

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 539.231; 621.793

ЗЛОЦКИЙ
Сергей Владимирович

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАН-ХРОМ-
НИТРИДНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНО-
ДУГОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

по специальности
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Минск, 2016

Работа выполнена в Белорусском государственном университете.

Научный руководитель – **Анищик Виктор Михайлович**,
доктор физико-математических наук, профессор,
декан физического факультета Белорусского
государственного университета.

Официальные оппоненты: **Гайдук Петр Иванович**,
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры физической электроники
и нанотехнологий Белорусского государ-
ственного университета;

Андреев Михаил Анатольевич,
кандидат физико-математических наук,
директор обособленного хозрасчетного
структурного подразделения «Институт свар-
ки и защитных покрытий» ГНУ «Институт
порошковой металлургии».

Оппонирующая организация – ГНУ «Физико-технический институт НАН
Беларуси».

Защита состоится «02» декабря 2016 г. в 16.00 на заседании совета по за-
щите диссертаций Д 02.01.16 при Белорусском государственном университете
по адресу: 220030 Минск, ул. Ленинградская 8 (корпус юридического факуль-
тета), ауд. 407. Телефон ученого секретаря – 209-57-09.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Бе-
лорусского государственного университета.

Автореферат разослан «27» октября 2016 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
доктор физ.-мат. наук профессор

А.К. Федотов

ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных направлений физики конденсированного состояния является разработка и исследование способов улучшения поверхностных свойств различных материалов. Как известно, эффективность, долговечность, надежность деталей и узлов механизмов в значительной степени определяются не объемными, а поверхностными свойствами. В настоящее время для модификации и улучшения свойств поверхности металлов широкое применение получили методы, основанные на воздействии высокоэнергетических потоков на поверхность материалов.

Тройные покрытия на основе переходных металлов в настоящее время вызывают большой интерес для получения структур с различными механическими свойствами. Разнообразие процессов кристаллизации и возможность изменения элементного и фазового состава по толщине растущего слоя при использовании физических методов осаждения позволяет получить оптимальные характеристики защитных покрытий: высокую твердость, износо- и коррозионную стойкость. К наиболее износостойким следует отнести тройные нитридные системы на основе Cr, такие как (Ti,Cr)N, (Cr,Al)N и (Cr,Ta)N, в связи с хорошей износостойкостью нитрида хрома.

Однако непосредственное напыление стехиометрических составов соответствующих нитридов на поверхность подложки уменьшает адгезионную прочность благодаря их высокой хрупкости и сжимающим напряжениям. Переход от тройных нитридных систем с постоянным составом к системам с переменной концентрацией элементов, как на межфазной границе, так и внутри покрытия представляют интерес в связи с возможностью значительного улучшения адгезионных и трибологических свойств. Покрытия переменного состава, в которых концентрация основных элементов изменяется (возрастает или убывает) с глубиной, получили название градиентных покрытий.

Таким образом, решение таких задач является актуальным и позволит разработать физические основы формирования градиентных нитридных покрытий с заданным распределением структурно-фазового состояния и механических свойств, обладающих высокой твердостью, износостойкостью, адгезивными и когезионными характеристиками.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научно-исследовательскими программами (проектами) и темами

Диссертационная работа выполнена в Белорусском государственном университете в рамках плана НИР БГУ. Тема диссертации соответствует перечням

приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2002-2005 годы: утвержденному постановлению Совета Министров Республики Беларусь № 111 от 29 января 2002 г., на 2006-2010 годы; утвержденному постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 512 от 17 мая 2005 г., на 2011-2015 годы; утвержденному постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 886 от 9 июня 2010 г., в частности, пункту 8.1. (2011-2015 гг.) структура и физические свойства конденсированных сред, новые магнитные, сегнетоэлектрические, полупроводниковые, сверхпроводящие, радиационностойкие и сверхтвердые материалы и композиты, фотонные и нелинейно-оптические кристаллы.

Диссертационная работа выполнялась в рамках следующих научных программ и исследовательских проектов:

– ГПФИ «Кристаллофизика», задание «Структура и свойства высокотвердых нитридных и карбонитридных материалов, синтезированных при воздействии концентрированных ионно-плазменных потоков на металлы и сплавы» (№ г.р. 2003, 2003-2005 гг.);

– МПФИ «Низкоразмерные системы-2» «Разработка физических основ технологии вакуумно-плазменного синтеза покрытий на основе нитридов переходных металлов с низкоразмерным структурированием» (№ 2001512, 2001-2005 гг.);

– ГКПНИ «Кристаллические и молекулярные структуры», задание «Структурно-фазовое состояние многокомпонентных приповерхностных слоев металлических и полупроводниковых материалов, формируемых при воздействии концентрированных плазменных потоков» (№ 20063174, 2006-2010 гг.);

– ГПОФИ «Высокоэнергетические, ядерные и радиационные технологии», задание 1.33 «Разработка физических принципов повышения износостойкости твердых сплавов при воздействии совмещенных интенсивных ионно-плазменных потоков» (№ 20063498, 2006-2010 гг.);

– ГНТП «Эталоны и научные приборы», задание 1.03 «Разработать и изготовить автоматизированную установку для исследования процессов трения в модифицированных слоях и тонких покрытиях» (№20066054, 2006-2007 гг.);

– проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Наука» «Формирование нового класса износостойких композиционных покрытий с градиентным распределением элементов» (№20081685, договор Ф08-250 01.04.2008 г.);

– совместного проекта между Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований и Национальным центром научных исследований Франции «Структура защитных тройных нитридных покрытий, сформирован-

ных вакуумно-дуговым осаждением и магнетронным распылением» (№20091951, договор Ф09Ф-007 от 15.04.2009 г.);

– проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований для молодых ученых «Наука М» «Структура и свойства защитных многослойных покрытий, формируемых при комбинированном вакуумно-дуговом и электрохимическом осаждении» (№20113284, договор Ф11М-197 от 15.04.2011 г.).

Цель и задачи исследований

Целью работы являлось установление особенностей формирования структурно-фазового состояния, изменения элементного состава и механических свойств градиентных нитридных покрытий TiCrN, сформированных вакуумно-дуговым методом в результате комбинированного воздействия ионно-плазменных потоков титана и хрома переменной плотности в атмосфере азота.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- сформировать покрытия TiCrN переменного состава при комбинированном воздействии плазменных потоков переменной плотности;
- выявить особенности элементного состава и структурно-фазового состояния покрытий TiCrN переменного состава;
- исследовать механические свойства покрытий переменного состава.

Объектами исследования служили бинарные TiN, CrN и тройные покрытия TiCrN, сформированные ионно-плазменным методом при комбинированном воздействии плазменных потоков постоянной и переменной плотности. Выбор в качестве объекта исследования защитных покрытий TiCrN обусловлен следующим: система Ti-Cr-N обладает возможностью формирования непрерывного ряда твердых растворов TiN-CrN; покрытия TiCrN обладают высокой твердостью и износостойкостью. Покрытия TiN, CrN использовались для выявления особенностей влияния плотности плазменного потока каждого из металлов.

Предметом исследования являлись элементный и фазовый состав, микроструктура, твердость и трибологические свойства, а также основные механизмы их изменения в градиентных покрытиях TiCrN.

Научная новизна

Научная новизна работы заключается в установлении закономерностей изменения элементного состава и микроструктуры градиентных покрытий TiCrN в зависимости от отношения плотностей ионных токов титана и хрома, а также плотности их суммарного ионного тока при совмещении плазменных потоков титана и хрома в атмосфере азота.

Показано, что изменения отношения плотностей ионных токов титана и хрома дает возможность формировать нитридные покрытия TiCrN с градиентным распределением титана и хрома по глубине, а изменение плотности их суммарного ионного тока – покрытия с переменным распределением микроструктуры по глубине.

Обнаружено уменьшение поперечного размера столбчатых зерен до 70-80 нм и увеличение дисперсности субзерен в 1,5-2 раза по сравнению с покрытием постоянного состава $Ti_{0,56}Cr_{0,44}N$ в градиентных покрытиях TiCrN.

Установлено, что увеличение градиента распределения титана и хрома по глубине до 22 ат. %/мкм приводит к уменьшению в 1,3 раза уровня сжимающих напряжений в градиентных покрытиях, по сравнению с покрытием постоянного состава $Ti_{0,56}Cr_{0,44}N$.

Разработанная методика расчета твердости градиентных по составу покрытий, позволяющая вычислить твердость, как всего градиентного покрытия, так и ее распределение по глубине.

Обнаружено повышение твердости до 18 % при одновременном снижении уровня сжимающих напряжений в 1,3 раза в градиентных по составу и повышение до 46 % в переменных по микроструктуре покрытиях TiCrN. А также линейное изменение твердости в диапазоне 15,1-37,3 ГПа и коэффициента трения в диапазоне 0,4-0,8 по глубине в градиентных покрытиях TiCrN.

Положения диссертации, выносимые на защиту

1. Условия создания покрытий с переменным элементным составом и микроструктурой по глубине, заключающиеся в вакуумно-дуговом осаждении в атмосфере азота (давление азота 10^{-1} Па), при потенциале на подложке - 120 В нитридного покрытия при одновременном изменении во-первых, отношения плотностей ионных токов титана и хрома в диапазоне 0,2...2,3, приводящим к формированию покрытий с градиентным распределением титана и хрома по глубине (14 и 22 ат. %/мкм), вследствие роста слоев с различным соотношением концентраций металлических компонент, во-вторых, плотности суммарного ионного тока титана и хрома в диапазоне 5,5-17,2 мА/см², обуславливающее формирование покрытий со структурой зерен меняющейся от столбчатой к глобулярной по глубине, что связано с изменением гомологической температуры и интенсивности ионной бомбардировки в процессе роста покрытий, что может быть использовано для создания новых способов формирования материалов и управления их составом по глубине.

2. Установленные особенности микроструктуры и фазообразования градиентных покрытий, заключающиеся для градиентных по составу систем в уменьшении поперечного размера столбчатых зерен в 1,8 раз, повышении дис-

перности субзерен в 1,5-2 раза, снижении в 1,3 раза уровня сжимающих напряжений, по сравнению с покрытием постоянного состава $Ti_{0,56}Cr_{0,44}N$, формировании твердого раствора $(Ti_xCr_{1-x})N$ с переменной концентрацией титана ($x=0,24-0,86$) и хрома по глубине, а для переменных по микроструктуре систем в изменении по глубине структуры (от столбчатой к глобулярной) и размера зерен (от 30 до 60 нм), что является перспективным для создания новых материалов путем конструирования покрытий с заданным распределением структурно-фазового состояния по глубине.

3. Особенности механических свойств градиентных покрытий, заключающиеся в повышении твердости до 18 % при одновременном снижении уровня сжимающих напряжений в 1,3 раза (градиентные по составу) и до 46 % (градиентные по микроструктуре), увеличении до 11 % критической нагрузки по сравнению с покрытием постоянного состава $Ti_{0,56}Cr_{0,44}N$, а также в линейном изменении коэффициента трения (0,4...0,8) и твердости (15,1...37,3 ГПа) по глубине, что может быть использовано в машиностроении при создании твердых, износостойких защитных покрытий, сочетающих высокие функциональные свойства с высокими адгезивными и когезионными характеристиками.

Личный вклад соискателя

В диссертационной работе изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований, выполненных соискателем лично. Научным руководителем доктором физ.-мат. наук, профессором В.М. Анищиком была сформулирована тематика и определены направления исследований, совместно с ним проводилось обсуждение и выбор экспериментальных методик, анализ и интерпретация полученных результатов. Доктор физ.-мат. наук В.В. Углов предоставил методологическую и консультативную помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов. Спектры Оже-электронов были получены при содействии Уховым В.А. Исследования по наноиндентированию образцов были проведены кандидатом тех. наук Дубом С.Н. Исследования напряжений были проведены профессором Абади Г. Остальные соавторы работ занимались изучением вопросов, не затрагивающих тему диссертационной работы.

Апробация результатов диссертации

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на V (2004 г.) и VII (2008 г.) международных конференциях «Ионная имплантация и другие приложения ионов» (Казимеж Дольный, Польша); V (2003 г.), X (2013 г.) Международных конференциях «Взаимодействие излучений с твердым телом» (ВИИТ) (Минск); XI, XII Республиканских научных конференциях аспирантов, магистрантов и студентов по физике конденсированного состояния

(ФКС) (Гродно, 2003-2004 г.г.); Международных конференциях E-MRS «Spring meeting» (Стразбург, Франция, 2003-2007 г.г.); XXXIII-XXXIV Международных конференциях по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2003-2004 г.г.); III International Symposium New electrical and electronic technologies and their industrial implementation (Zakopane, Poland, 2003); XX российская конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, Россия, 2004 г.); XIV российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, Россия, 2005); IV International Conference «Plasma Physics and Plasma Technology» (PPPT) (Минск, 2006 г.); Международная научно-техническая конференция «Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов» (Минск, 2006 г.); 2007 Denver X-ray Conference (Denver, Colorado, USA, 2007); Международная научно-техническая конференция «Приборостроение-2008» (Минск, 2008 г.); Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2009 г.); 2-ая международная научно-техническая конференция «Приборостроение-2009» (Минск, 2009); Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2011) (Alushta, Crimea, Ukraine, 2011); Международная научно-практическая конференция (С.-Петербург, 2011 г.).

Опубликованность результатов диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в 25 научных работах, в том числе 7 статьях в научных изданиях в соответствии с п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (общим объемом 3,4 авторского листа), 1 статье в сборнике научных трудов, 11 статьях в сборниках материалов научных конференций, 6 тезисах.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка. Полный объем диссертации составляет 136 страниц, в том числе 56 рисунков занимают 22 страницы, 15 таблиц – 5 страниц. Библиографический список содержит 191 наименование, включая собственные публикации автора.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В **первой главе** проведен анализ литературных источников, описывающих плазменные методы формирования композиционных покрытий, как с постоянным, так и с переменным элементным составом по глубине. Показано, что формирования структуры и состава покрытий при переменных режимах осаждения,

позволяет эффективно улучшать свойства защитных покрытий и создавать материалы с заданным распределением состава и физико-механических характеристик по глубине. Сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** описываются методы экспериментальных исследований – рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), вторично-ионная масс-спектроскопия (ВИМС), рентгеноструктурный анализ (РСА), расчет напряжений методом $\sin^2 \psi$, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и растровая электронная микроскопия (РЭМ), измерение твердости при микро- и наноиндентировании, адгезионные и трибологические исследования.

Описывается объект исследования – покрытие TiCrN с переменным распределением титана и хрома по глубине, концепция и способ его формирования в результате осаждения из плазменной фазы (метод КИБ) в непрерывном режиме при синхронном изменении плотностей плазменных потоков титана и/или хрома в атмосфере азота ($p_N=10^{-1}$ Па) и при отрицательном потенциале на подложке 120 В. Диапазон изменения плотностей токов составлял для титана от 2,2 до 7,6 мА/см² и для хрома от 9,6 до 3,3 мА/см².

В **третьей главе** представлены основные результаты исследования пространственного распределения элементов в покрытиях TiN, CrN, сформированных при воздействии плазменного потока титана или хрома переменной плотности в атмосфере азота, и в покрытиях TiCrN, полученных при одновременном осаждении плазменных потоков титана и хрома переменной плотности или переменной плотности только одного металла. Рассмотрено влияние энергии ионов на пространственное распределение элементов в градиентных покрытиях TiCrN.

Обнаружено, что при конденсации с ионной бомбардировкой в атмосфере азота ($p_N=10^{-1}$ Па), отрицательном потенциале на подложке 120 В и совмещении ионно-плазменных потоков титана и хрома переменной плотности на подложке монокристаллического Si или железа формируются покрытия на основе нитридов титана и хрома с градиентным распределением металлических компонентов по глубине (рисунок 1).

Установлено, что при увеличении ионного тока титана (от 2,2 до 7,6 мА/см²) и уменьшении тока хрома (от 9,6 до 3,3 мА/см²) формируются покрытия TiCrN с постоянным градиентом 14 ат. %/мкм (рисунок 1а), а при обратном режиме градиент концентрации увеличивается до 22 ат. %/мкм (рисунок 1б). В случае одновременного увеличения или уменьшения ионных токов титана и хрома формируются покрытия $Ti_{0,68}Cr_{0,32}N$ (рисунок 1в) и $Ti_{0,66}Cr_{0,34}N$

(рисунок 1г), соответственно, с однородным распределением титана и хрома по глубине.

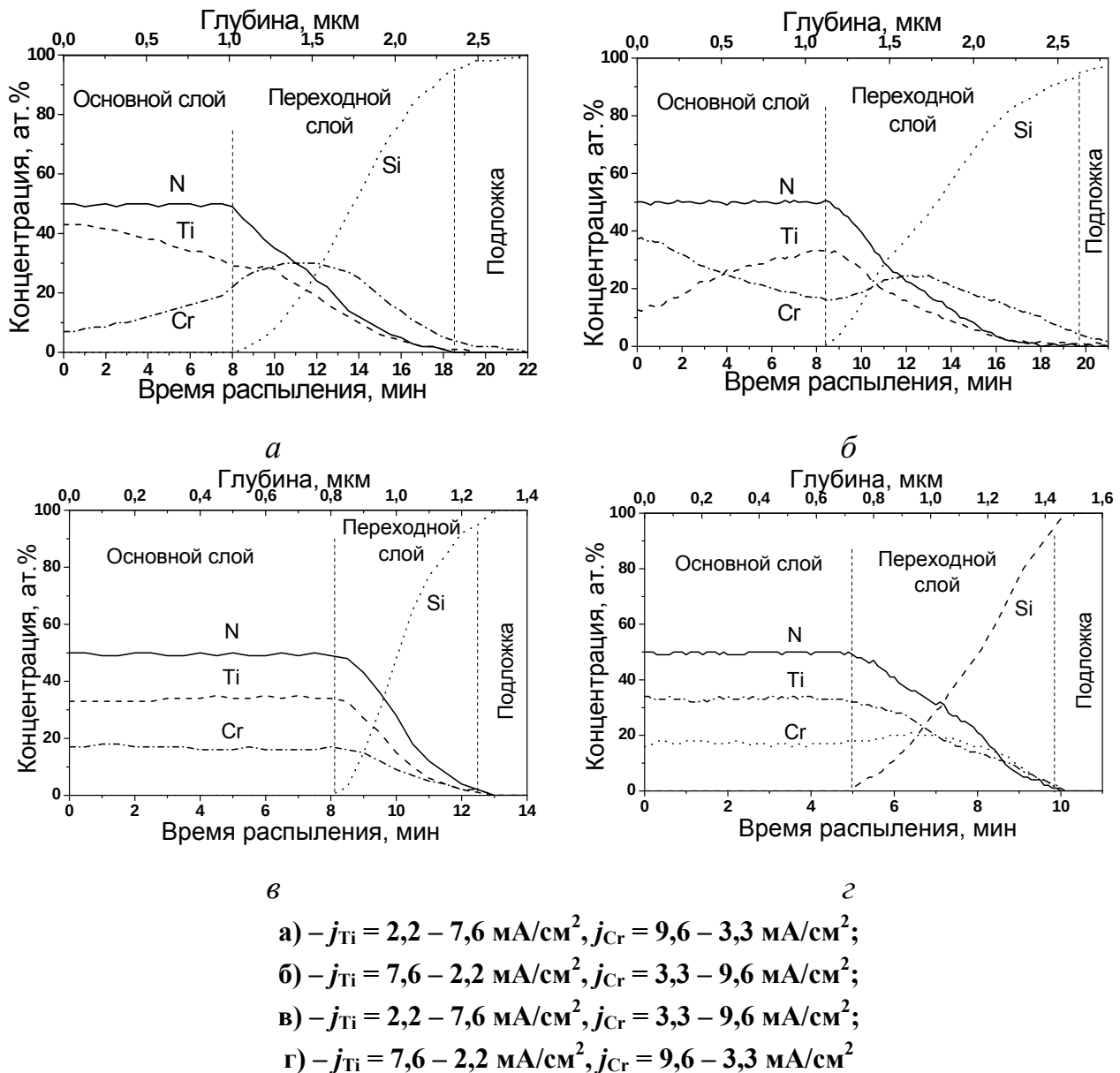


Рисунок 1. – Распределение элементов по глубине (метод ОЭС) в покрытиях TiCrN, сформированных на подложке Si при воздействии плазменных потоков титана и хрома переменной плотности в среде азота

Формирование градиентного распределения титана и хрома по глубине обусловлено процессами термической диффузии титана и хрома и происходит путем последовательного роста слоев с различным соотношением концентраций металлических компонентов, которое определяется соотношением плотностей плазменных потоков Ti и Cr у поверхности покрытия.

Выявлено увеличение на 9 ат.% концентрации титана в градиентных покрытиях TiCrN, сформированных при постоянной плотности ионного тока ти-

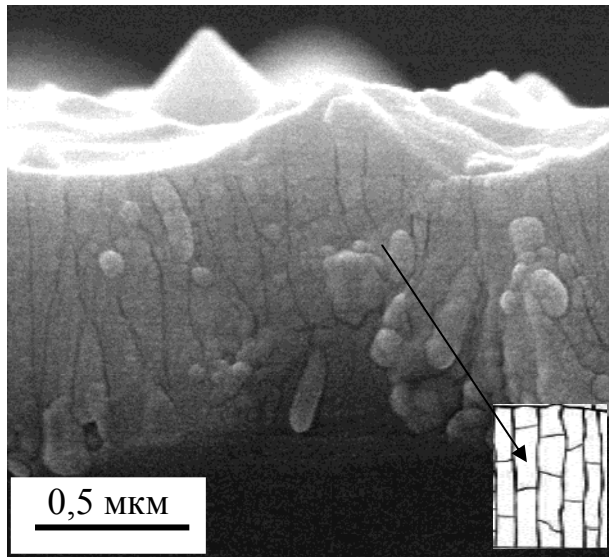
тана ($10,2 \text{ мА/см}^2$) и увеличении тока хрома (от $9,6$ до $15,5 \text{ мА/см}^2$), при повышении энергии ионов титана от 76 (потенциал на подложке 0 В) до 454 эВ (потенциал на подложке -210 В). Установлено, что изменение энергии ионов не оказывает влияние на градиент концентрации покрытий. Рост концентрации титана происходит за счет уменьшения скорости осаждения хрома при снижении среднего заряда ионов хрома в результате ионизации реакционного газа азота.

В четвертой главе приведены результаты исследования микроструктуры и фазового состава покрытий TiN , CrN , сформированных при воздействии плазменного потока титана или хрома переменной плотности в атмосфере азота, и покрытий TiCrN , полученных при одновременном осаждении плазменных потоков титана и хрома переменной плотности. Представлены данные по уровню макронапряжений в градиентных покрытиях TiCrN и их распределению по глубине. Рассмотрено влияние энергии ионов на микроструктуру и фазовый состав градиентных покрытий TiCrN . Рассмотрены основные физические процессы формирования градиентных покрытий.

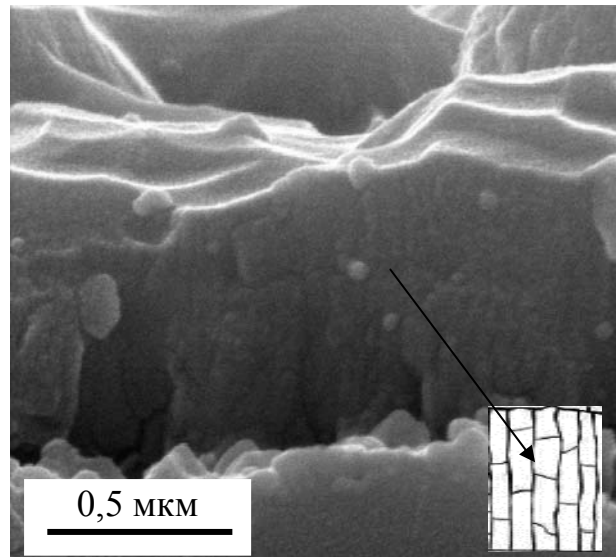
Методами РЭМ и ПЭМ обнаружено, что при воздействии плазменных потоков титана и хрома постоянной плотности формируются покрытия $\text{Ti}_{0,56}\text{Cr}_{0,44}\text{N}$ со столбчатой структурой зерен (поперечный размер зерен $80\text{-}90 \text{ нм}$), фрагментированных на субзерна (размер субзерен $15\text{-}20 \text{ нм}$) (рисунок 2д). Обнаружено, что градиентные по составу покрытия с градиентом концентрации $14 \text{ ат. \% / мкм}$ характеризуются уменьшением поперечного размера столбчатых зерен до $70\text{-}80 \text{ нм}$ и увеличением дисперсности субзерен в $1,5\text{-}2$ раза по сравнению с покрытием постоянного состава $\text{Ti}_{0,56}\text{Cr}_{0,44}\text{N}$ (рисунок 2а). Для данных покрытий выявлена комбинированная микроструктура, сочетающая в себе ярко выраженные столбчатые и слабо выраженные глобулярные зерна с поперечным размером $70\text{-}80 \text{ нм}$ (рисунок 2а).

Формирование покрытий с градиентом концентрации $22 \text{ ат. \% / мкм}$ позволяет уменьшить поперечный размер столбчатых зерен до 50 нм (рисунок 2б). Микроструктура данных покрытий характеризуется слабовыраженными столбчатыми зернами (70 нм) и ярко выраженные отдельные зерна (глобулярная структура) со средним размером менее 50 нм (рисунок 2б). Установлено, что изменение отношения ионных токов титана и хрома в процессе осаждения приводит к подавлению роста столбчатых кристаллитов ионной бомбардировкой за счет увеличения числа центров зародышеобразования.

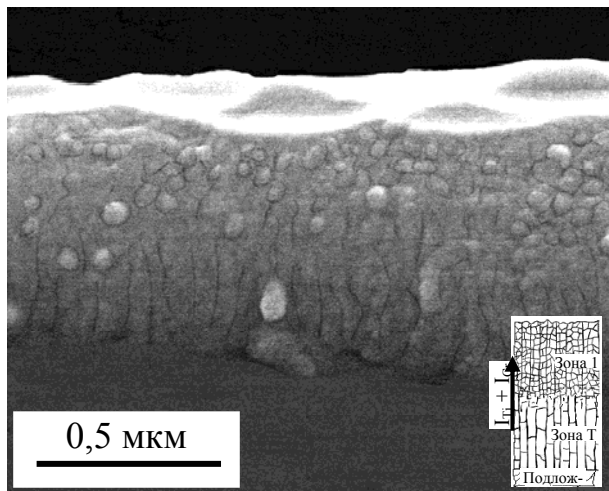
Обнаружено, что при нулевом потенциале на подложке формируется структура градиентных покрытий TiCrN с неориентированными столбчатыми кристаллами, а при увеличении по модулю отрицательного потенциала на подложке от 30 до 210 В образуется столбчатая структура покрытий и происходит увеличение поперечного размера столбчатых зерен до 150 нм . Установлено, что



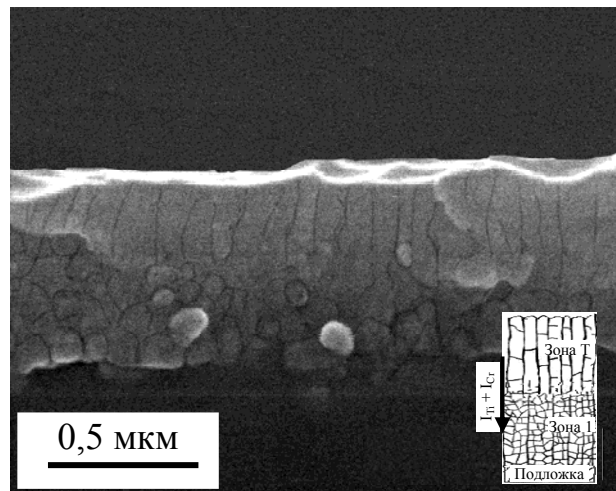
а



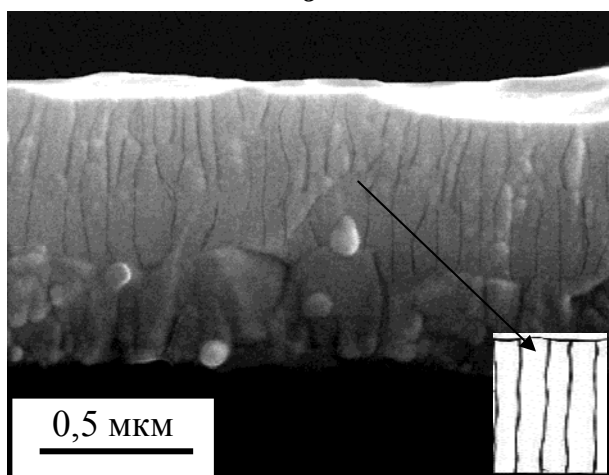
б



в



г



д

- а) $-j_{Ti} = 2,2-7,6 \text{ mA/cm}^2, j_{Cr} = 9,6-3,3 \text{ mA/cm}^2$;
 б) $-j_{Ti} = 7,6-2,2 \text{ mA/cm}^2, j_{Cr} = 3,3-9,6 \text{ mA/cm}^2$;
 в) $-j_{Ti} = 2,2-7,6 \text{ mA/cm}^2, j_{Cr} = 3,3-9,6 \text{ mA/cm}^2$;
 г) $-j_{Ti} = 7,6-2,2 \text{ mA/cm}^2, j_{Cr} = 9,6-3,3 \text{ mA/cm}^2$;
 д) $-j_{Ti} = 7,6 \text{ mA/cm}^2, j_{Cr} = 9,6 \text{ mA/cm}^2$

Рисунок 2. – РЭМ изображение скола покрытий TiCrN, сформированных на подложке Si при переменной (а-г) и постоянной (д) плотности ионных токов титана и хрома в среде азота. На вставке структурная модель покрытия

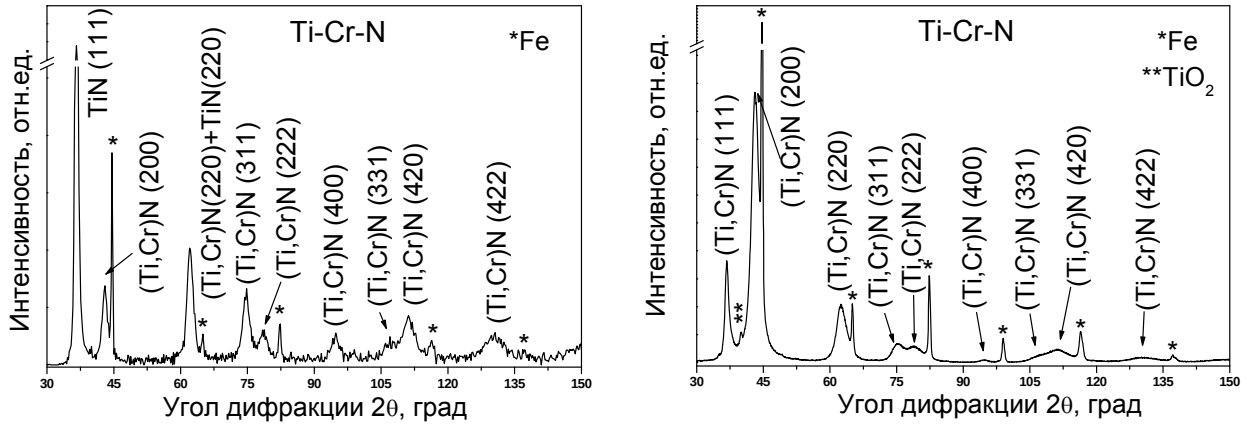
повышение модуля отрицательного потенциала на подложке приводит к увеличению температуры осаждения и к росту зерен в более термодинамически равновесных условиях, что обуславливает увеличение размера зерен. Изменение отношения ионных токов титана и хрома в процессе осаждения приводит к подавлению роста столбчатых кристаллитов ионной бомбардировкой за счет увеличения числа центров зародышеобразования.

Выявлено, что при увеличении плотности суммарного плазменного потока $j_{Ti}+j_{Cr}$ от 5,5 до 17,2 мА/см² формируется покрытие TiCrN с переменной микроструктурой по глубине от столбчатой к глобулярной у поверхности (рисунок 2в). Для режима уменьшения $j_{Ti}+j_{Cr}$ от 17,2 до 5,5 мА/см² микроструктура в покрытии меняется от глобулярной к столбчатой у поверхности (рисунок 2г). Предложена феноменологическая модель микроструктуры градиентных покрытий TiCrN, учитывающая изменение плотности суммарного плазменного потока $j_{Ti}+j_{Cr}$ и гомологической температуры в процессе осаждения, приводящих к изменению количества центров зародышеобразования, рекристаллизации и замедлению роста столбчатых зерен при ионной бомбардировке, что позволяет прогнозировать распределение микроструктуры покрытий по глубине (рисунок 2в, д. Вставка).

Методом РСА обнаружено, что градиентные по составу покрытия TiCrN представляют собой твердый раствор замещения (Ti,Cr)N на основе нитридов титана и хрома (рисунок 3). При высокой концентрации титана (42 ат. %) у поверхности твердый раствор переходит в стехиометрический нитрид титана TiN (рисунок 3а), что согласуется с данными о высокой концентрации титана у поверхности (рисунок 1а). Установлено, что градиентные покрытия представляют собой ряд (совокупность) твердых растворов замещения (Ti_xCr_{1-x})N с переменной концентрацией титана ($0,58 \leq x \leq 0,86$ и $0,24 \leq x \leq 0,68$) и хрома по глубине соответствующей концентрационному градиенту (14 и 22 ат. %/мкм, соответственно).

Расчет методом $\sin^2\psi$ макронапряжений в покрытиях TiCrN выявил уменьшение внутренних сжимающих напряжений в градиентных покрытиях (-4,3 – -4,1 ГПа) в 1,3 раза в сравнении с системой Ti_{0,56}Cr_{0,44}N (-5,6 ГПа) постоянного состава, что обусловлено градиентным распределением титана по глубине.

В пятой главе представлена методика расчета твердости градиентных покрытий TiCrN. Показан способ определения твердости градиентных покрытий методом наноиндентирования по глубине и результаты исследования твердости покрытий TiN, CrN и TiCrN, сформированных при воздействии плазменных потоков титана и/или хрома. Приведены данные по трибологическим свойствам покрытий TiN, CrN и TiCrN, и адгезионной прочности покрытий TiCrN.



а

б

а) – $j_{\text{Ti}} = 2,2 - 7,6 \text{ mA/cm}^2$, $j_{\text{Cr}} = 9,6 - 3,3 \text{ mA/cm}^2$;б) – $j_{\text{Ti}} = 7,6 - 2,2 \text{ mA/cm}^2$, $j_{\text{Cr}} = 3,3 - 9,6 \text{ mA/cm}^2$

Рисунок 3. – Рентгенограммы тройных покрытий TiCrN на стальной подложке (Ст3)

Разработана методика расчета твердости градиентных по составу покрытий, учитывающая влияние концентрации титана (x) на энергию связи в твердом растворе $(\text{Ti}_x\text{Cr}_{1-x})\text{N}$, взаимосвязь между модулем объемной упругости, сдвига и твердостью поликристаллических материалов, переменную концентрацию титана по глубине в градиентном покрытии и позволяющая вычислить твердость градиентного покрытия, так и распределение твердости по глубине. Получена зависимость твердости градиентных по составу покрытий $(\text{Ti}_x\text{Cr}_{1-x})\text{N}$ от концентрации титана (x):

$$H_V = 84,68x^4 - 146,26x^3 + 92,89x^2 - 8,03x + 18,20. \quad (1)$$

Предложен способ определения твердости градиентных покрытий, учитывающий твердость подложки и относительную глубину индентирования:

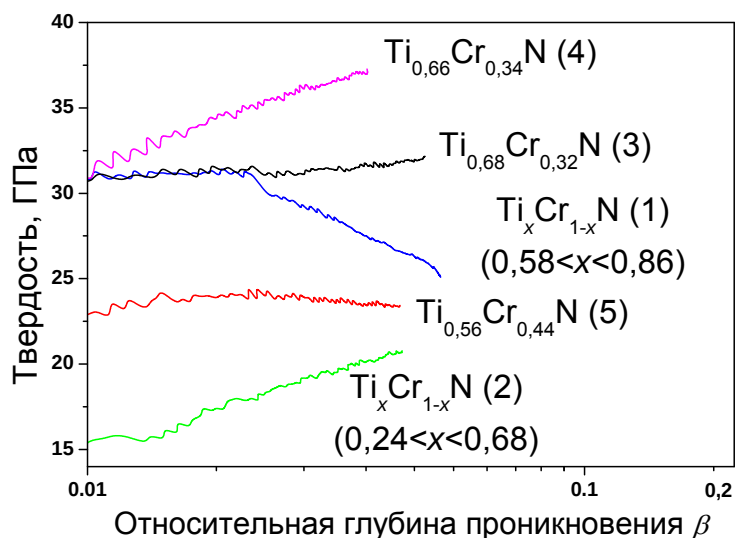
$$H_c = H_{\text{под}} + \frac{H_{\text{п}} - H_{\text{под}}}{1 + k\beta^n}, \quad (2)$$

где n – показатель степени, который зависит от типа деформации и геометрии индентора. Данный способ позволяет определить твердость покрытий для глубин индентирования превышающих 1/10 от толщины покрытия.

Методом наноиндентирования (согласно формуле (2)), выявлено повышение твердости до 18 % в покрытиях переменного состава $\text{Ti}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ (концентрационный градиент 14 ат. %/мкм) и до 46 % в покрытии с переменной микроструктурой $(\text{Ti}_{0,66}\text{Cr}_{0,34}\text{N})$ в сравнении с покрытием постоянного состава

$\text{Ti}_{0,56}\text{Cr}_{0,44}\text{N}$, что связано с эффектом твердорастворного упрочнения и повышением дисперсности структуры градиентных покрытий.

Показан способ определения твердости градиентных покрытий методом наноиндентирования по глубине и выявлено монотонное изменение твердости в градиентных покрытиях TiCrN по глубине (рисунок 4). Изменение твердости по глубине обусловлено как градиентом концентрации титана и хрома, так и переменной микроструктурой.



- 1) — $j_{\text{Ti}} = 2,2 - 7,6 \text{ мА/см}^2$, $j_{\text{Cr}} = 9,6 - 3,3 \text{ мА/см}^2$;
- 2) — $j_{\text{Ti}} = 7,6 - 2,2 \text{ мА/см}^2$, $j_{\text{Cr}} = 3,3 - 9,6 \text{ мА/см}^2$;
- 3) — $j_{\text{Ti}} = 2,2 - 7,6 \text{ мА/см}^2$, $j_{\text{Cr}} = 3,3 - 9,6 \text{ мА/см}^2$;
- 4) — $j_{\text{Ti}} = 7,6 - 2,2 \text{ мА/см}^2$, $j_{\text{Cr}} = 9,6 - 3,3 \text{ мА/см}^2$;
- 5) — $j_{\text{Ti}} = 7,6 \text{ мА/см}^2$, $j_{\text{Cr}} = 9,6 \text{ мА/см}^2$

Рисунок 4. — Изменение твердости по глубине в тройных покрытиях TiCrN

Обнаружен рост твердости градиентных по составу покрытий при увеличении модуля отрицательного потенциала на подложке, что связано с образованием плотной столбчатой структуры покрытий и увеличением концентрации титана в твердом растворе.

Обнаружено, что коэффициент трения покрытий градиентных покрытий TiCrN линейно меняется (растет или убывает) в процессе трения (установившейся режим трения), что определяется как градиентом концентрации титана и хрома, так и переменной микроструктурой по глубине.

Выявлено повышение критической нагрузки при адгезионных испытаниях градиентных по составу покрытий на 8-11 % по сравнению с покрытием $\text{Ti}_{0,56}\text{Cr}_{0,44}\text{N}$, сформированным при постоянной плотности плазменных потоков.

При этом наибольшее повышение критической нагрузки выявлено для градиентного покрытия с концентрационным градиентом 22 ат. %/мкм. Установлено, что увеличение критической нагрузки обусловлено уменьшением внутренних сжимающих напряжений в градиентных покрытиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Методом конденсации с ионной бомбардировкой в атмосфере азота (давление азота 10^{-1} Па) и отрицательном потенциале на подложке -120 В при совмещении ионно-плазменных потоков титана и хрома переменной плотности (изменение отношения плотностей ионных токов металлов) сформированы градиентные по составу нитридные покрытия TiCrN. Методами Оже-электронной и вторичной ионной масс-спектропии обнаружено, что при изменении в процессе осаждения отношения плотностей ионных токов титана и хрома от 0,2 до 2,3 градиент концентрации титана и хрома по глубине составляет 14 ат. %/мкм, а при изменении отношения плотностей ионных токов от 2,3 до 0,2 составляет 22 ат. %/мкм. Установлено, что увеличение градиента концентрации обусловлено ростом ионного тока хрома за счет его сублимации в катодных пятнах. Формирование градиентных по составу покрытий происходит в условиях термической диффузии путем роста слоев $Ti_xCr_{1-x}N$ с различной концентрацией титана (x) и хрома по глубине, определяемым отношением плотностей ионных токов титана и хрома. Методом конденсации с ионной бомбардировкой в атмосфере азота (давление азота 10^{-1} Па) и потенциале на подложке -120 В при совмещении ионно-плазменных потоков титана и хрома переменной плотности (изменение плотности суммарного ионного тока двух металлов) сформированы покрытия, являющиеся однородными по составу (твердые растворы замещения $Ti_{0,68}Cr_{0,32}N$ и $Ti_{0,66}Cr_{0,34}N$) и градиентными по микроструктуре [1, 2, 4, 5, 6, 10, 11, 13, 18, 20, 21, 22, 25].

2. Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии выявлено, что градиентные по составу покрытия состоят из столбчатых зерен фрагментированных на субзерна. Покрытия с пониженным градиентом концентрации (14 ат. %/мкм) характеризуются уменьшением поперечного размера столбчатых зерен до 70-80 нм и увеличением дисперсности субзерен в 1,5-2 раза по сравнению с покрытием постоянного состава $Ti_{0,56}Cr_{0,44}N$. Формирование покрытий с повышенным градиентом концентрации (22 ат. %/мкм) позволяет уменьшить поперечный размер столбчатых зерен до 50 нм. Установлено, что изменение отношения ионных токов титана и хрома в процессе осаждения при-

водит к подавлению роста столбчатых кристаллитов ионной бомбардировкой за счет увеличения числа центров зародышеобразования.

Методом растровой электронной микроскопии обнаружено, что при увеличении плотности суммарного ионного тока от 5,5 до 17,2 мА/см² формируется покрытие TiCrN со столбчатой структурой зерен у подложки (размер зерен 30 нм) изменяющейся к глобулярной (размер зерен 40 нм) у поверхности, а при уменьшении от 17,2 до 5,5 мА/см² структура зерен меняется от глобулярной (размер зерен 60 нм) у подложки к столбчатой (размер зерен 50 нм) у поверхности. Установлено, что формирование переменной по глубине структуры зерен согласно структурно-зонной диаграммы Тортона-Мессьера обусловлено влиянием, как изменяющейся гомологической температуры в процессе осаждения покрытий, приводящей к рекристаллизации и варьированию размера зерен, так и переменной плотности суммарного ионного тока, обуславливающей изменение числа центров зародышеобразования.

Обнаружено, что при отсутствии потенциала на подложке растут разориентированные столбчатые зерна, а при модуле отрицательного потенциала свыше 30 В формируются ориентированные перпендикулярно поверхности покрытия зерна, при этом при повышении модуля отрицательного потенциала до 210 В их поперечный размер увеличивается до 150 нм, что обусловлено увеличением поверхностной диффузии осажденных атомов и рекристаллизации зерен [1, 2, 4, 9, 10, 11, 16, 18, 19, 20, 23, 24, 25].

3. Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено, что в градиентных по составу покрытиях формируется твердый раствор замещения ($\text{Ti}_x\text{Cr}_{1-x}$)N с переменной концентрацией титана ($0,58 \leq x \leq 0,86$ и $0,24 \leq x \leq 0,68$) и хрома по глубине, соответствующей концентрационному градиенту (14 и 22 ат. %/мкм, соответственно). Установлено, что формирование твердых растворов замещения происходит на поверхности растущего слоя в результате плазмохимической реакции между титаном, хромом и азотом. Кроме того у внешней поверхности (толщиной до 0,4 мкм) покрытия с пониженным концентрационным градиентом (14 ат. %/мкм) твердый раствор переходит в нитрид титана TiN. Выявлено уменьшение внутренних сжимающих напряжений в градиентных покрытиях в 1,3 раза по сравнению с покрытием постоянного состава $\text{Ti}_{0,56}\text{Cr}_{0,44}\text{N}$, что обусловлено градиентным распределением титана по глубине [1, 2, 3, 4, 5, 7, 13, 17, 18, 25].

4. Методом наноиндентирования обнаружено повышение твердости до 18 % при одновременном уменьшении внутренних сжимающих напряжений в 1,3 раза в покрытиях переменного состава $\text{Ti}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ (концентрационный градиент 14 ат. %/мкм) и до 46 % в покрытии с переменной микроструктурой ($\text{Ti}_{0,66}\text{Cr}_{0,34}\text{N}$) в сравнении с покрытием постоянного состава $\text{Ti}_{0,56}\text{Cr}_{0,44}\text{N}$, что

связано с эффектом твердорастворного упрочнения и повышением дисперсности структуры градиентных покрытий. Адгезионные испытания выявили в градиентных по составу покрытиях с повышенным концентрационным градиентом (22 ат. %/мкм) увеличение до 11 % критической нагрузки, приводящей к разрушению покрытия, по сравнению с покрытием постоянного состава $Ti_{0,56}Cr_{0,44}N$, что связано с уменьшением внутренних сжимающих напряжений в градиентных покрытиях [1, 3, 4, 8, 9, 12, 18, 22].

5. Методами наноиндентирования и трибологических испытаний обнаружено линейное изменение твердости (в диапазоне 15,1-37,3 ГПа) и коэффициента трения (в диапазоне 0,4-0,8) по глубине в градиентных покрытиях, что обусловлено как формированием твердых растворов $(Ti_xCr_{1-x})N$ с переменной концентрацией титана (x) по глубине (градиентные по составу покрытия), так и изменением дисперсности зерен и их структуры (градиентные по микроструктуре покрытия). Увеличение модуля отрицательного потенциала на подложке до 120 В приводит к росту твердости градиентных по составу покрытий в 1,5 раза, что обусловлено формированием плотной столбчатой структуры зерен и эффектом твердорастворного упрочнения при увеличении концентрации титана (x) в твердом растворе $(Ti_xCr_{1-x})N$ [1, 3, 4, 8, 9, 12, 14, 15, 18, 22].

Рекомендации по практическому применению

На основе результатов проведенных исследований разработан способ формирования градиентных по составу и микроструктуре покрытий, который позволяет получить защитные покрытия с заданным распределением механических свойств и пониженным значением внутренних сжимающих напряжений, что может быть использовано в машиностроении при создании защитных покрытий на режущем и обрабатывающем инструменте, а также защиты поверхности узлов и механизмов с целью повышения срока их эксплуатации и снижения потребления в производстве.

Результаты диссертационной работы также могут быть положены в основу разработки технологий создания новых материалов, обладающих более плотной микроструктурой и переменным структурно-фазовым состоянием по глубине, что позволит повысить механические свойства технически важных материалов для нужд машиностроения РБ.

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, используются при чтении курсов «Защитные покрытия» и «Физика поверхности» на физическом факультете Белорусского государственного университета.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Анищик, В.М. Градиентные покрытия Ti-Cr-N: структура и механические свойства / В.М. Анищик, В.В. Углов, С.В. Злоцкий // Перспективные материалы. – 2004. – №2. – С. 60–64.
2. SIMS investigation of nitride coatings / V.M. Anischik, V.V. Uglov, S.V. Zlotski, P. Konarski, M. Cwil, V.A. Ukhov // Vacuum. – 2005. – Vol. 78. – P. 545–550.
3. Stress and mechanical properties of Ti-Cr-N gradient coatings deposited by vacuum arc / V.V. Uglov, V.M. Anishchik, S.V. Zlotski, G. Abadias and S.N. Dub // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200, issues 1–4. – P. 178–181.
4. Чаевский, В.В. Структура и свойства тройных нитридных систем, полученных методом совмещения плазменных потоков на твердых сплавах Т15К6 / В.В. Чаевский, С.В. Злоцкий // Труды Белорусского государственного технологического университета, серия VI - физико-математические науки и информатика. – Минск, 2006. – Вып. XIV. – С.88–91.
5. Stress and composition evaluation for gradient nitride coatings / A. Alexeeva, V.V. Uglov, V.M. Anishchik, S.V. Zlotski, J. Brechbühl, H. Guerault, A. Lazar, A. Ulyanenko, T. Baumbach // Advances in X-ray Analysis. – 2007. – Vol. 51. – P. 176–182.
6. Composition and phase stability upon annealing of gradient nitride coatings / V.V. Uglov, V.M. Anishchik, S.V. Zlotski, I.D. Feranchuk, T.A. Alexeeva, A. Ulyanenko, J. Brechbuehl, A.P. Lazar // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – P. 2389–2393.
7. Неразрушающий анализ GIXRD методом градиентных остаточных напряжений в поликристаллических покрытиях / Ф.П. Коршунов, Т.А. Алексеева, С.В. Злоцкий, А.П. Лазарь, В.В. Углов, А.П. Ульяненко // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2008. – Т.52, №3. – С. 41–47.

Статьи в сборниках научных трудов, материалов научных конференций

8. Трибологические свойства градиентных покрытий Ti-Cr-N / В.М. Анищик, С.В. Злоцкий, П. Конарский, С. Килишек // Взаимодействие излучений с твёрдым телом: материалы 5-ой междунар. конф., Минск, 6 – 9 октября 2003 г. / Редкол. В.М. Анищик (отв. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2003. – С. 214–216.

9. Структура и механические свойства градиентных покрытий Ti-Cr-N, сформированных при совмещении плазменных потоков / В.М. Анищик, В.В. Углов, С.В. Злоцкий, В.В. Ходасевич, В.А. Ухов // III Intern. Symp. New electrical and electronic technologies and their industrial implementation, Zakopane, May 13–16, 2003 / ed. Pavel Wegierek [et al.]. – Zakopane: Lublin University of Technology, 2003. – P.18–20.

10. Фазовый состав градиентных покрытий Ti-Cr-N, сформированных методом вакуумно-дугового осаждения / В.В. Ходасевич, С.В. Злоцкий, В.А. Ухов, М. Козак // Взаимодействие излучений с твёрдым телом: материалы 5-ой междунар. конф., Минск, 6 – 9 октября 2003 г. / Редкол. В.М. Анищик (отв. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2003. – С. 81–83.

11. Углов, В.В. Микроструктура градиентных покрытий Ti-Cr-N, сформированных вакуумно-плазменным осаждением / В.В. Углов, В.М. Анищик, С.В. Злоцкий // Сборник научных работ «Низкоразмерные системы-2» / Под ред. С.А. Маскевич, В.Ф. Стельмах, А.К. Федотов. – Гродно: НИИ МиРТ УО «ГрГУ имени Янки Купалы», 2004. – С.135–140.

12. Чаевский, В.В. Износостойкие нитридные покрытия на твердосплавном инструменте / В.В. Чаевский, С.В. Злоцкий // Материалы международной научно-технической конференции «Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов», Минск, 6 – 8 июня 2006 г. – Минск: БГТУ, 2006. – С.227–229.

13. The elemental and phase composition of Ti-Cr-N gradient coatings formed by cathodic arc deposition / V.V. Uglov, V.M. Anishchik, S.V. Zlotski, E.V. Ukhova // Plasma Physics and Plasma Technology: Contributed Papers of V International Conference, Minsk, 18 – 22 September, 2006: in 2 volumes / Institute of Molec. and Atom. Phys. NAS Belarus. – Minsk, 2006. – Vol. 2. – P. 579–582.

14. Анищик, В.М. Автоматизированная установка для исследования процессов трения в модифицированных слоях и тонких покрытиях / В.М. Анищик, В.В. Углов, С.В. Злоцкий // Материалы международной научно-технической конференции «Приборостроение-2008», Минск, 12 – 14 ноября 2008 г. – Минск: БНТУ, 2008. – С.53–54.

15. Анищик, В.М. Установка для трибологических испытаний в приповерхностных слоях и тонких покрытиях / В.М. Анищик, В.В. Углов, С.В. Злоцкий // Материалы 2-й международной научно-технической конференции «Приборостроение-2009», Минск, 11 – 13 ноября 2009 г. – Минск: БНТУ, 2009. – С.37–38.

16. Анищик, В.М. Состав и микроструктура покрытий TiN, сформированных при воздействии плазменных потоков переменной плотности / В.М. Анищик, В.В. Углов, С.В. Злоцкий // Актуальные проблемы физики твер-

дого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 20 – 23 октября 2009 г.: в 3-х т. / Редкол.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск: Вараксин А.Н., 2009. – Т. 3. – С. 337–339.

17. In situ stress evolution during growth of transition metal nitride films and nanocomposites / G. Abadias, L.E. Koutsokeras, P.A. Patsalas, W. Leroy, D. Depla, S.V. Zlotski, V.V. Uglov // *Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2011)*, Alushta, September 27 – 30, 2011 / ed. A. Pogrebnjak [et al.]. – Alushta: Sumy State University, 2011. – Vol. 1, part II. – P. 355–364.

18. Углов, В.В. Структура и свойства многокомпонентных покрытий на инструментальных материалах / В.В. Углов, С.В. Злоцкий // *Материалы Международной научно-практической конференции «Современное машиностроение. Наука и образование»*, Санкт-Петербург, 14 – 15 июня 2011 г. – Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2011. – С. 375–384.

19. Злоцкий, С.В. Микроструктура покрытий TiCrN, сформированных при воздействии плазменных потоков переменной плотности / С.В. Злоцкий, В.М. Анищик, М. Опеляк // *Взаимодействие излучений с твёрдым телом: материалы 10-ой междунар. конф.*, Минск, 24 – 27 сентября 2013 г. / Редкол. В.М. Анищик (отв. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2013. – С. 299–301.

Тезисы докладов на научных конференциях

20. Анищик, В.М. Состав и структура градиентных покрытий Ti-Cr-N сформированных методом КИБ / В.М. Анищик, В.В. Углов, С.В. Злоцкий // *Тезисы докладов XI Республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния»*, Гродно, 23 – 25 апреля 2003 г. – Гродно: ГрГУ, 2003. – С. 87–89.

21. Элементный состав градиентных покрытий Ti-Cr-N, полученных при совмещении плазменных потоков различной плотности / В.С. Куликаускас, В.В. Затекин, В.М. Анищик, В.В. Углов, С.В. Злоцкий // *Тезисы докладов XXXIV международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами*, Москва, 31 мая – 2 июня 2004 г. / Под общ. ред. проф. А.Ф. Тулинова. – Москва: Университетская книга, 2004. – С. 135.

22. Злоцкий, С.В. Состав и механические свойства низкоразмерных систем, сформированных при совмещении плазменных потоков / С.В. Злоцкий // *Тезисы докладов XII Республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния»*, Гродно, 21 – 23 апреля 2004 г. – Гродно: ГрГУ, 2004. – С. 347–349.

23. Растровые электронно-микроскопические исследования вакуумно-плазменных покрытий Ti-Cr-N / В.Н. Пономарь, Л.Д. Буйко, В.В. Цыбульский,

В.М. Анищик, В.В. Углов, С.В. Злоцкий // Тезисы докладов XX российской конференции по электронной микроскопии, Черноголовка, 1 июня – 4 июня 2004 г. – Черноголовка: ИПТМ РАН, 2004. – С.53.

24. Растрово-электронномикроскопические исследования нитридных покрытий на твердом сплаве Т15К6 / В.Н. Пономарь, Л.Д. Буйко, В.В. Цыбульский, В.В. Углов, С.В. Злоцкий, В.В. Чаевский // Тезисы докладов XIV российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, Черноголовка, 30 мая – 3 июня 2005 г. – Черноголовка: ИПТМ РАН, 2005. – С.134.

25. Uglov, V.V. Structure and composition of Ti-Cr-N coatings, formed by the method of CAVD under the influence of the plasma flows of variable density / V.V. Uglov, V.M. Anischik, and S.V. Zlotski // Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons : Abstracts of VII-th Internat. Conf., Kazimierz Dolny, Poland, June 16–19, 2008. / edit.: J. Żuk and J. Filiks. – Kazimierz Dolny: Maria Curie-Skłodowska University, 2008. – P. 173.

РЕЗЮМЕ

Злоцкий Сергей Владимирович

Структура и механические свойства титан-хром-нитридных градиентных покрытий, полученных вакуумно-дуговым осаждением

Ключевые слова: градиентные покрытия, плазменные потоки, градиент концентрации, микроструктура, твердый раствор, внутренние напряжения, критическая нагрузка, твердость.

Цель работы: установление особенностей формирования структурно-фазового состояния, изменения элементного состава и механических свойств градиентных нитридных покрытий TiCrN, сформированных вакуумно-дуговым методом в результате комбинированного воздействия ионно-плазменных потоков титана и хрома переменной плотности в атмосфере азота.

Методы исследования: электронная Оже-спектроскопия, вторично-ионная масс-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, измерение твердости при наноиндентировании, адгезионные и трибологические исследования.

Полученные результаты и их новизна. Впервые методом вакуумно-дугового осаждения сформированы нитридные покрытия TiCrN с градиентным распределением титана и хрома по глубине (14 и 22 ат. %/мкм), а также покрытия со структурой зерен меняющейся от столбчатой к глобулярной по глубине. Обнаружено уменьшение поперечного размера столбчатых зерен до 70-80 нм и увеличение дисперсности субзерен в 1,5-2 раза в градиентных по составу покрытиях TiCrN по сравнению с покрытием $Ti_{0,56}Cr_{0,44}N$. Установлено, что увеличение градиента распределения титана и хрома по глубине до 22 ат. %/мкм приводит к уменьшению в 1,3 раза уровня сжимающих напряжений в градиентных покрытиях, по сравнению с покрытием $Ti_{0,56}Cr_{0,44}N$. Обнаружено повышение твердости до 18 % при одновременном снижении уровня сжимающих напряжений в 1,3 раза в градиентных по составу и повышение до 46 % в градиентных по микроструктуре покрытиях TiCrN. Обнаружено линейное изменение твердости в диапазоне 15,1-37,3 ГПа и коэффициента трения в диапазоне 0,4-0,8 по глубине в градиентных покрытиях TiCrN.

Область применения. Полученные результаты по формированию покрытий переменного состава с заданными прочностными и упругими характеристиками, пониженными внутренними напряжениями, могут быть использованы в машиностроении при создании защитных покрытий на режущем инструменте с целью значительного повышения срока эксплуатации инструмента и снижения его использования в производстве.

РЭЗІЮМЭ

Злоцкі Сяргей Уладзіміравіч

Структура і механічныя ўласцівасці тытан-хром-нітрыдных градыентных пакрыццяў, сфармаваных метадам вакуумна-дугавога асаджэння

Ключавыя словы: градыентныя пакрыцці, плазменныя патокі, градыент канцэнтрацыі, мікраструктура, цвёрдыя растворы, унутраныя напружанні, крытычная нагрузка, цвёрдасць.

Мэта працы: устанаўленне асаблівасцей фарміравання структурна-фазавага стану, змянення элементнага складу і механічных уласцівасцяў градыентных нітрыдных пакрыццяў TiCrN, сфармаваных вакуумна-дугавым метадам у выніку камбінаванага ўздзеяння іённа-плазменных патокаў тытану і хрому зменнай шчыльнасці ў атмасферы азоту.

Метады даследавання: электронная Ажэ-спектраскапія, другасна-іённая мас-спектраскапія, рэнтгенаструктурны аналіз, прасвечваючая і растравая электронная мікраскапія, вымярэнне цвёрдасці пры нанаіндэнтаванні, адгезійныя і трыбалагічныя даследванні.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Упершыню метадам вакуумна-дугавога асаджэння сфармаваны нітрыдныя пакрыцці TiCrN з градыентным размеркаваннем тытану і хрому па глыбіні (14 і 22 ат. %/мкм), а таксама пакрыцця са структурай зерня, якое змяняецца ад слупковай да глабулярнай па глыбіні.

Выяўлена памяншэнне папярочнага памеру слупковых зерняў да 70-80 нм і павелічэнне дысперсных субзерняў у 1,5-2 разы ў градыентных па складзе пакрыццях TiCrN у параўнанні з пакрыццём $Ti_{0,56}Cr_{0,44}N$. Устаноўлена, што павелічэнне градыенту размеркавання тытану і хрому па глыбіні да 22 ат. %/мкм прыводзіць да памяншэння ў 1,3 разы ўзроўню сціскальных напружанняў у градыентных пакрыццях у параўнанні з пакрыццём $Ti_{0,56}Cr_{0,44}N$. Выяўлена павышэнне цвёрдасці да 18 % пры адначасовым зніжэнні ўзроўню сціскальных напружанняў у 1,3 разы ў градыентных па складзе і павышэнне да 46 % у градыентных па мікраструктуры пакрыццях TiCrN. Выяўлена лінейнае змяненне цвёрдасці ў дыяпазоне 15,1-37,3 ГПа і каэфіцыента трэння ў дыяпазоне 0,4-0,8 па глыбіні ў градыентных пакрыццях TiCrN.

Вобласць прымянення. Атрыманыя вынікі па фарміраванні пакрыццяў пераменнага складу з зададзенымі трываласнымі і пругкімі характарыстыкамі, паніжанымі ўнутранымі напружаннямі, могуць быць выкарыстаны ў машынабудаванні пры стварэнні ахоўных пакрыццяў на рэжучым інструменце з мэтай значнага павышэння тэрміну эксплуатацыі інструменту і зніжэння яго выкарыстання ў вытворчасці.

SUMMARY

Zlotsky Sergey Vladimirovich

The structure and mechanical properties of titanium-chromium-nitride gradient coatings formed by vacuum-arc deposition

Keywords: gradient coatings, plasma flows, concentration gradient, microstructure, solid solutions, internal stress, critical load, hardness.

Objective: To reveal features of the structure and phase composition formation of, changes in elemental composition and mechanical properties of TiCrN gradient nitride coatings formed by vacuum-arc method as a result of the impact-balanced, ion-plasma streams titanium and chromium variable density in a nitrogen atmosphere.

Methods: Auger-electron spectroscopy, secondary ion mass spectroscopy, X-ray diffraction analysis, transmission and scanning electron microscopy, hardness measurement at the nanoindentation, adhesion and tribological testss.

The results and their novelty. Firstly TiCrN nitride coating with a gradient of titanium and chromium concentration over the depth (14 and 22 at. %/ μm) and the coating with structure grains changing from columnar to globular over the depth by vacuum were deposition are formed. It was found a decrease in the transverse dimension of the columnar grains of 70-80 nm and increase dispersion of subgrains in 1,5-2 times in gradient by composition TiCrN coatings compared with $\text{Ti}_{0,56}\text{Cr}_{0,44}\text{N}$ coating. It was revealed that an increase in gradient of the distribution of titanium and chromium over the depth up to 22 at. %/ μm leads to a decrease in 1,3 times the level of the compressive stress of gradient coatings compared to the $\text{Ti}_{0,56}\text{Cr}_{0,44}\text{N}$ coating. It was found that hardness increases in 18 % while reducing the level of compressive stress is 1.3 times in gradient by composition coatings and up to 46 % increase in gradient by microstructure coatings TiCrN. It was detected the linear change of hardness in the range of 15,1-37,3 GPa and the friction coefficient in the range of 0,4-0,8 over the depth of the gradient TiCrN coatings.

Application area. The results of the coatings formation with varying composition with desired strength and elasticity characteristics reduced internal stresses, which can be used for creating mechanical protective coatings on a cutting tool in order to significantly improve the tool lifetime and reducing its consumption in the production.