

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiAlN НА СТАЛИ

Ф. Ф. Комаров², А. В. Ковальчук¹, С. В. Константинов², В. В. Пилько²

¹ Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь

² Научно-исследовательское учреждение
«Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко»,
г. Минск, Республика Беларусь

Проведено исследование состава и эксплуатационных характеристик наноструктурированного покрытия TiAlN с целью установления оптимальных режимов нанесения и определения влияния предварительной упрочняющей химико-термической обработки на дюрометрические и трибологические свойства, трещиностойкость и адгезию слоистых систем «сталь – PVD покрытие на основе TiN». Установлено, что влияние упрочнения подложки систем «сталь – PVD покрытие» химико-термической обработкой и нанесением PVD покрытия на свойства рабочей поверхности не аддитивно.

Ключевые слова: покрытие TiAlN, адгезия, микротвёрдость, химико-термическая обработка, трещиностойкость, износостойкость

FORMATION AND PROPERTIES OF TiAlN COATINGS ON STEEL SUBSTRATES

F. F. Komarov², A. V. Kovalchuk¹, S. V. Konstantinov², V. V. Pilko²

¹ Belarussian National Technical University, Minsk, Belarus

² Research Institute of applied physics problems
(Belarussian National Technical University), Minsk, Belarus

The study of the composition and performance properties of the nanostructured coating TiAlN were carried out with the aim of the definition of optimal regimes of formation and with a view to determine the influence of pre-hardening thermo-chemical treatment on hardness, tribomechanical properties, crack resistance and adhesion of layered systems «steel – PVD-coating based on TiN». It was found that the effect of the hardening of the substrate for systems «steel – PVD coating» by thermo-chemical treatment and application of PVD-coating is not additive in terms of working surface properties formation.

Keywords: TiAlN coating, microhardness, adhesion, thermo-chemical treatment, crack resistance, wear resistance

Введение. Традиционное материаловедение, которое обычно предполагает использование простых материалов, не удовлетворяет современным требованиям промышленного производства в условиях дефицита легирующих элементов, ресурсосбережения и других [1, 2]. Экономно легированные материалы решают эту проблему частично, поэтому наиболее перспективной считается поверхностная упрочняющая обработка (комплексные технологии или дуплекс-процессы). В этой связи получило развитие новое направление материаловедения, основанное на создании новых конструкционных материалов, включая вакуумные функциональные

покрытия, позволяющее выделить и объединить лучшие свойства разнородных материалов в единую поверхностную композицию. Однако композиты типа покрытие-подложка до сих пор слабо описаны теоретически и практически, и важно выявить общие закономерности между микроструктурными особенностями и макроструктурными характеристиками [3, 4]. В то же время следует отметить, что применительно к вакуумным PVD и CVD покрытиям, каждое покрытие обладает своим уникальным набором свойств для каждого конкретного сочетания с подложкой [5]. И такие данные представляют значительный практический интерес.

Цель работы заключалась в установлении оптимальных режимов нанесения покрытий TiAlN на стальные подложки и установлении влияния предварительной упрочняющей химико-термической обработки на дюрометрические и трибологические свойства, трещиностойкость и адгезию слоистых систем «сталь – PVD покрытие на основе TiN».

В ходе работы были исследованы микро- и нанотвердость, трещиностойкость и адгезия PVD покрытий TiAlN, нанесенных при различных режимах на отожженных стальных подложках и подложках, упрочненных в результате химико-термической обработки.

Испытаниям подвергали образцы с покрытиями на основе легированного алюминия нитрида титана на подложках из упрочненных в результате карбонитрации (550–600 °С, 7 ч) и не упрочненных армо-железа и стали 12Х18Н10Т.

Результаты. Сформированные слоистые структуры были подвергнуты исследованию с помощью Резерфордского обратного рассеяния (ROP) ускоренных ионов гелия с энергией в диапазоне от 1 до 2 МэВ на ускорителях легких ионов исследовательско-технологического центра коллективного пользования «Нанотехнологии и физическая электроника» БГУ.

Из анализа спектров ROP (рисунок 1) было установлено, что концентрация кислорода в покрытиях незначительна по сравнению с концентрацией азота, что свидетель-

ствует о высоком качестве полученных структур и об отсутствии крайне вредных для эксплуатационных свойств наноструктурированных тонкопленочных покрытий оксидов и поверхностных оксидных пленок металлов.

На спектрах видно различное расположение адгезионных подслоев по глубинам покрытий при одной и той же длительности нанесения, но различной концентрации азота. При этом фронты титана и алюминия на спектрах совпадают, следовательно, толщина покрытий и толщина адгезионного подслоя зависит от концентрации азота во время нанесения. В ходе анализа каждого спектра в отдельности было установлено, что концентрация азота необходимая для образования нитридов достаточна уже в режиме с недостатком реактивного газа, далее происходит диффузия азота в адгезионный подслои и подложку с нежелательным образованием там нитридов. Исходя из факта, что с увеличением концентрации N₂ толщина наносимого покрытия уменьшается, можно сделать вывод, что увеличение концентрации N₂ выше стехиометрической приводит к ухудшению адсорбции атомов Ti и Al к подложке и, как следствие, к ухудшению качества наносимого покрытия.

Таким образом, наиболее целесообразным для получения высококачественного наноструктурированного тонкопленочного покрытия TiAlN является режим с недостатком реактивного газа.

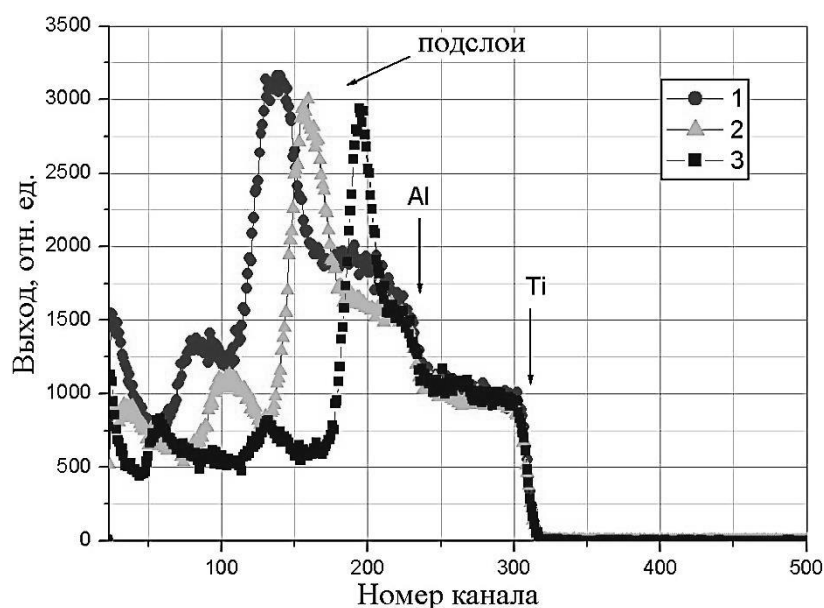


Рисунок 1 – Спектры ROP ионов гелия с энергией 1,5 МэВ от подложек с покрытиями TiAlN, осажденными в различных режимах [6]

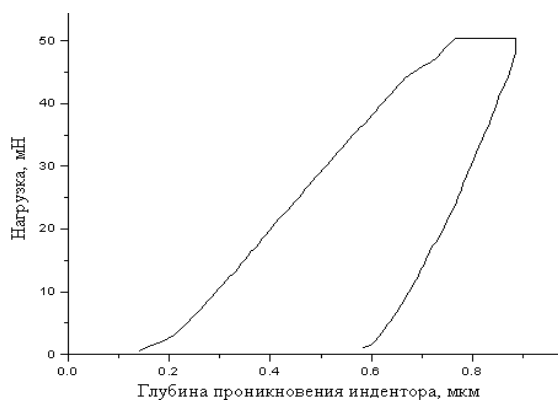
Значения микротвердости образцов получали при измерении твердости по методу восстановленного отпечатка при нагрузке на индентор 0,09–0,98 Н (таблица 1). Значения нанотвердости получали при обработке кривых нагружения – разгрузки (рисунок 2), полученных на приборе Nanoindenter G200 (MES Systems, USA) по методике Оливера Фара, с применением трехгранного алмазного индентора Берковича с радиусом закругления при вершине 20 нм при вдавливании наноиндентора на глубину до 200–300 нм.

Микротвердость образцов после поверхностного упрочнения химико-термической об-

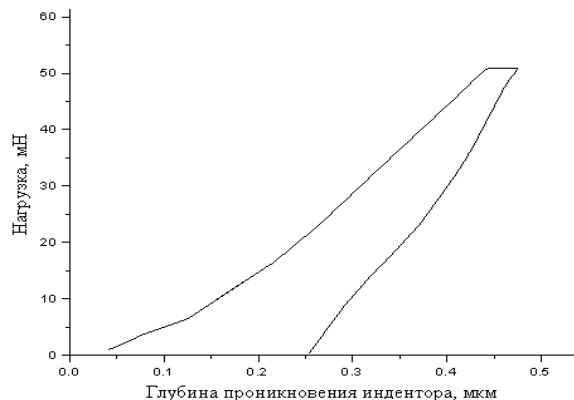
работкой (ХТО) и нанесением покрытия TiAlN 1,2–1,5 раза превышает соответствующий показатель после упрочнения посредством способа, включающего нанесение покрытия TiN и в 1,4–1,8 раза – включающего азотирование вместо карбонитрации. Это свидетельствует о том, что поверхностное упрочнение с одновременным насыщением стальной основы азотом и углеродом и легирование алюмином вакуумного покрытия повышает эффективную твердость слоистой системы и несущую способность непосредственно покрытия, которое вносит более существенный вклад в общую твердость поверхностной композиции.

Таблица 1 – Результаты дюрометрических испытаний

№ п/п	Способ упрочнения	Микротвердость / нанотвердость, МПа	
		Материал подложки	
		Армко-железо	Сталь 12Х18Н9Т
1	Азотирование и нанесение покрытия TiN	8390 / 17110	14170 / 21040
2	Карбонитрация и нанесение покрытия нитрида титана TiN	10030 / 19540	16140 / 23950
3	Карбонитрация и нанесение покрытия TiAlN	14950 / 34090	19770 / 52880



а)



б)

Рисунок 2 – Кривые нагружения – разгрузки образцов с покрытиями: а) покрытие TiAlN на стали 12Х18Н9Т; б) покрытие TiAlN на стали 12Х18Н9Т после низкотемпературной нитроцементации

Это также подтверждают значения нанотвердости образцов после поверхностного упрочнения предложенным способом, которые в 1,7–2,5 раза превышают соответствующие показатели после упрочнения посредством других рассмотренных способов. Угол наклона разгрузочной кривой (рисунок 2а) свидетельствует о хороших

упругих свойствах покрытия, однако нанотвердость относительно низкая, покрытие продавливается. Нанотвердость – 28070 МПа, модуль упругости – 770 ГПа, жесткость – 2,47 Н/м. Малый угол наклона разгрузочной кривой (рисунок 2б) свидетельствует о высокой упругости покрытия и его преимущественно вязком характере

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiAlN НА СТАЛИ

разрушения под действием нагрузки индентора. Нанотвердость – 52880 МПа, модуль упругости – 870 ГПа, жесткость – 1,48 Н/м.

Эти результаты делают научно обоснованным снижение толщины покрытий в таких слоистых системах.

Трибологические испытания проводили по схеме сухого трения скольжения «диск – плоскость», износостойкость (таблица 2) определяли по величине линейного износа за 1 ч при нормальной нагрузке 0,1 Н. Установили, что предварительная карбонитрация увеличивает время до появления остаточной деформации в подложке и несколько нивелирует влияние разности в твердости между подложкой и покрытием на эффективную твердость слоистой системы, а сжимающие

остаточные напряжения в поверхностном слое подложки, полученные в результате карбонитрации, увеличивают время до появления усталостных трещин. Также при наступлении начала последовательного разрушения покрытия упрочненная подложка тормозит процесс развития очага разрушения и при полном разрушении покрытия под контролем работает дольше не упрочненной подложки.

В этой связи показатель эксплуатационной стойкости определяли как сумму толщины вакуумного покрытия и толщины упрочненного слоя подложки в результате термодиффузионного воздействия. За границу между упрочненным слоем и основным материалом принималось резкое падение твердости.

Таблица 2 – Результаты трибологических испытаний

№ п/п	Способ упрочнения	Линейный износ / эксплуатационная стойкость, мкм	
		Материал подложки	
		Армко-железо	Сталь 12Х18Н9Т
1	Азотирование и нанесение покрытия TiN	807 / 27	652 / 54
2	Карбонитрация и нанесение покрытия нитрида титана TiN	674 / 47	577 / 65
3	Карбонитрация и нанесение покрытия TiAlN	501 / 95	412 / 135

Таблица 3 – Трещиностойкость и адгезия покрытий

№ п/п	Способ упрочнения	Суммарная длина трещин, мкм / Поведение покрытия при пробе Эриксона	
		Материал подложки	
		Армко-железо	Сталь 12Х18Н9Т
1	Азотирование и нанесение покрытия TiN	258 / полное отслоение	182 / частичное отслоение
2	Карбонитрация и нанесение покрытия нитрида титана TiN	139 / частичное отслоение	98 / частичное отслоение
3	Карбонитрация и нанесение покрытия TiAlN	35 / отсутствие отслоения	10 / отсутствие отслоения

Износостойкость образцов по величине линейного износа карбонитрации и нанесения покрытия TiAlN в 1,3–1,4 раза превышает соответствующий показатель после упрочнения посредством способа с покрытием TiN и в 1,5–1,6 раза – с покрытием TiN на азотированной подложке. Очевидно, что по величине потери массы при схеме трения «диск – плоскость» эта разница больше.

Одновременно с этим разница в эксплуатационной стойкости, определяемая общей

толщиной упрочненного поверхностного слоя, предотвращающего резкое падение твердости и, как следствие, начало катастрофического износа составляет соответственно в 2,0–2,1 и 2,5–3,5 раза соответственно для рассмотренных альтернатив.

Трещиностойкость оценивали при измерении суммарной длины трещин на покрытиях при нагрузке на индентор 1–5 Н. Силу адгезионного взаимодействия между покрытием и подложкой оценивали качественно по нали-

чию отслоения покрытия при испытании на вытяжку сферической лунки по Эриксену.

Результаты испытаний показали, что трещиностойкость образцов после карбонитрации с покрытием TiAlN в 4,0–9,8 раза превышает соответствующий показатель после упрочнения в результате карбонитрации и нанесения покрытия TiN и в 7,4–18,2 раза – после упрочнения в результате азотирования и нанесения покрытия TiN.

При этом сила адгезионного взаимодействия между покрытием и подложкой также существенно выше и обеспечивает полное прилегание покрытия на всех типах подложек при испытаниях на вытяжку сферической лунки по Эриксену, в то время как покрытие частично отслоилось на всех образцах, упрочненных альтернативными способами.

Данные результаты объясняются появлением в образцах, упрочненных предложенным способом, протяженного переходного слоя с постепенно нарастающей твердостью между материалом подложки и покрытием, демпфирующим градиент их жесткости и предотвращающим продавливание покрытия, а также формированием переходного диффузионного слоя между подложкой и покрытием и, как следствие, диффузионному зацеплению покрытия на подложке.

Наличие переходного слоя доказывается результатами Резерфордского обратного рассеяния, из которых установили факт диффузионного азотирования поверхностного слоя подложки в процессе магнетронного напыления вследствие термического разогрева.

Факт наличия переходного слоя между покрытием и подложкой также доказывается результатами рентгеноструктурного фазового анализа, где обнаружили наличие в подложке твердого раствора алюминия (из покрытия) в железе (подложке).

Добавление алюминия в покрытие нитрида титана, путем совместного распыления данных компонент в единой мишени методом реактивного магнетронного нанесения, существенно изменяет структуру и эксплуатационные свойства покрытия. Установлено, что при концентрации алюминия в 50 % в распыляемой мишени, концентрация алюминия в покрытии нитрида титана присутствует в пределах 23–25 %. Такое количество алюминия позволяет добиться значительного увеличения твердости с 20–22 ГПа покрытия чистого нитрида титана до 35–40 ГПа покрытия TiAlN. Также с добавкой Al значительно повышается вязкость разрушения покрытия и степень адгезионного сцепления с подложкой, что при-

водит к комплексному улучшению эксплуатационных свойств покрытия. По триботехническим свойствам добавка алюминия проявляет себя в уменьшении коэффициента трения примерно в 15 раз, а также увеличении износостойкости и трещиностойкости покрытий. Так измеренный коэффициент трения нержавеющей стали 12X18H10T составил величину 0,75 без покрытия TiAlN и величину 0,05 с покрытием TiAlN.

При этом механизм повышения твердости за счет наличия в подложке алюминия Al заключается в образовании мелкодисперсных нитридов AlN и легирования алюминием твердого раствора и сложных карбидов на основе железа, а также в выделении нанокристаллических куб-AlN доменов в результате спинодального распада твердого раствора $Ti_{1-x}Al_xN$ с B1 структурой в переходной зоне между покрытием и подложкой.

Заключение. В ходе работы были определены оптимальный режим нанесения покрытия и размер кристаллитов, а также получены спектры обратного рассеяния от покрытий на различных подложках, которые показали различное расположение адгезионных подслоев по глубинам покрытий при варьировании времени нанесения и дискретных значениях концентрации реактивного газа.

Анализируемая система – «PVD покрытие + упрочненная стальная подложка + стальная основа» – представляет собой новый композиционный материал, характеризующийся свойствами, недостижимыми в отдельности ни материалом покрытия, ни материалом подложки.

Установлено появление в образцах с упрочненной подложкой протяженного переходного слоя с постепенно нарастающей твердостью между материалом подложки и покрытием, демпфирующим градиент их жесткости и предотвращающим продавливание покрытия, а также формирование переходного диффузионного слоя между подложкой и покрытием и, как следствие, диффузионное зацепление покрытия на подложке.

Предварительная химико-термическая обработка стальной подложки позволила до 7 раз повысить микротвердость и до 2,3 раза износостойкость рабочей поверхности композита. Это в свою очередь позволило сделать научно обоснованным снижение толщины покрытий в рассмотренных слоистых системах без потери эксплуатационных свойств.

Также установлено, что влияние упрочнения подложки систем «сталь – PVD покрытие» химико-термической обработкой и нане-

сением PVD покрытия на свойства рабочей поверхности не аддитивно. Увеличение микротвердости и износостойкости рабочей поверхности от комплексной обработки более чем в 3,0–6,2 и 2,4–10,8 раза соответственно превышает суммарное увеличение свойств от этих обработок в отдельности. Повышение износостойкости от комплексной обработки по величине объемного износа для основного материала составило более 8,8 и 13,0 раза соответственно для армо-железа и стали 12X18H10T, в то время как в отдельности химико-термическая обработка и нанесение PVD покрытия дают соответственно повышение износостойкости в 1,2 и 3,6 раза для армо-железа и 1,3 и 5,2 раза для стали 12X18H10T [7].

Список литературы

1. Пантелеенко, Ф. И. Восстановление деталей машин [Текст]: Справочник / Ф. И. Пантелеенко, В. П. Лялякин, В. П. Иванов, В. М. Константинов; под ред. В. П. Иванова. – М.: Машиностроение, 2003. – 672 с.
2. Д. де Хоссен Наноструктурные покрытия [Текст] / Д. де Хоссен; под ред. А. Кавалейро; перевод с англ. под ред. Р. А. Андриевского. – М.: Техносфера, 2011. – 752 с.
3. Воронин, Н. А. Абразивная стойкость и несущая способность вакуумных ионно-плазменных покрытий [Текст] / Н. А. Воронин // Трение и износ, 1998. – Т. 19 – № 5. – С. 616–622.
4. Константинов, В. М. Оценка износостойкости покрытия TiN на упрочненной и не упрочненной основе [Текст] / В. М. Константинов, Ф. Ф. Комаров, А. В. Ковальчук, В. В. Пилько // Вестник БарГУ, 2013. – С. 102–108.
5. Хоккинг, М. Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение [Текст] / М. Хоккинг, В. Вассантари, П. Сидки; пер. с англ. – М.: Мир, 2000. – 518 с.
6. Komarov, F. F. Formation of nanostructured TiAlN, TiCrN, and TiSiN coatings using reactive magnetron sputtering / F. F. Komarov, S. V. Konstantinov, V. V. Pilko // Journal of Friction and Wear, 2014. – Vol. 35. – № 3. – pp. 215–223.
7. Константинов, В.М. Повышение жесткости металлической основы систем «конструкционная сталь–нитрид титана» [Текст] / В. М. Константинов, А. В. Ковальчук, Г. А. Ткаченко // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.: в 2 ч. – Минск: Белорусская наука, 2013. – Вып. 36. – ч. 2. – С. 152–161.

Комаров Фадей Фадеевич² – д.ф.-м.н., профессор, член-корреспондент Национальной Академии Наук Беларуси, заведующий лабораторией элионики НИУ НИИ ПФП им. А.Н. Севченко

Ковальчук Алексей Владимирович¹ – младший научный сотрудник лаборатории упрочнения стальных изделий БНТУ, e-mail: a-v-kov@yandex.com

Константинов Станислав Валерьевич² – младший научный сотрудник лаборатории элионики НИУ НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ, e-mail: mymail3000@tut.by

Пилько Владимир Владимирович² – младший научный сотрудник лаборатории элионики НИУ НИИ ПФП им. А. Н. Севченко БГУ

¹ Белорусский национальный технический университет (БНТУ), г. Минск, Республика Беларусь

² Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета (НИУ НИИ ПФП им. А. Н. Севченко БГУ), г. Минск, Республика Беларусь