## УДК 621.9.047:669:538.8

## В. М. Шеменков, М. А. Белая, А. Л. Шеменкова

# ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТВЕРДОСТЬ ИЗНОСОСТОЙКИХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

## UDC 621.9.047:669:538.8

## V. M. Shemenkov, M. A. Belaya, A. L. Shemenkova

# EFFECT OF GLOW DISCHARGE TREATMENT ON STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND HARDNESS OF WEAR-RESISTANT PROTECTIVE TITANIUM-BASED COATINGS

#### Аннотация

Представлены результаты исследования структуры, фазового состава и твердости износостойких защитных покрытий типа TiC и TiN, полученных методом магнетронного напыления, как в исходном состоянии, так и подвергнувшихся обработке при различных энергетических характеристиках высоковольтного тлеющего разряда.

#### Ключевые слова:

тлеющий разряд, структура, фазовый состав, износостойкое защитное покрытие, модифицирующая обработка, поверхностный слой, микротвердость, титан.

### Abstract

The paper presents results of the research into the structure, phase composition and hardness of wearresistant protective coatings of the TiC and TiN type, obtained by magnetron sputtering, both in the initial state and subjected to treatment with high-voltage glow discharge having different energy characteristics.

#### Key words:

glow discharge, structure, phase composition, wear-resistant protective coating, modifying treatment, surface layer, microhardness, titanium.

### Введение

Надежность работы любого механизма или оснастки в большей степени зависит от эксплуатационных характеристик рабочих поверхностей деталей. В инструментальном производстве данная проблема стоит еще острее. Подвергаясь наиболее сильным трибомеханическому и трибохимическому воздействиям при эксплуатации, передняя поверхность любого режущего инструмента определяет его эксплуатационные свойства.

Одним из эффективных методов

повышения качественных характеристик ответственных поверхностей являются технологии, основанные на нанесении защитных износостойких покрытий [1].

В качестве материалов для формирования покрытий применяют различные металлы, сплавы, а также порошки. При большом разнообразии материалов в настоящее время в инструментальной промышленности широко используются износостойкие защитные покрытия на основе титана, в частности TiC и TiN.

Современные тенденции в металлообработке, связанные с постоянным

© Шеменков В. М., Белая М. А., Шеменкова А. Л., 2017

ростом скоростей резания и применением труднообрабатываемых материалов, диктуют новые требования к износостойкости защитных покрытий. Задача может быть решена путем разработки новых составов износостойких покрытий, что требует значительных материальных затрат.

Одним из перспективных методов повышения эксплуатационных характеристик широкой гаммы инструментальных материалов и износостойких защитных покрытий является обработка их тлеющим разрядом [2–7].

Целью работы являлось изучение влияния обработки тлеющим разрядом на структурные и фазовые превращения, протекающие в износостойких защитных покрытиях на основе титана, и установление влияния выявленных изменений на повышение микротвердости покрытия.

В качестве объекта исследования были выбраны образцы из стали 20, подвергнутые закалке, с нанесенными методом магнетронного распыления износостойкими защитными покрытиями из ТiC и TiN толщиной 3...5 мкм. В качестве мишени использовалась пластина из титана марки BT1-0 (чистота 99,3) ГОСТ 19807–91.

# Методика исследования. Результаты исследования и их обсуждение

В работе применялись электронномикроскопический, рентгеноструктурный методы анализа фазового состава и структуры, а также исследовалась микротвердость покрытия.

Электронно-микроскопический анализ поверхностного слоя образцов проводился при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 2SBA. Подготовка образцов осуществлялась по стандартной методике.

Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0. Рентгеновская съемка осуществлялась в кобальтовом излучении (СоКа) геометрии по Брэггу-Брентано в режиме сканирования по точкам. Шаг сканирования составлял  $\Delta 2\theta = 0,1^{\circ}$ . Время набора импульсов на точку – 15 с. Индицирование 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 20.

Измерение микротвердости производилось на твердомере Zwick Roell ZHV 1М путем вдавливания алмазного наконечника в форме правильной четырехгранной пирамиды с углом при вершине между противоположными гранями 136° в образец под действием нагрузки 0,245 H, приложенной в течение 10 с.

Металлографический анализ поверхности покрытий до обработки тлеющим разрядом (рис. 1) свидетельствует о том, что микроструктура соответствует классической микроструктуре, полученной после магнетронного распыления.

На снимках ярко выражено характерное для магнетронного распыления наличие на поверхности покрытия мелкодисперсных частиц титана.

Модифицирующая обработка покрытий в тлеющем разряде приводит к незначительному диспергированию частиц титана, что вызвано наличием эффекта распыления в процессе обработки. Более существенных изменений микроструктуры не обнаружено (рис. 2).

Для детального исследования влияния модифицирующей обработки на покрытия было проведено изучение дифракционных отражений карбидов и нитридов титана.



Рис. 1. Структура износостойкого защитного покрытия из TiC (а) и TiN (б)



Рис. 2. Структура износостойкого защитного покрытия из TiC (а) и TiN (б) после обработки тлеющим разрядом с напряжением горения 3000 В и силой тока 0,375 мА/м<sup>2</sup>

На рис. 3 представлены фрагменты рентгеновских дифрактограмм образцов покрытий TiC в исходном состоянии и после модифицирующей обработки в тлеющем разряде с различными параметрами горения.

120



Рис. 3. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм покрытий TiC, нанесенных на стальную основу, до и после модифицирующей обработки в тлеющем разряде с различными параметрами горения

Покрытие в исходном состоянии (см. рис. 3, а) регистрируется двумя линиями от карбида титана с индексами 111 и 220. Это свидетельствует о том, что рост покрытия происходит преимущественно В направлениях <111> и <110>. Физическое уширение дифракционных линий (111) и (220) от карбида ТіС составляет соответственно  $\beta_{111} \approx 49,5 \cdot 10^{-3}$  рад и  $\beta_{220} \approx 75,4 \cdot 10^{-3}$  рад. При этом отношение  $\beta_{220}/\beta_{111} = 1,52$ находится В диапазоне между  $\sec\theta_{220}/\sec\theta_{111} = 1,16$  и  $tg\theta_{220}/tg\theta_{111} =$ = 1,87. Указанное свидетельствует о том, что уширение дифракционных линий обусловлено как дисперсностью кристаллического строения покрытия TiC, так и высоким содержанием в нем линейных дефектов (дислокаций и дислокационных скоплений). Параметр решетки карбида титана составляет 0,428 нм (это существенно меньше табличного значения параметра решетки карбида ТіС (ТіС – ГЦК кристаллическая решетка, пространственная группа Fm-3m, а = 0,4327 нм [8], карточка PDF № 32-1383), что может указывать на нестехиометрический состав покрытия и наличие в нем мощных растягивающих макронапряжений.

В результате обработки покрытий ТіС тлеющим разрядом с напряжением горения 1000 В и плотностью тока 0,125 мА/м<sup>2</sup> (см. рис. 3, б) регистрируется небольшое снижение величины физического уширения дифракционной линии (111) до величины  $\beta_{111} \approx 46,1\cdot 10^{-3}$  рад. При этом уширение линии (220) несколько возрастает ( $\beta_{220} \approx 77, 2 \cdot 10^{-3}$  рад). Отношение  $\beta_{220}/\beta_{111} \approx 1,67$ , также находящееся между величинами отношений секансов и тангенсов соответствующих углов дифракции, показывает, что уширение дифракционных линий так же, как и для необработанного покрытия ТіС, обусловлено дисперсностью кристаллического строения покрытий и высоким содержанием в них линейных дефектов. Тем не менее, на основании зарегистрированного роста отношения β220/β111 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 претерпевает существенных изменений, что свидетельствует о том, что обработка покрытий тлеющим разрядом с напряжением горения 1000 В и плотностью тока 0,125 мА/м<sup>2</sup> не приводит к снятию остаточных растягивающих макронапряжений.

В результате обработки покрытия ТіС тлеющим разрядом с напряжением горения 2000 В и плотностью тока  $0,25 \text{ mA/m}^2$  (см. рис. 3, в) регистрируется дальнейшее снижение величин физического уширения дифракционных линий (111) и (220) карбида ТіС  $\beta_{111} \approx 42, 4 \cdot 10^{-3}$  рад и  $\beta_{220} \approx 70, 4 \cdot 10^{-3}$  рад. Отношение  $\beta_{220}/\beta_{111} \approx 1,66$  так же, как и в случае обработки тлеющим разрядом с напряжением горения 1000 В и силой тока 25мА, находится между величинами отношений секансов и тангенсов соответствующих углов дифракции и свидетельствует о том, что уширение дифракционных линий обусловлено как дисперсностью кристаллического строения покрытий, так и высоким содержанием в них линейных дефектов. При этом пониженные значения величин В220 и β111 по сравнению с образцами покрытий TiC в исходном необработанном состоянии могут свидетельствовать о том, что в результате обработки покрытий тлеющим разрядом с напряжением горения 2000 В и плотностью тока 0,25 мА/м<sup>2</sup> происходит небольшой рост размеров зерен карбидов ТіС и снижение в них плотности дислокаций. Величина параметра решетки карбидов ТіС так же, как и в случае обработки покрытий тлеющим разрядом с напряжением горения 1000 В и плотностью тока 0,125 мА/м<sup>2</sup>, не претерпевает существенных изменений, что свидетельствует о том, что обработка покрытий разрядом с указанными параметрами не приводит к снятию остаточных растягивающих макронапряжений.

В результате обработки покрытий ТіС тлеющим разрядом с напряжением горения 3000 В и силой тока 0,375 мА/м<sup>2</sup> (см. рис. 3, г) регистрируется еще большее уменьшение величин физического уширения дифракционных линий (111) и (220) карбида TiC  $\beta_{111} \approx 41, 3 \cdot 10^{-3}$  рад и  $\beta_{220} \approx 58, 2 \cdot 10^{-3}$  рад. Отношение В220/В111 существенно снижается по сравнению с необработанным состоянием покрытий до величины  $\beta_{220}/\beta_{111} \approx 1,41$ . Вместе с тем, отношение β220/β111 также находится между величинами отношений секансов и тангенсов соответствующих углов дифракции и показывает, что уширение дифракционных линий обусловлено как дисперсностью кристаллического строения покрытий, так и высоким содержанием в них линейных дефектов. При этом уменьшение величин β220 и β111 по сравнению с образцами покрытий TiC в исходном необработанном состоянии так же, как и в случае обработки тлеющим разрядом с напряжением горения 2000 В и силой тока 50 мА, может указывать на рост размеров зерен карбидов TiC и снижение в них плотности дислокаций. Существенное снижение отношения β220/β111 по сравнению с покрытиями в исходном состоянии и обработанными тлеющим разрядом покрытиями при ранее описанных режимах может свидетельствовать об увеличении степени корреляции в распределении дислокаций и формировании развитой системы дислокационных стенок (субзерен с малоугловыми границами). Величина параметра решетки карбидов TiC при этом возрастает до а = 0,429 нм, что может свидетельствовать о некотором снятии остаточных растягивающих макронапряжений в результате обработки покрытий тлеющим разрядом с напряжением горения 3000 В и силой тока 0,375 мА/м<sup>2</sup>.

На рис. 4 представлены фрагменты рентгеновских дифрактограмм образцов покрытий TiN в исходном состоянии и после модифицирующей обработки в тлеющем разряде с различными параметрами горения.



Рис. 4. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм покрытий TiN, нанесенных на стальную основу, до и после модифицирующей обработки в тлеющем разряде с различными параметрами горения

На рентгеновской дифрактограмме от покрытия TiN в исходном необработанном состоянии регистрируются почти все линии от нитрида титана, что указывает на отсутствие выраженной текстурированности покрытий и, следовательно, об отсутствии преимущественного направления их роста. Физическое уширение дифракционных линий (111) и (220) от карбида TiN составляет соответственно  $\beta_{111} \approx 65, 1 \cdot 10^{-3}$  рад и  $\beta_{220} \approx 82, 6 \cdot 10^{-3}$  рад. При этом отношение  $\beta_{220}/\beta_{111} \approx 1,27$ , находящееся в диапазоне sec $\theta_{220}/\text{sec}\theta_{111} = 1,16 < \beta_{220}/\beta_{111} < tg\theta_{220}/tg\theta_{111} = 1,87$ , существенно ниже отношения  $\beta_{220}/\beta_{111}$  для случая покрытий TiC. Изложенное означает, что уширение дифракционных линий преимуще-

nttp://e.biblio.bru.bv/

ственно обусловлено дисперсностью кристаллического строения покрытия TiN. Параметр решетки нитрида титана составляет 0,425 нм (это несколько выше табличного значения параметра решетки нитрида TiN (TiN – ГЦК кристаллическая решетка, пространственная группа Fm-3m [8], а = 0,4242 нм, карточка PDF № 38-1420)), что указывает на нестехиометрический состав покрытия и наличие в нем остаточных сжимающих макронапряжений.

В результате обработки покрытия TiN тлеющим разрядом с напряжением горения 1000 В и плотностью тока 0,125 мА/м<sup>2</sup> (см. рис. 4, б) регистрируется небольшое снижение величины физического уширения дифракционных линий (111) и (220) до β<sub>111</sub> ≈ 57,2·10<sup>-3</sup> рад и  $\beta_{220} \approx 70.5 \cdot 10^{-3}$  рад. Отношение  $\beta_{220}/\beta_{111}$ при этом почти не изменяется и составляет 1,23, что так же, как и в случае необработанного покрытия TiN, свидетельствует о том, что уширение дифракционных линий обусловлено дисперсностью кристаллического строения покрытий. Тем не менее, на основании зарегистрированного снижения величин β220 и β111 можно сделать вывод, что обработка покрытий TiN тлеющим разрядом с напряжением горения 1000 В и плотностью тока 0,125 мА/м<sup>2</sup> приводит к росту размеров зерен нитридной фазы. Величина параметра решетки TiN несколько возрастает (а = 0,427 нм), что свидетельствует об увеличении уровня сжимающих напряжений.

В результате обработки покрытий ТіN тлеющим разрядом с напряжением горения 2000 В и плотностью тока 0,25 мА/м<sup>2</sup> (см. рис. 4, в) регистрируется меньшее снижение величины физического уширения дифракционной линии (111) ( $\beta_{111} \approx 61, 2 \cdot 10^{-3}$  рад) и большее снижение уширения линии (220) ( $\beta_{220} \approx 67, 8 \cdot 10^{-3}$  рад) по сравнению с обработкой в тлеющем разряде с напряжением горения 1000 В и плотностью тока 0,125 мА/м<sup>2</sup>. Отношение  $\beta_{220}/\beta_{111} \approx$  $\approx 1,11$  так же, как и в первом случае,

указывает на то, что уширение дифракционных линий обусловлено дисперсностью кристаллического строения покрытий. Величина параметра решетки TiN несколько возрастает (a = 0,426 нм), что указывает на увеличение уровня сжимающих напряжений. Вместе с тем, величина параметра решетки нитрида TiN после обработки тлеющим разрядом с напряжением горения 2000 В и плотностью тока 0,25 мА/м<sup>2</sup> ниже, чем после обработки тлеющим разрядом с напряжением горения 1000 В и плотностью тока 0,125 мА/м<sup>2</sup>. Указанное может свидетельствовать о незначительном увеличении уровня сжимающих напряжений по сравнению с обработкой тлеющим разрядом с предыдущими режимами.

В отличие от обработки покрытий TiN тлеющим разрядом с указанными ранее энергетическими характеристиками в результате обработки покрытий тлеющим разрядом с напряжением горения 3000 В и силой тока 0,375 мА/м<sup>2</sup> (см. рис. 4, г) регистрируется увеличение величин физического уширения дифракционных линий (111) и (220) до  $\beta_{111} \approx 65,9 \cdot 10^{-3}$  рад и  $\beta_{220} \approx 105,4 \cdot 10^{-3}$  рад соответственно. Отношение β220/β111 также возрастает до величины 1,60. При этом в отличие от результатов обработки покрытий тлеющим разрядом с предыдущими энергетическими характеристиками отношение В220/В111 находится между величинами отношений секансов и тангенсов соответствующих углов дифракции и указывает на то, что уширение дифракционных линий TiN обусловлено как дисперсностью кристаллического строения покрытий, так и высоким содержанием в них линейных дефектов. Таким образом, можно заключить, что обработка нитридных покрытий TiN тлеющим разрядом с напряжением горения 3000 В и силой тока 0,375 мА/м<sup>2</sup> приводит к увеличению плотности дислокаций в покрытиях. Величина параметра решетки нитри-ТіN при этом возрастает до дов

а = 0,427 нм, что так же, как и в предыдущих случаях, может подтверждать увеличение уровня сжимающих напряжений в покрытиях.

В рамках работы исследовалась зависимость приращения микротвердости покрытий от основных технологических факторов процесса модифицирующей обработки в тлеющем разряде,

которая была аппроксимирована полиномом второй степени, отвечающим требованию ротатабельности и адекватно представляющим эксперимент.

В результате статистической обработки экспериментальных данных [9] получена зависимость приращения микротвердости покрытия TiC в натуральном выражении:

$$\Delta HV_{TiC} = 18,5 - 0,6 \left(\frac{U - 2,0}{0,7}\right) + 0,3 \left(\frac{J - 0,25}{0,075}\right) - 0,5 \left(\frac{T - 30}{10}\right) + 2,9 \left(\frac{U - 2,0}{0,7}\right) \left(\frac{J - 0,25}{0,075}\right) - 0,7 \left(\frac{J - 0,25}{0,075}\right) \left(\frac{T - 30}{10}\right) + 0,3 \left(\frac{U - 2,0}{0,7}\right)^2 + 2,0 \left(\frac{J - 0,25}{0,075}\right)^2 + 1,8 \left(\frac{T - 30}{10}\right)^2.$$
(1)

Графическая интерпретация полученной модели, показывающая зависимость приращения микротвердости образцов с нанесенным износостойким защитным покрытием TiC от двух технологических факторов обработки тлеющим разрядом при значении третьего, находящегося на основном уровне  $(J = 0.25 \text{ A/m}^2, T = 30 \text{ мин}, U = 2.0 \text{ кB}),$ представлена на рис. 5.



Рис. 5. Влияние напряжения горения тлеющего разряда U и времени обработки T (а), напряжения горения тлеющего разряда U и плотности тока J (б), плотности тока J и времени обработки T (в) на приращение поверхностной твердости образцов с нанесенным износостойким защитным покрытием TiC

В результате статистической обработки экспериментальных данных [9] получена зависимость приращения микротвердости покрытия TiN в натуральном выражении:

Электронная библиотека Белорусско-Российского университета nttp://e.biblio.bru.bv/

$$\Delta HV_{\text{TIN}} = 27,5+0,3 \left(\frac{U-2,0}{0,7}\right) - 0,7 \left(\frac{J-0,25}{0,075}\right) - 0,5 \left(\frac{T-30}{10}\right) - 3,1 \left(\frac{U-2,0}{0,7}\right) \left(\frac{J-0,25}{0,075}\right) + 3,6 \left(\frac{U-2,0}{0,7}\right) \left(\frac{T-30}{10}\right) - 0,6 \left(\frac{J-0,25}{0,075}\right) \left(\frac{T-30}{10}\right) + 0,1 \left(\frac{U-2,0}{0,7}\right)^2 + 0,3 \left(\frac{J-0,25}{0,075}\right)^2 - 1,9 \left(\frac{T-30}{10}\right)^2.$$
(2)

Графическая интерпретация полученной модели представлена на рис. 6.

### Заключение

Обработка тлеющим разрядом покрытия ТіС приводит к росту размеров зерен карбидов титана и снижению в них плотности дислокаций, увеличению степени корреляции в распределении дислокаций, формированию развитой системы дислокационных стенок и снятию остаточных растягивающих макронапряжений, что, в свою очередь, приводит к повышению микротвердости на 25...30 %.

Обработка тлеющим разрядом покрытия TiN приводит к дисперсности кристаллического строения нитридов титана, увеличению плотности дислокаций и уровня сжимающих напряжений, что, в свою очередь, приводит к повышению микротвердости на 30...40 %.



Рис. 6. Влияние напряжения горения тлеющего разряда U и времени обработки T (а), напряжения горения тлеющего разряда U и плотности тока J (б), плотности тока J и времени обработки T (в) на приращение поверхностной твердости образцов с нанесенным износостойким защитным покрытием TiN

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Григорьев, С. Н.** Методы повышения стойкости режущего инструмента : учебник / С. Н. Григорьев. – Москва : Машиностроение, 2009. – 368 с. : ил.

2. Ходырев, В. И. Прогрессивные электрофизические методы упрочнения твердосплавного инструмента / В. И. Ходырев, А. Ф. Короткевич, В. М. Шеменков // Вестн. МГТУ. – 2002. – № 2. – С. 159–163.

3. Способ упрочнения изделий из металла или сплава, или сверхтвердого или графитсодержащего материала : пат. № 14716 ВҮ, U С 21 D 1/78 / В. М. Шеменков, А. Ф. Короткевич; заявитель и патентооб-

ладатель ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет». – № 20091136 ; заявл. 27.07.2009 ; опубл. 10.05.2011. – 3 с.

4. Шеменков, В. М. Влияние параметров модифицирующей обработки тлеющим разрядом на структуру и свойства твердых сплавов / В. М. Шеменков, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // ГГУ им. Я. Купалы, – 2012. – Т. 6, № 2. – С. 52–65.

5. Повышение эксплуатационных характеристик режущего инструмента обработкой в плазме тлеющего разряда / В. М. Шеменков и [др.] // Фунд. проблемы соврем. Материаловедения. – 2014. – Т. 11, № 4. – С. 540–544.

6. Шеменкова, А. Л. Влияние тлеющего разряда на структуру и фазовый состав режущей оксидно-карбидной керамики / А. Л. Шеменкова, Ф. Г. Ловшенко, В. М. Шеменков // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. – 2015. – № 3. – С. 79–87.

7. Влияние плазменной обработки на структуру и свойства быстрорежущих сталей Р6М5 и S390 / О. В. Обидина и [др.] // Фунд. проблемы соврем. материаловедения. – 2016. – Т. 13, № 4. – С. 522–529.

8. **Горелик, С. С.** Рентгенографический и электронно-оптический анализ : учебное пособие / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – 4-е изд., доп. и перераб. – Москва : МИСИС, 2002. – 360 с. : ил.

9. Спиридонов, А. А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов / А. А. Спиридонов. – Москва : Машиностроение, 1981. – 184 с. : ил.

#### Статья сдана в редакцию 2 октября 2017 года

Владимир Михайлович Шеменков, канд. техн. наук, доц., Белорусско-Российский университет. E-mail: VShemenkov@yandex.ru.

**Марина Александровна Белая,** ассистент, Белорусско-Российский университет. E-mail: belay-marina@yandex.by. **Алла Леонидовна Шеменкова,** инженер-технолог, ОАО «Могилевлифтмаш».

E-mail: VShemenkov@yandex.ru.

Vladimir Mikhailovich Shemenkov, PhD (Engineering), Associate Prof., Belarusian-Russian University. E-mail: VShemenkov@yandex.ru.

Marina Aleksandrovna Belaya, assistant lecturer, Belarusian-Russian University. E-mail: belay-marina@yandex.by.

Alla Leonidovna Shemenkova, manufacturing engineer, JSC «Mogilevliftmash». E-mail: VShemenkov@yandex.ru.