

ВАКУУМНО-ДУГОВОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

А.А. Андреев

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

Поступила в редакцию 18.12.2007

Рассмотрено вакуумно-дуговое модифицирование поверхностей стальных изделий, заключающееся в их азотировании в газовом дуговом разряде при положительном потенциале и последующем осаждении сверхтвердых покрытий с ионной имплантацией в процессе их нанесения. Вакуумно-дуговым методом с использованием имплантации ионов в процессе осаждения получены наноструктурные TiN покрытия, обладающие твердостью $40 \div 55$ ГПа и нанокристаллической структурой. Покрытия осажены при сочетании на подложке постоянного отрицательного потенциала $5 \div 400$ В и импульсов амплитудой $1 \div 2$ кВ и частотой $1 \div 7$ кГц. Температура подложки зависит, в основном, от уровня потенциала постоянного смещения на подложке и составляет $105 \div 145$ °С при “плавающем” потенциале и смещении 20 В, а с увеличением смещения может увеличиваться до $270 \div 350$ °С при $200 \div 230$ В. Не отмечено связи между твердостью покрытий и температурой подложки. При хранении при комнатной температуре в течение 3-х месяцев твердость покрытий снижается от $45 \div 53$ ГПа до $38 \div 42$ ГПа. После отжига в вакууме при температуре 700 °С в течение двух часов твердость покрытий TiN также снижается на $8 \div 12$ единиц и остается на уровне $38 \div 42$ ГПа, в то время, как обычные (без имплантации) TiN покрытия, осажженные в оптимальном режиме, имеют твердость около 25 ГПа как до отжига, так и после него.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что практически все критерии трудоспособности изделий, за исключением разве что прочности, определяются, прежде всего, свойствами поверхностных слоев. Это это делает актуальной разработку техники и технологий для модификации поверхности, которые значительно увеличивают износостойкость изделий, их тепло- и жаростойкость, сопротивление коррозии, эрозии и др.

Наиболее привлекательным методом нанесения покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками является вакуумно-дуговой метод,

Сейчас разработан целый ряд твердых керамических покрытий, устойчивых против различных видов износа. Они имеют высокую твердость ($20 \div 30$ ГПа и более), однако разрушаются при пластической деформации основы под действием высокой нагрузки. Твердые покрытия обычно имеют высокий уровень сжимающих напряжений ($3 \div 6$ ГПа); величина внутренних сжимающих напряжений в закаленных сталях находится на уровне 0,8 ГПа. После нанесения покрытия у границы раздела в подложке возникают растяги-

вающие напряжения, что приводит к снижению сжимающих напряжений в ней до 50% , а это, в свою очередь, уменьшает нагрузочную способность и усталостную прочность. Анализ контактного скольжения в слоистой системе показывает, что, если сдвиговые напряжения на границе раздела превышают критическую величину, это может привести к образованию пограничных трещин или отслоению покрытия. Величины сдвиговых напряжений и сил в значительной мере определяются разницей между внутренними напряжениями в подложке и покрытии, а также коэффициентом трения. Низкие коэффициенты трения покрытий не только увеличивают сопротивление износу, но и снижают сдвиговые напряжения, силы и температуру на границе раздела, т.е. снижают тенденцию к разрушению связи между покрытием и подложкой. Кроме того, для формирования высоких физико-механических характеристик высокотвердых покрытий и их адгезии к подложке необходимо поддерживать ее температуру на уровне 500 °С, что существенно ограничивает круг обрабатываемых материалов.

Следовательно, для существенного повышения работоспособности изделий при модифицировании поверхности и расширения их номенклатуры необходимо:

- создать твердые покрытия с увеличенным сопротивлением пластической деформации и пониженным уровнем внутренних напряжений;
- разработать технологии нанесения покрытий при температурах подложки выше 100 °С;
- увеличить внутренние напряжения в пограничном слое подложки;
- принять меры к обеспечению высокой адгезии между покрытием и подложкой;
- модифицирование поверхности производить единым технологическим процессом.

АЗОТИРОВАНИЕ СТАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Увеличить твердость подложки наиболее просто можно путем химико-термической обработки (например, азотированием).

Для обеспечения максимальной нагрузочной способности и усталостной прочности системы “подложка-покрытие” на стальных изделиях нужно, чтобы азотированный слой состоял из твердого раствора азота и содержал минимальное количество нитридных фаз. Нитриды более хрупкие, чем твердый раствор азота в железе. Кроме того, при последующем нанесении покрытий для большинства из них оптимальной температурой подложки является 500 °С, при снижении которой увеличивается их хрупкость из-за увеличения внутренних напряжений. При этой температуре происходит распад ε-фазы с образованием слоя мягкого α-Fe (так называемый “черный” слой) [1]. Увеличение температуры выше значений распада нитридов железа часто происходит при очистке поверхности подложки бомбардировкой ионами испаряемого металла, которая является обязательной процедурой перед нанесением покрытий. В таких случаях эксплуатационные характеристики модифицированного слоя существенно снижаются (рис. 1).

Для создания азотированного слоя, содержащего минимальное количество нитридов

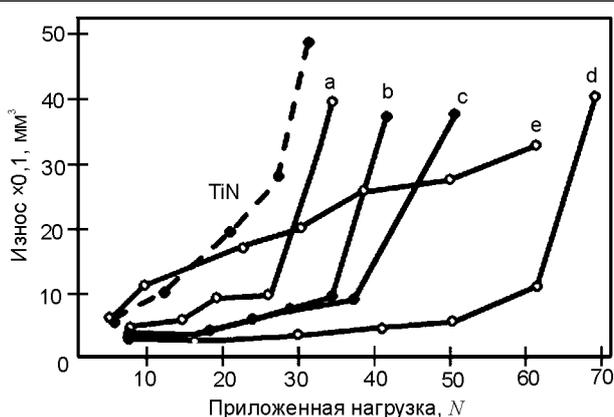


Рис. 1. Зависимость износа от нагрузки при сухом трении для различных комбинаций: TiN без азотирования; а – TiN – “черный” слой (1,5 мкм); б – TiN – “черный” слой (0,9 мкм); в – TiN-нитрид железа; г – TiN-слой α-Fe(N); д – азотированный слой [2].

железа или при их отсутствии, наиболее удобен так называемый двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд (ДВДР) [3].

Он представляет собой дуговой разряд с холодным катодом, в котором положительный столб дуги разделен на две части, первая из которых представляет собой газо-металлическую плазму, а вторая – плазму технологического газа. Существуют различные схемы формирования этого разряда, задача которых состоит в том, чтобы тем или иным образом не допустить попадания испаренных частиц металла в рабочий объем камеры, пропуская при этом электроны и газ. Две из них представлены на рис. 2.

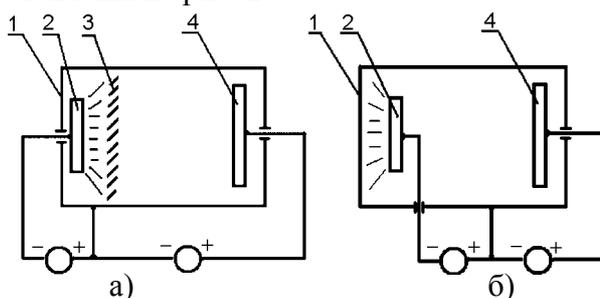


Рис. 2. Схемы двухступенчатого вакуумно-дугового разряда с оптически непрозрачным экраном (а) и с испарителем, отвернутым от рабочего объема камеры (б). 1 – анод (корпус камеры); 2 – катод вакуумно-дугового испарителя; 3 – оптически непрозрачный экран; 4 – дополнительный анод.

Иначе можно сказать, что газовая ступень ДВДР является дуговым разрядом с плазменным катодом, роль которого выполняет газо-металлическая плазма вакуумно-дугового разряда с холодным катодом. Поскольку эмиссионная способность газо-металличес-

кой плазмы велика, величина тока в газовой ступени может достигать сотен ампер, и, таким образом, обеспечивать плазменную обработку (нагрев, очистку ионной или электронной бомбардировкой, химико-термическую обработку и т.п.) изделий в больших промышленных объемах, в том числе изделий из диэлектрических материалов. Существенным преимуществом этого разряда является возможность его работы в различных технологических средах (кислороде, азоте, водороде и др.) в диапазоне давлений $0,01 \div 10$ Па.

Азотирование с помощью двухступенчатого разряда производится при подаче на подложку положительного потенциала (электронная бомбардировка). Согласно новой модели азотирования железа этот процесс зависит только от концентрации атомарного азота и температуры подложки, то есть азотирование имеет место при бомбардировке, как ионами, так и электронами [4]. Показано, что скорость азотирования одинаковая в обоих случаях. Бомбардировка заряженными частицами является только удобным инструментом для обеспечения необходимой температуры подложки.

Слои, азотированные с помощью двухступенчатого разряда, имеют значительно меньшее содержание нитридов железа, чем слои, полученные ионным азотированием в тлеющем разряде [3]. Метод позволяет осаждать покрытия, которые не содержат нитриды железа, а только твердый раствор азота в нем, что очень важно при вакуумно-дуговой модификации. Используя в качестве технологического газа смесь аргона с азотом можно существенно снизить содержание нитридных фаз в азотированном слое или обеспечить слои, не содержащие нитридов. [5].

Главным достоинством азотирования при положительном потенциале на подложке является сохранение исходной чистоты ее поверхности (поскольку электроны не распыляют поверхность), в то время как при отрицательном потенциале (т.к. ионное азотирование) шероховатость поверхности существенно увеличивается из-за ее распыления ионной бомбардировкой. Поэтому после ионного азотирования обычно требуется до-

полнительная механическая обработка рабочих поверхностей инструментов и деталей машин или процесс азотирования приходится делать коротким, что не обеспечивает оптимальной толщины азотированного слоя. При электронном азотировании шероховатость поверхности не изменяется, что, в частности, дает возможность наносить упрочняющие покрытия в одной и той же вакуумной установке единым технологическим процессом.

НАНЕСЕНИЕ СВЕРХТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ

Одним из путей снижения внутренних напряжений в покрытиях и температуры подложки является применение метода осаждения из плазмы с ионной имплантацией в процессе осаждения покрытий (plasma-based ion implantation with deposition {PBIID}), позволяющий получать плотные твердые покрытия с хорошей адгезией [6]. В частности, при подаче в процессе осаждения покрытия постоянного отрицательного смещения 75 В и отрицательных импульсов амплитудой 5 кВ длительностью $1 \div 3$ мкс и частотой следования $1 \div 2$ кГц получены TiN покрытия с микротвердостью 21 ГПа и внутренними напряжениями $0,9 \div 2,9$ ГПа. При этом температура подложки могла составлять 150°C и более, что позволяло наносить эти покрытия на подложки из конструкционных сталей и алюминия [7].

Также показано, что имплантация даже при относительно небольших энергиях ионов ($0,5 - 5$ кэВ) может эффективно использоваться для уменьшения внутренних напряжений, которые находятся в зависимости от произведения амплитуды импульсов на частоту их следования [8]. Увеличивая величину этого произведения можно уменьшить внутренние напряжения в покрытиях TiN до уровня 1 ГПа.

Однако сверхтвердые покрытия авторами получены не были.

Анализ процессов, происходящих в покрытии при ионной имплантации в процессе его осаждения, указывает на возможность получения сверхтвердых TiN покрытий при температурах подложки от 100°C и более.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ

Покрyтия TiN были нанесены с использованием серийной вакуумно-дуговой установки “Булат-6”. Испаряемый материал – титановый сплав ВТ1-0. Ток дуги составлял 85 А, давление азота в камере – 0,013±0,66 Па, расстояние от испарителя до подложки – 250 мм, подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. В процессе осаждения на подложку подавали отрицательные импульсы напряжения 1÷2 кВ с частотой 1 ÷7 кГц и постоянное напряжение в диапазоне 0 ÷ 500 В.

Рентгеноструктурные исследования проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в фильтрованном Си-K α -излучении.

Морфология поверхности и характер распределения частиц капельной фазы исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840.

Наноиндентирование проводили с помощью наноиндентора “Микрон-Гамма” с пирамидой Берковича при нагрузке в пределах 40 г с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 сек, а также записью диаграмм нагружения и разгрузки в координатах $F - h$. Точность определения нагрузки F составляла 10^{-3} Н, глубины индентора $\pm 2,5$ нм. Значения характеристик F , h_{\max} , h_p , h_c , H_{IT} , E_{IT} , E_{IT}^* определялись и вычислялись автоматически по стандарту ISO 14577-1:2002.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из основных характеристик материала является отношение его твердости H к модулю упругости (модулю Юнга) $E - H/E$. Известно, что величина H/E характеризует способность материала к изменению его размеров и формы в процессе деформации и может служить качественной сравнительной характеристикой сопротивления материалов деформированию при механическом нагружении, т.е. отражает его структурное состояние [9]. Величина H/E также используется для характеристики способности материала к износу при трении. Качественной сравнитель-

ной характеристикой сопротивления пластической деформации также является соотношение H^3/E^{*2} [10]. Обычно это соотношение составляет 0,15 ÷ 1,52 ГПа. Для увеличения сопротивления пластической деформации нужно при высокой твердости стремиться к минимально возможному модулю Юнга, что, в частности, имеет место при размерах зерен менее 10 нм. Например, за счет уменьшения размеров зерен в покрытиях стехиометрического нитрида титана их твердость была увеличена от 33 до 56 ГПа, в то время как приведенный модуль Юнга изменился от 402 до 480 ГПа и, таким образом, отношение H^3/E^{*2} увеличилось от 0,222 до 0,806 [11].

Пользуясь диаграммой автоматического индентирования определены величины и уровень сопротивления пластической деформации полученных покрытий.

Обычные TiN покрытия, полученные при потенциале подложки 230 В и температуре подложки около 450 °С, показали нанотвердость 25 ÷ 27 ГПа при модуле упругости $E = 320$ ГПа. Величина отношения H/E^* составила 0,089 ÷ 0,1; а $H^3/E^{*2} - 0,197 \div 0,27$.

Покрyтия, осажденные с ионной имплантацией, показали твердость 41 ÷ 53 ГПа при модуле упругости 410 ÷ 440 ГПа. Соответственно, соотношение H/E^* достигало 0,100 ÷ 0,129; а $H^3/E^{*2} - 0,430 \div 0,885$, причем не наблюдается явной зависимости твердости от величины постоянного отрицательного смещения в пределах от значения “плавающего” потенциала, составляющего несколько вольт, до 400 В.

Также не отмечается явная зависимость твердости покрытий от давления азота в пределах 0,13 ÷ 0,66 Па.

Рентгеноструктурные исследования фазового состава покрытий, полученных как при подаче импульсов, так и без них показали наличие только одной фазы нитрида титана с ГЦК решеткой. У обоих типов образцов имело место увеличение периода кристаллической решетки по сравнению с массивным нитридом титана (0,424 нм) и значительное уширение дифракционных линий (в 7 – 9 раз шире, чем для массивного TiN). Необходимо отметить, что параметры решетки, рассчитан-

Условия осаждения сверхтвердых покрытий и их характеристики

Образец №	H , ГПа	E , ГПа	T , °С	U_p , В	$J_{\text{отп}}$	a , нм
21	50	310	140 – 145	-20	{111} – 5 {200} – 1,0 {222} – 0,02	$a_{111} = 0,43100$ $a_{200} = 0,42644$
19	44	419	155	-40	{111} – 0,95 {200} – 0,22 {220} – 1,0 {222} – 0,23	$a_{111} = 0,42835$ $a_{200} = 0,42539$
9	52 ÷ 53	420	320	-230	{111} – 1,0	$a_{111} = 0,42692$
2	36 ÷ 42	410 – 420	105	плавающий	{111} – 1,0 {200} – 0,89 {220} – 0,20 {222} – 0,08	$a_{111} = 0,42558$ $a_{200} = 0,42550$ $a_{200} = 0,42590$ $a_{200} = 0,42550$

ные для разных направлений ориентации, различаются по величине (табл. 1).

Анализ интенсивности дифракционных линий указывает на наличие аксиальной текстуры преимущественно {200} при низких значениях постоянного смещения (10 ÷ 20 В). По мере увеличения постоянного смещения уменьшается интенсивность линий {200}, увеличивается {220} и {111}, а при значениях более 200 В присутствуют только линии {111} и {222}. Оценка размеров кристаллитов из ширины рентгеновских линий дает средние значения 15 – 30 нм.

Морфология поверхности покрытий как осажденных при постоянном смещении 230В (обычный режим осаждения без импульсов), так и осажденных во всем диапазоне постоянного потенциала 10 ÷ 400 В при одновременном воздействии высоковольтных импульсов, имеет одинаковый характер. Поверхность осаждения ячеистая, с размерами ячеек 0,5 ÷ 3 мкм (рис. 3а, б). На поверхности присутствуют капли, но их количество меньше, чем при обычном режиме осаждения. На поверхности покрытий, осажденных при “плавающем” потенциале и воздействии импульсов, ячейки отсутствуют и имеется много капель (рис. 4). Покрытие при этом имеет твердость 36 ÷ 44 ГПа.

Фрактограммы изломов и характер распределения частиц капельной фазы на поверхности покрытий приведены на рис. 4 и 5: в обычных (без имплантации) покрытиях как на поверхности, так и в объеме имеются

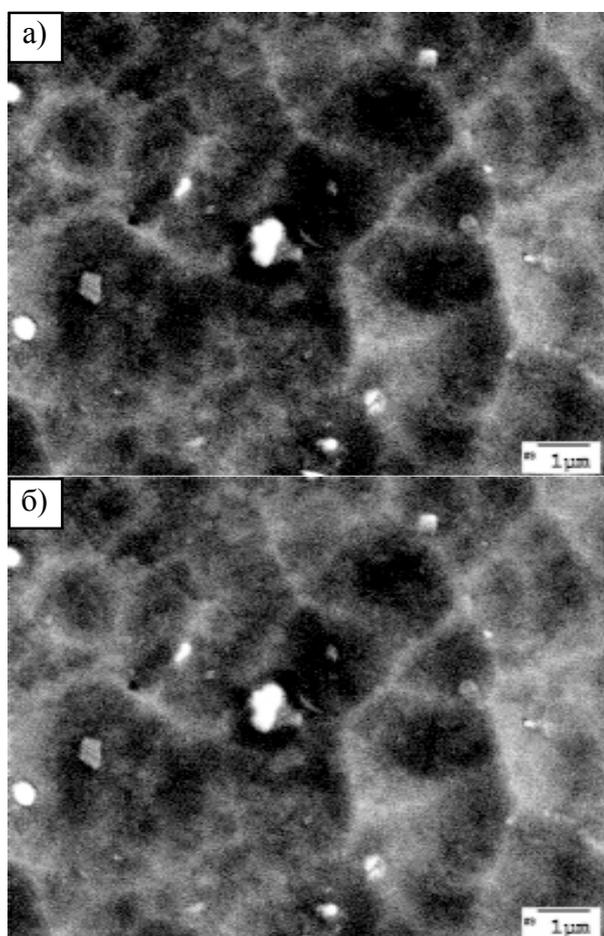


Рис. 3. Морфология поверхности покрытий TiN, осажденных из прямого плазменного потока при потенциале на подложке 230 В при отсутствии высоковольтных импульсов – а) и при подаче импульсов амплитудой 2 кВ – б).

включения округлых частиц капельной фазы. При имплантации в сочетании с достаточно высоким уровнем постоянного смещения (320 ÷ 400 В) морфология частиц капельной

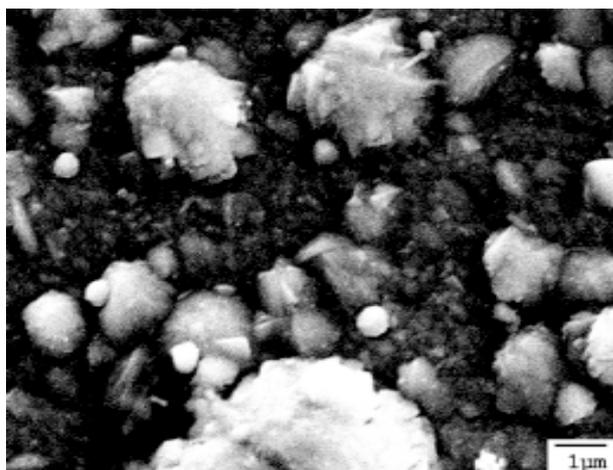


Рис. 4. Морфология поверхности покрытия, осажденного при “плавающем” потенциале 5 В и подаче импульсов 2 кВ.

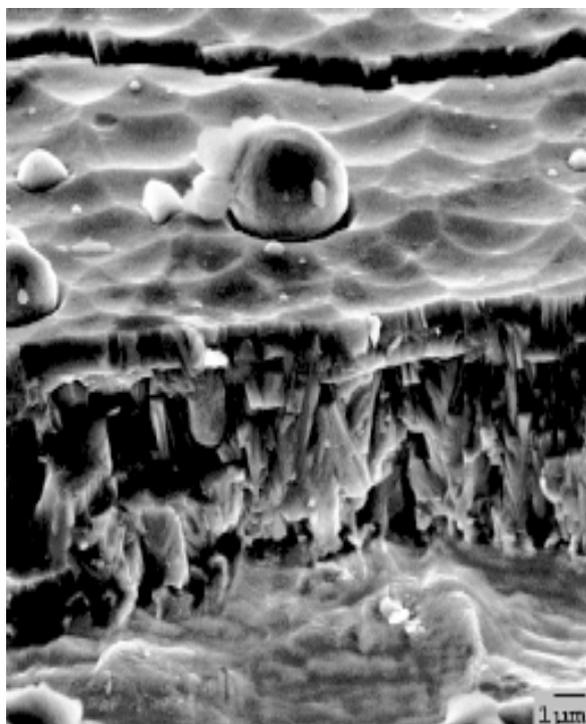


Рис. 5. Фрактограмма излома стандартных TiN покрытий (постоянный отрицательный потенциал подложки 230 В).

фазы иная. Они на поверхности имеют конусообразную форму, а в объеме покрытия обнаруживаются только их следы (рис. 6).

Температура подложки зависит от уровня постоянного смещения и составляла 105 ± 145 °С при “плавающем” потенциале и смещении 20 В и с увеличением смещения увеличивалась до 270 ± 350 °С при 200 ± 230 В.

При этом не отмечается заметной связи между температурой подложки и физико-ме-

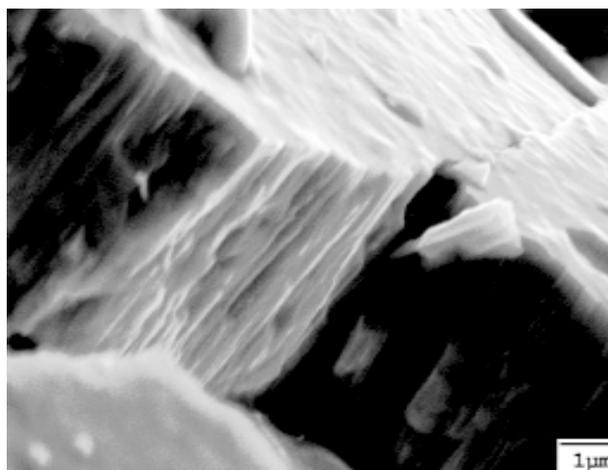


Рис. 6. Фрактограмма изломов сверхтвердых TiN покрытий. Постоянный отрицательный потенциал подложки 230 В, импульсы 2 кВ.

ханическими характеристиками покрытий (твердостью, отношениями H/E^* и H^3/E^2).

Приведенные характеристики полученных покрытий можно объяснить следующим образом.

При бомбардировке осаждающегося покрытия высокоэнергетичными ионами область, подверженная воздействию налетающего иона, определяется его энергией и называется температурным пиком. Столкновения ионов с поверхностью материала аналитически исследованы Марксом в предположении анизотропной среды. [12]. Температурный пик определялся как полусферическая область с температурой 5000 °С. Маркс обнаружил, что время необходимое для диссипации энергии по всей пленке, или время жизни пика, пропорционально квадрату его радиуса. По мере того, как растет энергия столкновения, а вместе с ней радиус температурного пика, увеличивается время, необходимое для охлаждения области столкновения до исходной температуры. Если температурный пик держится достаточно долго или эти пики перекрываются, это дает время, необходимое для существенных атомных перемещений и релаксаций, соответствующих локальному отжигу. Таким образом, высокоэнергетичные столкновения, порождающие температурные пики со временем жизни, большим времени релаксации напряжений обрабатываемого материала, являются весьма эффективным способом снять внутренние

напряжения во время процесса осаждения [13]. При этом осаждаются плотные мелкозернистые покрытия с минимальными внутренними напряжениями. В промежутках между импульсами покрытие подвергается бомбардировке ионов с энергиями, определяемыми, в основном, потенциалом смещения, поскольку начальная энергия ионов титана при давлениях азота 0,66 Па составляет около 10 ÷ 15 В и все они однозарядные [3]. Поэтому при “плавающем” потенциале (несколько Вольт) внутренние напряжения в покрытии минимальны. При энергиях бомбардирующих ионов до 20 ÷ 30 В в покрытии создаются относительно небольшие внутренние напряжения (до 2 ГПа), однако уже при смещении 40 В они достигают 5 ГПа, остаются на этом уровне при потенциалах до 100 В, а затем при дальнейшем увеличении потенциала постепенно снижаются [14]. При малых потенциалах смещения ориентировка кристаллитов {200}, а при больших потенциалах {111}.

Из сопоставления результатов следует, что имеет место два фактора, приводящих к увеличению роста твердости. Во-первых, существенно улучшается гомогенность объемной структуры TiN покрытий по фазовому составу. Во-вторых, рост твердости может быть связан с измельчением зеренной структуры (правило Холла-Петча) дополнительной ионной бомбардировкой при приложении высоковольтных импульсов к подложке в процессе осаждения.

При хранении при комнатной температуре в течение 3-х месяцев твердость покрытий снижалась от 45 ÷ 53 ГПа до 38 ÷ 48 ГПа.

После отжига в вакууме при температуре 700 °С в течение двух часов имеет место снижение твердости на 10 ÷ 12 единиц, однако твердость осталась на уровне 38 ÷ 42 ГПа, табл. 2) в то время, как обычные (без имплантации) TiN покрытия, осажденные в оптимальном режиме, имеют твердость около 25 ГПа. После отжига существенно уменьшились значения H/E^* и H^3/E^2 . Соотношение H^3/E^2 достаточно пропорционально отвечают результатам соотношения H/E^* т.е. упругости и обратно пропорциональны показателю уровня пластичности. Высокие показатели упругости в исходных образцах свидетельствуют о больших остаточных напряжениях в покрытии, которые после отжигов приходят в норму и соотношение H/E становится меньше единицы.

По-видимому можно считать, что сверхвысокая твердость полученных покрытий имеет две составляющие: а) твердость, определяемая искажениями кристаллической решетки за счет ионной бомбардировки и б) твердость, связанная с измельчением зеренной структуры (правило Холла-Петча) покрытия. Первая составляющая уменьшается при выдерживании в комнатных условиях или при отжиге из-за релаксации внутренних напряжений, вторая остается неизменной, поскольку структура при таких условиях отжига не меняется.

Таблица 2

Условия осаждения сверхтвёрдых TiN покрытий и их характеристики до и после отжига

Образец №	H_{IT} , ГПа	E_{IT} , ГПа	H/E^*	U_n , В		$T_{под}$, °С	H^3/E^2
21	59	442	0,132	20	2000	140	1,14
21 (отжиг 700°С)	38,5	425	0,091	–	–	–	0,31
30	52	447	0,117	70	2000	170	0,78
30 (отжиг 700°С)	38	450	0,086	–	–	–	0,30
35	54	430	0,131	230	2000	320	0,85
35 (отжиг 700°С)	41	445	0,092	–	–	–	0,38
9	48	440	0,131	230	2000	320	0,57
9 (отжиг 700°С)	42	450	0,093	–	–	–	0,38

ВЫВОДЫ

Вакуумно-дуговой метод позволяет обеспечить высокоэффективное модифицирование стальных поверхностей, представляющее собой их азотирование и последующее нанесение сверхтвердых керамических покрытий в едином технологическом процессе.

Азотирование при положительном потенциале на изделиях (в отличие от ионного азотирования) не нарушает чистоты обработки поверхности и позволяет получать слои с минимальным количеством нитридных фаз, что, в свою очередь, дает возможность последующего нанесения вакуумно-дуговых износостойких покрытий в едином технологическом процессе.

Вакуумно-дуговые покрытия TiN, осаждаемые в условиях имплантации ионов в процессе нанесения, обладают сверхвысокой твердостью 40 ÷ 55 ГПа. Период кристаллической решетки увеличен по сравнению с массивным нитридом титана (0,424 нм) и значительно уширены дифракционные линии (в 7 – 9 раз шире, чем для массивного TiN). Параметры решетки, рассчитанные для разных направлений ориентации кристаллитов, различаются по величине.

Анализ интенсивности дифракционных линий указывает на наличие аксиальной текстуры преимущественно {200} при низких значениях постоянного смещения (10 ÷ 20 В). По мере увеличения постоянного смещения уменьшается интенсивность линий {200}, увеличивается {220} и {111}, а при значениях более 200 В присутствуют только линии {111} и {222}. Оценка размеров кристаллитов из ширины рентгеновских линий дает средние значения 15 – 30 нм.

Температура подложки зависит, в основном, от уровня потенциала постоянного смещения на подложке и составляет 105 ÷ 145 °С при “плавающем” потенциале и смещении 20 В, а с увеличением смещения может увеличиваться до 270 ÷ 350 °С при потенциалах 200 ÷ 230 В. Это дает возможность нанесения сверхтвердых TiN покрытий на изделия из низкотемпературных материалов (конструкционные стали, алюминий и т.п.), а также исключить появление “черного” слоя

при осаждении покрытий на азотированные поверхности.

При имплантации в сочетании с достаточным высоким уровнем постоянного смещения (320 ÷ 400 В) частицы капельной фазы на поверхности имеют конусообразную форму, а в объеме покрытия обнаруживаются, как правило, только их следы.

При хранении при комнатной температуре в течение 3-х месяцев твердость покрытий снижается от 45 ÷ 53 ГПа до 38 ÷ 42 ГПа.

После отжига в вакууме при температуре 700 °С в течение двух часов твердость покрытий TiN также снижается на 8 ÷ 12 единиц и остается на уровне 38 ÷ 42 ГПа, в то время, как обычные (без имплантации) TiN покрытия, осажденные в оптимальном режиме, имеют твердость около 25 ГПа как до отжига, так и после него.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sun Y. and Bell T. Plasma surface engineering of low alloy steel//Materials Science and Engineering. – 1991. – Vol. A 140. – P.419-434.
2. Sun Y. and Bell T. Combined Plasma Nitriding and PVD Treatments//Transaction Inst. of Met. Finishing. – 1992. – Vol. 70(1). – P. 38-44.
3. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия: Монография. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
4. Андреев А.А., Кунченко В.В., Саблев Л.П., Ступак Р.И., Шулаев В.М. Азотирование стали в плазме модифицированного вакуумно-дугового разряда//Технология машиностроения. – 2002. – № 5 – С. 27-30.
5. Григорьев С.Н., Волосова М.А., Климов В.Н. Модификация поверхности режущего инструмента из быстрорежущей стали путем вакуумно-плазменной обработки//Физика и химия обработки материалов.– 2005.– № 5.– С. 11-18.
6. Pelletier J., Anders A. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of physics, technology and applications//IEEE Transactions on Plasma Science. – 2005. – Vol. 33, No 6. – P. 1944-1959.
7. Perry A.J., Treglio J.R., Tian A.F. Low-temperature deposition of titanium nitride//Surface and Coatings Technology.– 1995.– Vol. 76-77. – P. 815–820.

8. Bilek M.M.M., McKenzie D.R., Moeller W. Use of low energy and high frequency PBI during thin film deposition to achieve relief of intrinsic stress and microstructural changes//Surf. and Coat. Tech. – 2004. – Vol. 186. – P. 21-28
9. Горбань В.Ф., Мамека Н.А., Печковский Э.П., Фирстов С.А. Идентификация структурного состояния материалов методом автоматического индентирования//Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи. – Харьков. – 2006. – Т. 1. – С. 52-55.
10. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Musil J. Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings//Surf. and Coat. Tech. – 2003. – Vol. 174–175. – P. 725-731.
11. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings//Surf. and Coat. Techn. – 2000. – Vol. 125. – P. 322–330.
12. Marks N.A. Evidence for sub-picosecond thermal spikes in the formation of tetrahedral amorphous carbon//Physical Review B.–1997.–Vol. 56. – P. 2442-2446.
13. Bilek M.M.M., McKenzie D.R., Tarant R.N., Lim S.H.M., McCulloch D.G. Plasma-based ion implantation utilising a cathodic arc plasma// Surf. and Coat. Tech. – 2003.– Vol. 156. – P. 136-142.
14. Ljungerantz H., Hultman L. and Sundgren J.-E. Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films//Journal of Applied Physics. – 1995.– Vol. 78 (2). – P. 832-837.

ВАКУУМНО-ДУГОВЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ СТАЛЕВИХ ВИРОБІВ

А.А. Андрєєв

Розглянуто вакуумно-дугове модифікування поверхонь сталевих виробів, яке підлягає азотуванню в газовому дуговому розряді при позитивному потенціалі і в наступному осадженні надтвердих покриттів з іонною імплантацією в процесі їх нанесення. Вакуумно-дуговим методом з використанням імплантації іонів у процесі осадження отримані наноструктурні TiN покриття, що володіють твердістю $40 \div 55$ ГПа і нанокристалічною структурою. Покриття осаджені при сполученні на підкладці постійного негативного потенціалу $5 \div 400$ В та імпульсів амплітудою $1 \div 2$ кВ і частотою $1 \div 7$ кГц. Температура підкладки залежить, в основному, від рівня потенціалу постійного зсуву на підкладці і складає $105 \div 145$ °С при „плаваючому” потенціалі, та зсуві 20 В, а зі збільшенням зсуву може збільшуватися до $270 \div 350$ °С при $200 \div 230$ В. Не відзначено зв'язку між твердістю покриттів і температурою підкладки. При збереженні при кімнатній температурі протягом 3-х місяців твердість покриттів знижується від $45 \div 53$ ГПа до $38 \div 42$ ГПа. Після отжига у вакуумі при температурі 700 °С на протязі двох годин твердість покриттів TiN також знижується на $8 \div 12$ одиниць і залишається на рівні $38 \div 42$ ГПа, у той час, як звичайні (без імплантації) TiN покриття, осаджені в оптимальному режимі, мають твердість близько 25 ГПа як до отжига, так і після нього.

VACUUM-ARC MODIFICATION OF STEEL SURFACES

A.A. Andreev

Consideration has been given to vacuum-arc surface modification of steel items. The procedure includes nitriding in a gaseous arc discharge at a positive potential and a subsequent deposition of superhard coatings with simultaneous ion implantation during the process. The use of the technique discussed has provided nanostructural TiN coatings that have a nanocrystalline structure and show a hardness between 40 and 55 GPa. The coatings were deposited with combination of a constant negative potential (5 to 400 V) and pulses of height 1 to 2 kV and frequency of 1 to 7 kHz. The substrate temperature is essentially dependent on the level of constant bias potential on the substrate and is ranging from 105 °C to 145 °C at a floating potential and a bias of 20V, whereas with an increasing bias (200 ÷ 230 V) it may rise up to 270 ÷ 350 °C. No correlation between the coating hardness and the substrate temperature has been observed. After a three-month holding at room temperature the coating hardness drops from 45 ÷ 53 GPa down to 38 ÷ 42 GPa. After vacuum annealing at 700°C for 2 hours the hardness of TiN coatings also decreases by 8 ÷ 12 GPa, and remains at a level of 38 to 42 GPa, while the usual TiN coatings (without implantation) have a hardness of about 25 GPa both before and after annealing.