

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, СТРУКТУРА И НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ TiN-ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ПРИ ПОДАЧЕ НА ПОДЛОЖКУ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСОВ В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ

*О.В. Соболев¹, А.А. Андреев², С.Н. Григорьев³, В.Ф. Горбань⁴, М.А. Волосова³,
С.В. Алешин³, В.А. Столбовой²*

¹*Национальный технический университет ХПИ, Харьков, Украина;*

²*Национальный научный центр ХФТИ, Харьков, Украина;*

³*Московский государственный технологический университет «Станкин»,
Москва, Россия;*

⁴*Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича, Киев, Украина*

Методом вакуумно-дугового осаждения с использованием ионной имплантации (способ РВИД) получены покрытия нитрида титана с твердостью, достигающей 62 ГПа и высокой стойкостью к износу при резании. Подача высоковольтных импульсов приводит к формированию стабильного структурного состояния монослоя нитрида титана с кубической (структурный тип NaCl) кристаллической решеткой. Сравнение структуры и напряженного состояния покрытий нитрида титана, полученных по обычной схеме без подачи дополнительных высоковольтных импульсов на подложку в процессе осаждения и с наложением таких импульсов, показывает, что особенностями влияния импульсов являются значительное уменьшение размеров кристаллитов и их неориентированный рост при небольшом значении потенциалов смещения на подложке (от «плавающего» около -5 до -40 В), а также значительное снижение внутренних напряжений.

1. ВВЕДЕНИЕ

С целью повышения функциональных свойств вакуумно-дуговых покрытий из наиболее используемого в настоящее время в промышленности TiN-материала в работе применяется метод ионно-плазменной имплантации и осаждения (plasma-based ion implantation with deposition {РВИД}) [1, 2]. В этом методе к поверхности нанесения, погруженной в плазму, прикладывается высокий импульсный отрицательный потенциал, что обеспечивает условия, необходимые, чтобы атомы в окрестности столкновения претерпели значительную атомную перестройку, и, следовательно, произошла релаксация исходных напряжений в покрытии. Были получены высокие значения твердости TiN-покрытий в широком диапазоне потенциала смещения от -5 до -400 В (температура подложки соответственно от 105 до 550 °С). Это позволило наносить сверхтвердые покрытия на оснастку из конструкционных и малолегированных сталей и увеличить их работоспособность до 10 раз [3].

Однако влияние высоковольтных импульсов на напряженное состояние, фазовый состав и структуру покрытий изучено недостаточно. Дальнейшие исследования этого влияния являются целью данной работы.

2. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

Образцы были получены при использовании вакуумно-дуговой установки «Булат-6», снабженной дополнительно генератором высоковольтных импульсов. Использовались подложки из нержавеющей стали 12Х18Н9Т с размерами 20x20x3 мм и медной фольги толщиной 0,2 мм.

При напылении образцов на подложку подавали отрицательный потенциал смещения величиной $U_s = -5$ («плавающий» потенциал), 40 и 230 В. В ряде случаев на подложку в процессе осаждения наряду с постоянным потенциалом смещения подавали импульсы отрицательного потенциала ($U_{им}$) амплитудой 2 кВ, длительностью 10 мкс и частотой следования 7 кГц. Ток дугового разряда в испарителе (I_d) составлял 100...110 А, давление азота $P_N = 0,53...0,66$ Па.

Фазовый состав и структурное состояние исследовались методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении $Cu-K_\alpha$ с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора.

Определение остаточных макронапряжений в покрытиях TiN с кубической (структурный тип NaCl) кристаллической решеткой осуществлялось методом рентгеновской тензометрии (« $a - \sin^2 \psi$ »-метод) и его модификацией в случае сильной текстуры аксиального типа.

Измерение твердости проводили с помощью индентора «Микрон-гамма» с пирамидой Берковича при нагрузке в пределах 20 Г. Испытание на износостойкость осуществлялось на режущих пластинах из быстрорежущей стали Р6М5 с покрытиями TiN на передней поверхности путем точения стали 45 со скоростью 103 м/мин, подачей 0,15 мм/об. и с глубиной резания 3 мм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ фазового состава и структурного состояния по данным рентгенодифракционных исследований показал, что на дифракционных спектрах (рис. 1, кривые 2, 3), полученных при «плавающем» потенциале смещения -5 В,

выявляются рефлексы, принадлежащие двум фазам. Наиболее интенсивные относятся к основной TiN-фазе с кубической кристаллической структурой $Vl-NaCl$ и значительно менее интенсивные – к фазе $\alpha-Ti$ с относительным объемным содержанием менее 5%. Размер кристаллитов, определенный из соотношения Селякова–Шеррера, составляет 27...30 нм. В случае покрытий, полученных при дополнительном импульсном воздействии (см. рис. 1, кривая 1) по рентгенодифракционным спектрам выявляется однофазное состояние – TiN-фаза с кубической кристаллической структурой и средним размером кристаллитов 20...21 нм.

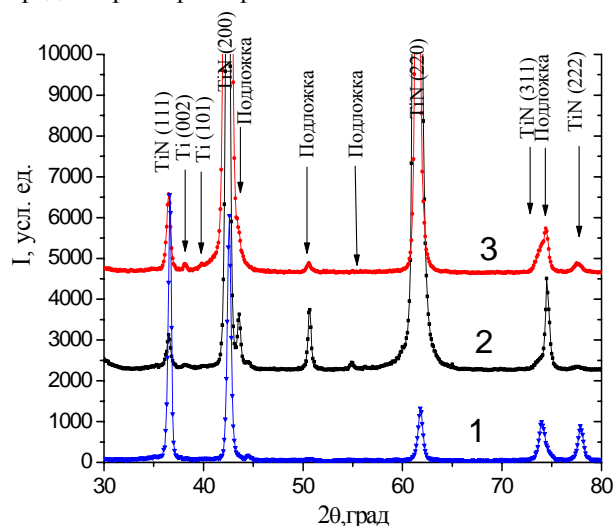


Рис. 1. Участки дифракционных спектров от покрытий нитрида титана при $U_s = -5$ В с высоковольтными импульсами (кривая 1), без высоковольтных импульсов (кривые 2 и 3), толщиной 7 (кривые 1 и 3) и 3,5 мкм (кривая 2)

В покрытиях, полученных при «плавающем» потенциале смещения, без дополнительного высоковольтного импульсного воздействия происходит формирование преимущественно ориентированных кристаллитов с осью [110] (в случае толщины покрытий 2,5 мкм) и [100] (при толщине покрытий 7 мкм) (см. рис. 1). В случае нанесения покрытий при плавающем потенциале и высоковольтном импульсном воздействии преимущественная ориентация кристаллитов практически отсутствует, что свидетельствует о высокой разориентирующей способности такого воздействия.

При увеличении потенциала смещения (U_s) до -230 В без высоковольтных импульсов тенденция образования двухфазного покрытия (фазы TiN и $\alpha-Ti$) сохраняется (рис. 2, кривая 1). При этом с увеличением U_s размер кристаллитов уменьшается, составляя при $U_s = -230$ В среднюю величину 24...25 и 15 нм для TiN- и $\alpha-Ti$ -фаз соответственно.

При подаче высоковольтных импульсов однофазное (TiN) кристаллическое состояние покрытия характеризуется существенно меньшим размером кристаллитов 12 нм.

Как при подаче высоковольтных импульсов, так и при их отсутствии в случае относительно

большого $U_s = -230$ В наблюдается формирование преимущественной ориентации кристаллитов с осью аксиальной текстуры [111], перпендикулярной плоскости поверхности роста (рис. 2).

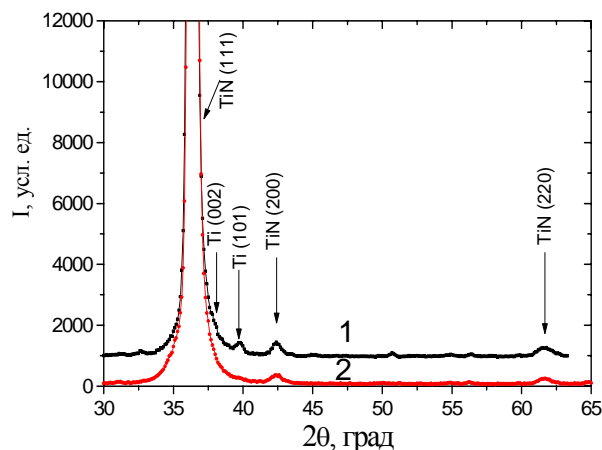


Рис. 2. Участки дифракционных спектров от покрытий нитрида титана при $U_s = -230$ В без импульсов (кривая 1) и с импульсами (кривая 2)

Сравнение дифракционных спектров от покрытий, полученных при подаче высоковольтных импульсов и разным постоянном потенциале смещения (рис. 3) показывает, что как при «плавающем» потенциале смещения (см. рис. 3, кривая 1), так и при относительно невысоком потенциале $U_s = -40$ В (см. рис. 3, кривая 2) происходит формирование поликристаллического покрытия без заметной плоскости преимущественной ориентации роста кристаллитов. И только использование относительно высокого потенциала $U_s = -230$ В приводит к появлению преимущественной ориентации роста кристаллитов, выражаемой на дифракционных спектрах в перераспределении интенсивности пиков (см. рис. 3, кривая 3).

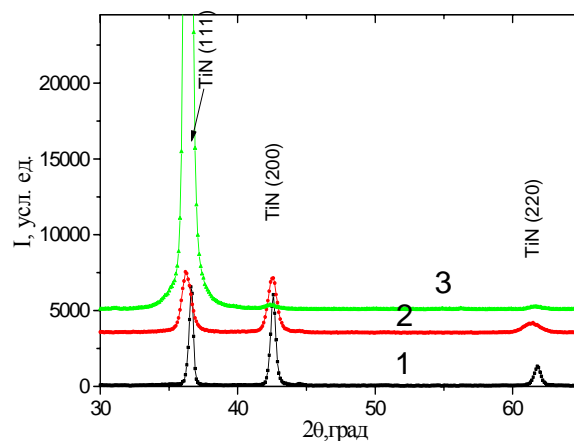


Рис. 3. Участки дифракционных спектров от покрытий нитрида титана с высоковольтными импульсами при потенциале смещения: -5 (кривая 1), -40 (кривая 2) и -230 В (кривая 3)

Для исследования упругонапряженного состояния использовался метод рентгеновской тензометрии (« $\alpha\text{-sin}^2\psi$ »-метод), а в случае с сильной текстурой аксиального типа – его модификация, основанная на измерении межплоскостных расстояний от различных плоскостей при

определенных, кристаллографически заданных углах наклона ψ -образца. Из приведенных на рис. 4 « $a\text{-}\sin^2\psi$ »-графиков видно, что с увеличением постоянного потенциала смещения на подложке уровень остаточной деформации сжатия повышается.

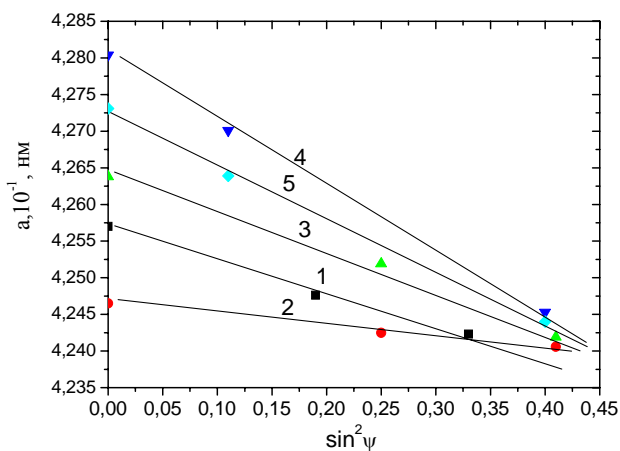


Рис. 4. Зависимость « $a\text{-}\sin^2\psi$ » для покрытий нитрида титана TiN:

- 1 – без импульсов, $U_s = -5$ В; 2 – с импульсами, $U_s = -5$ В; 3 – с импульсами, $U_s = -40$ В; 4 – без импульсов, $U_s = -230$ В; 5 – с импульсами, $U_s = -230$ В

Результаты расчета периода решетки в ненапряженном сечении (a) и остаточных напряжений в покрытиях (σ) (при расчете в предположении квазиизотропности материала покрытия использовался усредненный модуль Юнга $E=453$ ГПа, полученный из данных по наноиндентированию) приведены в таблице.

Результаты расчета периода решетки в ненапряженном сечении (a) и остаточных напряжений в покрытиях (σ), знак «-» указывает на напряжения сжатия)

Номер образца	Режимы получения	a , нм	ε , %	σ , ГПа
1	Без импульсов, $U_s = 0$ В	0,42394	-1,03	-3,79
2	С импульсами $U_s = 0$ В	0,42407	-0,34	-1,25
3	С импульсами $U_s = -40$ В	0,42438	-1,31	-4,8
4	Без импульсов $U_s = -230$ В	0,42461	-2,12	-7,8
5	С импульсами $U_s = -230$ В	0,42451	-1,71	-6,3

Из таблицы видно, что подача постоянного напряжения смещения приводит как к увеличению сжимающих напряжений (деформации сжатия) в покрытии, так и к увеличению периода решетки в недеформированном сечении, что свидетельствует об имплантационной причине такого эффекта. Отметим, что подача дополнительных высоковольтных импульсов приводит как к

частичной релаксации напряжений, так и определяет относительное снижение периода решетки, что свидетельствует о внесении таким облучением релаксационного фактора при формировании структурно-напряженного состояния конденсируемого покрытия.

Характерной особенностью покрытий, осажденных с высоковольтными высокочастотными импульсами, является увеличение их твердости от значений 38...45 ГПа при «плавающем» и низком (менее -100 В) потенциалах смещения до сверхтвердого состояния с твердостью 60...62 ГПа при большем потенциале смещения (-150...230) В.

Еще одним важным показателем работоспособности TiN-покрытий является их износостойкость.

Проведенные в работе исследования стойкости режущих пластин из быстрорежущей стали Р6М5 с покрытиями TiN путем точения стали 45 показали, что резы с покрытиями, нанесенными в условиях высоковольтного импульсного воздействия, более эффективны даже при низком постоянном потенциале U_s (рис. 5).

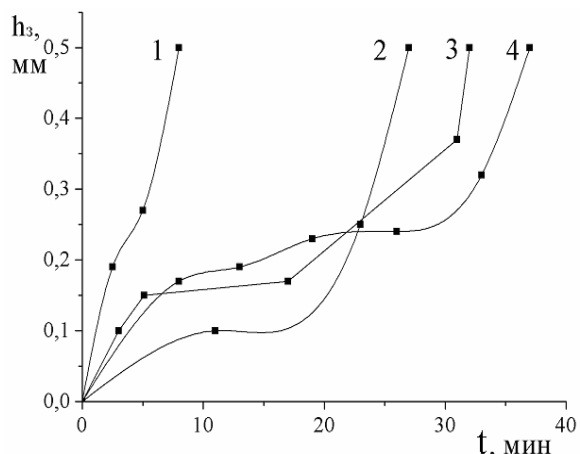


Рис. 5. Графики зависимости износа реза по задней поверхности (h_3) от времени точения (t):

- 1 – без покрытия;
2 – покрытие без импульсов, $U_s = -230$ В;
3 – покрытие с импульсами и низким $U_s = -20$ В;
4 – покрытие с импульсами и высоким $U_s = -200$ В

ЛИТЕРАТУРА

1. M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, R.N. Tarant, S.H.M. Lim, D.G. McCulloch. Plasma-based ion implantation utilising a cathodic arc plasma // *Surface and Coatings Technology*. 2003, v. 156, p. 136–142.
2. J. Pelletier, A. Anders. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of physics, technology and applications // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2005, v. 33, N 6, p. 1944–1959.
3. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. *Вакуумно-дуговые покрытия*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010, 317 с.

Статья поступила в редакцию 12.07.2011 г.

МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, СТРУКТУРА Й НАПРУЖЕНИЙ СТАН ВАКУУМНО-ДУГОВИХ TiN-ПОКРИТТІВ, ЯКІ ВИПАЛИ В ОСАДОК ПРИ ПОДАЧІ НА ПІДКЛАДКУ ВИСОКОВОЛЬТНИХ ІМПУЛЬСІВ У ПРОЦЕСІ ОСАДЖЕННЯ

*О.В. Соболев, А.А. Андреев, С.Н. Григорьев, В.Ф. Горбань, М.А. Волосова,
С.В. Альшин, В.А. Столбовой*

Методом вакуумно-дугового осадження з використанням іонної імплантації (спосіб РВІІД) отримані покриття нітриду титану із твердістю, досягаючої 62 ГПа, і високою стійкістю до зношування при різанні. Подача високовольтних імпульсів приводить до формування стабільного структурного стану мононітриду титану з кубічною (структурний тип NaCl) кристалічною ґраткою. Порівняння структури і напруженого стану покриттів нітриду титану, отриманих за звичайною схемою без подачі додаткових високовольтних імпульсів на підкладку в процесі осадження і з накладенням таких імпульсів, показує, що особливостями впливу імпульсів є значне зменшення розмірів кристалітів та їх неорієнтований ріст при невеликому значенні потенціалів зсуву на підкладці (від «плаваючого» біля -5 до -40 В), а також значне зниження внутрішніх напружень.

PHYSICAL CHARACTERISTICS, STRUCTURE AND STRESS STATE OF VACUUM-ARC TiN COATING, DEPOSITION ON THE SUBSTRATE WHEN APPLYING HIGH-VOLTAGE PULSE DURING THE DEPOSITION

*O.V. Sobol', A.A. Andreev, S.N. Grigoriev, V.F. Gorban', M.A. Volosova,
S.V. Aleshin, V.A. Stolbovoy*

Method of vacuum-arc deposition with ion implantation, (mode PBIID) obtained by coating of titanium nitride with a hardness of 62 GPa and reaches a high resistance to wear during the cutting. Submission of high-voltage pulses results in the formation of a stable structural state of titanium with cubic mononitride (structural type NaCl) crystal lattice. Comparison of the structure and stress state of titanium nitride coatings obtained in the usual way without additional supply of high-voltage pulses to the substrate during the deposition and the imposition of such pulses, shows that the influence of the pulse characteristics are a significant decrease in crystallite size and undirected growth at low significance of potential bias on substrate (from the "floating" around -5 to -40 V), and a significant reduction of internal stresses.