

## ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА (Ti,Cr)N

М.М. Даниленок<sup>1)</sup>, В.В. Ходасевич<sup>1)</sup>, И.А. Солодухин<sup>1)</sup>, В.А. Ухов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Белорусский государственный университет, 220050, Минск, пр. Независимости 4, тел. +375 17 2095512, e-mail: [Uqlov@bsu.by](mailto:Uqlov@bsu.by)

<sup>2)</sup> НТЦ «Белмикросистемы» 220108, Минск, ул. Корженевского 12, тел. +375 17 2121814, e-mail: [Uqlov@bsu.by](mailto:Uqlov@bsu.by)

Покрытия на основе твердого раствора (Ti,Cr)N осаждались методом конденсации вещества с ионной бомбардировкой при совмещении плазменных потоков хрома и титана в остаточной атмосфере азота. В процессе отжига в диапазоне температур от 500 до 1000 °С на поверхности происходит формирование равномерно распределенных протяженных образований, имеющих «лабиринтоподобную» структуру и состоящих, в основном, из хрома. Обнаружена миграция железа из стальной подложки в покрытие. В процессе отжига (при температуре свыше 1000 °С) твердый раствор (Ti,Cr)N распадается, и формируются фазы TiN, Ti<sub>2</sub>N, Cr и δ-FeCr.

### Введение

Вакуумно-плазменные методы осаждения в настоящее время широко применяются для нанесения покрытий на основе нитридов переходных металлов. Разработка и усовершенствование этих методов, а также контролируемое управление энергией потока расширили возможности получения структур различной сложности, например, покрытий постоянного и переменного состава, покрытий на основе твердых растворов.

Покрытия, сформированные вакуумно-плазменными методами, широко применяются и используются в машиностроении, добывающей и обрабатывающей промышленности. Это в первую очередь обусловлено тем, что они обладают хорошими механическими свойствами, такими как хорошая адгезия, высокая микротвердость, износостойкость и коррозионная стабильность, позволяющими увеличить срок эксплуатации защищаемых поверхностей [1]. Термическая стабильность является также одним из важных факторов (свойств) покрытий, наносимых на материалы, подвергающихся высокотемпературной обработке.

Целью данной работы являлось исследование влияния отжига на элементный и фазовый состав покрытий на основе твердого раствора (Ti,Cr)N, осажденных вакуумно-плазменным методом при совмещении плазменных потоков титана и хрома.

### Методы исследования

Покрытия на основе системы Ti-Cr-N осаждались методом конденсации вещества с ионной бомбардировкой при совмещении плазменных потоков хрома и титана в остаточной атмосфере азота. В качестве подложки использовались образцы из стали Ст3 (0,2 вес.% С). Перед осаждением покрытий производилась ионная очистка поверхности подложки в течение 1 мин при следующем режиме: давление в камере  $1 \cdot 10^{-3}$  Па, ток дуги горения катода 100 А и отрицательное напряжение, подаваемое на подложку (опорное напряжение), 1 кВ. В результате подложки разогревались до температуры 450-500 °С, а также происходила активация поверхностного слоя и его очистка, обеспечивающая улучшение адгезии наносимого покрытия к подложке.

Непосредственное осаждение покрытий осуществлялось при следующих режимах: давление азота в камере  $1 \cdot 10^{-1}$  Па; ток дуги горения хромового и титанового катодов 100 А, в отсутствие опорного напряжения. Время осаждения составило 10 мин.

Изохронный отжиг образцов производился в вакууме ( $\sim 10^{-3}$  Па) в интервале температур от 500 до 1000 °С с шагом 100 °С. Время выдержки при каждой температуре составляло 30 мин.

Морфология поверхности изучалась методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1455VP. Элементный состав сформированных покрытий определялся методом Оже-электронной спектроскопии, используя сканирующий оже-спектрометр PHI-660 (Perkin Elmer). Распределение элементов (Ti, Cr, Fe, N) в покрытиях по глубине изучалось при послойном распылении поверхности, осуществляемом ионами аргона с энергией 3 кэВ.

Фазовый состав поверхностных слоев покрытий исследовался методом рентгеновской дифрактометрии при помощи дифрактометра ДРОН-3.0 с использованием монохроматизированного медного излучения.

### Результаты и их обсуждение

Согласно фазовой диаграмме [2], нитриды системы Ti-N и Cr-N являются полностью взаимно растворимыми, что приводит к образованию твердых растворов. Ранее было показано, что при совмещении плазменных потоков хрома и титана в остаточной атмосфере азота формируются покрытия на основе твердого раствора (Ti, Cr)N с ГЦК-структурой и преимущественной ориентацией (200) [3, 4]. В исходном состоянии (рис. 1, а) на внешней поверхности полученных покрытий присутствуют микрокапли, характерные для используемого метода осаждения. Проведенный рентгеноспектральный микроанализ выявил, что микрокапли состоят как из титана и хрома, так из их смеси.

Отжиг при температуре 700 °С (рис. 1, б) приводит к появлению на поверхности покрытия мелких светлых выделений. Поверхностная концентрация и размер которых составляет  $7 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup> и 50-70 нм, соответственно. Согласно данным рент-

геноспектрального микроанализа, эти выделения, в основном, состоят из хрома. При повышении температуры в процессе отжига наблюдается их укрупнение.

Последующая термическая обработка приводит к дальнейшим структурно-фазовым изменениям. При температуре 1000°C (рис. 1, в) вид исходной поверхности полностью изменяется. Исчезают микрокапли, причем размер выделений хрома увеличивается. На поверхности имеет место формирование равномерно распределенных крупных (~ 1,0 - 1,3 мкм) и протяженных (десятики микрометров) образований, имеющих «лабиринтоподобную» структуру и состоящих, в основном, из хрома (рис. 1, г). Процессы коалесценции мелких выделений приводят к образованию крупных. В них можно выделить границы соответствующие зернам с характерным размером 250-300 нм.

Таким образом, в процессе отжига происходит перераспределение хрома в приповерхностных слоях. С целью выявления изменения концентрации элементов по глубине были проведены дополнительные исследования. Данные, полученные методом Оже-электронной спектроскопии, свидетельствуют, что в результате отжига при температуре 1000°C наблюдается пространственное перераспределение элементов в покрытии по глубине (рис. 2). В результате последовательно проводимых отжигов при температуре в диапазоне от 500 до 1000°C хром диффундирует как на поверхность покрытия так и в глубь подложки. При этом его концентрация внутри покрытия понижается. Следует также отметить, что по всей толщине покрытия имеет место равномерное распределение железа, протифундировавшего из стальной подложки. Следует учитывать, что покрытия на основе твердого раствора (Ti,Cr)N имеют хорошо выраженную столбчатую структуру зерен с размером 30-50 нм [5]. Границы этих зерен являются участками, в которых диффузионные процессы облегчены ввиду наличия в них дефектов, по которым происходит миграция хрома.

В процессе отжига происходят изменения и фазового состава покрытий. Обнаружено, что дифракционные линии, принадлежащие твердому раствору, при увеличении температуры смещаются в сторону соответствующих линий нитрида титана. При температуре отжига 1000°C твердый раствор распадается и образуются следующие фазы: TiN, Ti<sub>2</sub>N и Cr (рис. 3). Косвенным подтверждением этого является изменение цвета покрытий от серебристо-белого до золотистого, характерного для нитрида титана [1]. Диффузия атомов железа из стальной подложки в покрытие приводит к формированию фазы δ-FeCr.

В процессе проводимых отжигов выявлено уменьшение ширины дифракционной линии твердого раствора (200), связанное с понижением внутренних напряжений в кристаллической решетке и протеканием кристаллизационных процессов.

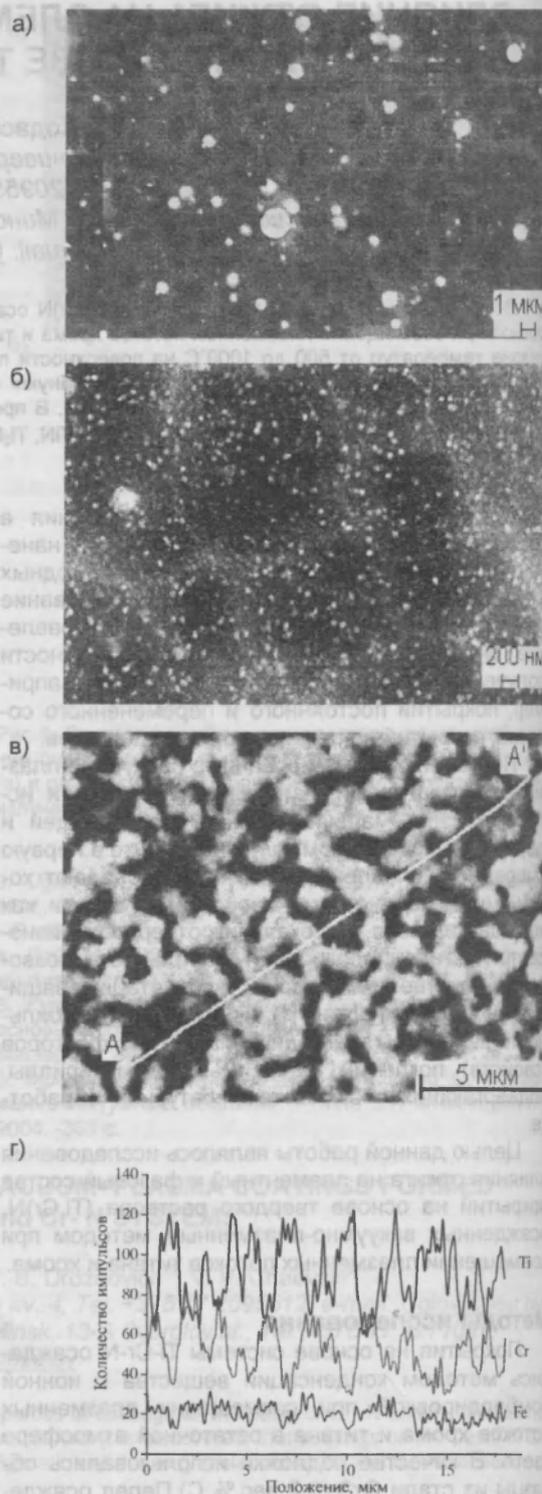


Рис. 1. Растрово-электронномикроскопические изображения поверхности до (а) и после отжига при температурах 700 (б) и 1000 °C (в), а также распределения характеристического рентгеновского излучения хрома, титана и железа (вдоль линии AA') (г) в покрытии на основе твердого раствора (Ti,Cr)N после отжига при температуре 1000 °C

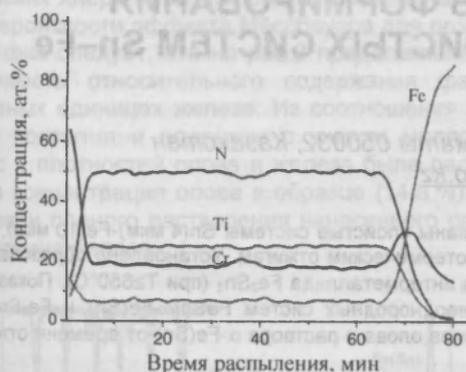


Рис. 2. Распределение элементов по глубине в покрытии, отожженного при температуре 1000 °С

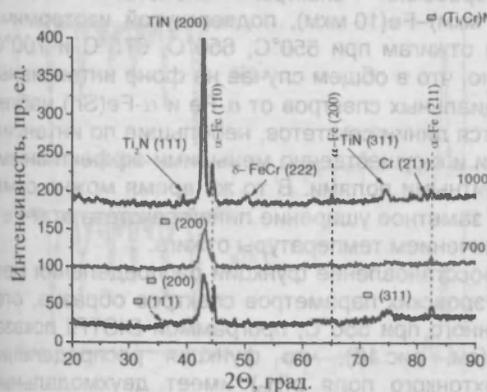


Рис. 3. Рентгенограммы покрытий на основе твердого раствора (Ti, Cr) N до и после отжига

### Заключение

В процессе отжига (500 - 1000 °С) вакуумно-плазменных покрытий на основе твердого раствора (Ti,Cr)N происходит:

- миграция хрома как к поверхности, так и в глубь покрытия;
- образование фаз TiN, Ti<sub>2</sub>N, Cr и δ-FeCr в результате распада твердого раствора (Ti,Cr)N;
- формирование на поверхности хромосодержащих протяженных образований, имеющих «лабиринтоподобную» структуру.

### Список литературы

1. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986. – 192 с.
2. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. – М.: Машиностроение, 1988. – 320 с.
3. Углов В.В., Ходасевич В.В., Даниленок М.М. // Сборник научных трудов «Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин». – Новополоцк, 2007 г. - Т.1. – С. 180-182.
4. Углов В.В., Даниленок М.М., Ходасевич В.В., Анищик В.М. // Труды XVII Международного совещания «Радиационная физика твердого тела». - Москва, 2007.- С. 324-330.
5. Anishchik V.M., Uglov V.V., Zlotski S.V., Konarski P., Cwil M., Ukhov V.A. // Vacuum.- 2005. -№78. – P. 545-550.

## INFLUENCE OF ANNEALING ON THE ELEMENT AND PHASE COMPOSITION OF COATINGS ON BASIS OF SOLID SOLUTION (Ti, Cr)N

M. M. Danilonak<sup>1)</sup>, V. V. Khodasevich<sup>1)</sup>, I. A. Solodukhin<sup>1)</sup>, V. A. Ukhov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Belarusian State University, 220050, Minsk, Independence av. 4, Tel. +375 17 2095512, e-mail: [Uglov@bsu.by](mailto:Uglov@bsu.by)

<sup>2)</sup> NTC "Belmicrosystems", 220108, Minsk, Korzhenevskogo str. 12, Tel. +375 17 2121814, e-mail: [Uglov@bsu.by](mailto:Uglov@bsu.by)

Coatings on basis of solid solution (Ti,Cr)N deposited by vacuum-plasma method of substance with the ionic bombardment with the combination of the plasma flows of chromium and titanium in a residual nitrogen atmosphere. The shaping of the evenly distributed extensive formations having "labyrinth-like" structure and consisting of chromium occurs on the surface in the process of annealing in the range of temperatures from 500 to 1000 °C. The migration of iron from the steel substrate into the coating is discovered. In the process is annealing the solid solution (Ti,Cr)N is decomposed and TiN, Ti<sub>2</sub>N, Cr and δ-FeCr phases are formed.