

## МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ Fe-Ti-C, СФОРМИРОВАННОЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

*В.М. Береснев, В.Т. Толок, А.Д. Погребняк\*, Л.В. Маликов, Е.В. Береснева\*\*,  
Е.В. Фурсова, Н.Н. Чернышов*

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

*\*Институт металлофизики им. В.Г. Курдюмова НАН Украины, г. Киев;*

*\*\*Украинская инженерно-педагогическая академия, г. Харьков*

Исследованы фазовый состав, физико-механические и триботехнические характеристики покрытия Fe-Ti-C, полученные при одновременном испарении Ti и Fe в среде метана вакуумно-дуговым методом. Полученные покрытия характеризуются малым размером зерна, область когерентного рассеяния (ОКР) фазы TiC находится в пределах 10...20 нм. Результаты триботехнических испытаний свидетельствуют, что композиции типа Fe-Ti-C по своим эксплуатационным показателям существенно превышают покрытие TiN.

### 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 микронанокристаллические 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. Изучение закономерностей формирования нанокристаллических покрытий, получаемых методом вакуумно-дугового осаждения, представляет научный и практический интерес в связи с высоким уровнем возбуждения, ионизации компонентов осаждаемых потоков. 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 – 3].

Получение многокомпонентных покрытий с микрокристаллической структурой, высокими физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками возможно путем определенного выбора испаряемых материалов [4 – 7], углубления понимания малоизученных процессов формирования покрытий в условиях осаждения потоков вакуумно-дуговой многокомпонентной плазмы.

Настоящая работа посвящена получению микрокристаллического 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.

### 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез покрытий Fe-Ti-C (2...3 мкм) осуществлялся на установке «Булат-3Т». В качестве катодных материалов использовался титан марки ВТ-1-00 и армко-железо электронно-лучевой плавки [8].

Для нанесения покрытия нами была разработана специальная конструкция подложки, с помощью которой можно было изменять ее наклон относительно продольных осей катодов, причем, угол  $\alpha$  (угол между плоскостью подложки и продольной осью титанового и железного катодов) может изменяться от 0 до 90°. Путем изменения угла  $\alpha$  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 (9X13M3ДЗБ2) очищалась бомбардировкой поверхности подложки в течение 1...2 мин ионами титана, ускоренными отрицательным потенциалом  $U_n = 1,1$  кВ, подаваемым на подложку при давлении остаточных газов  $P = 10^{-3}$  Па. 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. Температуру образцов контролировали хромель-алюмелевой термопарой и пирометром.

Элементный состав покрытий определялся методом рентгеноспектрального микроанализа на MAP-2 и «Camebax». Фазовый состав покрытий определен

рентгенодифрактометрическими методами при помощи дифрактометра ДРОН-3,0 с использованием  $\lambda$ -Cu-K $\alpha$ -излучения. Морфология поверхности покрытий изучалась при помощи растрового микроскопа. Измерения микротвердости покрытий осуществлялись по методике, предложенной в работе [9], 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.

Для изучения химического состава поверхности покрытий, а также анализа распределения элементов по их глубине использовали метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [10]. Измерения проводили на серийно выпускаемом приборе MS-7201M. Для проведения анализа использовали ионный источник с высоковольтным пеннинговским разрядом с холодным катодом, что обеспечивало скорость травления от 150 до 4000 Å/ч при энергии первичных ионов 10 кэВ. Скорость травления для титана и железа 250 Å/ч. Травление проводилось до тех пор, пока не становился постоянным пик, принадлежащий ионам материала подложки.

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. Покрытия наносили на одну из больших граней образца – колодки, выполненного в форме параллелепипеда 8×8×30 мм. 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 покрытий  $W_n$  определялся по ширине выработанной лунки и пересчитывался в объемную интенсивность изнашивания (отношение объема изношенного материала к пути трения, мм<sup>3</sup>/мм), износ контртела  $W_k$  определялся методом взвешивания на весах АДВ-200 с точностью до  $2 \cdot 10^{-4}$  г.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Металлографическое изучение поверхностей, полученных под разными углами осаждения, показывает, что на поверхности покрытий имеются овальные элементы – капельная фаза как Ti, так и Fe, происходит взаимное перекрытие капель Ti и Fe.

С уменьшением угла  $\alpha$ , а значит, соответственно и с повышением содержания Fe в покрытии количество капельной составляющей уменьшается, что связано с уменьшением количества брызг от титанового катода, попадающих за время осаждения на единицу площади поверхности подложки. Вместе с тем покрытия, полученные при  $\alpha = 90^\circ$  относительно железного катода, не свободны от капельной составляющей, хотя брызги от титанового сплава при таком положении подложки должны были бы пролетать мимо нее. Поэтому можно сделать вывод, что на поверхности покрытий присутствует также капельная составляющая, образовавшаяся вследствие разбрызгивания железного катода, хотя сте-

пень такого разбрызгивания по сравнению с титановым катодом, очевидно меньше.

В табл. 1 приведены результаты измерения шероховатости поверхности покрытий Fe-Ti-C, которые подтверждают металлографические исследования: с увеличением угла  $\alpha$  шероховатость поверхности покрытий уменьшается.

Таблица 1  
Результаты измерения шероховатости покрытия Fe-Ti-C ( $R$  мкм) в зависимости от угла наклона подложки ( $\alpha$ )

$\alpha$ , градус	0	15	30	45	60	75	90
$R$ , мкм	0,8	0,8	0,75	0,7	0,65	0,6	0,45

Растровая микроскопия покрытий выявляет некоторую волнистость их поверхности (рис. 1,б), рельеф которой создает представление о блочном (зер-

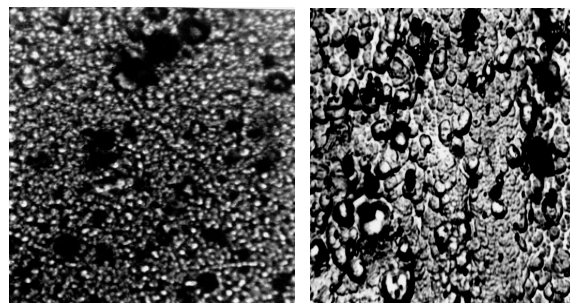


Рис. 1. Морфология поверхности покрытий Fe-Ti-C: а – оптическая микроскопия (x440); б – растровая микроскопия (x800)

нистом) строении покрытий.

Количественный фазовый анализ показал, что покрытия состоят из  $\alpha$ -Ti, TiC, Fe<sub>3</sub>C,  $\alpha$ -Fe (табл. 2). Объем карбида титана составляет от 31 до 73% в зависимости от угла наклона подложки ( $\alpha$ ). Присутствие в покрытии большого количества карбида титана, по-видимому, связано с плотной образований карбидов:  $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{TiC}) - 44,1$  ккаль/моль,  $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Fe}_3\text{C}) + 6,01$  ккаль/моль [11]. Это и приводит к существованию меньшей активности углерода в железной плазме, что обуславливает меньшее количество Fe<sub>3</sub>C и большее – TiC на протяжении всего процесса осаждения.

Для изучения химического состава поверхности покрытий, а также анализа распределения элементов по их глубине использовали метод ВИМС. Исследование покрытий Fe-Ti-C осуществлялось при помощи метода ионного послойного анализа. Масс-спектрометр настраивался дискретно на 3 (три) массы, соответствующие ионам C<sup>+</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Ti<sup>+2</sup>; образец помещался под пучок, проводилось его травление с одновременным снятием амплитудных значений трех соответствующих пиков через определенные промежутки времени. Полученные результаты свидетельствуют, что содержание железа по глубине растет с увеличением угла  $\alpha$ . Распределение Ti, Fe, Fe<sub>3</sub>C, TiC

неравномерно по толщине покрытия, что связано с условиями осаждения (реакционная способность материалов и технологических параметров процесса осаждения). Соотношение составляющих покрытия более неоднородно по глубине, чем соотношение для систем Ti-Mo-N, Mo-Al-N и т.д., полученное нами ранее [12].

Структурные исследования покрытий проводили на дифрактометре в интервале углов  $2\theta$  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 разме-

ром зерна, области когерентного рассеяния (ОКР) фазы TiC находятся в пределах 10...20 нм. Это связано с механизмом формирования покрытия, так как процесс его осаждения в методе вакуумно-дугового испарения 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 в покрытии [13].

На рис. 2 приведены результаты измерений твердости, износа покрытия и контртела в зависимости от концентрации титана.

Таблица 2

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

$\alpha$ , градус	10	20	45	55	60	70	80	90
Концент. Ti, ат. %	12	22	31	44	57	73	82	89
Фазовый состав	$\alpha$ Ti+TiC+ $\alpha$ Fe	$\alpha$ -Ti+TiC+ $\alpha$ Fe	$\alpha$ -Ti+TiC+ $\alpha$ Fe+ Fe <sub>3</sub> C	$\alpha$ -Ti+TiC+ $\alpha$ Fe+ Fe <sub>3</sub> C	$\alpha$ -Ti+TiC+ $\alpha$ Fe+ Fe <sub>3</sub> C	$\alpha$ -Ti+TiC+ $\alpha$ Fe+Fe <sub>3</sub> C	$\alpha$ Ti+TiC+ $\alpha$ Fe	$\alpha$ Ti+TiC+ $\alpha$ Fe

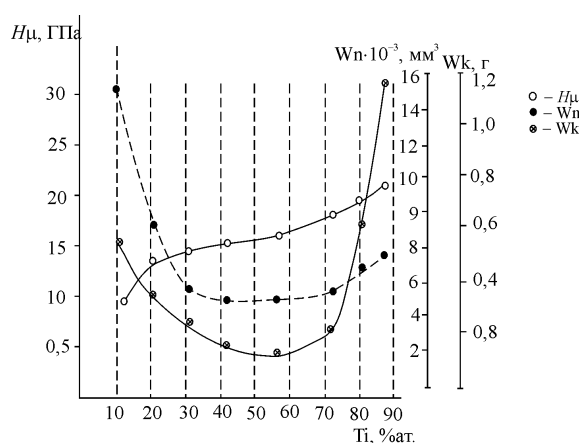


Рис. 2. Зависимости от концентрации Ti величины микротвердости ( $H_{\mu}$ ), износа покрытия ( $W_n$ ), износа контртела ( $W_k$ )

Характеристикой изнашивающей способности покрытия является весовой износ контртела. Из данных приведенных на рис. 2, следует что покрытие ( $h=3$  мкм), в котором TiC – 70%, имеет высокую изнашивающую способность. Покрытие, в котором TiC меньше 40%, имеет низкую изнашивающую способность, однако износостойкость при этом падает. 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  $W_n = 0,16$  г, коэффициент трения  $f = 0,35$ ) по своим показателям существенно уступают композиции типа Fe-Ti-C за счет высокой изнашивающей способности. При этом износ контртела, работающего в паре с покрытием Fe-Ti-C, содержащим ~60%Ti, минимален. Он определяется химическим и фазовым составом материала покрытия (см. рис. 2).

Оптимальной износостойкостью обладают покрытия Fe-TiC с концентрацией Ti 40...70%, которая обеспечивает высокую износостойкость и наименьшую изнашивающую способность по отношению к контртелу. Для этих покрытий характерно также постоянное значение коэффициента трения при данных условиях испытания ( $f = 0,0...0,1$ ).

На основе проведенных исследований можно предложить следующий микромеханизм действия покрытия в процессе трения – мелкие кристаллиты TiC упруго деформируются нагрузками, железная матрица же испытывает пластическую деформацию, что и приводит к рассеиванию внешней энергии. Твердые зерна упрочняющей фазы TiC разделены между собой тонкими прослойками атомов фазы Fe<sub>3</sub>C, которые, по-видимому, сегрегируются преимущественно на межзеренных границах [14]. Это обеспечивает высокую износостойкость и низкую изнашивающую способность. Полученный вакуумно-дуговым методом композиционный материал по-крытия – Fe-Ti-C может быть рекомендован для эксплуатации в тяжело нагруженных узлах трения.

## ВЫВОДЫ

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

Формирование покрытия идет по механизму радиационно-стимулированного перераспределения компонентов осаждаемых потоков и дефектов структуры формирующего материала покрытия.

Покрытия Fe-Ti-C обеспечивают износостойкость при трении в паре со сталью 45, как, TiN, од-

нако при этом имеют низкую изнашивающую способность.

Микронанокристаллическое покрытие с содержанием Ti 40...70%, в 3 раза уменьшает износ контртела в сравнении с покрытием TiN.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Береснев. Факторы, влияющие на формирование многокомпонентных покрытий на основе TiN // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2005, № 4, с. 76–78.
2. V.M. Beresnev. Ion-plasma multicomponent films layers // *International Conf. Modification of Properties of Surface Layers MPSL. Sumy, Ukraine*, 1993, p. 43.
3. В.М. Береснев, В.Т. Толлок, В.И. Гриценко, А.Г. Чунадра. Получение композиционных покрытий из потоков плазмы вакуумной дуги с использованием ВЧ-напряжения // *Материалы научн.-техн. конф. «Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении»*. Киев, 2004, с. 11-15.
4. O. Knotek, F. Löfer and G. Krämer Multikomponent and multilayer physical vapor deposited coatings for cutting tools // *Surf. And Coat. Technol.* 1992, v.54/55, p. 241-248
5. Ю.В. Кунченко, В.В. Кунченко, Г.П. Картмазов, И.М. Неклюдов. О формировании микро-нанокристаллических покрытий методом вакуумно-дугового осаждения // *Физическая инженерия поверхности*. 2004, т.2, № 1, с. 102-108.
6. В.В. Кунченко, Ю.В. Кунченко, Г.П. Картмазов, И.М. Неклюдов, А.А. Мигаль, А.А. Романов, Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, Ю.Т. Казаринов. Наноструктурные сверхтвердые nc-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения // *Вопросы атомной науки и техники. Серия "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение"*(89). 2006, №4, с.185-190.
7. Ю.В. Кунченко, В.В. Кунченко, И.М. Неклюдов, Г.П. Карамазов, А.А. Андреев. Слоистые Ti-Cr-N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения // *Вопросы атомной науки и техники. Серия "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение"* (90). 2007, №2, с.203-214.
8. А.с. 1202284 СССР, МКИ С23 С14/00/ (СССР). – № 3763379. *Износостойкое покрытие и способ его получения* / В.М. Мацевитый, В.М. Береснев, И.Б. Казак, А.К.Олейник, Б.А. Полянин // Заявлено 28.06.84. Опубл. 01.09.85.
9. И.П. Манника, Я.Е. Маникс, Ф.О. Муктепал. *Определение микротвердости тонких пленок и покрытий*. Саласпилс: Институт физики, 1990, 38 с.
10. В.В. Бобков, Д.Л. Рябчиков, В.В. Цуканов. Обработка результатов послойного анализа // *Вестник Харьковского университета. Сер. физическая «Ядра, частицы, поля»*, 1994, № 421, с. 214-222.
11. В.К. Григорович, Е.Н. Шефтель. *Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов*. М.: «Наука», 1980, 301 с.
12. В.М. Береснев, В.И. Гриценко, В.Т. Лымарь, В.Т. Толлок. Получение многокомпонентных покрытий методом КИБ // *Труды семинара «Физические основы и направления плазменной технологии в микроэлектронике»*. М., 1989, с. 142-143.
13. А.С. Бакай, С.Н. Слепцов, А.И. Жуков. Радиационно-диффузионная модель уплотнения пленок, осаждаемых из ионно-атомных потоков // *Металлофизика и новейшие технологии*. 1995, т.17, № 9, с. 42-51.
14. А.В. Белый, Г.Д. Карпенко, Н.К. Мышкин. *Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев*. М.: «Машиностроение», 1991, 204 с.

## МІКРОКРИСТАЛІЧНЕ ПОКРИТТЯ Fe-Ti-C, СФОРМОВАНЕ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАДЖЕННЯ

*В.М. Береснев, В.Т. Толлок, О.Д. Погребняк, Л.В. Маліков, О.В. Береснева, О.В. Фурсова, М.М. Чернышов*

Наведені результати дослідження фазового складу, фізико-механічних та триботехнічних характеристик покриття Fe-Ti-C, отриманого при одночасному випаровуванні Fe і Ti у середовищі метану вакуумно-дуговим методом. Отримане покриття характеризується малим розміром зерна, область когерентного розсіювання (ОКР) фази TiC знаходиться у межі 10...20 нм. Результати триботехнічних випробувань свідчать, що композиції типу Fe-Ti-C за експлуатаційними показниками істотно перевищують покриття TiN.

## FORMATION OF MICROCRYSTALLINE Fe-Ti-C COVERINGS BY VACUUM-ARC DEPOSITION METHOD

*V.M. Beresnev, V.T. Tolok, A.D. Pogrebnjak, L.V. Malikov, E.V. Beresneva, E.V. Fyrsova, N.N. Chernyshov*

Conditions of synthesis thin mikrocrystalline coverings Fe-Ti-C from the multicomponent plasma generated by the vacuum-arc dispersion to of the titan, and to  $\alpha$ -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 кристаллитов ~10...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 presented. Coverings Fe-Ti-C provide wear resistance at friction in pair with steel 45 as TiN, however, thus have low wearing ability. Mikrocrystalline a covering with contents Ti 40...70 %, in 3 occasions reduce deterioration of a counterbody in comparison with covering TiN.