

ВЛИЯНИЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ДВУХСЛОЙНЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

В.М. Шеменков, О.В. Обидина[†]

[†]obidina@tut.by

Белорусско-Российский университет, пр. Мира, 43, 212000, Могилев, Республика Беларусь

В статье рассмотрены результаты исследования структуры и фазового состава покрытий на основе титана, которые широко используются в качестве износостойких покрытий для металлорежущего инструмента. В данной работе исследовались двухслойные покрытия типа TiC + TiN и TiN + TiC. Покрытия получали методом магнетронного распыления на подложку из стали 40X13. Толщина двухслойного покрытия составляла 2-3 мкм. Образцы подвергались обработке в тлеющем разряде с напряжением горения 1-3 кВ, плотности тока 0,125-0,375 мА/м² в течение 30 минут. Для анализа фазового состава и структуры покрытий до и после обработки применялись электронно-микроскопический и рентгеноструктурный методы анализа. Электронно-микроскопический анализ поверхностного слоя образцов проводился при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 2SBA с применением стандартного детектора вторичных электронов. Для рентгеноструктурного анализа использовался автоматизированный комплекс на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0. В результате исследований было показано, что обработка тлеющим разрядом двухслойных покрытий приводит к диспергированию частиц титана по сравнению с исходными образцами. При обработке с напряжением горения 1-2 кВ выявлено изменение величин физического уширения дифракционных линий 111 и 220, что свидетельствует об изменении размеров зерен карбидов для покрытия TiN + TiC и нитридов для покрытия TiC + TiN. При обработке двухслойных покрытий с напряжением горения разряда 3 кВ зафиксировано наличие только одной линии 111, что свидетельствует об интенсивном распылении.

Ключевые слова: тлеющий разряд, структура, фазовый состав, износостойкое защитное покрытие, модифицирующая обработка, титан, нитрид, карбид.

INFLUENCE OF GLOW DISCHARGE ON STRUCTURE-PHASE STATE OF TWO-LAYERED WEAR RESISTANT PROTECTIVE TITANIUM BASED COATING

U.M. Shamiankou, V.V. Abidzina[†]

[†]obidina@tut.by

Belarusian-Russian University, Mira Pr., 43, Mogilev, 212000, Republic of Belarus

The article describes the results of the study of the structure and phase composition of titanium based coatings, which are widely used as wear-resistant coatings for metal-cutting tools. In this work we studied two-layered coatings such as TiC + TiN and TiN + TiC. Coatings were obtained by magnetron sputtering on a steel substrate. The thickness of the two-layered coating was 2-3 microns. Samples were processed in a glow discharge with a voltage of 1-3 kV and current density 0.125-0.375 mA/m² for 30 minutes. To analyze the phase composition and structure of the coatings before and after processing, electron microscopic and X-ray diffraction analysis methods were used. The electron microscopic analysis of the surface layer of the samples was carried out using a Tescan VEGA 2SBA scanning electron microscope using a standard secondary electron detector. For X-ray analysis an automated complex based on an X-ray diffractometer DRON-3.0 was used. As a result of this research it was shown that the glow discharge treatment of two-layered coatings leads to dispersion of titanium particles in comparison with the initial samples. After processing samples with a voltage of 1-2 kV a change in the physical broadening of the diffraction lines 111 and 220 was revealed, which indicates a change in the grain size of carbides for the TiN + TiC coating and nitrides for the TiC + TiN coating. After processing two-layered coatings with a voltage of 3 kV only one line 111 was detected, which indicates to intensive spraying.

Keywords: glow discharge, structure, phase composition, wear-resistant protective coating, modifying processing, titanium, nitride, carbide.



Введение

Свойства поверхностного слоя оказывают существенное влияние на надежность работы любой детали, механизма или технологической оснастки. При проектировании и изготовлении металлорежущего инструмента данная проблема стоит еще острее. Подвергаясь наиболее сильному трибомеханическому воздействию в процессе резания, передняя поверхность определяет эксплуатационные свойства инструмента целиком.

Постоянный рост производительности труда в металлообрабатывающей отрасли, применение труднообрабатываемых материалов для изготовления деталей также диктуют повышенные требования к износостойкости режущего инструмента. Современная наука может предложить ряд перспективных технологий повышения эксплуатационных характеристик инструментальной оснастки за счет создания на рабочих поверхностях различных защитных износостойких покрытий [1].

При большом разнообразии предлагаемых методов нанесения покрытий и используемых материалов в инструментальной промышленности широко используются износостойкие защитные покрытия на основе титана [2]. Данный выбор связан с простотой реализации процесса нанесения покрытий и их удовлетворительными свойствами [3-6].

Резервы дальнейшего увеличения эксплуатационных свойств покрытий на основе титана за счет повышения эффективности технологий их нанесения в значительной степени уже исчерпаны или связаны со значительными финансовыми затратами. Поэтому особого внимания заслуживают методы модифицирования существующих износостойких защитных покрытий [7].

Одним из перспективных способов повышения эксплуатационных характеристик разнообразных износостойких защитных покрытий

является обработка их высоковольтным тлеющим разрядом удельной мощностью горения до 1 кВт/м^2 [8]. Данный вид обработки хорошо зарекомендовал себя для обработки сталей [9, 10] и твердых сплавов [11, 12]. В работе [13] нами рассматривалось влияние обработки тлеющим разрядом на структурно-фазовые состояния однослойных покрытий на основе титана. Было выявлено, что обработка покрытия TiC привела к росту размеров зерен карбидов титана, снижению в них плотности дислокаций, формированию развитой системы дислокационных стенок и снятию остаточных растягивающих макронапряжений. В свою очередь для покрытий TiN было получено, что обработка тлеющим разрядом привела к дисперсности кристаллического строения нитридов титана и уровня сжимающих напряжений.

Целью данной работы является изучение влияния тлеющего разряда на структурно-фазовое состояние двухслойных износостойких защитных покрытий на основе титана.

1. Методика исследования

В качестве объекта исследования были выбраны образцы прямоугольной формы ($15 \times 5 \times 7$) из стали 40X13 с нанесенными методом магнетронного распыления износостойкими защитными покрытиями. Исследовались двухслойные покрытия TiC + TiN и TiN + TiC общей толщиной 2-3 мкм, полученные послойным нанесением. В качестве мишени использовалась пластина из титана марки ВТ1-0 (чистота 99,3) ГОСТ 19807-91. В качестве реакционных газов использовались азот (N_2) и метан (CH_4).

Обработка образцов проводилась по трем основным режимам, указанным в таблице 1. Время обработки по всем режимам составляло 30 мин.

Таблица 1. Режимы обработки образцов в тлеющем разряде

Режим обработки	Напряжение горения тлеющего разряда U, В	Плотность тока J, мА/м^2
режим №1	1000	0,125
режим №2	2000	0,250
режим №3	3000	0,375

В работе применялись электронно-микроскопический и рентгеноструктурный методы анализа фазового состава и структуры покрытий.

Электронно-микроскопический анализ поверхностного слоя образцов проводился при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 2SBA с применением стандартно-



го детектора вторичных электронов. В качестве реактива для травления использовался щелочной раствор красной кровяной соли. Травление осуществлялось в течение 2...5 минут при температуре раствора 343 К.

Рентгеноструктурный анализ проводился на автоматизированном комплексе на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0. Рентгеновская съемка осуществлялась с применением монохроматизированного кобальтового излучения ($Co_{K\alpha}$) по Брэггу-Брентано в режиме сканирования по точкам. Шаг сканирования составлял $\Delta 2\theta = 0,1^\circ$. Время набора импульсов на точку до 15 с. Индексирование дифракционных линий проводилось с использованием картотеки PDF.

Физическое уширение дифракционных линий определялось методом аппроксимации с помощью программного обеспечения HighScore++ (Panalytical, Нидерланды). В качестве эталона использовался образец отожженной стали 10 ГОСТ 1050-88.

2. Результаты исследования и их обсуждение

Электронно-микроскопический анализ поверхности образцов до обработки тлеющим разрядом (рис.1а и 2а) свидетельствует о том, что структуры покрытий соответствует классическим, полученных методом магнетронного распыления. Структуры характеризуются наличием мелкодисперсных частиц титана.

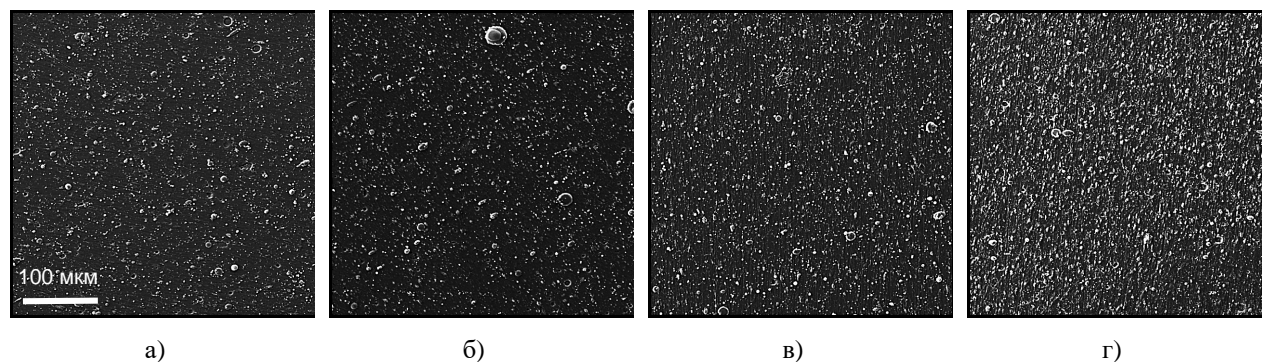


Рис.1. Структура поверхности износостойкого защитного покрытия TiN + TiC: а – до облучения, б – обработанного по режиму №1, в – обработанного по режиму №2, г – обработанного по режиму №3

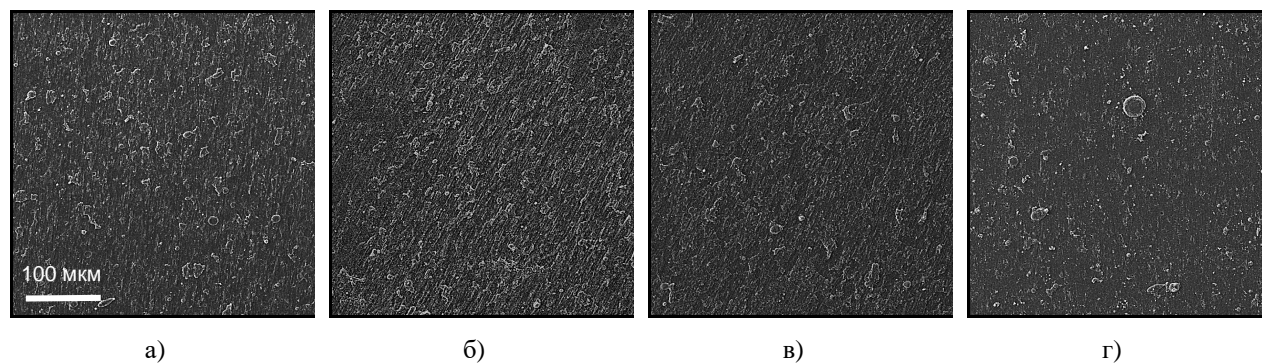


Рис.2. Структура поверхности износостойкого защитного покрытия TiC + TiN: а – до облучения, б – обработанного по режиму №1, в – обработанного по режиму №2, г – обработанного по режиму №3

На рисунках 1б-г и 2б-г приведены структуры поверхности износостойких покрытий, облученных в плазме тлеющего разряда. Модифицирующая обработка приводит к дисперсности покрытий. Наиболее ярко этот эффект наблюдается при обработке покрытий тлеющим разрядом с напряжением горения $U = 3$ кВ и плотностью тока $J = 0,375$ А/м².

Анализ рентгеновских дифрактограмм образцов с двухслойным покрытием (рис.3) в ис-

ходном состоянии показывает, что покрытия имеют сложный фазовый состав. Помимо линий, характеризующих нитриды и карбиды титана, на дифрактограммах регистрируются линии, относящиеся к низкотемпературной и высокотемпературной фазе титана (α -Ti и β -Ti) (таблица 2 и 3). Наличие двух модификаций можно объяснить стабилизацией высокотемпературной фазы тита-

на железом в процессе распыления основы образца.

Отношение физических уширений дифракционных линий 111 и 220 (табл.2 и 3) находится в диапазоне между $\sec\theta_{220}/\sec\theta_{111}$ равным 1,16 и $\text{tg}\theta_{220}/\text{tg}\theta_{111}$ равным 1,87, что может свидетельствовать о дисперсности кристалли-

ческого строения покрытий, а также о высоком содержании в них линейных дефектов. Параметры решетки карбида и нитрида титана существенно отличаются от эталонных значений, что указывает на нестехиометрический состав покрытия и наличие в нем макронапряжений.

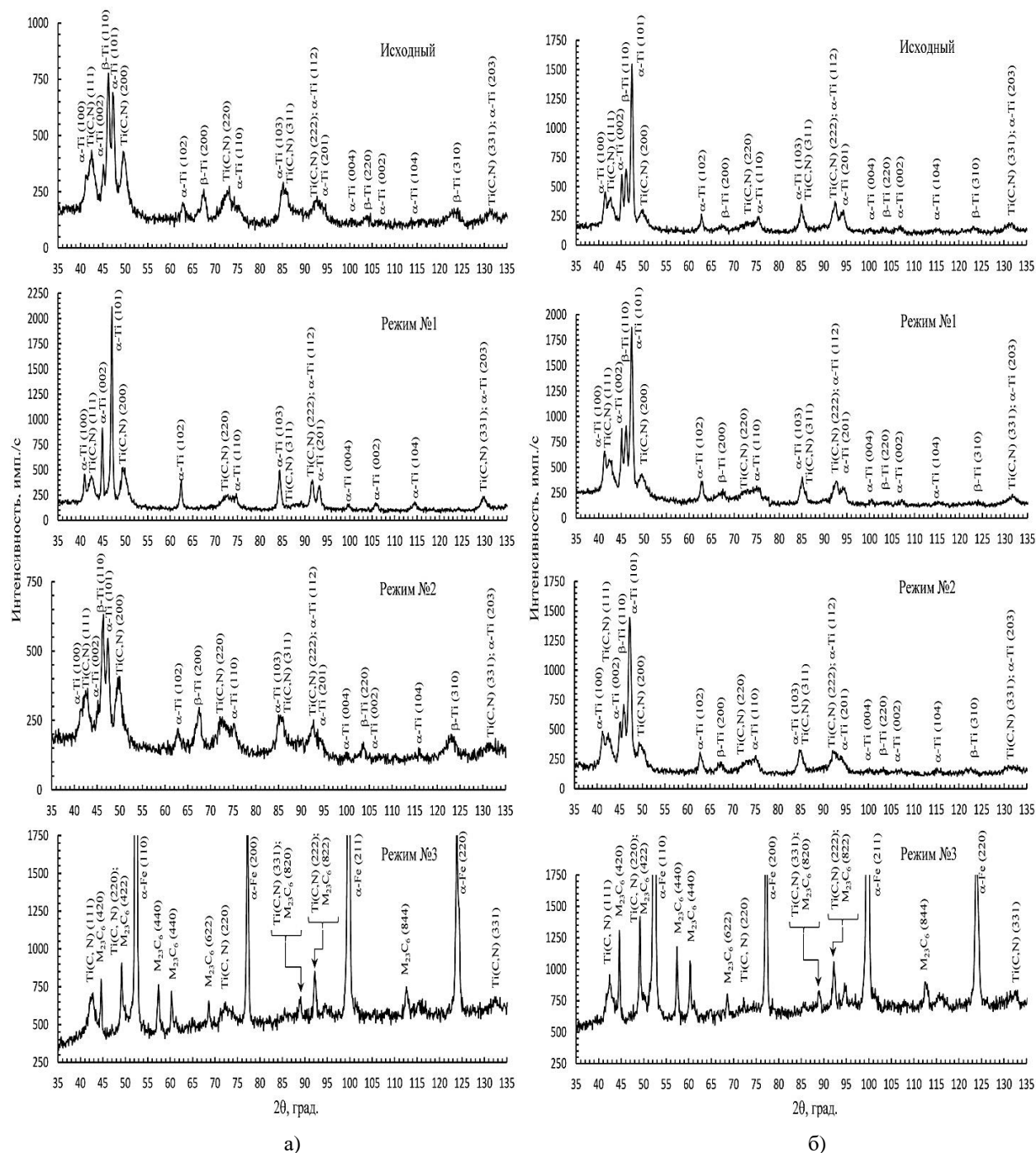


Рис.3. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм покрытий TiN + TiC (а) и TiC + TiN (б), в исходном состоянии и после обработки тлеющим разрядом с различными режимами

Таблица 2. Параметр решетки a , физическое уширение β дифракционных линий покрытия TiN + TiC

Образец (режим обработки)	Фазовый состав	a_{TiC} , нм		β_{111} , 10^{-3} рад	β_{220} , 10^{-3} рад	β_{220}/β_{111}
		эксперимент	эталон [14]			
Исходный	Ti(C,N), α -Ti, β -Ti	0,4275	0,4327	42,9	66,0	1,54
режим №1	Ti(C,N), α -Ti	0,4275		46,5	83,7	1,80
режим №2	Ti(C,N), α -Ti, β -Ti	0,4289		57,9	62,5	1,08
режим №3	Ti(C,N), $M_{23}C_6$	0,4277		53,0	-	-

Таблица 3. Параметр решетки a , физическое уширение β дифракционных линий покрытия TiC + TiN

Образец (режим обработки)	Фазовый состав	a_{TiN} , нм		β_{111} , 10^{-3} рад	β_{220} , 10^{-3} рад	β_{220}/β_{111}
		эксперимент	эталон [14]			
Исходный	Ti(C,N), α -Ti, β -Ti	0,4279	0,4242	59,0	93,62	1,59
режим №1	Ti(C,N), α -Ti, β -Ti	0,4289		57,7	82,2	1,42
режим №2	Ti(C,N), α -Ti, β -Ti	0,4269		55,6	70,6	1,27
режим №3	Ti(C,N), $M_{23}C_6$	0,4280		39,0	-	-

В результате обработки покрытий TiN + TiC тлеющим разрядом по режиму №1 регистрируется снижение величины физического уширения дифракционной линии 111 с одновременным возрастанием уширения линии 220. Отношение β_{220}/β_{111} составляет 1,80, что также, как и для необработанного образца находится между величинами отношений секансов и тангенсов соответствующих углов дифракции. Величина отношения показывает, что уширение дифракционных линий, также как и для необработанного покрытия TiC, обусловлено как дисперсностью кристаллического строения покрытий, так и высоким содержанием в них линейных дефектов. На основании зарегистрированного роста отношения β_{220}/β_{111} можно сделать вывод, что после обработки тлеющим разрядом с указанными параметрами вклад в уширение дифракционных линий от наличия дефектов кристаллического строения будет выше, чем в покрытии в исходном состоянии. Величина параметра решетки карбидов TiC не изменяется, что говорит о том, что обработка не приводит к снятию остаточных растягивающих макронапряжений.

В результате обработки покрытия TiC + TiN тлеющим разрядом по режиму №1 регистрируется снижение величины физического уширения дифракционных линий 111 и 220. Отношение β_{220}/β_{111} при этом также уменьшается, но находится между величинами отношений секансов и тангенсов соответствующих углов дифракции, и свидетельствует о том, что уширение дифракционных линий обусловлено как дисперсностью кристаллического строения по-

крытий, так и высоким содержанием в них линейных дефектов. При этом пониженные значения величин β_{220} и β_{111} могут свидетельствовать о том, что в результате обработки покрытий происходит небольшой рост размеров зерен нитридной фазы и снижение в них плотности дислокаций. Величина параметра решетки TiN возрастает, что свидетельствует об увеличении уровня сжимающих напряжений.

Обработка покрытия TiN + TiC тлеющим разрядом по режиму №2 приводит к росту величины физического уширения дифракционной линии 111 с одновременным снижением уширения линии 220. Отношение β_{220}/β_{111} уменьшается по сравнению с исходным образцом и соизмеримо с отношением секансов, что может указывать на то, что уширение дифракционных линий обусловлено дисперсностью кристаллического строения покрытия. Увеличенный параметр решетки указывает на рост уровня сжимающих напряжений в покрытии.

В результате обработки покрытий TiC + TiN тлеющим разрядом по режиму №2 регистрируется одновременное снижение величины физического уширения дифракционной линии 111 и 220, по сравнению с исходными образцами и обработанными тлеющим разрядом по режиму №1. Пониженные значения величин β_{220} и β_{111} показывают на то, что в результате обработки покрытий происходит заметный рост размеров зерен нитридной фазы и снижение в них плотности дислокаций. Отношение β_{220}/β_{111} значительно уменьшается, но находится между величинами отношений секансов и тангенсов соответствующих углов дифракции. Такое по-



ведение может свидетельствовать об увеличении степени корреляции в распределении дислокаций и формировании развитой системы дислокационных стенок (субзерен с малоугловыми границами). Величина параметра решетки TiN уменьшается, что свидетельствует об уменьшении уровня сжимающих напряжений.

В результате обработки тлеющим разрядом по режиму №3 покрытия регистрируются линией всего одной линией 111. Отсутствие линии 220 от покрытия и появление линий, характеризующих стальную основу, говорит об интенсивном протекании процесса распыления при обработке по данному режиму. Величина параметра решетки карбо-нитридной фазы практически не изменяется по сравнению с исходным значением, что свидетельствует о том, что обработка не приводит к снятию остаточных растягивающих макронапряжений.

Заключение

В результате исследования влияния плазменной обработки с напряжением горения разряда 1-3 кВ в течение 30 минут на структуру и фазовый состав двухслойных покрытий на основе титана можно сделать следующие выводы:

– Модифицирующая плазменная обработка покрытий TiN + TiC и TiC + TiN приводит к дисперсности покрытий по сравнению с исходными образцами.

– При обработке с напряжением горения разряда 1 кВ для покрытий TiN + TiC выявлено снижение величины физического уширения дифракционной линии 111 с одновременным возрастанием уширения линии 220, для TiC + TiN – снижение величины физического уширения дифракционных линий 111 и 220, а также увеличение величины параметра решетки.

– При обработке с напряжением горения 2 кВ для покрытий TiN + TiC зафиксировано увеличение величины физического уширения дифракционной линии 111 с одновременным снижением уширения линии 220 и увеличение параметра решетки, для TiC + TiN – снижение величины физического уширения дифракционной линии 111 и 220, а также уменьшение параметра решетки.

– При обработке с напряжением горения разряда 3 кВ для покрытий TiN + TiC и TiC + TiN зафиксировано наличие только одной линии 111, при этом величина параметра решетки практически не изменяется.

Список используемой литературы

1. Григорьев, С.Н. Методы повышения стойкости режущего инструмента. – М.: Машиностроение, 2009. – 368 с.
2. Feng X., Zhang Y., Hu H. et al. Comparison of mechanical behavior of TiN, TiNC, CrN/TiNC, TiN/TiNC films on 9Cr18 steel by PVD // *Applied Surface Science*. – 2017. – V.422. – P. 266–272.
3. Azadi M., SabourRouhaghdam A., Ahangarani S. et al. Mechanical behavior of TiN/TiC multilayer coating fabricated by plasma assisted chemical vapor deposition on AISI H13 hot work tool steel // *Surface and Coating Technology*. – 2014. – V.245. – P. 156–166.
4. Qin Y., Zheng G., Zhu L. et al. Structure and wear characteristics of TiCN nanocomposite coating fabricated by reactive plasma spraying // *Surface and Coating Technology*. – 2018. – V.342. – P. 137–145.
5. Zhao Y., Lin G., Xiao J., et al. TiN/TiC multilayer films deposited by pulse biased arc ion plating // *Vacuum*. – 2010. – V.85. – P. 1–4.
6. Bao M., Xu X., Zhang H. et al. Tribological behavior at elevated temperature of multilayer TiCN/TiC/TiN hard coating produced by chemical vapor deposition // *Thin Solid Films*. – 2011. – V.520. – P. 833–836.
7. Yamashina T., Hino T. Preparation of coating and surface modification by plasma and thermal processes // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1987. – V.23. – P. 436–448.
8. Способ упрочнения изделий из металла или сплава, или сверхтвердого или графитсодержащего материала: Пат. № 22048 ВУ, С1 / В.М. Шеменков, Ф.М. Трухачев, О.В. Обидина, М.А. Белая, А.Л. Шеменкова; заявитель и патентообладатель Гос. учреждение высш. проф. образования «Белорусско-Российский университет». – №20160207; заявл. 06.06.2016. опубл. 30.02.2018. – 3 с.
9. Обидина О.В., Шеменков В.М., Липский А.Э. и др. Влияние плазменной обработки на структуру и свойства быстрорежущих сталей Р6М5 и S390 // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2016. – Т.13, №4. – С. 522–529.
10. Шеменков В.М., Белая М.А., Обидина О.В. и др. Влияние обработки тлеющим разрядом на структуру, фазовый состав, твердость и износостойкость быстрорежущей стали Р9 // *Фунда-*



ментальные проблемы современного материаловедения. – 2017. – Т.14, №4. – С. 535–541.

11. Шеменков В.М., Обидина О.В., Белая М.А. и др. Повышение эксплуатационных характеристик режущего инструмента обработкой в плазме тлеющего разряда // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2014. – Т.11, №4. – С. 540–544

12. Обидина О.В., Шеменков В.М., Трухачев Ф.М. и др. Влияние плазменной обработки на структуру и свойства твердого сплава ВК10 // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2015. – Т.12, №4. – С. 482–487.

13. Шеменков В.М., Белая М.А., Шеменкова А.Л. Влияние обработки тлеющим разрядом на структуру, фазовый состав и твердость износостойких защитных покрытий на основе титана // *Вестник Белорусско-Российского университета*. – 2017. – №4. – С. 118–127.

14. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.

Поступила в редакцию 06.06.19.



Сведения об авторах

Шеменков Владимир Михайлович, к.т.н., зав. кафедрой БРУ, VShemenkov@yandex.by
Обидина Ольга Васильевна, к.ф.-м.н., доцент БРУ, Obidina@tut.by