

Комаров Ф.Ф., Пилько В.В., Константинов С. В., Бурмаков А.П., Зайков В.А.

СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО ПРИМЕСЯМИ НИТРИДА ТИТАНА

В работе выполнены 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 12X18H10T. Создание переходного слоя проводилось плавным изменением подачи азота в вакуумную камеру при нанесении. Наносились покрытия TiN, TiSiN, TiCrN, TiAlN. Проведено исследование структуры, элементного и фазового состава покрытий. Исследованы эксплуатационные характеристики покрытий. Полученные результаты могут быть использованы в ряде приложений современной техники и изделий машиностроения, а также в космической технике.

Введение. Разработка и создание многокомпонентных наноструктурированных покрытий в настоящее время являются одним из приоритетных направлений современной науки и техники, так как такие покрытия обладают уникальными физико-химическими свойствами (твёрдость, прочность, износостойкость, жаростойкость, коррозионная стойкость 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, твердости, вязкости разрушения, износостойкости, проявление сверхпластичности при высоких температурах а также резкое увеличение микротвёрдости. Добавление третьих компонентов к покрытию нитрида титана, таких как хром, кремний, алюминий, позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики покрытий. В частности добавление алюминия к нитриду титана, в составе распыляемой магнетроном мишени, позволяет повысить микротвёрдость, вязкость разрушения, жаростойкость и модуль Юнга комплексного покрытия TiAlN [1].

Подготовка образцов, нанесение покрытий. Проведены исследования по нанесению покрытий TiN, TiSiN, TiCrN, TiAlN методом магнетронного распыления. В качестве подложек использовались цилиндрические заготовки (Ø15 мм, толщиной 4 мм), изготовленные из проката стали 12X18H10T (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав материалов подложки (масс.%)

Сталь	C	Cr	Ni	Si	Mn	Ti	Cu	P	S	Fe
12X18H10T	0,12	17,5	9,8	0,52	0,2	0,5	0,3	0,035	0,02	основа

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, и, 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 НАН Беларуси.

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 ускоренных ионов гелия с энергией в диапазоне от 1 до 2 МэВ, разрешение детектора 16 кэВ, на ускорителе легких 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 HITACHI –H800 [5].

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 [4].

Испытание на микротвердость проводилось вдавливанием по методу восстановленного отпечатка на приборе DuraScan20 (Швейцария) [6].

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

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

Результаты исследования и их обсуждение. Установлено, что при низких скоростях съема материала на стадии полировки, состав поверхностного слоя стали соответствует ее спецификации. На рисунке 1 представлен спектр POP от переходного слоя, сформированного в ускоренном режиме нанесения. Толщина исследуемых слоёв покрытий TiSiN, TiCrN, TiAlN составляла около 1мкм согласно измерениям методом POP.

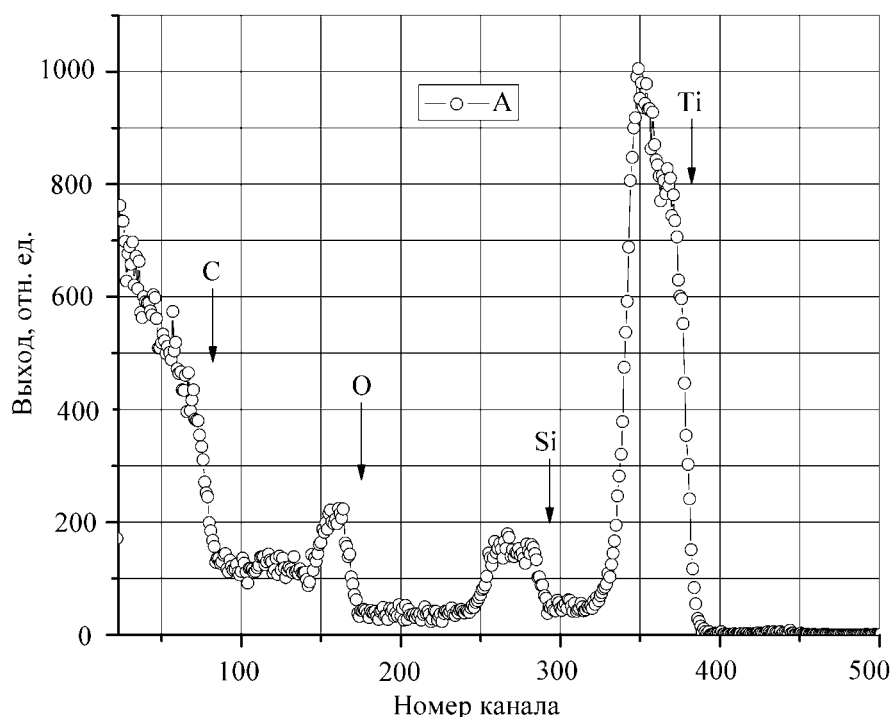


Рисунок 1 — Спектр POP ионов гелия с энергией 1,5 МэВ от углеродной подложки с переходным покрытием А; время осаждения переходного слоя равно 240 с

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

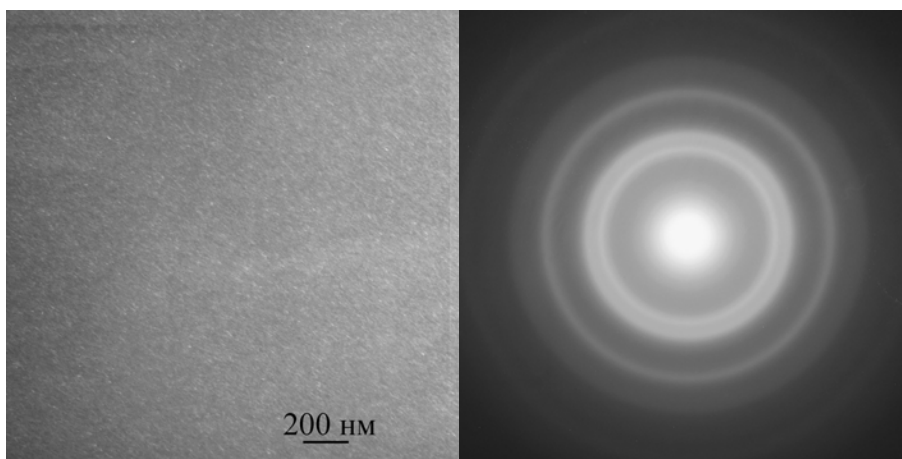


Рисунок 2а — Электронно-микроскопическое изображение переходного слоя, сформированного в ускоренном режиме нанесения.

Рисунок 2б — Картина дифракции электронов от переходного слоя, сформированного в ускоренном режиме нанесения.

Полученные электронно-микроскопические изображения (рисунок 2) показали, что отдельные кристаллиты компонентов покрытия не могут быть отображены используемой методикой, что свидетельствует о нанокристаллической однородной микроструктуре. На рисунке 2а представлено типичное электронно-микроскопическое изображение переходного слоя.

Размер зерен, рассчитанный по формуле Дебая-Шерера, составляет около 4 нм. Отдельные кристаллиты покрытия плохо разрешаются на фотографии, что свидетельствует о мелкокристаллической однородности. На основе сильного уширения дифракционных пиков (рисунок 2б) 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 может свидетельствовать о замещении атомами Si и Cr атомов Ti в фазе нитрида титана. Кроме этого, данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об образовании твердого раствора азота в матричной аустенитной γ -фазе после нанесения покрытий на основе TiN. Отсутствие фаз нитридов Si и Cr (рисунок 3) также подтверждается результатами электронной просвечивающей микроскопии, где их тоже не было обнаружено.

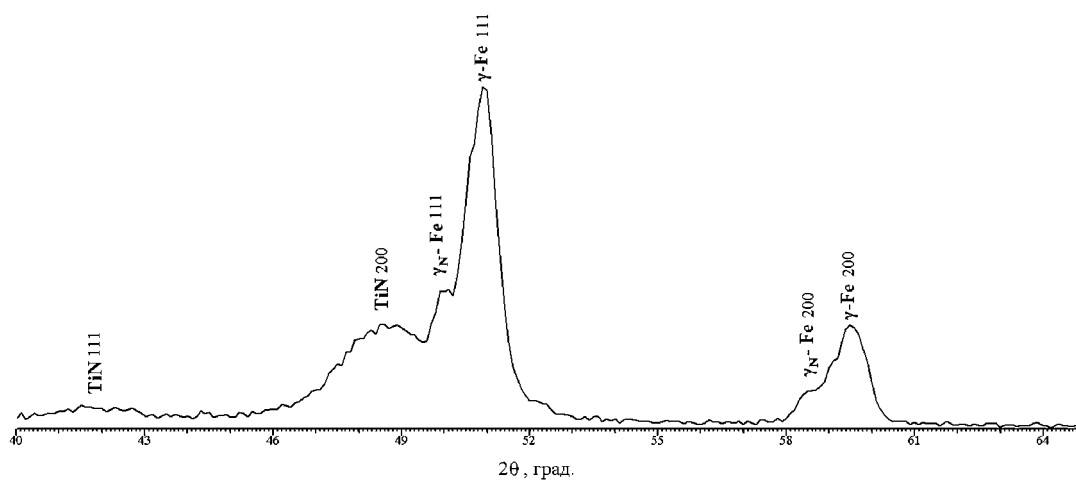


Рисунок 3 — Фрагмент рентгеновской дифрактограммы (CoKα) от поверхности нержавеющей стали 12X18H10T с покрытием TiSiN.

Таблица 2 - Результаты измерений микротвёрдости покрытий, МПа

покрытие	Нагрузка Р, Н			
	0,09	0,24	0,49	0,98
TiN	2630	2540	2450	2300
TiSiN (№19)	3850	3140	2770	2400
TiCrN (№21)	3320			
TiAlN	2820	2640	2440	2120
TiAlN (№1)	13280	6030	4380	3610
TiAlN (№2)	11020	5390	3260	2800

Примечание. Исходное состояние при нагрузке 0,09Н соответствует 2370 МПа

Наибольшим значением микротвёрдости обладает покрытие TiAlN (№ 1) - 13280 МПа, а также покрытие TiAlN (№ 2). Измерения проводились при различных нагрузках для построения кривых, аппроксимирующих значения твёрдости на случай малых нагрузок на индентор.

Наибольшая твёрдость была зафиксирована на покрытии TiAlN (рисунок 4) на нержавеющей стали: 52ГПа. Такую высокую твёрдость можно объяснить оптимальным содержанием алюминия (50%) и хорошим качеством нанесенного покрытия. В его составе зафиксировано минимальная концентрация кислорода. В случае содержания алюминия — 25% наблюдается заметно меньшее значение микротвёрдости — 28ГПа.

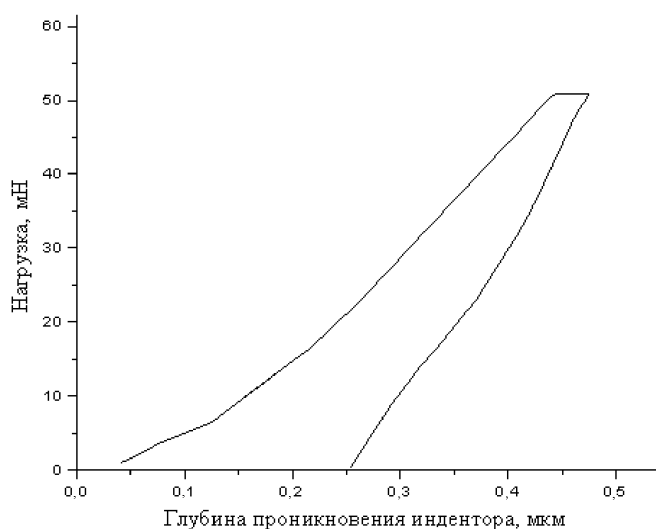


Рисунок 4 — Кривые нагружения-разгрузки для образца покрытия TiAlN(№1) на подложке из нержавеющей стали 12X18H10T.

Из анализа спектров обратного резерфордского рассеяния 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 этим 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. Например, микротвердость при легировании кремнием покрытий нитрида

титана возрастает с 2600 МПа до 3800 МПа, а при легировании алюминием соответственно до 13000 МПа. Это позволяет добиться высоких эксплуатационных характеристик покрытия.

Установлено наличие фазы твёрдого раствора азота в γ -Fe в образцах на нержавеющей стали 12X18H10T с покрытиями TiSiN, TiCrN. Фазы CrN не обнаружено в образце с покрытием TiCrN, также не обнаружено фазы Si₃N₄ в образце с покрытием TiSiN. Это может свидетельствовать о замещении атомами Cr и Si атомов Ti в фазе нитрида титана с образованием твёрдого раствора с широкой областью гомогенности.

Список литературы

1. Кавалейро А., Де Хоссона Д. «Мир материалов и технологий. Наноструктурные покрытия» Москва: Техносфера, 2011. – 298 с.
2. Достанко, А.П. Интенсификация процессов формирования твердотельных структур концентрированными потоками энергии [Текст] /А.П. Бурмаков и др. Монография под общ. ред. А.П. Достанко и Н.К. Толочко. – //Минск: Бестпринт, 2005. – 682 с.
3. Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Мн., изд-во Университетское, 1987, 256 с. (translated by Gordon and Breach, NY-L-P, 1989, 225 pp.)
4. Power diffraction file. Data cards. Inorganic section. Sets 1–34. JCPDS. Swarthmore. Pennsylvania. USA. 1948 – 1984.
5. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. - М.: Металлургия, 1982. – 631 с.
6. Булычев С.И., Алехин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора М.: «Машиностроение», 1990. – 35 с.

We performed 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 were 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 supply of nitrogen into the vacuum chamber during deposition process. The deposited coatings were TiN, TiSiN, TiCrN, TiAlN. A study of the structure, elemental and phase compositions of coatings were performed. The performance of deposited coatings was investigated also. The results obtained can be used in several applications of modern technology and engineering products, as well as in space technology.

Комаров Ф.Ф., зав. лабораторией НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, член.-корр. НАНБ, д.ф.-м.н., профессор, Минск, Беларусь, e-mail: KomarovF@bsu.by

Пилько В.В., с.н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, к.ф.-м.н., Минск, Беларусь.

Константинов С.В., м.н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, Минск, Беларусь, e-mail: mymail3000@tut.by.

Бурмаков А.П., доцент кафедры физической электроники и нанотехнологий БГУ, к.ф.-м.н., Минск, Беларусь.

Зайков В.А., с.н.с. кафедры физической электроники и нанотехнологий БГУ, Минск, Беларусь.