На правах рукописи

0. JC/m2 -

Крысина Ольга Васильевна

ГЕНЕРАЦИЯ ГАЗОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ В ДУГОВЫХ РАЗРЯДАХ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

01.04.04 – физическая электроника

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор, Коваль Николай Николаевич			
Официальные оппоненты:	Семенов Александр Петрович, доктор технических наук, профессор, директор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (г. Улан-Удэ)			
	Петров Леонид Михайлович, доктор тех- нических наук, профессор, начальник научно-исследовательской лаборатории вакуумных ионно-плазменных покрытий, ОАО «Национальный институт авиацион- ных технологий», (г. Москва)			
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» (г. Уфа)			

Защита состоится «5» октября 2016 г. в 15:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.268.04 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40, ауд. 201.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники по адресу: 634045, г. Томск, ул. Красноармейская, 146, а также на официальном сайте организации: <u>https://tusur.ru/ru/nauka-i-innovatsii/podgotovka-kadrov-vysshey-nauchnoy-</u> kvalifikatsii/ob-yavleniya-o-zaschitah-dissertatsiy

Автореферат разослан « » июля 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор технических наук, профессор

FO Ally

Акулиничев Ю.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В большинстве случаев именно состояние и свойства поверхностного слоя материала изделий определяют их эксплуатационные характеристики. Поэтому нанесение защитных, упрочняющих и износостойких покрытий на режущий инструмент, детали, узлы и агрегаты технологического оборудования и изделия машиностроения является эффективным способом повышения их физико-механических характеристик, работоспособности и срока службы.

Долгое время в качестве защитных покрытий широко применялся и продолжает применяться нитрид титана (TiN), который, обладая стехиометрическим составом, имеет золотистый цвет и высокую твердость в диапазоне от 20 до 30 ГПа. В середине 90-х годов был открыт эффект экстремального улучшения физико-механических характеристик покрытий бинарных систем (TiN, ZrN, AlN и др.) при добавлении в их состав дополнительных легирующих элементов (Si, Cu, Al, Cr и др.). Причиной такого эффекта является наличие в многокомпонентных покрытиях сложной многофазной нанокристаллической и/или аморфной структуры, которая обеспечивает такие уникальные свойства, как сверх- и ультратвердость (40–100 ГПа), низкий коэффициент трения ($\leq 0,1$), высокую степень упругого возврата (80–94 %), упругую деформацию более 10 %, высокую прочность на разрыв 10–40 ГПа, высокую термическую стабильность (до 1700 °C), стойкость к окислению при высоких температурах (> 1000 °C).

В настоящее время для получения многокомпонентных защитных тонких (1–5 мкм) покрытий в основном используются PVD-методы (Physical Vapor Deposition), такие как магнетронное распыление, вакуумно-дуговое осаждение и комбинированные методы, включающие одновременное использование ионных источников, магнетронов, электродуговых испарителей, лазерных систем абляции, CVD-методов (Chemical Vapor Deposition) и др.

Перспективным ионно-плазменным методом синтеза многокомпонентных износостойких нитридных покрытий является вакуумно-дуговое осаждение за счет высокой степени ионизации вакуумно-дуговой плазмы (20–100 %), широкого диапазона рабочего давления (10⁴–1 Па) и возможности регулировки параметров процесса синтеза покрытий в широком диапазоне (ток разряда, давление рабочего газа, напряжение смещения и др.), что позволяет целена-правленно воздействовать на структурные и физико-механические характеристики получаемых конденсатов.

Основные особенности используемого в настоящей работе метода вакуумно-дугового осаждения: 1) напылительное оборудование помимо электродуговых испарителей оснащено дополнительным источником газовой плазмы «ПИНК» с комбинированным накаленным и полым катодом, что позволяет проводить не только предварительные процессы очистки и активации поверхности подложек перед напылением путем ее ионно-плазменной бомбардировки, но и синтез покрытий в режиме плазменного ассистирования, т.е. конденсация покрытий происходит из смешанной газометаллической плазмы; 2) в качестве материала катодов для синтеза многоэлементных покрытий применяются спеченные композиты, которые способствуют генерации потока многокомпонентной смешанной плазмы по сравнению со случаем, когда одновременно испаряются нескольких одноэлементных катодов, что приводит к формированию однородных по элементному составу монослойных покрытий.

Стоит отметить, что характер протекания плазмохимических реакций на подложке, свойства, химический состав и структура осаждаемых покрытий в значительной степени определяются процессами, происходящими в межэлектродном пространстве вакуумной дуги. Поэтому важным является исследование следующих процессов: испарения материала катода катодными пятнами вакуумной дуги, транспортировки продуктов эрозии (ионы, паровая фаза, макрочастицы) от катода до подложки, состава и параметров генерируемой дуговыми разрядами газометаллической плазмы, конденсации покрытий на подложке, а также свойств синтезируемых покрытий.

К сожалению, до сих пор нет результатов комплексных исследований, которые бы затрагивали, как процессы на катоде, в разрядном промежутке и на подложке, так и исследования структурно-фазового состава, физико-механических и эксплуатационных свойств многокомпонентных покрытий на основе TiN, получаемых вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом при испарении катодов сложного состава. Поэтому тематика работы, направленная на исследование особенностей генерации газометаллической плазмы при испарении спеченных композиционных катодов с разной концентрацией дополнительного элемента для синтеза нанокристаллических защитных покрытий и выявление влияния плазменного ассистирования на свойства нитридных покрытий, является **актуальной**.

Цель работы – проведение комплексных исследований генерации газометаллической плазмы в дуговых разрядах низкого давления для осаждения сверхтвердых покрытий с нанокристаллической структурой и высокими физико-механическими характеристиками, разработка процессов вакуумно-дугового плазменно-ассистированного нанесения многокомпонентных нанокристаллических защитных покрытий и выявление влияния режимов плазменного ассистирования на свойства синтезированных нитридных покрытий.

Основные задачи исследований:

1. Исследование процессов генерации металлической и газометаллической плазмы при испарении катодов моно- и полиэлементного состава в дуговых разрядах низкого давления.

2. Исследование влияния плазменного ассистирования на процесс электродугового осаждения и основные характеристики синтезируемых нитридных покрытий.

3. Разработка способа вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения многокомпонентных нанокристаллических защитных покрытий на основе нитрида титана с добавочными элементами.

4. Комплексное исследование структурно-фазовых, физико-механических и эксплуатационных характеристик многокомпонентных нитридных защитных покрытий.

4

Научная новизна работы:

1. Исследованы особенности процессов функционирования катодных пятен и генерации плазмы вакуумной дугой при испарении многокомпонентных спеченных материалов на основе титана с разной концентрацией добавочного элемента (Cu) и обоснована целесообразность их использования в качестве катодов для напыления наноструктурных сверхтвердых (≥ 40 ГПа) нитридных покрытий.

2. Проведены комплексные исследования и анализ газометаллической плазмы, генерируемой самостоятельным дуговым разрядом с катодным пятном и несамостоятельным дуговым разрядом с комбинированным накаленным и полым катодом, а также выявлено влияние плазменного ассистирования на синтез и характеристики нитридных покрытий.

3. Выявлены особенности формирования многокомпонентных покрытий на основе TiN при добавлении в их состав дополнительного элемента и разработан способ вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения таких покрытий, когда они переходят в разряд нанокристаллических и обладают сверхтвердостью (≥ 40 ГПа), а также высокими защитными и прочностными свойствами.

4. Проведены комплексные и систематические исследования структурнофазового и элементного состава многокомпонентных покрытий на основе TiN, получаемых вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом, а также анализ физико-механических, трибологических и эксплуатационных свойств, термической стабильности и стойкости к окислению этих покрытий.

Научная и практическая значимость и реализация результатов работы заключается в следующем:

1. Исследован процесс генерации газометаллической плазмы самостоятельным дуговым разрядом с катодным пятном и несамостоятельным дуговым разрядом с комбинированным накаленным и полым катодом в значительных ($\geq 0,1$ м³) вакуумных объемах при относительно низких рабочих (~ 0,1 Па) давлениях.

2. Исследован процесс генерации металлической и газометаллической плазмы при испарении спеченных порошковых катодов вакуумной дугой низкого давления.

3. На основе полученных результатов реализован оптимальный способ вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения многокомпонентных покрытий на основе TiN, отличающихся сверхтвердостью (\geq 40 ГПа), высокой степенью упругого восстановления (> 50 %), низким коэффициентом трения (\approx 0,2), высокой износостойкостью (< 3000 мкм³/Н·м), высокой адгезионной прочностью к металлической и твердосплавной подложке (> 30 H), хорошей термической стабильностью (до 1100 °C), увеличенной стойкостью к окислению (до 800 °C), которые нашли применение в промышленности.

4. Полученные результаты могут быть использованы для разработки и оптимизации режимов генерации газометаллической плазмы других составов с целью получения многокомпонентных нанокристаллических покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками для использования в современной промышленности в том числе и для аддитивных технологий.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. В электродуговом испарителе с катодом из порошковых спеченных Ті–Си материалов с концентрацией меди ≤ 12 ат.% характеристики катодного пятна (средний ток, скорость перемещения по поверхности катода, коэффициент ионной эрозии) практически не отличаются от дуги с титановым катодом. Это позволяет при одинаковых токах дугового разряда реализовать в устройстве эксплуатационно-технические параметры (ресурс, скорость роста покрытий, долю капельной фракции), близкие к испарителю с титановым катодом. Вместе с тем, использование спеченного катода такого типа обеспечивает синтез сверхтвердых покрытий с нанокристаллической структурой.

2. При синтезе нитридных покрытий в системе с дуговым испарителем и ассистирующим генератором азотной плазмы с накаленным и полым катодами при постоянных значениях тока дуги и рабочего давления изменение тока разряда плазмогенератора обеспечивает в результате варьирования доли ионов азота в газометаллической плазме возможность управления элементным составом и структурным состоянием покрытий.

3. Электродуговое испарение порошковых спеченных Ti–12 ат.%Си катодов совместно с генерацией газоразрядной плазмы с помощью плазменного источника с комбинированным накаленным и полым катодом позволяет формировать сверхтвердые (до 45 ГПа) нанокристаллические Ti–Cu–N покрытия с низким коэффициентом трения (0,2), высокой износостойкостью (< 3000 мкм³/H·м), повышенной степенью упругого восстановления (> 50 %), высокой адгезионной прочностью к металлической и твердосплавной подложке (> 30 H), хорошей термической стабильностью (до 1100 °C) и увеличенной стойкостью к окислению (до 800 °C), которые по совокупности характеристик являются перспективными для промышленного использования.

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечиваются систематическим характером исследований, использованием независимых дублирующих экспериментальных методик, сопоставлением результатов экспериментов с результатами других исследователей, практической реализацией научных положений.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 32 печатные работы, включая 8 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК, 1 коллективную монографию, 1 главу в монографии, 22 доклада в трудах российских и международных конференций. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Основные результаты данной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, (Russia, Tomsk; 2006, 2008, 2010, 2012, 2014); Международной конференции «Газоразрядная плазма и ее применения» (Россия, Томск; 2007, 2013); 2nd ANKA/KNMF Joint Users Meeting, (Germany, Karlsruhe, 2010); Всероссийской конференции «Физика низкотемпературной плазмы» (Россия, Петрозаводск, 2011); IV Международном Крейнделевском семинаре «Плазменная эмиссионная электроника» (Россия, Улан-Удэ, 2012); XXV International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum (Russia, Tomsk, 2012); Всероссийской конференции «Физика низкотемпературной плазмы» (Россия, Казань, 2014); XII International Conference on Nanostructured Materials (Russia, Moscow, 2014); XXII Международной конференции «Пленки и покрытия – 2015» (Россия, Санкт-Петербург, 2015); VIII International Conference «Plasma Physics and Plasma Technology» (Belarus, Minsk, 2015); X Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Беларусь, Минск, 2015); XXI Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Беларусь, Минск, 2015).

Личный вклад. Автору принадлежит главная роль в определении цели и задач исследований, проведении экспериментов, получении научных результатов и их анализе. Обсуждение задач исследований, методов их решения и результатов осуществлялось совместно с научным руководителем и соавторами, фамилии которых указаны в опубликованных работах по теме диссертации. Автором самостоятельно выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по результатам исследований.

Диссертационная работа выполнена в рамках выполнения проекта №14-29-00091 Российского научного фонда.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений, содержит 101 рисунок и 19 таблиц. Полный объем работы составляет 192 страницы. Список цитируемой литературы включает 296 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении изложены область исследований, обоснованы актуальность и цели выбранной темы диссертации, показаны научная новизна и практическая ценность результатов, сформулированы выносимые на защиту научные положения.

В первой главе приведен анализ литературных данных по генерации плазмы для синтеза износостойких ионно-плазменных нитридных покрытий. Подробно описан вакуумно-дуговой метод осаждения и выделены его особенности. Рассмотрены процессы, происходящие при генерации низкотемпературной плазмы дугового разряда низкого давления с интегрально-холодным катодом в катодной области разряда, в межэлектродном промежутке, на аноде и подложке. Даны характеристики микрокристаллических TiN покрытий и способы формирования нанокристаллических покрытий на их основе при добавлении в их состав дополнительных элементов. Проанализировано влияние разных добавочных элементов и их концентрации на свойства и структурнофазовое состояние нитридных покрытий. Проведен сравнительный анализ влияния ионного и ионно-плазменного ассистирования на характеристики ионно-плазменных покрытий. Обоснован выбор метода вакуумно-дугового плазменно-ассистированного синтеза нанокристаллических покрытий при испарении композиционных спеченных катодов. На основании анализа литературных данных обоснованы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описано экспериментальное оборудование для генерации газометаллической плазмы и осаждения покрытий, изложены методики исследований.



Рисунок 1-Упрощенная схема экспериментальной установки: 1 – корпус вакуумной камеры; 2 – электродуговой испаритель; 3 – источник питания разряда испарителя; 4 – источник питания поджига разряда испарителя; 5-источник питания катушек продольного магнитного поля; 6-плазменный источник «ПИНК»; 7 – источник питания разряда «ПИНК»; 8 – источник питания накала термокатода источника «ПИНК»: 9 – источник питания катушек продольного магнитного поля источника «ПИНК»; 10 – рабочий стол; 11 – источник напряжения смещения рабочего стола; 12 – электропривод вращения рабочего стола; 13 - образцы; 14 - термопара; 15 - блок регистрации температуры; 16 - подвижный цилиндрический зонд Ленгмюра; 17 – блок питания зонда

Упрошенная схема ионноплазменной установки представлена на рис. 1. В экспериментах применялись плазменный источник на основе самостоятельного дугового разряда с интегрально-холодным католом и источник газовой плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаленным полым и католом («ПИНК»). Они использовались как независимо для генерации металлической и газовой плазмы, так и совместно при формировании газометаллической плазмы. Основные параметры установки: предельное давление $p_{nped} \le 5 \cdot 10^{-3}$ Па, рабочее давление р ~ 10-2-1 Па, ток разряда электродугового испарителя I_д до 200 А, ток разряда плазменного источника «ПИНК» I_n до 200 А, отрицательное напряжение смещения *U*_{см} до 1 кВ. В качестве материалов катода были выбраны технически чистый титан (сплав BT1-0: 99,5%Ti), медь (сплав МЗ: 99,5%Си) и композиционные материалы системы Ті-Си,

изготовленные методом порошковой металлургии. Концентрация меди в композитах была относительно низкой: 5,5 ат.%; 9 ат.% и 12 ат.%.

В третьей главе изложены результаты экспериментов по исследованию характеристик катодных пятен (КП), изучению эрозионных особенностей и эксплуатационно-технических свойств композиционных спеченных Ti–Cu катодов, дано их сравнение с характеристиками катодов из чистых металлов. С помощью метода высокоскоростной съемки определено, что количество КП, функционирующих при заданном токе дугового разряда на поверхности композиционных Ti–Cu катодов с концентрацией меди до 12 ат.%, совпадает в пределах погрешности с количеством КП для катода из технически чистого титана (рис. 2). На всех исследуемых катодах наблюдается объединение КП в ассоциации, причем максимальное количество групп при токе дугового разряда 150 А достигает четырех и соответствует титаносодержащим катодам. Средний ток на одно КП, рассчитанный из данных зависимостей, составил 15–27 А в диапазоне токов разряда $I_0 = 17-150$ А для Ti и Ti–Cu катодов. Установлено, что значения скорости перемещения одиночного КП по поверхности композиционных Ti–Cu катодов и Ti катода в среде аргона совпадают в пределах погрешности (рис. 3).



Рисунок 2 – Зависимость среднего количества КП, функционирующих на поверхности катодов разного состава, от тока дугового разряда



Рисунок 3 — Скорость перемещения одиночного КП для катодов разного состава в среде аргона и азота

рости перемещения КП на Ti–Cu композитах с концентрацией меди до 12 ат.% и Ti катоде косвенно свидетельствует об одинаковых параметрах капельной фракции в генерируемой дугой плазме.

Скорость движения КП на медном катоде в среде аргона ниже в ≈ 5 раз, чем скорость перемещения КП на Ті катоде. При переходе на азот, вследствие «отравления» катодной поверхности, скорость перемещения КП на титаносодержащих католах увеличивается на 33-67 %. На медном катоде скорость движения КП остается прежней ввиду инертности к азоту при данных условиях. На Ті-Си катодах увеличение скорости движения КП происходит заметнее, нежели на титановом катоде, так как до 8 % от общего объема катода занимают поры, что ведет к присутствию в объеме катода остаточных газов. Скорость перемещения КП влияет на локальную и интегральную температуру испаряемого катода, и соответственно, на размеры кратеров, оставляемых КП, на количество и размер металлических капель в продуктах эрозии катода при горении дугового разряда. Совпадение значений скоПри использовании композиционных катодов остро стоит вопрос о равномерности испарения материала дугой. Установлено, что размеры структурных составляющих материала Ti-12 ат.%Си катода находятся в диапазоне 6– 40 мкм. Диаметр кратеров, оставляемых КП, находится в диапазоне 50– 300 мкм, средний диаметр кратеров соответствует $d_{cp} \approx 100$ мкм. Элементное картирование методом EDX-анализа непосредственно эродированной поверхности катодов показало, что медь распределена по поверхности равномерно, и ее концентрация соответствует исходной. Это свидетельствует о равномерном испарении композиционного Ti-Cu материала катодными пятнами.

Результаты исследования капельной фракции в TiN и Ti–Cu–N покрытиях показали, что распределение капель по размерам у всех исследуемых образцов имеет экспоненциально убывающий характер. Поверхностная плотность капель в случае испарения Ti–Cu катода меньше в 1,1 раза по сравнению со случаем испарения Ti катода. При этом концентрация капель для Ti–Cu катода больше в 1,4 раза, чем для Ti катода. При испарении Ti–Cu катода средний диаметр наблюдаемых капель при разных режимах осаждения незначительно превышает средний диаметр капель для Ti катода, но не более, чем на 13 %, что объясняется меньшим значением температуры плавления для Ti–12ат.%Cu композита (1050 °C), чем для титана (1668 °C).

Основными характеристиками материала катода при эксплуатации для синтеза покрытий является коэффициент эрозии и скорость роста формируемых покрытий (рис. 4 и 5). Скорость эрозии для композиционных Ti–Cu катодов с концентрацией меди ≤ 12 ат.% совпадает со значениями скорости эрозии для Ti катода. Скорость роста нитридных покрытий одинакова при равных режимах нанесения для исследуемых Ti и Ti–Cu катодов.









При испарении вакуумной дугой Ті и Ті–Си катодов в диапазоне токов 50– 100 А в центре рабочей камеры в области расположения образцов, металлическая плазма имеет близкие по значениям параметры: потенциал $\varphi_{nn} = 3,7-4,8$ В и концентрацию $n_e = (2,5-4,8) \cdot 10^{10}$ см⁻³ плазмы; температуру электронов $T_e \approx 1$ эВ. Несмотря на близкие по значению характеристики КП и эксплуатационнотехнические параметры, при испарении композиционных Ti–Cu катодов с концентрацией меди ≤ 12 ат.% и Ti катода, покрытия, синтезируемые при одинаковых условиях вакуумно-дугового осаждения, обладают разной структурой и свойствами. В случае испарения Ti катода синтезируются TiN покрытия с микрокристаллической структурой и твердостью до 25 ГПа. При испарении Ti–Cu катодов формируются сверхтвердые (до 45 ГПа) Ti–Cu–N покрытия с нанокристаллической структурой, где средний размер зерна не превышает 20 нм. Поэтому известные режимы осаждения TiN покрытий при испарении Ti катода можно использовать для синтеза сверхтвердых покрытий при испарении композиционных Ti–Cu катодов.

Приведены параметры газометаллической плазмы в разных режимах ее генерации и проведен их сравнительный анализ с параметрами газовой и металлической плазмы, измеренными при одновременной и независимой работе плазменного источника «ПИНК» и электродугового испарителя, соответственно (рис. 6 и 7).





Рисунок 6 – Зависимость потенциала газовой плазмы $\varphi_{n,n}$ (1) и ее концентрации n_e (2) от тока разряда «ПИНК» I_p

Рисунок 7 – Зависимость потенциала газометаллической плазмы $\varphi_{n\pi}(1)$ и ее концентрации $n_e(2)$ от тока разряда «ПИНК» I_p

Одновременное использование электродугового испарителя и газового плазмогенератора позволяет генерировать газометаллическую плазму, долю газовой компоненты ионного тока которой можно контролировать изменением тока разряда источника газовой плазмы «ПИНК». При постоянных значениях тока дугового испарителя и рабочего давления рост тока газового плазмогенератора приводит к линейному увеличению потенциала газометаллической плазмы и линейному росту ее концентрации. Изменением доли газовых ионов газометаллической плазмы можно изменять характеристики покрытий. В экспериментах ток дугового разряда испарителя и давление поддерживались постоянными, варьируемым параметром выступало соотношение плотностей ионного тока газовой и металлической компоненты плазмы (j_p/j_0) , которое задавалось током разряда газового генератора «ПИНК».

В табл. 1 представлены характеристики покрытий TiN, осажденных при разных значениях j_p/j_{∂} . При увеличении j_p/j_{∂} исходный цвет покрытия изменяется с золотого на медно-золотой, увеличивается его твердость (*H*) и модуль

Юнга (E). Методом рентгенофазового анализа (РФА) определено, что фазовый состав покрытия при этом не изменяется, а размер областей когерентного рассеяния (ОКР, D), по которому можно судить о размере кристаллитов, уменьшается с 97 до 17 нм.

Таблица 1 – Характерис	тики TiN покрытия в	в зависимости с	эт режима	вакуумно-дуго-
вого плазменно-ассисти	ованного напыления	-		

j_p/j_∂	Цвет	Н, ГПа	Е, ГПа	<i>D</i> , нм	а, нм
0	Золотой	20	262	97	0,42459
0,2	Золотой	22	270	77	0,42290
0,4	Золотой	23	321	60	0,42367
0,7	Золотой	24	356	41	0,42909
1,2	Розово-золотой	28	365	30,5	0,42844
1,6	Медно-золотой	35	403	17	0,42676



Рисунок 8 – Зависимость концентрации элементов в ТіN покрытии от тока разряда «ПИНК» и концентрации газометаллической плазмы $(p_{N_2} = 0,3 \text{ Па}, I_0 = 100 \text{ A})$

При возрастании тока разряда источника газовой плазмы «ПИНК» при постоянных токе испарителя и давлении азота концентрация газометаллической плазмы увеличивается за счет увеличения доли ионов азота, что приводит к росту концентрации азота в TiN покрытии (рис. 8).

Рост концентрации азота в покрытии при увеличении тока разряда источника газовой плазмы выявлен также и для многокомпонентного нанокристаллического Ti–Al–N покрытия. Для износостойкого покрытия MoN увеличение соотношения плотностей ионных токов газовой и металлической компо-

ненты приводит к возрастанию твердости покрытия вплоть до 45 ГПа. При этом уменьшаются коэффициент трения покрытия до 0,16 и параметр износа – в 3,4 раза. Концентрация азота в MoN покрытиях увеличивается с 19 до 30 ат.%. Размер ОКР уменьшается с 66 до 21 нм в исследуемом диапазоне параметров, что свидетельствует об уменьшении размера кристаллитов.

На примерах TiN, Ti–Al–N и MoN покрытий экспериментально доказано влияние плазменного ассистирования на характеристики нитридных покрытий, осажденных вакуумно-дуговым методом при одновременной работе плазменного источника «ПИНК» с комбинированным накаленным и полым катодом и электродугового испарителя. Характерно, что их элементный состав, структурное состояние и физико-механические характеристики можно контролировать изменением доли ионов азота из газометаллической плазмы на подложку.

В четвертой главе подробно описан способ синтеза многокомпонентных нитридных покрытий с нанокристаллической структурой методом вакуумно-

дугового осаждения с плазменным ассистированием при испарении композиционных Ti–Cu катодов с концентрацией меди до 12 ат.%.



Рисунок 9 – Характерная кривая нагрузки-разгрузки для сверхтвердого Ті-Си-N покрытия, полученного вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом



Рисунок 10 – Сигналы акустической эмиссии (а), зафиксированные в скретчтесте для Ti–Cu–N (1) и TiN (2) покрытий, нанесенных на твердосплавную подложку

При одновременной работе электродугового испарителя с композиционным Ti-12at.%Cu катодом и источника газовой плазмы «ПИНК» синтезированы многокомпонентные защитные Ti-Cu-N покрытия толщиной 2–3 мкм, обладающие сверхтвердостью вплоть до 47,7 ГПа и степенью упругого восстановления до 70 % (рис. 9). Ti-Cu-N покрытия обладают высокой адгезией к твердосплавной и металлической подложке (рис. 10). В скретч-тесте при достижении максимальной нагрузки 30 Н не наблюдается отслоений и растрескиваний Ti-Cu-N покрытия. Отколы на TiN покрытии, осажденном по аналогичному с Ti-Cu-N режиму, наблюдались при критической нагрузке равной 13,5 Н. Коэффициент трения Ti-Cu-N покрытия, осажденного в оптимальном режиме, составил 0,22. Для TiN покрытия характерное значение коэффициента трения 0,4-0,9. Параметр износа Ti-Cu-N покрытия составил 2576 мкм³/H·м. Для традиционного TiN покрытия параметр износа > 3000 мкм³/H·м. Эти показатели позволяют прогнозировать увеличение срока службы изделий с Ti-Cu-N покрытием.

Существенное улучшение основных характеристик покрытия TiN при добавлении в его состав меди объясняется формированием нанокристаллической структуры. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было показано (рис. 11), что покрытия состоят из кристаллитов нитрида титана δ -TiN, размер которых находится в диапазоне 10–30 нм; средний размер составляет 18 нм. Результаты ПЭМ подтверждены результатами РФА (рис. 12). Помимо нитрида титана других фаз обнаружено не было. Сдвигов рефлексов на рентгенограммах не наблюдалось. Параметр кристаллической решетки нитрида титана равен (0,4277±0,0001) нм. На основании этих данных можно сделать вывод, что атомы меди не образуют соединений с титаном или азотом и в равной мере не образуют собственной кристаллической фазы при формировании Ti-Cu-N покрытия. Вместе с этим методом рентгенофлюоресцентного

анализа с использованием синхротронного излучения было показано, что концентрация меди в Ti–Cu–N покрытии соответствует концентрации меди в испаряемом катоде – 12 ат.% (рис. 13). Сделано предположение, что медь находится в покрытии в аморфном состоянии.



Рисунок 11 – Электронно-микроскопические изображения структуры Ti–Cu–N покрытия, сформированного на подложке из стали 12X18H10T: а – темное поле, полученное в рефлексе кольца типа {111} TiN; б – микроэлектронограмма, принадлежащая рис. 11, а; в – распределение TiN кристаллитов по размерам





Рисунок 12 – Рентгенограмма для образца Ті–Си–N покрытия, осажденного на Мо-подложку вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием (s – рефлексы подложки)

Рисунок 13 – Рентгенофлюоресцентные спектры Ti–Cu–N покрытия, нанесенного на подложку из ст. 12Х18Н10Т, в области *К*-краев Ti и Cu при возбуждении фотонами с энергией 20 кэВ

Методами численного моделирования, принимая, что кристаллиты нитрида титана имеют сферическую форму со средним размером зерна 18 нм, толщина покрытия 3 мкм и концентрация меди 12 ат.%, проведена оценка толщины аморфного медного слоя, которая составила 0,74 нм, что соответствует 2–3 монослоям меди. Таким образом, при синтезе Ti–Cu–N покрытия вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом рост кристаллитов нитрида титана тормозится в диапазоне 10–30 нм за счет их окружения аморфными прослойками меди толщиной 2–3 монослоя.

Изделия с защитными нитридными покрытиями во время эксплуатации претерпевают нагрев, что может привести в случае нестабильности струк-

турно-фазового состояния покрытий к деградации их основных характеристик. При исследовании термической стабильности методами РФА изменений фазового состава Ti–Cu–N покрытий не было выявлено в диапазоне температур отжига в вакууме 20–1100 °C. Методом наноиндентации выявлено уменьшение твердости только при температуре отжига 1100 °C. Деградация твердости покрытий (в \approx 1,5 раза) после отжига связана с релаксацией остаточных напряжений, что подтверждается увеличением размера зерен и уменьшением величины деформации кристаллической решетки.

При высокотемпературном нагреве на открытом воздухе существенных изменений Ti–Cu–N покрытия не выявлено вплоть до температуры ≈ 800 °C. При температуре 800 °C изменился исходный цвет покрытия с золотого на темно-серый, в 2 раза снизилось значение твердости (до 20,4 ГПа), в 2 раза увеличилось значение шероховатости (до 0,8 мкм).



Рисунок 14 – Участки рентгенограмм ($2\theta = 39,4-41,4$ град.) для Ті–Си–N покрытия, сформированного на твердом сплаве, при нагреве на воздухе до 850 °C *in situ* (T = 30-850 °C, обратная температурная зависимость): 1 – WC; 2 – TiO₂; 3 – TiN; 4 – WO₃; 5 – TiO₂

Динамические исследования процесса окисления Ті–Си–N покрытий методами РФА при использовании синхротронного излучения показали, что разрушение нитридной фазы происходит не елиновременно (рис. 14). Интенсивность рефлексов нитридной фазы при критической температуре T_l (около 700 °C) начинает снижаться. Они полностью исчезают при более высокой температуре (T_2) , которая для Ti-Cu-N покрытий находится в диапазоне 800-850 °С. Наряду со сниже-

нием интенсивности рефлексов нитридной фазы и их исчезновением, зафиксировано появление рефлексов оксидных соединений, образованных элементами покрытия (например, TiO_2) и элементами подложки (например, WO_3 , CoWO₄). При достижении T_2 рефлексы нитридной фазы исчезают, а наблюдаются только рефлексы оксидных соединений и подложки.

Трибологические исследования при повышенных температурах выявили, что до температуры испытания $\approx 700^{\circ}$ С трибологические свойства образца с Ti–Cu–N покрытием не претерпевают существенных изменений. Наблюдается рост параметра износа в пределах 2300–3200 мкм³/Н·м. При достижении критической температуры (около 800°С), когда нитридное соединение разрушилось и образовались оксидные фазы титана и элементов подложки, скорость износа увеличилась на порядок по сравнению с исходным образцом с покрытием, но при этом в ≈ 2 раза меньше, чем скорость износа образца из ВК-8 без покрытия при T = 700 °C. Приведено несколько примеров использования Ti-Cu-N покрытий, нанесенных на реальные изделия для увеличения их срока службы. Это твердосплавные ножи для гранулирования пластмассы, метчики и фрезы. Исследования, проведенные в реальных условиях применения, показали увеличение износостойкости изделий с Ti-Cu-N покрытиями в 3-4 раза по сравнению с исходными изделиями.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы:

1. Результаты экспериментов подтвердили перспективность и рациональность использования композиционных спеченных материалов системы Ti-Cu с относительно низким содержанием меди (≤ 12 ат.%) в качестве катодов для вакуумно-дугового осаждения многокомпонентных нитридных покрытий системы Ті-Си-N. Во-первых, показана принципиальная возможность генерации плазмы самостоятельного дугового разряда с интегрально-холодным катодом с концентрацией $n_e \sim 10^{10}$ см⁻³ в диапазоне токов 50–100 А при равномерном испарении композиционных спеченных Ті-Си катодов с концентрацией меди (≤ 12 ат.%) катодными пятнами без локальных привязок и перегрева. Во-вторых, такие характеристики, как средний ток на катодное пятно 17,2–21,5 А, средняя скорость одиночного катодного пятна 2,2–4,1 м/с, коэффициент эрозии 48-55 мкг/Кл, скорость роста покрытий 1-10 мкм/ч, доля капельной фракции в плазменном потоке ~ 1 % близки по значениям для композиционных катодов системы Ti–Cu с содержанием меди ≤ 12 ат.% и для катода из технически чистого титана ВТ1-0, применяемого для синтеза традиционных нитридтитановых покрытий.

2. Продемонстрировано, что одновременное функционирование самостоятельного дугового разряда с интегрально-холодным катодом и несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаленным и полым катодом позволяет генерировать газометаллическую плазму плотностью ~ 10^{10} см⁻³, температурой электронов ~ 1 эВ при давлении газа (аргона, азота) ~ 0,1 Па и рабочих значениях тока электродугового испарителя 50–100 А в вакуумных объемах $\geq 0,1$ м³ для эффективного синтеза покрытий вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом. Концентрация газометаллической плазмы при фиксированных значениях тока дуговых разрядов соответствует сумме концентраций газоразрядной плазмы и металлической плазмы. Возрастание тока дугового разряда источника газовой плазмы «ПИНК» ведет к линейному увеличению потенциала и концентрации газометаллической плазмы при фиксированном токе дугового разряда электродугового испарителя и постоянном давлении рабочего газа (аргона, азота).

3. Экспериментально доказано влияние плазменного ассистирования на характеристики нитридных покрытий, осажденных вакуумно-дуговым методом при одновременной работе плазменного источника «ПИНК» с комбинированным накаленным и полым катодом и электродугового испарителя. Для исследованных TiN, Ti–Al–N и MoN покрытий характерно, что их элементный состав, структурное состояние и физико-механические характеристики можно контролировать изменением доли ионов азота из газометаллической плазмы на подложку. При увеличении соотношения плотностей ионного тока газовой и металлической компоненты плазмы наблюдается рост концентрации азота в формируемых покрытиях, становится возможным уменьшение размеров кристаллитов, увеличение их твердости и износостойкости, улучшение эксплуатационных свойств материалов и изделий с такими покрытиями.

4. Разработан способ вакуумно-дугового плазменно-ассистированного метода осаждения нанокристаллических полиэлементных сверхтвердых нитридных покрытий при испарении композиционных спеченных катодов системы Ti-Cu с концентрацией меди ≤ 12 ат.%, который включает три основных этапа: 1) очистка, активация и нагрев подложек в плазме несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаленным и полым катодом; 2) вакуумно-дуговое осаждение адгезионного Ti-Cu подслоя (100-200 нм) с плазменным ассистированием; 3) напыление нитридного сверхтвердого Ti-Cu-N покрытия (1–5 мкм) вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием.

5. Выявлены зависимости скорости травления стальных и твердосплавных материалов при ионно-плазменной обработке в плазме несамостоятельного дугового разряда, генерируемого плазменным источником «ПИНК» с комбинированным накаленным и полым катодом, от тока дугового разряда при постоянных значениях давления инертного газа и потенциала подложки и от напряжения смещения при постоянных значениях давления газа и тока дугового разряда. При увеличении тока разряда «ПИНК» с 20 до 90 А скорость травления для стали 12Х18Н10Т выросла с 0,26 до 0,38 мкм/ч; для сплава ВК-8 с 0,41 до 0,89 мкм/ч при постоянном значении напряжения смещения $U_{cM} = -600$ В. Средняя величина шероховатости поверхности стальных образцов осталась неизменной ($R_a \approx 0.15$ мкм), а для образцов из ВК-8 она увеличилась с 0.22 до 0.62 мкм. Увеличение отрицательного напряжения смещения при постоянном токе разряда «ПИНК» $I_p = 20$ А привело к росту скорости травления, как для стальных, так и для твердосплавных образцов. Максимальная скорость травления достигается при $U_{cM} = -1000$ В, и равна для обоих видов образцов ≈ 0.6 мкм/ч. Изменением тока разряда «ПИНК» при постоянном давлении рабочего газа можно легко регулировать концентрацию газовой плазмы $((1-5,2)\cdot 10^{10} \text{ см}^{-3})$ и плотность тока ионов на подложку $(0,5-2,5 \text{ мA/cm}^2)$, это позволяет при приложении отрицательного напряжения смещения к подложке (до 1000 В) контролировать скорость ионно-плазменного травления поверхности материалов и изделий, получая требуемые свойства поверхностного слоя.

6. Установлено, что добавление дополнительного элемента (меди) с концентрацией до 12 ат.% в состав порошковых спеченных катодов на основе титана позволяет получать вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом многокомпонентные нитридные покрытия состава Ti–Cu–N с нанокристаллической структурой, где кристаллиты TiN со средним размером ≈ 20 нм окружены аморфным слоем меди толщиной 2–3 монослоя, при этом концентрация меди в покрытии составляет 12 ат.%, а покрытия обладают сверхтвердостью (до 45 ГПа), низким коэффициентом трения (0,2), высокой адгезионной прочностью к металлической и твердосплавной подложке (> 30 H), повышенной степенью упругого восстановления (< 50 %), высокой износостойкостью (< 2600 мкм³/Н·м), хорошей термической стабильностью (до 1100 °С), увеличенной стойкостью к окислению (до 800 °С).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК

1. Коваль, Н.Н. Структура и свойства нанокристаллических покрытий Ti-Si-N, синтезированных в вакууме электродуговым методом / Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, И.М. Гончаренко, **О.В. Крысина**, Ю.А. Колубаева, К.А. Кошкин // Изв. вузов. Физика. – 2007. – №2. – С. 46–51.

2. Коваль, Н.Н. Нанокристаллические покрытия, получаемые вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием: синтез, структура, характеристики / Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, **О.В. Крысина**, В.С. Ложкин, А.Ю. Чумаченко // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2011. – №3. – С. 77–80.

3. Ivanov, Yu.F. Superhard nanocrystalline Ti–Cu–N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode / Yu.F. Ivanov, N.N. Koval, **O.V. Krysina**, T. Baumbach, S. Doyle, T. Slobodsky, N.A. Timchenko, R.M. Galimov, A.N. Shmakov // Surface and Coatings Technology. – 2012. – V. 207. – P. 430–434.

4. **Krysina**, **O.V.** Evaporation of sintered cathodes in low-pressure arc discharges for nanocrystalline coatings synthesis: erosion and cathode spot characteristics / O.V. Krysina, I.M. Goncharenko, K.A. Koshkin, M.I. Lobach, O.B. Frants, N.V. Landl // High Temperature Material Processes. – 2013. – V. 17(2–3). – P. 145–152. 5. Коваль, Н.Н. Генерация низкотемпературной газоразрядной плазмы в больших вакуумных объемах для плазмохимических процессов / Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, И.В. Лопатин, Ю.Х. Ахмадеев, В.В. Шугуров, **O.B. Крысина**, В.В. Денисов // Российский химический журнал. – 2013. – Т. LVII. – № 3–4. – C. 121–133.

6. **Krysina, O.V.** Generation of low-temperature plasma by low-pressure arcs for synthesis of nitride coatings / O.V. Krysina, N.N. Koval, I.V. Lopatin, V.V. Shugurov, S.S. Kovalsky // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 669. – P. 012032.

7. Тимченко, Н.А. Локальная структура покрытий на основе нитрида титана / Н.А. Тимченко, Я.В. Зубавичус, **О.В. Крысина**, С.И. Кузнецов, М.С. Сыртанов, С.В. Бондаренко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – № 4. – С. 65–68.

8. **Krysina, O.V.** In situ X-ray diffraction investigation of nitride coatings at high-temperature oxidation / O.V. Krysina, N.N. Koval, A.N. Shmakov, Z.S. Vinokurov // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 669. – P. 012034.

Статьи в сборниках статей и трудов конференций

1. **Krysina, O.V**. The use of composite cathodes in arc low-pressure discharges for superhard coatings synthesis: erosion and cathode spot characteristics / O.V. Krysina, I.M. Goncharenko, K.A. Koshkin, M.I. Lobach, O.B. Frants, and N.V. Landl //

9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 21–26 September 2008. – P. 72–75.

2. Крысина, О.В. Применение порошковых катодов системы Ті-Си для синтеза нанокристаллических нитридных покрытий в дуговых разрядах низкого давления / О.В. Крысина // Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии: Материалы IV Всероссийской конференции молодых ученых – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН. – 2009. – С. 229–232.

3. Коваль, Н.Н. Особенности формирования многокомпонентных нанокристаллических покрытий на основе нитрида титана вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом / Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, **О.В. Крысина**, И.В. Лопатин, В.В. Шугуров // Труды IV международного Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника», Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2012. – С. 150–156.

4. Koval, N.N. Arc plasma-assisted deposition of nanocrystalline coatings / N.N. Koval, Yu.F. Ivanov, **O.V. Krysina**, V.V. Shugurov // Proc. of the 25th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, Tomsk, Russia, September 2–7, 2012. – V. 2. – P. 537–540.

5. **Krysina, O.V.** Thermal stability of nanocrystalline ternary system coatings based on TiN / O.V. Krysina, Yu.F. Ivanov, N.N. Koval, S. Doyle, T. Baumbach, N.A. Timchenko, R.M. Galimov // Изв. вузов. Физика. – 2012. – № 12/2. – С. 179–183.

6. **Крысина, О.В.** Влияние режимов горения дугового разряда низкого давления и генерируемой им газоразрядной плазмы на травление поверхности материалов / О.В. Крысина, И.В. Лопатин, Н.Н. Коваль, С.С. Ковальский, Е.А. Петрикова // Изв. вузов. Физика. – 2014. – №3/3. – С. 176–179.

7. **Крысина, О.В.** Генерация низкотемпературной плазмы дуговых разрядов низкого давления для синтеза износостойких нитридных покрытий / О.В. Крысина, Н.Н. Коваль, И.В. Лопатин, В.В. Шугуров // Изв. вузов. Физика. – 2014. – 11/3. – С. 88–92.

8. **Крысина, О.В.** Рентгеноструктурные in situ исследования покрытий на основе нитрида титана при высокотемпературном окислении на воздухе / О.В. Крысина, Н.Н. Коваль, А.Н. Шмаков, З.С. Винокуров // Пленки и покрытия-2015: тр. 12^й междунар. конф. 19–22 мая 2015 / под ред. д-ра техн. наук В.Г. Кузнецова. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2015. – С. 289–291.

9. **Крысина, О.В.** Нанокристаллические нитридные покрытия, синтезированные вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом: синтез, структура, характеристики / О.В. Крысина, Н.Н. Коваль, В.В. Шугуров // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Сб. научных трудов. В 3 кн. Материаловедение / редколлегия: С.А. Астапчик (гл. ред.) [и др.]. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2015. – Кн. 1. – С. 117–123.

10. Krysina, O. Generation of metal-gas plasma by low-pressure arc discharges and its application / O. Krysina, N. Koval, I. Lopatin, V. Shugurov // Proceeding of VIII International Conference "Plasma physics and plasma technology", Minsk, Belarus, September 14–18, 2015. – V. 1. – P. 242–245.