

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Fe-Ti-C ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОТОКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

В.М. Береснев, Л.В.Маликов

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, 61022 г. Харьков,

пл. Свободы 6, тел 380 (057) 705-46-67, факс 380 (057) 705-46-68,

e-mail: scpt@bi.com.ua

Обсуждаются условия синтеза тонких микро-нанокристаллических покрытий Fe-Ti-C из многокомпонентной плазмы, генерируемой вакуумно-дуговым распылением катодов титана, и армко-железо в среде реакционного газа – метана. Показано, что в процессе конденсации происходит образование твердых частиц TiC, с размером кристаллитов $\sim 10 \pm 20$ нм в металлической матрице железа. Представлены результаты исследований триботехнические характеристики покрытий с нанокристаллической структурой.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется получению и изучению свойств наноструктурных и микрокристаллических материалов, обладающих мелкозернистой, с характерными размерами от единиц до десятков нанометров, микроструктурой предназначенных для работы в различных областях техники.

Среди существующих методов получения таких материалов особый интерес представляют тонкие микро-нанокристаллические материалы – покрытия, полученные в вакууме различными методами физического осаждения (PVD), а именно, магнетронным распылением и вакуумно-дуговым осаждением. Многокомпонентная плазма вакуумно-дугового разряда, реактивного магнетронного распыления представляет уникальный физический инструмент для структурного преобразования свойств покрытий с целью придания им нанокристаллического состояния. Ранее нами было показано, что структура и физико-механические свойства покрытий на основе металлов с легирующими добавками значительно отличаются от микроструктуры и свойств покрытий на основе простых тугоплавких соединений нитридов, карбидов и т.д. [1,2]

Получение многокомпонентных покрытий с нанокристаллической структурой, высокими физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками возможно путем определенного выбора испаряемых материалов [3 – 5], углубления понимания мало изученных процессов формирования покрытий в условиях осаждения потоков вакуумно-дуговой многокомпонентной плазмы.

Настоящая работа посвящена получению микро-нанокристаллического покрытия системы Fe-Ti-C из потоков металлической плазмы, изучению влияния состава покрытий на структуру, физико-механические свойства и триботехнические характеристики, а также обсуждению некоторых аспектов получения таких покрытий вакуумно-дуговым методом.

Методика эксперимента

Синтез покрытий Fe-Ti-C [6]. (2 – 5 мкм) осуществлялся на установке «Булат-3Т». В качестве катодных материалов использовался титан марки BT-1-00 и армко-железо электронно-лучевой плавки.

Для нанесения покрытия нами была разработана конструкция подложки, с помощью которой возможно изменять ее наклон относительно продольных осей катодов, причем, угол α (угол между плоскостью подложки и продольной осью титанового и железного катодов) может изменяться от 0 до 90°. Путем изменения угла α можно регулировать скорость поступления титана и легирующего элемента к подложке, при этом необходимо учитывать особенность вакуумно-дугового метода: искривление траектории летящих к подложке частиц в связи с некоторой искривленностью силовых линий электрического поля между катодом и подложкой. Непосредственно перед нанесением покрытий поверхность полированных образцов из стали ВНС-15 (9X13M3Д3Б2) очищалась бомбардировкой поверхности подложки в течение 1 ÷ 2 мин ионами титана. Конденсация покрытий проводилась непосредственно после очистки поверхности при одновременной работе двух источников плазмы Fe и Ti. При этом устанавливалось необходимое по условиям эксперимента давление метана в реакционной камере. Температура подложки в процессе осаждения составила 400 ÷ 500° С. Элементный состав покрытий определялся методом рентгеноспектрального микроанализа «Самебах». Фазовый состав покрытий определен рентгено-дифрактометрическими методами при помощи дифрактометра ДРОН-3,0 с использованием λ -Cu-K α излучения. Морфология поверхности покрытий изучалась при помощи растровой микроскопии. Измерения микротвердости покрытий осуществлялось по методике предложенной в работе [7], в основу которой положены измерения интегральной твердости покрытия и подложки при больших глубинах вдавливания. Для измерения использовался микротвердомер ПМТ-3. Значения H_v усреднялись по 10 измерениям 0,1 Н. Для изучения химического состава поверхности покрытий, а также анализа распределения элементов по их глубине использовали метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Испытания на износостойкость проводили по схеме плоскость-цилиндр на машине трения МИ-1М при скорости скольжения 1,3 м/с при нагрузке 0,1 Н, в течение одного часа. В качестве контртела использовались образцы – диски диаметром 40 мм из стали 45 (HRC 37-38). Шероховатость цилиндрической поверхности дисков не превышала $R_a = 0,08$ мкм. Износ по-

крытий определялся по ширине выработанной лунки и пересчитывался в объемную интенсивность изнашивания W_n , износ контртела W_k определялся методом взвешивания на весах АДВ-200 с точностью до $2 \cdot 10^{-4}$ г.

Результаты и обсуждения

Количественный фазовый анализ показал, что покрытия состоят из α -Ti, TiC, Fe_3C , α -Fe (табл. 1).

Таблица 1
Фазовый состав, концентрация титана в покрытии Fe-Ti-C

α°	20	45	60	70	80
Кон. Ti, %ат.	22	31	57	73	82
Фаз. сост.	α -Ti+ TiC+ α Fe	α -Ti+ TiC+ α Fe+ Fe_3C	α -Ti+ TiC+ α Fe+ Fe_3C	α -Ti+ TiC+ α Fe+ Fe_3C	α -Ti+ TiC+ α Fe

Объем карбида титана составляет от 31 до 73% в зависимости от угла наклона подложки (α). Присутствие в покрытии большого количества карбида титана, по-видимому, связано с теплотой образования карбидов, так – ΔH_{298}° (TiC) – 44,1 ккал/моль, ΔH_{298}° (Fe_3C) – 6,0 [8]. Это, и приводит к существенно меньшей активности углерода в железной плазме, что обуславливает меньшее количество Fe_3C и большее – TiC на протяжении всего процесса осаждения. Исследование химического состава покрытий Fe-Ti-C осуществлялось при помощи метода ионного послойного анализа. Масс-спектрометр настраивался дискретно на 3 (три) масс соответствующих ионам C^+ , Fe^2+ , Ti^2+ образец помещался под пучок, проводилось его травление с одновременным снятием амплитудных значений пяти соответствующих пиков через определенные промежутки времени. Полученные результаты свидетельствуют, что содержание железа по глубине растёт с увеличением угла α . Структурные исследования покрытий проводили на дифрактометре в интервале углов 2θ от 20 до 140°. Экспериментальные результаты свидетельствуют, осаждение покрытий из двух одновременно работающих источников металлической плазмы приводит к уширению дифракционного отражения (111) TiC, что указывает на измельчение зерна. Полученные покрытия характеризуются малым размером зерна, области когерентного рассеяния (ОКР) фазы TiC находятся в пределах $10 \div 20$ нм. Это связано с механизмом формирования покрытия, так как процесс осаждения в методе вакуумно-дугового осаждения происходит в условиях непрерывного воздействия бомбардирующих поверхность конденсации двух осаждаемых потоков ускоренных частиц с различной энергией ионов, что приводит к радиационно-стимулированному перераспределению компонентов осаждаемых потоков и дефектов структуры формирующиеся материала покрытия [10]. На рис. 1 приведены результаты измерений твердости покрытия, износа покрытия и контртела в зависимости от концентрации титана. Количественный фазовый анализ показал, что покрытия

состоят из TiC, Fe_3C , α -Fe. Объем карбида титана составляет от 30 до 80% в зависимости от угла наклона подложки (α). Полученные покрытия характеризуются малым размером зерна, область когерентного рассеяния (ОКР) фазы TiC находится в пределах $10 \div 30$ нм.

Покрытия, в которых TiC находится в пределах 40 – 70% имеют высокую износостойкость при низкой изнашивающей способности. Сравнение результатов триботехнических испытаний Fe-Ti-C и TiN свидетельствует: покрытия TiN (износ контртела W_k – 12,9 г; износ покрытия W_n = 0,16, коэффициент трения f – 0,35) по своим показателям существенно уступают композиции типа Fe-Ti-C, за счет высокой изнашивающей способности. Износ контртела, работающего в паре с покрытием Fe-Ti-C, содержащим ~60%Ti, – минимален. Он определяется химическим и фазовым составом материала покрытия (рис. 1). На основе проведенных исследований можно предложить следующий механизм действие покрытия в процессе трения – мелкие кристаллиты TiC упруго деформируются нагрузками, матрица – железа испытывает пластическую деформацию, что и приводит к рассеиванию внешней энергии. Твердые зерна упрочняющей фазы TiC разделены между собой тонкими прослойками атомов фазы Fe_3C , которые, по-видимому, сегрегируются преимущественно на межзеренных границах [11].

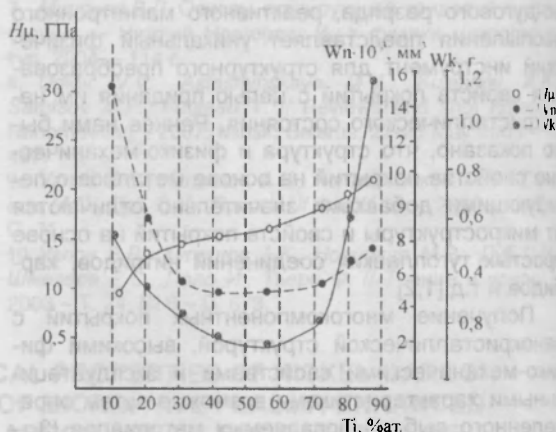


Рис. 1. Зависимости от концентрации Ti величины микротвердости (H_μ), износа покрытия (W_n), износа контртела (W_k)

Это обеспечивает высокую износостойкость и низкую изнашивающую способность. Полученный вакуумно-дуговым методом композиционный материал – покрытия Fe-Ti-C может быть рекомендован для эксплуатации в тяжело нагруженных узлах трения.

Выводы

1. Методом вакуумно-дугового осаждения из двух потоков металлической плазмы получены микро-нанокристаллические покрытия Fe-Ti-C, в основу которого положено равномерное распределение высокодисперсных (~10 ÷ 20 нм) твердых частиц TiC в однородной пластичной матрице.

2. Формирование покрытия идет по механизму радиационно-стимулированного перераспреде-

ления компонентов осаждаемых потока, при этом происходит образование структур отличающимися коэффициентами распыления структурных фаз образующих в приповерхностной области радиационного воздействия.

3. Покрытия Fe-Ti-C обеспечивают износостойкость при трении в паре со сталью 45 как TiN, при этом имеют низкую изнашивающую способность.

4. Микро-нанокристаллическое покрытие с содержанием Ti 40 ÷ 70%, в 3 раза уменьшают износ контртела в сравнении с покрытием TiN.

Список литературы

1. Береснев В.М. Факторы, влияющие на формирование многокомпонентных покрытий на основе TiN//Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2005. – № 4. – С. 76-78
2. Beresnev V.M. Ion-plasma multicomponent films layers// International Conf. Modification of Properties of Surface Layers MPSL. – (Ukraine). – 1993. – P.43.
3. Knotek O., Löfer F. and Krämer G. Multikomponent and multilayer physical vapor deposited coatings for cutting tools // Surf. And Coat. Technol. – 1992. – Vol. 54/55. – P. 241-248
4. Кунченко Ю.В., Кунченко В.В., Картмазов Г.П., Нелюдов И.М. О формировании микро-нанокристаллических покрытий методом вакуумно-дугового осаждения// Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т. 2, № 1-2. – С.102-108.

5. Кунченко В.В., Кунченко Ю.В., Картмазов Г.П., Нелюдов И.М. и др. Наноструктурные сверхтвердые $\text{TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения// Вопросы атомной науки и техники, сер.«физика радиационных повреждений и радиационного материаловедения». – № 4 (89). – 2006. – С.185-190.

6. Износостойкое покрытие и способ его получения: А.с. 1202284 СССР, МКИ С23 С14/00./В.М. Мацевитый, В.М., Береснев, И.Б. Казак, А.К. Олейник, Б.А. Полянин (СССР). – № 3763379. Заявлено 28.06.84. Опубл. 01.09.85.

7. Манника И.П., Маникс Я.Е., Муктепал Ф.О. Определение микротвердости тонких пленок и покрытий. – Саласпилс: Ин-т физики, 1990. – 38 с.

8. Григорович В.К., Шефтель Е.Н. Дисперсионное пророчение тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1980. – 301 с.

9. Береснев В.М., Гриценко В.И., Лымарь В.Ф., То-пок В.Т. Получение многокомпонентных покрытий методом КИБ//Труд. семинара «Физические основы и направления плазменной технологии в микроэлектронике» – М. – 1989. – С. 142-143.

10. Бакай А.С., Слепцов С.Н., Жуков А.И. Радиационно-диффузионная модель уплотнения пленок, осаждаемых из ионно-атомных потоков//Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – Т.17, № 9. – С.42-51.

11. Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. – М.: Машиностроение, 1991. – 204 с.

FORMATION OF MICRO-NANOCRYSTALLINE Fe-Ti-C COVERINGS FROM STREAMS OF METAL PLASMA

V.M. Beresnev, L.V. Malikov

Scientific physicotchnological center MOH and HAH Ukraine, 61022. Kharkov, Square. Freedom 6, bodies 380705-46-67, a fax 380705-46-68, e-mail: scpt@bi.com.ua

Conditions of synthesis thin nanocrystalline coverings Fe-Ti-C from the multicomponent plasma generated by the vacuum-arc dispersion to of the titan, and to α -iron in the environment of reactionary marsh gas are discussed. It is shown, that in process condensation there is a formation of firm particles TiC, to the size crystallite $\sim 10\div 20$ nanometers in a metal matrix iron. Formations of a covering goes on the mechanism to radiation - stimulate redistributions of components of besieged streams. Results of researches tribotechnicality characteristics of coverings with nanocrystallite structure are presents. Coverings Fe-Ti-C provide wear resistance at friction in pair with steel 45 as TiN, however, thus have low wearing ability. Micro-nanocrystalline a covering with maintenance (contents Ti 40%, 70%, in 3 times reduce deterioration of a counter body in comparison with covering TiN.