

## ВЛИЯНИЕ НЕСТАБИЛЬНОГО, НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА СВОЙСТВА ОБЛУЧАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Ю.В. Кунченко, В.В. Кунченко, Г.Н. Картмазов, В.А. Белоус, Г.Н. Толмачева

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”*

*Украина*

Поступила в редакцию 04.06.2009

В работе показана возможность и целесообразность дополнительного повышения прочностных (микротвердость) и служебных (эрозионный износ) характеристик композитов “подложка-конденсат” (на примере нержавеющей стали с TiN покрытием) путем использования эффекта глубинной модификации их свойств облучением плазмой низкоэнергетического тлеющего разряда, горящего в нестабильном режиме ВЧ-колебаний падения катодного потенциала в процессе вакуумно-дугового осаждения как на начальной стадии – ионной очистки при  $T \leq 100$  °С (вместо стандартного использования аномального тлеющего разряда), так и/или после завершения процесса конденсации.

### ВВЕДЕНИЕ

Широко используемые в качестве защитно-упрочняющих, износостойких и иных видов функциональных покрытий нитриды (карбида, бориды и пр.) переходных металлов, их соединения, композиции, во многом определяющие современный уровень эффективности деталей машин, узлов трения, обрабатываемых инструментов и др., не в полной мере отвечают требованиям эксплуатации в условиях комплексного воздействия все возрастающих нагрузок, температур, агрессивности сред. Дальнейшее повышение физико-механических, химических, служебных характеристик материалов покрытий и в целом композитов “подложка-конденсат” (изделие-покрытие) может быть достигнуто не только путем создания нового класса стабильных наноструктурированных, многофазных, композиционных материалов, в т.ч. сверхтвердых ( $H_v > 40$  ГПа), нанослойных и др., а также установления условий, параметров (методов) их осаждения, обеспечивающих необходимые уровни адгезионных, когезионных связей материала покрытия и подложки [1 – 5], но и повышения физико-механических, прочностных, служебных характеристик конструкционных, инструментальных материалов подложки. С целью достижения более высоких служебных характеристик изделий с такими покрытиями разрабатываются дуплексные методы обработки, сочетающие в

едином технологическом цикле процессы азотирования и вакуумно-плазменного нанесения покрытий, что требует, однако, дополнительной термообработки (закалки) материалов с температурами отпуска ниже температуры азотирования (~500 °С) [6, 7]. В связи с этим представляет практический интерес выяснение возможности применения в процессе вакуумно-дугового осаждения покрытий установленного авторами [8, 9] эффекта глубинной модификации свойств материалов (металлы, сплавы и др.) облучением их при температурах  $\leq 100$  °С низкоэнергетической плазмой тлеющего разряда, горящего, как показано в [10], в нестабильном режиме ВЧ колебаний падения катодного потенциала и приводящего к существенному повышению термостабильности, прочности, служебных характеристик облучаемых материалов и изделий из них [10, 11]. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению влияния на механические, служебные свойства (микротвердость, эрозионная стойкость) сталей и композитов “подложка-покрытие” такого облучения на начальной стадии процесса вакуумно-дугового осаждения – ионной очистки подложки (вместо стандартно используемого режима стабильно горящего аномального тлеющего разряда [12]), или после завершения формирования функционального покрытия на примере эрозионно-стойкого TiN [13].

## УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ

В экспериментах использована установка типа “Булат-6” с дополнительным источником питания, обеспечивающим условия горения тлеющего разряда в нестабильном режиме ВЧ колебаний падения катодного потенциала [8, 9, 11]. В качестве материалов подложки служили механически полированные ( $R_a = 0,08$  мкм) образцы стали 12Х18Н10Т с размерами (20×10×10) мм. В качестве испаряемого материала – основы покрытий использован титан ВТ1-0, реактивного газа – азот с примесями аргона (~0,18%) и кислорода (~0,02%), при обработке в тлеющем разряде – остаточная атмосфера вакуумной камеры при давлении  $P = 1 \div 4$  Па и содержании углеводородов – продуктов испарения вакуумного масла до ~2%. Облучение в тлеющем разряде осуществлялось в диапазоне значений параметров, обуславливающих эффекты дальнего действия, “объемной” модификации свойств материалов: расстояние анод-катод  $L = 50 \div 70$  см, площадь анода  $S_a = 0,03$  м<sup>2</sup>, катода  $S_k = 0,2$  м<sup>2</sup>, ток разряда  $I = 30 \div 100$  мА, напряжение горения  $U = 1,5 \div 2,0$  кВ. [9]. Облучаемые образцы размещались на подложкодержателе установки “Булат-6”, служащего катодом в процессе облучения тлеющим разрядом и находящемся под задаваемым в соответствии с условиями эксперимента ускоряющим отрицательным потенциалом ( $U_n$ ) в процессе ион-

ной очистки и конденсации покрытия. Температура образцов измерялась вмонтированной в них хромель-алюмелевой микротермопарой и пирометром “Гефест”. В качестве критерия оценки упрочнения в результате облучения тлеющим разрядом использованы значения микротвердости исходных и облученных образцов без покрытий и с покрытиями на основе нитридов титана  $TiN_x$ . Микротвердость ( $H_v$ ) и глубина внедрения индентора ( $h^*$ ) определены при помощи микротвердомера ПМТ-3 с алмазной пирамидой Виккерса и наноиндентора “NANO G200” с пирамидой Берковича. Измерения микротвердости ( $H_v$ ) покрытий проведены с учетом соблюдения необходимых условий, учитывающих допустимые значения отношений толщины ( $h$ ) покрытия (на “мягкой” подложке) и глубины внедрения ( $h^*$ ) индентора [14], а также структурно-фазовых особенностей вакуумно-дуговых конденсатов, для которых характерна ячеистая морфология поверхности [15], наличие металлической (Ti) капельной фазы, как на поверхности, так и внутри покрытия. За достоверную, присущую основной фазе ( $TiN_x$ ) микротвердость, принимается ее среднее из 5 ÷ 10 максимальных значений, отличающихся между собой не более, чем на 5 ÷ 10%. Считаем при этом, что меньшие значения  $H_v$  обусловлены влиянием поверхностных и/или подповерхностных включений “мягкой” фазы или отклонением от допустимых значений  $h/h^* \leq 10$  (табл. 1).

Таблица 1

Влияние отношения толщины покрытия ( $h$ ) к глубине проникновения индентора ( $h^*$ ) на величину микротвердости ( $H_v$ )

Толщина покрытия $h$ , мкм	$P = 0,2$ N			$P = 0,5$ N			$P = 1,0$ N			$P = 2,0$ N			Примечание
	$H_v$	$h^*$	$k$	$H_v$	$h^*$	$k$	$H_v$	$h^*$	$k$	$H_v$	$h^*$	$k$	
3,0	2100	0,6	0,5	1000	1,4	2,0	570	2,6	1,2	300	5,0	0,6	Толщина покрытия мала, значения $H_v$ занижены
6,0	2300	0,6	10,0	1700	1,0	6,0	1100	1,8	3,3	450	4,5	1,3	Влияние мягкой подложки
12,0	2600	0,5	24,0	2500	0,9	13,0	2400	1,3	9,5	2300	1,5	8,0	Толщина покрытия достаточна; нет влияния подложки
24,0	–	–	–	–	–	–	2450	1,3	18,0	2400	1,7	14,0	Нет влияния подложки

**Примечание:**  $H_v$  – среднее значение микротвердости, ГПа;  $h^*$  – глубина отпечатка, мкм;  $k$  – отношение толщины покрытия к глубине отпечатка –  $h/h^*$ .

Установлено, что процентное содержание таких значений в общем количестве измерений ( $n \sim 10 \div 20$ ) коррелирует с объемным количеством капельной фазы в покрытии, которое зависит от природы испаряемого материала, условий горения дугового разряда, давления реакционного газа и др. [16]. Так, например, установлено, что значения  $H_v \leq 16$  ГПа, полученные измерением “случайных” уколов, составило  $\sim 13\%$  при содержании капель в общем объеме  $\sim 10\%$ . Для уменьшения влияния “strain rate” эффекта [17] на величину  $H_v$  при малых нагрузках на индентор, время выдержки под нагрузкой при измерении составляло  $10 \div 15$  сек. Конденсация тонкого подслоя титана ( $h \sim 0,2$  мкм) осуществляется при снижении  $U_n$  до  $-100$  В непосредственно после очистки подложки облучением тлеющим разрядом и распылением ионами титана в вакууме ( $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  Па) при  $U = -1,2$  кВ в течении  $\tau = 2$  мин. и  $T_n \approx 400$  °С. формирование опытных партий TiN покрытий осуществлено при следующих условиях:

- Партия 1А – давление азота  $P_N = 6,7 \cdot 10^{-1}$  Па,  $U_n = -200$  В;  $I_d = 90$  А;  $j = 4$  мА·см $^{-2}$ ;  $T_n = 320 \div 340$  °С;  $\tau = 120$  мин.
- Партия 1В – отличается дополнительным облучением после завершения формирования TiN покрытия и его охлаждения до  $T_n < 50$  °С нестабильным тлеющим разрядом при  $U_n = -1,9$  кВ в течении  $\tau = 30$  мин. при  $I = 30, 40, 60$  и  $80$  мА; (соответственно:  $j = 0,02, 0,03$  и  $0,08$  мА·см $^{-2}$ );
- Партия 2А – получена при  $P_N = 6,7 \cdot 10^{-1}$  Па,  $U_n = -200$  В;  $I_d = 110$  А;  $j = 6$  мА·см $^{-2}$ ;  $T_n = 500$  °С;  $\tau = 45$  мин.
- Партия 2В – дополнительно облучена нестабильным тлеющим разрядом при  $U_n = -2$  кВ,  $I = 60$  мА и  $T_n = 75$  °С в течении  $\tau = 30$  мин.

Структурно-фазовые характеристики определены стандартными методами рентгеновской дифрактометрии с использованием ДРОН-3.0 и CuK $\alpha$ -излучения. Изменения состава облученных образцов установлены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [18]. Морфология поверхности покрытий, микроструктура их изучены при помощи оптического металло-

графического микроскопа “ММО-1600”, электронного – JEOL-100СХ и МВЭ-100Л. Толщина покрытий определена при использовании микроинтерферометра МИИ-4. Эрозионные испытания проведены в воздушно-пылевом потоке в условиях, аналогичных описанным в [13]: концентрация пыли (молотый кварцевый песок  $\leq 300$  мкм) –  $(2 \div 3) \cdot 10^{-3}$  кг/м $^3$ , скорость частиц  $V \sim 200$  м/с, угол падения потока  $\phi = 70^\circ$ , убыль массы ( $\Delta m$ ) определена взвешиванием образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ, ОБСУЖДЕНИЕ

Также как и для ранее изученных металлов, сплавов [9, 10], микротвердость облученных образцов стали 12Х18Н10Т существенно зависит от исходного структурно-фазового состояния, времени облучения ( $\tau$ ), плотности ионного тока ( $j$ ), температуры ( $T$ ), энергии частиц, определяемой потенциалом горения ( $U$ ). При этом максимальный прирост  $H_v$  достигается при оптимальных значениях  $U_n = 2$  кВ,  $j = 0,02$  мА·см $^{-2}$ ,  $T = 45 \div 50$  °С, за время облучения  $\tau \geq 10$  мин. и локализуется вблизи ребра образцов (рис. 1, кр. 3), в зоне максимальных искажений кристаллической решетки, обусловленных механической обработкой при их изготовлении (рис. 1, кр. 1). За время длительной выдержки (60 суток) облученных образцов микротвердость этой зоны снижается до значений, присущих центральной части этих образцов (рис. 1, кр. 4), оставаясь выше уровня значений  $H_v$  исходных образцов на  $\sim 20\%$  (сравни рис. 1 кр. 1 и 4). Термический отжиг исходных образцов при  $T = 100$  °С в течении 60 мин. не приводит к увеличению их микротвердости (рис. 1, кр. 2), что свидетельствует о радиационной, а не термической природе эффекта повышения  $H_v$  облучаемых образцов. Снижение микротвердости в зоне максимальных искажений в исходных и облученных образцах со временем их выдержки в нормальных условиях и при отжиге обусловлено, как было установлено в [10], релаксацией “избыточных”, незакрепленных дислокаций в то время, как закрепленные вследствие образования в процессе облучения комплексов “дефект – атомы внедрения” с энергией диссоциации (связи), пре-

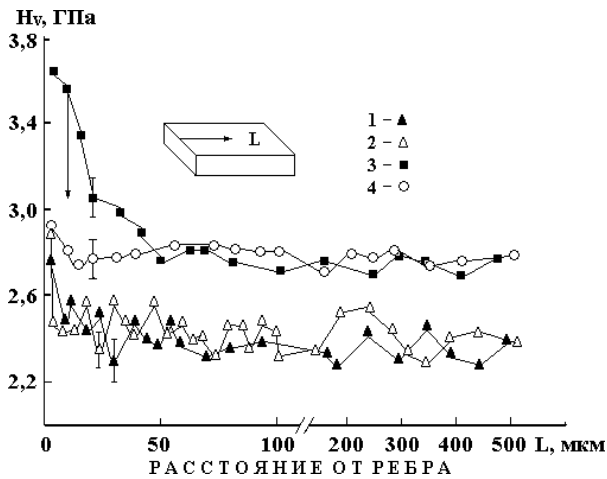


Рис. 1. Распределение микротвердости ( $H_v$ ) и схема ее измерения на образце 12X18H10T: 1 – исходное состояние; 2 – после отжига при 100 °С,  $\tau = 60$  мин.; 3 – после облучения исходного образца; 4 – после 60 суток со времени облучения.

вышающей энергии их связи в исходном состоянии, оказываются “стабильными” в течении длительного времени наблюдений (~200 суток) и отжигов при  $T \leq 500$  °С в течении  $\tau \sim 60$  мин. [10].

Измерения  $H_v$  в широких диапазонах значений нагрузок на индентор ( $P$ ) позволяет не только учитывать завышенные значения  $H_v$  в области малых  $P$ , обусловленные так называемым “размерным эффектом” (indentation size effect – ISE) [14], но и получать дополнительные сведения о свойствах приповерхностной зоны исследуемых материалов как при стационарных режимах измерений (например, с помощью ПМТ-3), так и при записи диаграмм внедрения.

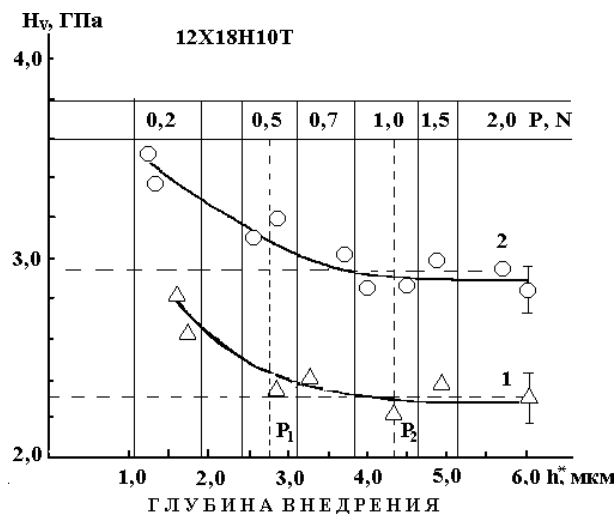


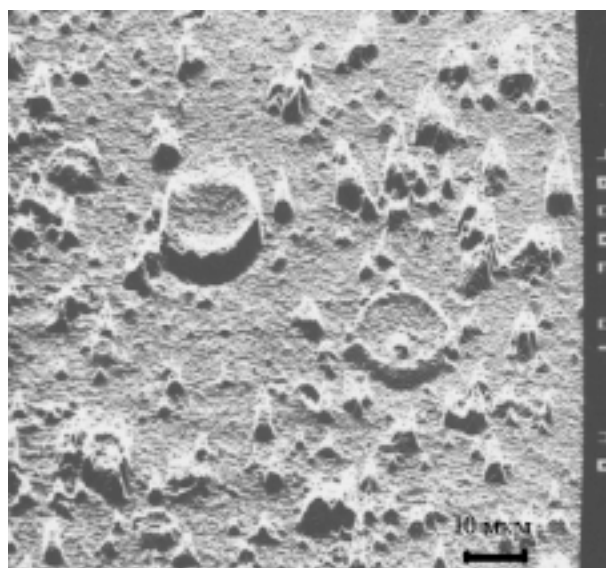
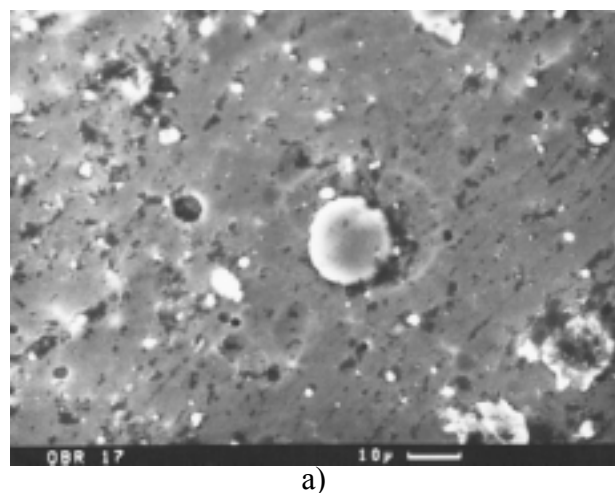
Рис. 2. Изменение микротвердости ( $H_v$ ) стали 12X18H10T в зависимости от нагрузок на индентор ( $P$ ) глубины внедрения ( $h^*$ ) в исходном состоянии – (1) и после облучения – (2).

Из рис. 2 следует, что эффект повышения микротвердости стали вследствие облучения проявляется при измерениях  $H_v$  в широком интервале нагрузок на индентор ( $P$ ) от 0,2 до 2,0 N. При этом наблюдается аналогичный характер ее зависимости от  $P$  и глубины внедрения ( $h^*$ ) для исходного – (1) и облученного – (2) состояний. Особенностью является снижение  $H_v$  в интервале значений  $P_1 \leq 0,5$  N ( $h^* \leq 3$  мкм) и  $P_2 \leq 1,0$  N ( $h^* \leq 3,5$  мкм) – (рис. 2 кр. 1 и 2) соответственно. Множество факторов определяют “размерный эффект” – увеличение значений микротвердости с уменьшением нагрузки на индентор, глубины его внедрения. Его проявление вызывается как отклонением от условия подобия при уменьшении глубины внедрения, так и особенностями структурно – фазового состояния приповерхностных слоев облучаемых материалов, наличием примесей, пор, особенностей морфологии поверхности и др., а также условий индентирования [14, 17]. Сталь 12X18H10T имеет высокий коэффициент деформационного упрочнения. Поэтому при характерной для нее однородности  $H_v$  наблюдаемая область повышенных значений микротвердости исходных (деформированных) образцов до глубины  $h^* \leq 3$  мкм ( $P_1 \leq 0,5$  N) может быть обусловлена как ISE эффектом, так и в основном высоким уровнем искажений кристаллической решетки, вызванных механической обработкой при изготовлении образцов. Это следует из сравнения с аналогичным увеличением  $H_v$ , наблюдаемым в зоне ребра исходных образцов и снижением  $H_v$  после отжига (сравни рис. 1, кр. 1 и 2). Расширенные области повышенных значений  $H_v$  облученных образцов при измерении в глубину (рис. 2, кр. 2) до  $h^* \approx 4$  мкм ( $P \approx 1,0$  N) и по поверхности (рис. 1, кр. 3) на расстоянии до ~5 мкм сужаются после отжига до уровня, обусловленного не ISE эффектом, а упрочнением, вследствие облучения тлеющим разрядом, а также по результатам РФЭС – образованием поверхностного слоя (~0,2 ÷ 0,3 мкм) на основе соединений компонентов остаточной среды горения тлеющего разряда и элементов подложки (карбиды, оксиды и др.), т.к. в результате измерений  $H_v$  исходных, отожженных образцов не обнаруживается повышения  $H_v$  (рис. 1, кр. 2).

Таким образом, ранее опубликованные и представленные в настоящей работе результаты изучения влияния облучения низкоэнергетической плазмой тлеющего разряда, горящего в нестабильном режиме ВЧ колебаний падения катодного потенциала на свойства конструкционных, инструментальных материалов, следует, что существенное повышение их физико-механических свойств и, как следствие, служебных характеристик, может быть реализовано в условиях стандартных установок типа “Булат” путем облучения изделий (подложки) на начальной стадии ионной очистки процесса вакуумно-дугового осаждения вместо используемого режима стабильного горения аномального тлеющего разряда, не приводящего к эффекту упрочнения в процессе облучения при  $T \leq 100$  °С.

Исследуемые TiN покрытия нанесены после полного цикла ионной очистки поверхности образцов плазмой тлеющего разряда и распыления ускоренными до энергий  $E_i \approx 2$  кэВ ионами Ti поверхностных ( $\leq 0,2$  мкм) слоев – продуктов плазмо-химических реакций компонентов плазмы тлеющего разряда, остаточной атмосферы, элементов подложки [12]. При этом соблюдены стандартные режимы осаждения в диапазоне значений параметров, которые определяют оптимальные служебные характеристики таких покрытий в т.ч. их эрозионную стойкость и др. [13].

На рис. 3 – микрофотографии морфологии поверхности TiN покрытий, которая характеризуется типичной ячеистой структурой, наличием шарообразных (рис. 3а), а также расплавленных в момент падения на подложку капель Ti (рис. 3б) и конусоподобных обра-



б)

Рис. 3. Морфология поверхности покрытий TiN: а) – внешний вид; б) – съемка в режиме Y – модуляции (JEOL 100CX).

зований (рис. 4), формирующихся под воздействием бомбардирующих ускоренных ( $U_{ii} = -200$  В) ионов в процессе конденсации.

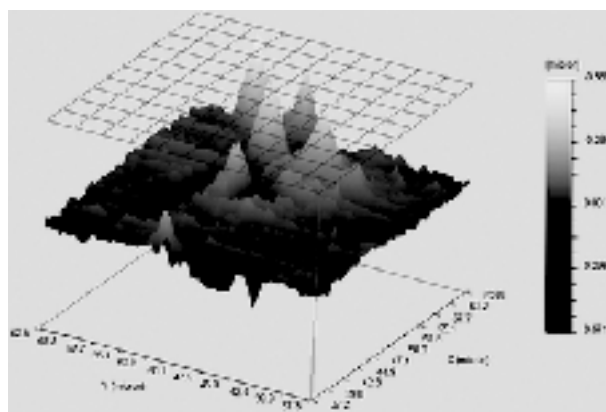


Рис. 4. Нанорельеф поверхности TiN в зоне нанопидентирования (NANO G200).

Из рис. 5 следует, что долетающие до поверхности конденсации крупные ( $\leq 10$  мкм) капли Ti, находятся в расплавленном состоя-

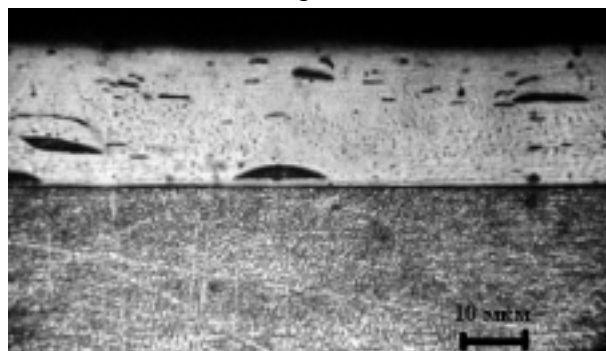


Рис. 5. Микроструктура поперечного сечения TiN покрытия (ММО – 1600).

нии, а мелкие ( $\leq 1$  мкм), шаровидные капли – в остывшем. Для данных условий экспериментов объемная доля капельной фазы составляет  $\leq 10\%$ .

Формирование микро-, нанослойной структуры (рис. 6) является особенностью не только покрытий  $TiN_x$ , но и иных – на основе соединений переходных металлов с неметаллами (нитриды, карбиды и др. [19 ÷ 22]). Вертикальные элементы структуры нам представляются границами спайности столбчатых (“колонных”) элементов микроструктуры, обычно наблюдаемых на хрупких изломах покрытий и присущих, как правило, покрытиям, получаемым вакуумно-плазменными методами, которые характеризуются относительно низкими уровнями ионизации компонентов осаждаемых потоков, плотности ионного тока (магнетронное распыление, реактивное испарение и т.п.

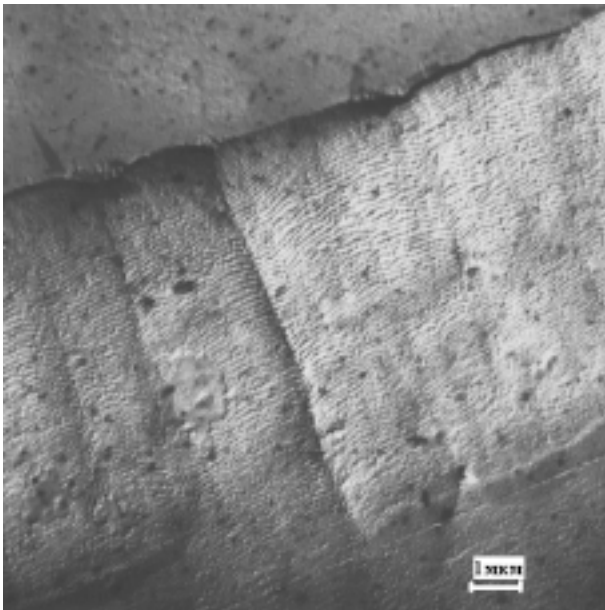


Рис. 6. Нанослойная структура  $TiN$  покрытия (ЭМВ-100Л, реплика).

Методом РФЭС проведено сравнительное изучение состава поверхностей покрытий в исходном и облученном состояниях по спектральным линиям  $C1_s$ ,  $O1_s$ ,  $N1_s$ ,  $Ti2_p$ . Установлено, что на поверхности исходного покрытия кроме  $TiN$  (с отношением  $N/Ti = 1,1 \pm 0,2$ ) обнаруживается  $TiO_2$  ( $O/Ti = 1,9 \pm 0,2$ ), а также органические соединения углерода, кислорода, азота. После облучения покрытия тлеющим разрядом поверхность покрывается слоем ( $\leq 0,2$  мкм) окислов  $TiO_2$ , соотношение

концентраций компонентов на поверхности составляет:  $O/Ti = 2,3 \pm 0,3$ ;  $C/Ti = 3,0 \pm 0,3$ ;  $N/Ti = 0,1 \pm 0,05$ .

Рентгендифрактометрический фазовый анализ показывает, что в данных условиях осаждения формирующиеся покрытия состоят из близкого к стехиометрическому составу  $TiN$ . Отличия в условиях осаждения – главным образом в значениях плотности ионного тока ( $j$ ), температуры подложки ( $T$ ), времени конденсации обуславливают различия в характере текстуры и степени ее совершенства, микро-, макронапряжениях и, как следствие – в значениях микротвердости (рис. 7 – 9; табл. 2).

Наблюдаемые особенности характера зависимостей (рис. 7) значений нанотвердости ( $H$ ) от глубины внедрения индентора ( $h^*$ ) до  $\sim 1000 \div 1300$  нм (при  $P_{max} = 0,5$  Н) обуславливаются наличием ISE – эффекта, структурно-фазовыми неоднородностями, элементами рельефа поверхности покрытия (впадины, конусоподобные образования, капли и др.), соизмеримые с глубиной отпечатка (рис. 4). При этом особенно существенным “разброс” получаемых значений ( $H$ ) наблюдается до глубины внедрения  $\sim 500$  нм в исходных, не облученных образцах и составляет интервал от  $\sim 10$  до  $\sim 50$  ГПа. В облученных этот

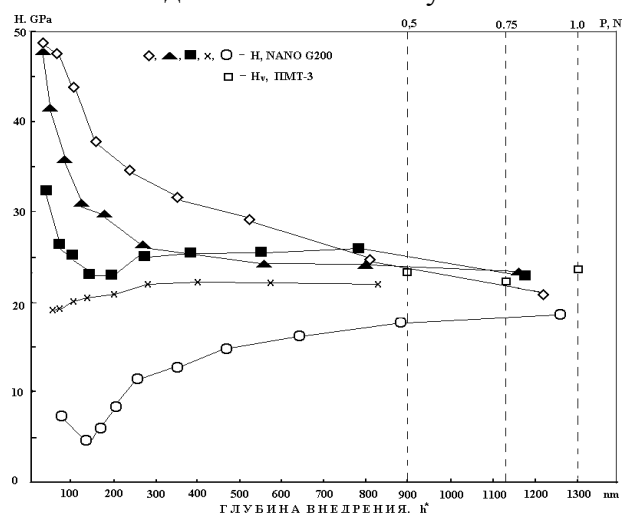


Рис. 7. Зависимость нанотвердости ( $H$ ) и микротвердости ( $H_v$ )  $TiN$  покрытий (партия 2В) от глубины внедрения ( $h^*$ ) инденторов Берковича и Виккерса – соответственно.

“разброс” сужается, свидетельствуя об улучшении однородности поверхности (рис. 8).

И только при нагрузке на индентор  $P = 0,5$  Н средние значения ( $H$ ) совпадают со

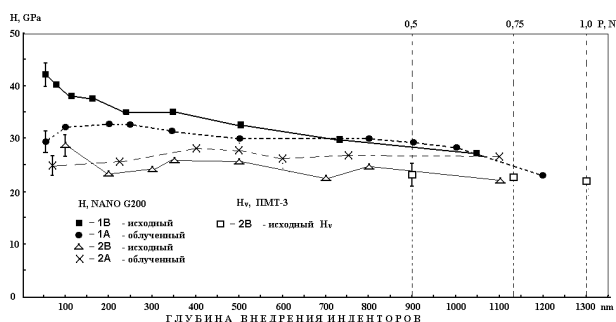


Рис. 8. Зависимость средних значений нанотвердости ( $H$ ) и микротвердости ( $H_v$ ) от глубины внедрения инденторов ( $h^*$ ) для изучаемых партий образцов в исходном (1А, В и 2А, В) и облученном состояниях.

значениями ( $H_v$ ) (см. рис. 7, 8), получаемыми стандартным методом измерений микротвердости (ПМТ-3) с пирамидой Виккерса при нагрузках на индентор  $P = 0,5 \div 1,0$  N (рис. 7 – 9) и соблюдении условий измерений (табл. 1).

Это может быть обусловлено как образующимся на их поверхности тонкого слоя продуктов плазмохимического взаимодействия компонентов остаточной среды горения разряда с элементами материала подложки (окислы, нитриды, карбиды и др.), так и возможными эффектами модификации их свойств под воздействием облучения тлеющим разрядом (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что существенных изменений структурно-фазовых характеристик основной фазы покрытий TiN в результате облучения, не происходит. При этом, если с увеличением нагрузки на индентор в случае измерения образцов (1А, 1В) с толщиной покрытий  $h = 20$  мкм влияние подложки обнаруживается при одинаковых значениях  $P \geq 1,75$  N для облученных (1А) и не облученных (1В) состояний, то для покрытий

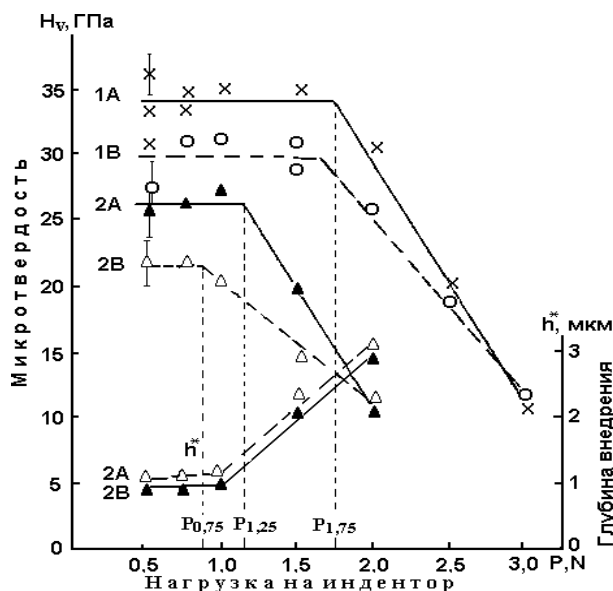


Рис. 9. Зависимости от нагрузки на индентор ( $P$ ) микротвердости ( $H_v$ ) и глубины внедрения ( $h^*$ ) для покрытий TiN в исходном состоянии (1В, 2В) и после облучения (1А, 2А) при толщине покрытий  $h = 20$  мкм (1А, В) и 9 мкм – (2А, В).

толщиной  $h = 9$  мкм (облученные 2А) влияние подложки на  $H_v$  сказывается при большей нагрузке ( $P \geq 1,25$  N), чем для не облученных (2В) –  $P = 0,75$  N. Это значит, что при той же степени упрочнения облученного покрытия в этом случае смещение предела “чувствительности”  $H_v$  по отношению к влиянию материала подложки может быть обусловлено упрочнением подложки. Иными словами можно считать, что в процессе облучения композита “подложка-покрытие” плазмой тлеющего разряда, горящего в режиме ВЧ колебаний падения катодного потенциала, при определенной толщине покрытия наблюдается эффект дальнего действия, следствием которого является упрочнение материала подложки.

Таблица 2

Структурно-фазовые и механические характеристики покрытий TiN в исходном и после облучения тлеющим разрядом состояниях

Партия	Состав покрытий	$h$ , мкм	Параметр решетки $a$ , нм	Текстура	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\sigma$ , ГПа	$L_{(111)}$ , нм	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа	$d_h$ , пластичность
1А	Облученное TiN, TiO <sub>2</sub>	20	0,4238	(111)	3,0	-3,8	20	427	35	0,36
1В	Исходное TiN	20	0,4238	(111)	3,3	-4,0	25	437	30	0,35
2А	Облученное TiN, TiO <sub>2</sub>	9	0,4236	(111), (311)	1,6	-4,8	35	400	26	0,36
2В	Исходное TiN	9	0,4236	(111), (311)	1,8	-5,0	80	380	22	0,38

ки. Наличие такого эффекта упрочнения подтверждается результатами сравнительных эрозионных испытаний (рис. 10) образцов стали 12Х18Н10Т с TiN покрытиями в исходном и облученном состояниях, аналогичными партии (1А и 1В). Из характера зависимостей кривых эрозионного износа (убыли массы покрытия) следует, что эффект упрочнения сказывается на последней стадии испытаний, вблизи границы с материалом подложки, в зоне влияния ее прочностных свойств на процесс эрозионного разрушения покрытия.

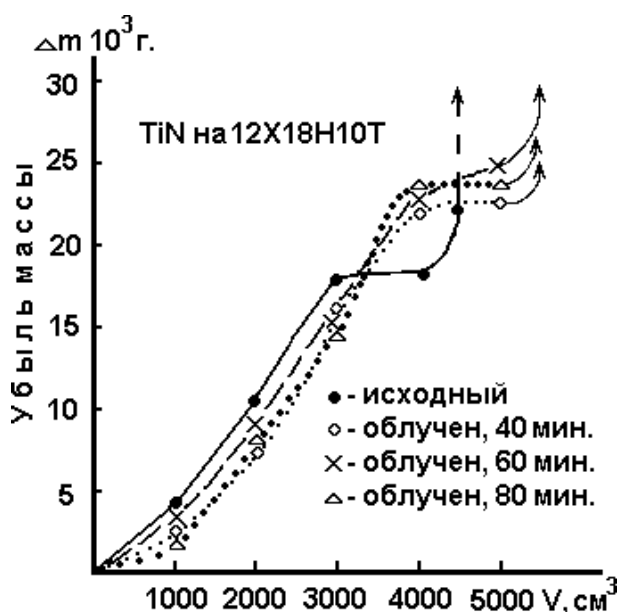


Рис. 10. Изменения эрозионного износа ( $\Delta m$ ) TiN покрытий в исходном состоянии и после облучения в течение различного времени в тлеющем разряде в зависимости от расхода песка ( $\text{см}^3$ ) воздушно-пылевого потока.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы свидетельствуют о возможности и целесообразности дополнительного повышения прочностных, служебных характеристик композитов “подложка-конденсат” (изделие-покрытие) путем использования эффекта глубинной модификации свойств материалов при облучении их плазмой низкоэнергетического тлеющего разряда, горящего в нестабильном режиме ВЧ колебаний падения катодного потенциала в процессе вакуумно-дугового осаждения как на начальной стадии – ионной очистки при  $T \leq 100$  °С (вместо стандартного использования аномального тлеющего разряда), так и/или после завершения процесса конденсации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Veprek Stan, Maritza G.J., Veprek-Neijman, Karvankova Pavla, Prochazka Ian. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites //Thin. Sol. Films. –2005. – Vol. 476. – P. 1-29.
2. Levchik D. Plasma assisted techniques for deposition of superhard nanocomposite coatings//Surface and Coatings Technol. – 2007. – Vol. 201. – P. 6071-6077.
3. Musil J., Baroch P., Zeman P. Plasma Surface Engineering and its Practical Applications. Chap. 1: Hard nanocomposite coatings Present status and Trends//Research Singpost Publisher University of West Bohemia Pilsen. – 2007. – P. 2-33.
4. Лякишев Н.П. Нанокристаллические структуры – новое направление развития конструкционных материалов//Вестник Российской Акад. наук. – 2003. – Т. 73, № 5. – С. 422-425.
5. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурные пленки//Успехи химии. – 2007. – 76 (5). – С. 501-509.
6. Саблев Л.П., Андреев А.А., Кунченко В.В. Дуплексная обработка поверхностей изделий машиностроения//Труды Научно-практического симпозиума “Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении” - ОТТОМ. – Харьков. – 2000. – С. 183-185.
7. Андреев А.А., Кунченко В.В. Саблев Л.П., Шулаев В.М. Дуплексная обработка поверхностей стальных изделий//Технология машиностроения. – 2002. – № 3 (15). – С. 36-38.
8. Tereschko I.V., Khodyrev V.I., Tereschko V.M., Lipsky E.A., Goncharenja A.V. S. Ofori-Sey. Self – organizing processes in metals by low-energy ion beams//Nuclear Instrum and Methods in Physics Research. – 1993. – В. 80/81. – P. 115-119.
9. Козлов Э.В., Терешко И.В., Попова Н.А. Физическая картина модификации поверхностных слоев и объема металлов и сплавов при воздействии низкоэнергетической плазмой//Изв. высш. уч. зав., физика. – 1994. – № 5. – С. 127-140.
10. Неклюдов И.М., Кунченко Ю.В., Картмазов Г.Н., Кунченко В.В., Ломино Н.С., Савченко В.И. Природа и механизм модификации материалов на большую глубину при обработке низкоэнергетической плазмой тлеющего разряда//Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 4. – С. 17-27.
11. Картмазов Г.Н., Кунченко В.В., Ломино Н.С., Сопрыкин Л.И. Особенности поведения легированных материалов при воздействии низкоэнергетической плазмы тлеющего разряда (исследования и практическое использо-



- вание)//Материалы VIII Конф. стран СНГ по проблеме “Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов” (Белгород). –1997. – С. 140-142.
12. Гребенюк В.Ф., Рудаков В.И. Плазменные покрытия на деформируемом инструменте// Вакуумные технологии и оборудование. Харьковская научная ассамблея, ICVTE- 6(Харьков). – 2003. – С. 147-150.
  13. Кунченко В.В., Андреев А.А., Картмазов Г.Н. Структура и свойства эрозионноустойчивых вакуумно-дуговых покрытий на основе нитридов титана// Научные ведомости (Белгородский Гос. Университет) Сер.: Физика. – 2001. – № 2 (15). – С. 21-25.
  14. Veprek S., Mukherjee S., Karvankova P., Männling H.-D., He J.L., Moto K. Limits to the strength of super – and ultrahard nanocomposite coatings//I. Vac. Sci. Technol. – 2003. – Vol. A21(3). – P. 532-544.
  15. Кунченко Ю.В., Кунченко В.В., Картмазов Г.Н.. О формировании микро-, нанослойных покрытий методом вакуумно-дугового осаждения//Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т. 2. – № 1. – С. 102-108.
  16. Аксенов И.И., Коновалов И.И., Кудрявцева Е.Е. и др. Исследование капельной фазы эрозии катода стационарной вакуумной дуги //ЖТФ. – 1984. – Т. 54, Вып. 8. – С. 1530-1533.
  17. Doerner M.F., Nix W.D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments//I. Mater. Res. – 1986. – Vol. 1(4). – P. 601-609.
  18. Kazarinov J.G., Gritzina V.T., Sidorenko I.V. Processing of photoelectron spectroscopy for advanced chemical analysis//Functional materials – 2004. – Vol. 11. – P.131-135.
  19. Аксенов И.И., Кунченко В.В., Брень В.Г., Локошко В.В. Покрытия на основе компонентов стали X18H10T, полученные способом КИБ //Физика и химия обработки металлов. – 1981. – № 5. – С. 100-104.
  20. Брень В.Г., Кунченко В.В., Локошко В.В., Маштакова Г.С., Падалка В.Г., Сопрыкин Л.И. Износостойкие нитридсодержащие покрытия на основе сплавов молибдена, полученные методом КИБ//Защита металлов. – 1981. – Т. 17, № 3. – С. 284-289.
  21. Кунченко В.В., Аксенов И.И. Формирование TiN покрытий конденсацией плазмы дуги с положительным анодным падением потенциала//Вопросы атомной науки и техники, сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2000. – Вып. 4(78). – С. 165-172.
  22. Кунченко В.В., Кунченко Ю.В., Картмазов Г.Н., Неклюдов И.М., Мигаль А.А., Романов А.А., Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Казаринов Ю.Г. Наноструктурные сверхтвердые nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения//ВАНТ Сер.: ФРП и РМ. – 2006. – № 4(89). – С. 185-190.

**ВПЛИВ НЕСТАБІЛЬНОГО,  
НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНОГО ТЛІЮЧОГО  
РОЗРЯДУ НА ВЛАСТИВОСТІ  
ОПРОМІНЕНИХ МАТЕРІАЛІВ В  
ПРОЦЕСІ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО  
ОСАДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ  
Ю.В. Кунченко, В.В. Кунченко,  
Г.Н. Картмазов, В.А. Белоус, Г.Н. Толмачева**

У роботі показана можливість та доцільність додаткового підвищення міцності (мікротвердість) і службових (ерозійне зношування) характеристик композитів “підкладка-конденсат” (на прикладі нержавіючої сталі з TiN покриттям) шляхом використання ефекту глибинного модифікування їхніх властивостей опроміненням плазмою низькоенергетичного тліючого розряду, що горить у нестабільному режимі ВЧ коливань падіння катодного потенціалу у процесі вакуумно-дугового осадження як на початковій стадії – іонного очищення при  $T \leq 100$  °С (замість стандартного використання аномального тліючого розряду), так й/або після завершення процесу конденсації.

**INFLUENCE OF LOW ENERGY GLOW  
DISCHARGE TO THE PROPERTIES OF  
IRRADIATED MATERIALS IN THE  
PROCESS OF VACUUM-ARC DEPOSITION  
Y.V. Kunchenko, V.V. Kunchenko, G.N.  
Kartmazov, V.A. Belous, G.N. Tolmacheva**

In work the expediency of additional increase strengses (microhardness) and service (erosive deterioration) characteristics of composites “substrate-condensate” (is shown also by the example of stainless steel with TiN a covering) by use of effect of deep updating their properties by an irradiation by plasma of the low-energy glow-discharge burning in an astable mode of RF-fluctuations of falling of cathodic potential during vacuum-arc deposition as at an initial stage – ionic clearing at  $T \leq 100$  °С (instead of standard use of the abnormal glow-discharge), and/or after end of process of condensation.