

УДК 621.762:71

Ф. Ф. Комаров¹, В. В. Пилько¹, С. В. Константинов¹,
А. П. Бурмаков², В. А. Зайков²

¹Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета, Минск

²Белорусский государственный университет, Минск

СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО ПРИМЕСЯМИ НИТРИДА ТИТАНА

Описан ход исследования свойств комплекса «подложка—покрытие» для установления влияния легирующих элементов и их концентрации на эксплуатационные характеристики покрытий. Объектом исследования явились покрытия из наноструктурированных плёнок на основе нитрида титана, легированные кремнием, хромом, алюминием. В качестве подложек использовалась нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. Создание переходного слоя проводилось плавным изменением подачи азота в вакуумную камеру при нанесении. Наносились покрытия TiN, TiSiN, TiCrN, TiAlN. Рассмотрены структура, элементный и фазовый состав покрытий. Исследованы эксплуатационные характеристики покрытий. Полученные результаты могут быть использованы в современной технике и изделиях машиностроения, а также в космической технике.

Введение. Одним из приоритетных направлений современной науки и техники в настоящее время является разработка и создание многокомпонентных наноструктурированных покрытий, так они обладают уникальными физико-химическими свойствами (твёрдостью, прочностью, износостойкостью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью и др.). Уменьшение размера кристаллических зёрен покрытия позволяет добиться принципиально новых его свойств и характеристик. При уменьшении характерного размера зерна менее 15 нм происходит понижение температуры фазовых переходов, в том числе температуры плавления, снижение теплопроводности, снижение модулей упругости, повышение предела текучести, твёрдости, вязкости разрушения, износостойкости, проявление сверхпластичности при высоких температурах, а также резкое увеличение микротвёрдости. Добавление к покрытию нитрида титана таких компонентов, как хром, кремний, алюминий позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики покрытий. В частности, добавление к нитриду титана алюминия в составе распыляемой магнетроном мише-

ни позволяет повысить микротвёрдость, вязкость разрушения, жаростойкость и модуль Юнга комплексного покрытия TiAlN [1].

Методология исследования. Проведены исследования по нанесению покрытий TiN, TiSiN, TiCrN, TiAlN методом магнетронного распыления. В качестве подложек использовались цилиндрические заготовки диаметром 15 мм, толщиной 4 мм, изготовленные из проката стали 12Х18Н10Т (таблица 1).

Покрытия наносились методом контролируемого реактивного магнетронного распыления композиционных мишеней на основе титана. В качестве материала основы для изготовления композиционных мишеней был использован мелкодисперсный порошок титана, содержащий, согласно техническим условиям, не более 0,3% посторонних примесей, а в качестве легирующей примеси — особо чистые порошки хрома, кремния и алюминия. Концентрация примесей варьировалась от 8 до 50 атомных процентов. Диски диаметром 49,6 мм и толщиной до 6 мм были спрессованы методом взрывной компрессии в Институте порошковой металлургии Национальной академии наук Беларуси.

Т а б л и ц а 1 — Химический состав материалов подложки

В массовых процентах

Сталь	Химический элемент									
	C	Cr	Ni	Si	Mn	Ti	Cu	P	S	Fe
12X18N10T	0,120	17,500	9,80	0,520	0,200	0,500	0,300	0,035	0,020	Основа

Для магнетронного нанесения плёнок была использована вакуумная установка типа УРМ-327. Управление расходом азота осуществлялось системой, состоящей из спектрометра S100, персонального компьютера и контроллера обратной связи в реальном масштабе времени по одному из оптических алгоритмов [2].

Методы исследования полученных структур. Сформированные структуры изучались с помощью резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ускоренных ионов гелия с энергией в диапазоне от 1 до 2 МэВ (разрешение детектора 16 КэВ) на ускорителе лёгких ионов исследовательско-технологического центра коллективного пользования «Нанотехнологии и физической электроники» БГУ AN 2500 фирмы High Voltage Engineering Europe B.V [3].

Анализ морфологии и фазового состава проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа НТАСНІ-Н800 [4].

Исследование фазового состава проводилось также методом рентгеноструктурного фазового анализа. Использовался аналитический метод, основанный на сопоставлении экспериментально измеренных значений межплоскостных расстояний и интенсивности дифракционных линий рентгеновского излучения, рассеянного от изучаемого объекта, с соответствующими значениями справочных стандартов картотеки PDF [5].

Испытание на микротвёрдость проводилось вдавливанием по методу восстановленного отпечатка, заключающегося в нанесении на испытуемую поверхность образца (изделия) отпечатка под действием статической нагрузки, приложенной к алмазному наконечнику в течение определённого времени [6].

Измерения микротвёрдости проводились на приборе DuraScan20 (Швейцария).

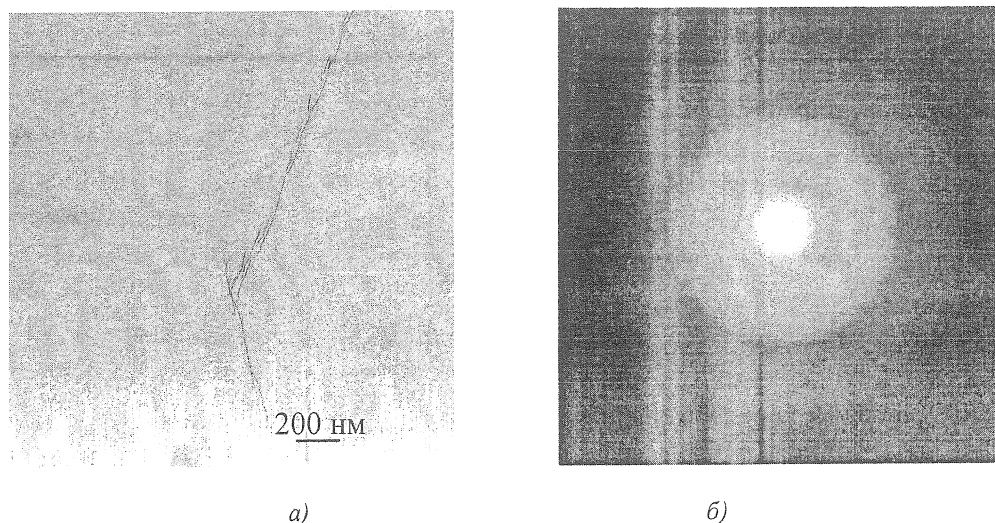
Также измерения параметров микротвёрдости проводились наноиндентированием на динамическом микротвердомере Shimadzu Dynamic Ultra Micro Hardness Tester DUH-202 по методике Оливера и Фарра [1], [7].

По результатам измерений микротвёрдости были построены кривые, аппроксимирующие значения твёрдости на случай очень малых (менее 5 г) нагрузок на индентор.

Результаты исследования и их обсуждение. Результаты исследований с использованием метода РОР приведены в той же последовательности, в которой был реализован технологический процесс. Установлено, что при низких скоростях съёма материала на стадии полировки состав поверхностного слоя стали соответствует её спецификации. Рассмотрим спектр РОР от переходного слоя, сформированного в ускоренном режиме нанесения (рисунок 1). Толщина исследуемых слоёв покрытий TiSiN, TiCrN, TiAlN составляла около 1мкм согласно измерениям методом РОР.

Следует отметить, что пик титана обладает существенной асимметрией, пик кремния достаточно однороден, а кислород локализован вблизи поверхности слоя.

Полученные электронно-микроскопические изображения (рисунок 2) показали, что отдельные кристаллиты компонентов покрытия не могут быть отображены используемой методикой, а это свидетельствует о нанокристаллической однородной микроструктуре. Из анализа результатов микроскопии становится очевидным, что следует ожидать сильного уширения дифракционных пиков основной фазы покрытий. Это позволяет сделать



a — электронно-микроскопическое изображение; *б* — картина дифракции электронов от переходного слоя

Рисунок 3 — Переходный слой, сформированный в замедленном режиме нанесения

плохо разрешаются на фотографии, что свидетельствует о мелкокристаллической однородности. На основе сильного уширения дифракционных пиков (см. рисунок 3, б) основной фазы (по сравнению с дифракционной картиной от поликристаллических слоёв данного материала с микронными размерами зёрен) можно сделать вывод о наноструктурированности покрытия.

В образцах с покрытиями TiSiN, TiCrN не обнаружено фаз Si и Cr, что указывает на замещение атомами Si и Cr атомов Ti

в фазе нитрида титана. Кроме этого, данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об образовании твёрдого раствора азота в матричной аустенитной γ -фазе после нанесения покрытий на основе TiN.

Отсутствие фаз нитридов Si и Cr (рисунок 4) также подтверждается результатами электронной просвечивающей микроскопии, где их также не было обнаружено (таблица 2).

Наибольшим значением микротвёрдости обладают покрытия TiAlN (№ 1) и TiAlN

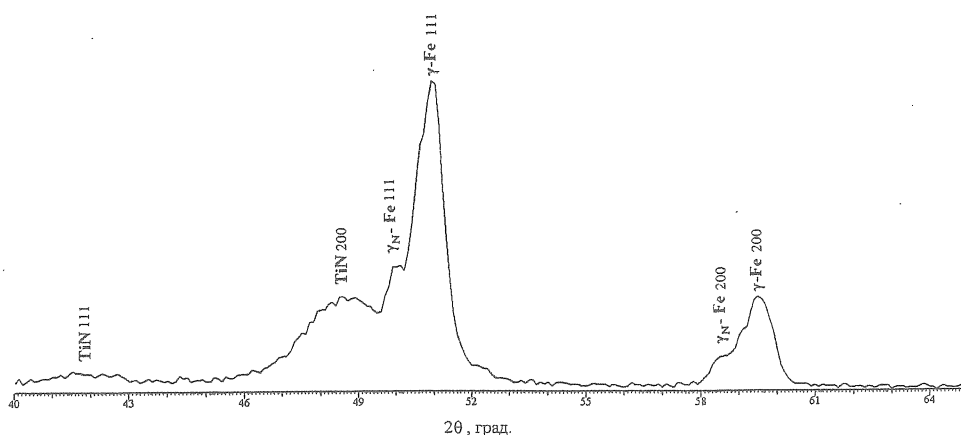


Рисунок 4 — Фрагмент рентгеновской дифрактограммы (CoKa) от поверхности нержавеющей стали 12X18H10T с покрытием TiSiN

(№ 2) — 13 280 МПа и 11 020 МПа соответственно. Измерения проводились при различных нагрузках для построения кривых, аппроксимирующих значения твёрдости на случай малых нагрузок на индентор.

В покрытии TiAlN (№ 1) наблюдается малый угол наклона разрушочной кривой, что свидетельствует о малой жёсткости и преимущественно вязком характере разрушения покрытия (рисунок 5). В покрытии TiAlN (№ 2) регистрируется больший наклон разрушочной кривой. Это характеризует преимущественно хрупкий характер разрушения и высокую жёсткость покрытия. Наибольшая твёрдость была зафиксирована на покрытии TiAlN (см. рисунок 5) на нержавеющей стали 52ГПа, что можно объяснить оптимальным содержанием алюминия (50%) и хорошим качеством нанесённого покрытия. В его составе зафиксирована минимальная концентрация кислорода. В случае содержания 25% алюминия в образце наблюдается заметно меньшее значение микротвёрдости — 28 ГПа.

На основании полученных результатов измерения микротвёрдости покрытий были построены кривые, аппроксимирующие значение твёрдости на случай малых нагрузок на индентор. Из таких графиков аппроксимации видно, что наибольшей твёрдостью обладает покрытие TiAlN (№ 1) (рисунок 6). Из анализа спектров РОР для образцов TiAlN (№ 1) и TiAlN (№ 2) следует, что первой системе соответствует более высокая концентрация алюминия ($Ti_{0,5}Al_{0,5}N$). Это соотношение металлических компонентов $\approx 1:1$ характерно и составу исходной мишени $Ti_{0,5}Al_{0,5}$. С данным обстоятельством и может быть связано весьма высокое значение микротвёрдости.

Заключение. Дополнительное легирование покрытий нитрида титана алюминием, кремнием или хромом приводит к значительному повышению твёрдости наносимого покрытия. Так, микротвёрдость при легировании кремнием покрытий нитрида титана возрастает с 2 600 до 3 800 МПа, а при легировании алюминием — до 13 000 МПа

Т а б л и ц а 2 — Результаты измерений микротвёрдости покрытий, МПа

Покрытие	Нагрузка, Н			
	0,09	0,24	0,49	0,98
TiN	2 630	2 540	2 450	2 300
TiSiN (№ 18)	3 700	—	—	—
TiSiN (№ 19)	3 850	3 140	2 770	2 400
TiCrN (№ 20)	2 520	—	—	—
TiCrN (№ 21)	3 320	—	—	—
TiCrN (№ 22)	2 520	—	—	—
TiAlN	2 820	2 640	2 440	2 120
TiAlN (№ 1)	13 280	6 030	4 380	3 610
TiAlN (№ 2)	11 020	5 390	3 260	2 800

Примечание. Исходное состояние при нагрузке 0,09 Н соответствует 2 370 МПа.

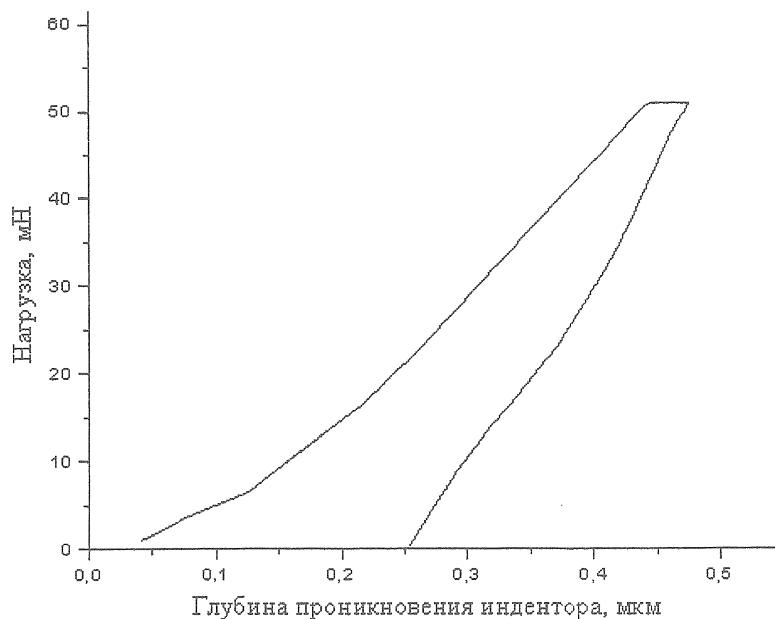


Рисунок 5 — Кривые нагружения—разгрузки для образца покрытия TiAlN (№ 1) на подложке из нержавеющей стали 12X18H10T

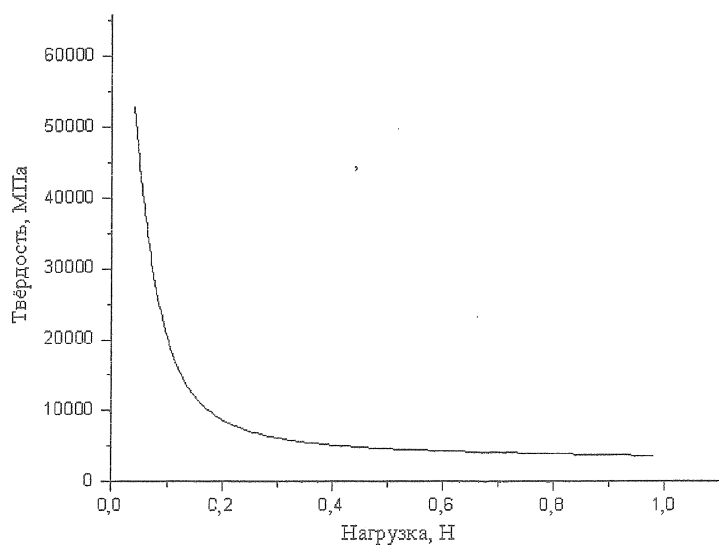


Рисунок 6 — Зависимость твердости от нагрузки на индентор для покрытия TiAlN (№ 1) на подложке из нержавеющей стали 12X18H10T

соответственно. Это позволяет добиться высоких эксплуатационных характеристик покрытия.

Установлено наличие фазы твердого раствора азота в γ -Fe в образцах на нержавеющей стали 12X18H10T с покрытиями TiSiN,

TiCrN. Не обнаружено фазы CrN в образце с покрытием TiCrN и фазы Si_3N_4 в образце с покрытием TiSiN. Это может свидетельствовать о замещении атомами Cr и Si атомов Ti в фазе нитрида титана с образованием твердого раствора с широкой областью гомогенности.

Список цитируемых источников

1. *Кавалейро, А.* Мир материалов и технологий. Наноструктурные покрытия // А. Кавалейро, Д. де Хосона. — М. : Техносфера, 2011. — 298 с.
2. Интенсификация процессов формирования твердотельных структур концентрированными потоками энергии / А. П. Достанко [и др.] // Интенсификация процессов формирования твердотельных структур концентрированными потоками энергии : моногр. ; под общ. ред. А. П. Достанко, Н. К. Толочко. — Минск : Бестпринт, 2005. — 682 с.
3. *Комаров, Ф. Ф.* Неразрушающий анализ поверхностей твёрдых тел ионными пучками / Ф. Ф. Комаров, М. А. Кумахов, И. С. Ташлыков. — Минск : Университетское, 1987. — 256 с. (Translated by Gordon and Breach, NY-L-P, 1989, 225 pp.)
4. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский [и др.]. — М. : Металлургия, 1982. — 631 с.
5. Power diffraction file : Data cards. Inorganic section. Sets 1—34. JCPDS. Swarthmore. Pennsylvania. USA. 1948- -1984.
6. *Бульчев, С. И.* Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора / С. И. Бульчев, В. П. Алехин. — М. : Машиностроение, 1990. — 35 с.
7. *Oliver, W. C.* An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // J. Mater. Res. — 1992. — V. 7— № 6. — P. 1564—1583.

Материал поступил в редакцию 05.02.2013 г.

We have introduced the research in studies of the properties of the complex substrate — coating to establish the influence of alloying elements and their concentration on the performance of coatings. The object of the study is coatings of nanostructured films based on titanium nitride, doped with silicon, chromium and aluminum. As substrates in stainless steel 12Kh18N10T samples were used. Creating a smooth transition layer was carried out by changing the supply of nitrogen into the vacuum chamber during deposition process. The deposited coatings were TiN, TiSiN, TiCrN, TiAlN. The structure, elemental and phase compositions of coatings have been studied. The performance of deposited coatings was investigated as well. The results obtained can be used in several applications of modern technology and engineering products, as well as in space technology.