



*It is offered to use the complex approach to formation of the protective coatings, including deposition of coverings of multi-component structure with use of the separated plasma flows, in the present work.*

Д. В. КУИС, БГТУ,

С. Д. ЛАГУШКИНА, И. М. РОМАНОВ, А. Г. ЖИЖЧЕНКО, ФТИ НАН Беларуси,

Н. А. СВИДУНОВИЧ, О. Ю. ПИСКУНОВА, П. В. РУДАК, БГТУ

УДК 621.74

## НАНОКОМПЗИТНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ОСАЖДАЕМЫЕ ИЗ ПОТОКОВ СЕПАРИРОВАННОЙ ПЛАЗМЫ

Изнашивание, коррозия, циклические изменения температуры и тепловое разрушение изделий различного функционального назначения являются решающими факторами выхода из строя машин и технологического оборудования. На современном этапе развития техники предъявляются новые требования к качеству поверхностей деталей машин, работающих при интенсивном воздействии различных факторов изнашивания. Это обуславливает необходимость повышения физико-механических или эксплуатационных свойств деталей машин и механизмов при сохранении высокой точности поверхности. Данная актуальная для многих отраслей машиностроения проблема может быть решена только путем постоянного совершенствования всех составляющих процесса изготовления деталей. Возрастающие потребности промышленности в новых прогрессивных методах и средствах обработки быстроизнашивающихся деталей могут быть удовлетворены только с применением новейших технологий и материалов.

Пленочная технология является одним из способов получения наноструктурированных материалов, функциональные свойства (физико-механические, химические, оптические и др.) которых могут существенно отличаться от свойств соответствующих материалов в компактном состоянии. Причем прогресс в области получения новых материалов с высокой износо- и коррозионной стойкостью на основе наноматериалов наиболее ощутим на примере развития технологии формирования вакуумно-дуговых покрытий. Способ вакуумно-дугового осаждения позволяет получать нанокристаллические покрытия из тугоплавких соединений с гораздо более мелким зерном, чем в случае других альтернативных нанотехнологий (компактирования из ультрадисперсных порошков, кри-

сталлизация из аморфной фазы, интенсивная пластическая деформация и т. п.).

С целью повышения износостойкости рабочих поверхностей различных изделий широкое применение получили покрытия на основе нитрида титана (TiN) [1–3]. Однако в процессе более детального исследования свойств выяснилось, что они обладают рядом недостатков, ограничивающих перспективу их использования в промышленности. Так, они имеют низкую окислительную стойкость. При нагреве выше 550 °С на поверхности покрытия TiN начинает расти хрупкий с низкой адгезией слой оксида титана в фазе рутила, который быстро разрушает защитную стойкость покрытия [1]. Недостаточными для современного уровня развития техники и технологии оказались механические и триботехнические свойства этого покрытия.

В настоящее время на основе TiN разрабатывается новый класс покрытий – нанокompозитные со средним размером зерен менее 100 нм, в частности, двухфазные покрытия на основе нитридов титана и алюминия, титана и хрома [4, 5]. Вследствие значительного увеличения объемной доли межзеренных границ такие покрытия имеют высокую твердость, износостойкость, окислительную стойкость и одновременно высокий коэффициент упругого восстановления и низкий коэффициент трения. Механизм образования нанокompозитных структур связывают с сегрегацией одной фазы по границам зерен другой фазы, в результате которой прекращается рост кристаллитов. Последний ограничивается путем введения в состав растущего конденсата легирующих элементов, осуществляемого с помощью использования композиционных мишеней, бомбардировки растущего конденсата потоком ионов, чередования химического состава наноразмерных слоев при осаждении много-

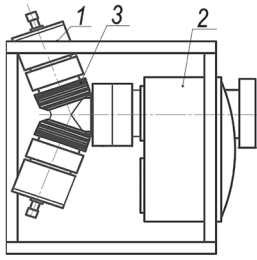


Рис. 1. Схема сепаратора для двухкатодного распыления: 1 – источники питания; 2 – камера вакуумная; 3 – сепаратор

слоистых структур, а также различной комбинации этих методов [6–9].

Управление структурой и фазовым составом покрытия обычно осуществляется подбором режимов осаждения, изменением концентрации легирующего элемента, парциального давления реакционного газа, температуры осаждения, потенциала смещения на подложке. Большинство работ в этом направлении связано с осаждением конденсатов из несепарированного потока. Однако присутствие в плазменном потоке макрочастиц (капель, твердых осколков материала катода) является основным недостатком, ограничивающим область применения вакуумно-дуговых эрозионных источников плазмы. Для удаления макрочастиц из потока конденсируемого материала при его движении от катода к поверхности конденсации используются различного рода электромагнитные системы поворота заряженных частиц.

В данной работе предлагается применять комплексный подход к формированию защитных слоев, включающий осаждение покрытий многокомпо-

нентного состава с использованием сепарированных плазменных потоков. Целью настоящего исследования было изучение структуры и физико-механических свойств Ti-Al-N-покрытий, осажденных из двух источников сепарированной плазмы вакуумной дуги. Осаждение покрытий проводили на вакуумно-дуговой модернизированной установке УРМЗ.279.048, оснащенной сепаратором макрочастиц (рис. 1). Для получения покрытий были использованы катоды из VT1-0 и алюминия (99,99%). Осаждение при различных режимах осуществляли на подложки из стали 12X18H10T, твердого сплава и кремния. Время осаждения выбирали таким образом, чтобы толщина покрытий составляла 1,0–1,5 мкм.

Морфологию и структуру осажденных покрытий изучали с помощью растрового электронного микроскопа. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 в интервале углов  $\sim 30\text{--}120^\circ$  в фильтрованном  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучении. Использование основных характеристик дифракционных максимумов позволило рассчитать параметр решетки ( $d$ ), размер областей когерентного рассеяния ( $L$ ). Микротвердость покрытия измеряли нанотвердометром Duramin при нагрузке индентора 25 г.

Как показали проведенные исследования, морфология поверхности покрытий характеризуется микроячеистой структурой, аналогичной покрытиям на основе чистого титана. Отсутствие капель на поверхности и в объеме покрытия (рис. 2, 3) свидетельствует об эффективной работе сепарирующей системы, используемой в настоящей работе.

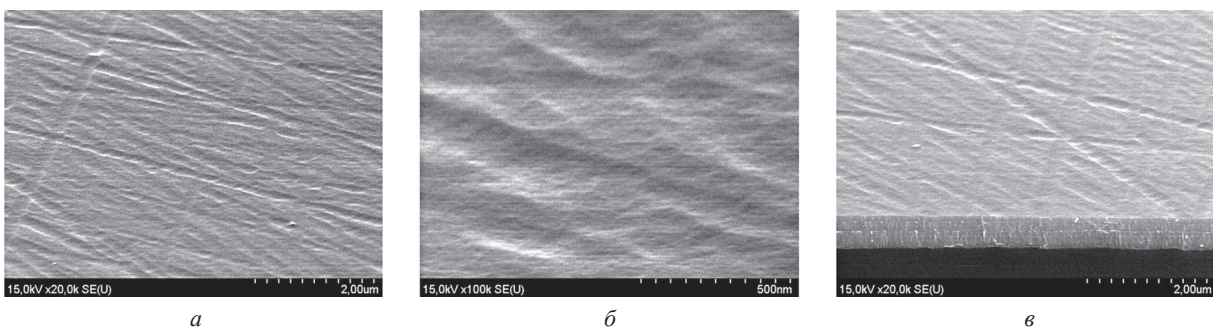


Рис. 2. Морфология поверхности осаждаемых покрытий: а – под углом  $70^\circ$ ; б – под углом  $70^\circ$ ; в – общий вид поверхности образца. а –  $\times 20000$ ; б –  $\times 100000$

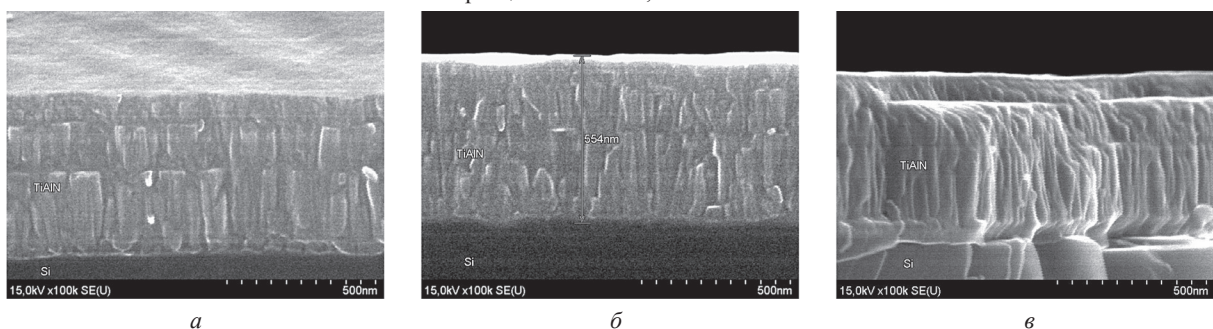


Рис. 3. Фрактограмма осаждаемых покрытий: а – под углом  $70^\circ$ ; б – под углом  $90^\circ$ ; в – общий вид образца. а, б –  $\times 100000$

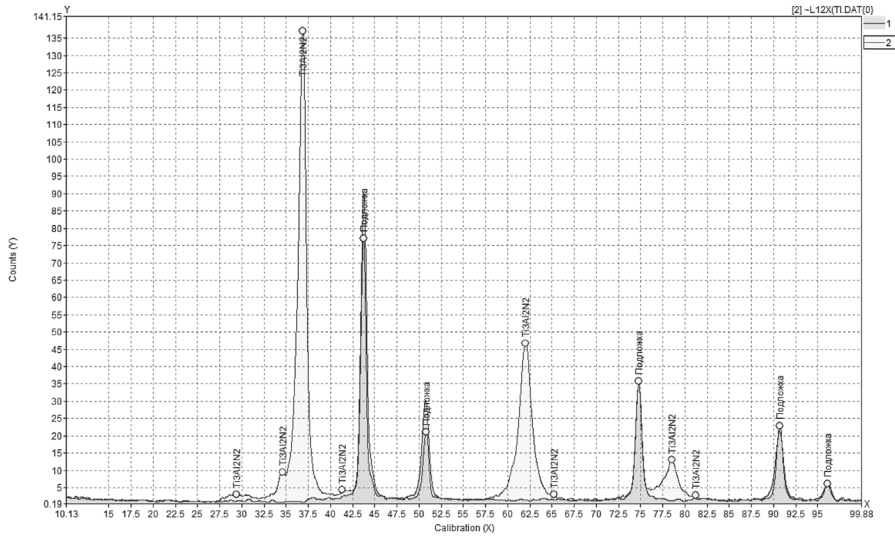


Рис. 4. Дифрактограмма покрытия Ti-Al-N

**Структурные и механические характеристики композиционных покрытий**

Покрытие	I, А титанового катода	P×10 <sup>-2</sup> , Па	I, А дополнительного катода	%		d, нм	L, нм	H, ГПа
				Ti	легирующий элемент			
Ti-Al-N	55	0,3	50	72,83	13,68	0,421	10	24,48
			60	64,27	23,86	0,419	12	21,25
		0,6	50	71,12	11,64	0,422	15	24,38
			60	65,31	20,34	0,419	20	20,14

В результате рентгеновских исследований установлено, что при использовании алюминиевого и титанового катодов в покрытии появляются линии кристаллической фазы (Ti, Al)N, которое представляет собой твердый раствор Al в решетке TiN с кубической структурой типа NaCl (рис. 4).

Как видно из рисунка, период решетки с ростом давления немного уменьшается: с 0,421 до 0,419 нм (см. таблицу). Полученные значения периода существенно ниже, чем в массивном TiN стехиометрического состава (0,424 нм) и вакуумно-дуговых конденсатов Ti-N, осажденных из сепарированных потоков плазмы.

Такое уменьшение периода обусловлено замещением атомов Ti в структуре TiN меньшими по

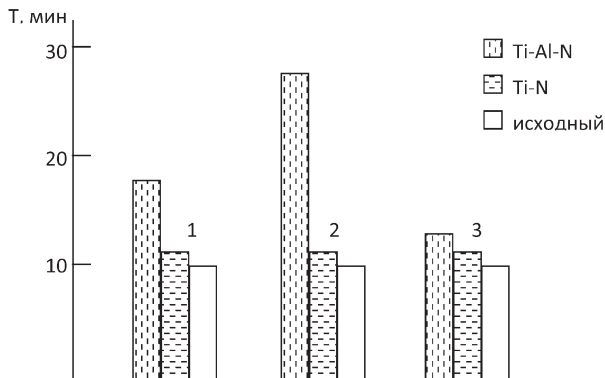


Рис. 5. Зависимость периода стойкости твердосплавных пластин с покрытиями Ti-Al-N от концентрации алюминия в составе покрытия: 1 – 25% Al; 2 – 14; 3 – 50 (лит. данные)

размеру атомами Al. Полученные результаты согласуются с литературными данными, где показано, что пленка Ti-Al-N характеризуется кубической структурой TiN с уменьшенным периодом решетки, если атомная концентрация Al не превосходит 60%. Однако увеличение процентного содержания Al в составе покрытия приводит к снижению микротвердости покрытия.

Испытания твердосплавных режущих пластин с покрытиями Ti-Al-N при обработке древесностружечных плит (рис. 5) показали высокую рабо-

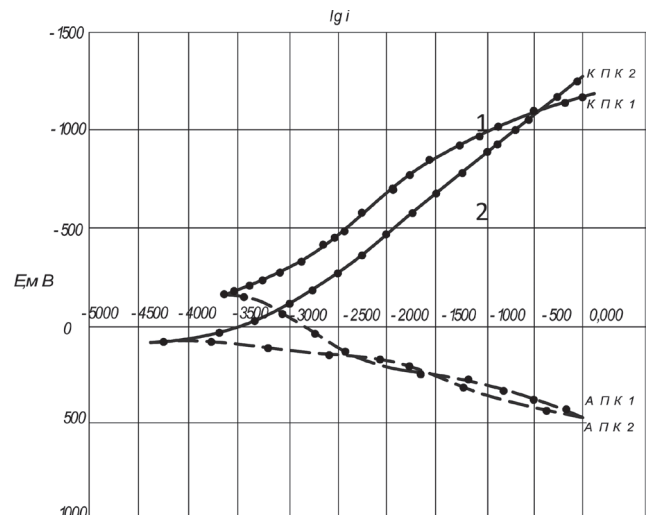


Рис. 6. Поляризационные кривые в 3%-ном растворе NaCl: 1 – сталь 12X18H10T, 2 – сталь 12X18H10T с покрытием Ti-Al-N

тоспособность при высоких скоростях (температурах) по сравнению с покрытиями TiN. Критерием стойкости служил износ по задней поверхности.

В результате электрохимических исследований Ti-Al-N-покрытий на подложке из стали 12X18H10T (рис. 6) установлено повышение защитной способности системы покрытие–подложка.

Таким образом, методом вакуумно-дугового осаждения из сепарированных плазменных пото-

ков получены нанокристаллические покрытия Ti-Al-N с размером кристаллитов 10–20 нм. Показано, что целенаправленное легирование улучшает эксплуатационные свойства покрытий, такие, как износостойкость, сопротивление коррозии, что позволяет использовать их в качестве защитных слоев, осаждаемых на рабочие поверхности изделий различного функционального назначения.

### Литература

1. Sundgren J. E. Structure and properties of TiN coatings // *Thin Solid Films*. 1985. Vol. 128. P. 21–44.
2. Андриевский Р. А., Анисимова И. А., Анисимов В. Г. Формирование структуры, микротвердости многослойных дуговых конденсатов на основе нитридов // *ФиХОМ*. 1992. № 2. С. 99–102.
3. Verpek S., Verpek-Heijman M. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings // *Surf. And Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 5063–5073.
4. Левашов Е. А., Штанский Д. В. Многофункциональные наноструктурированные пленки // *Успехи химии*. 2007. № 76(5). С. 501–509.
5. Васильев В., Лучанинов А., Решетняк Е., Стрельницкий В. и др. Структура и твердость Ti-N и Ti-Si-N покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы // *Вопросы атомной науки и техники*. 2009. № 2. С. 173–180.
6. Han Jeon G., Myung Hyun S., Lee Hyuk M., Shaginyan Leonid R. Microstructure and mechanical properties of Ti-Ag-N and Ti-Cr-N superhard nanostructured coatings // *Surf. and Coat. Technol.* 2003. Vol. 174–175. С. 738–743.
7. Мрочек Ж. А., Эйзнер Б. А., Марков Г. В. Основы технологии формирования многокомпонентных вакуумных электродуговых покрытий. Мн.: Навука і тэхніка. 1991. 96 с.
8. Кунченко Ю. В., Кунченко В. В., Неклюдов И. М., Картмазов Г. Н., Андреев А. А. Слоистые Ti-Cr-N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения // *ВАНТ. Сер. Физ. рад. поврежд. и рад. материаловед.* 2007. № 2 (90). С. 203–214.
9. Hsu C. H., Lee C. C., Ho W. Y. Filter effects on the wear and corrosion behaviors of arc deposited (Ti, Al)N coatings for application on coldwork tool steel // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516. P. 4826–4828.