – С. 155–158.

This article discusses some of the main ways of intensification of diffusion processes, namely diffusion interaction at the interface between the coating and the base in the system "steel - PVD coating." Based on theoretical considerations suggest concrete processing methods for layered systems such as "structural steel - titanium nitride."

Константинов В.М., зав. кафедрой «Материаловедение в машиностроении» БНТУ, д.т.н., профессор, Минск, Беларусь, e-mail: v_m_konst@mail.ru

Ковальчук А.В., инженер НИЛУСИ НИЧ БНТУ, магистрант кафедры «Материаловедение в машиностроении», Минск, Беларусь, e-mail: d.r.d.hooligan@yandex.ru