

05

Формирование многослойного сверхтвердого покрытия Ti–Hf–Si–N/NbN/Al₂O₃ для высокоэффективной защиты

© А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, А.Ш. Каверина,
А.П. Шипиленко, О.В. Колисниченко, К. Oyoshi, Y. Takeda,
Н. Murakami, D.A. Колесников, М.С. Прозорова

Сумский государственный университет, Сумы, Украина

E-mail: alexp@i.ua

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина

Институт электросварки НАН Украины им. Е.О. Патона, Киев

National Institute for Materials Science, 1–2–1 Sengen, Tsukuba-city, Ibaraki,

305–0047 Tsukuba, Japan

Белгородский государственный университет, Белгород, Россия

Поступило в Редакцию 22 сентября 2012 г.

Впервые получены многослойные твердые микро- и наноструктурные покрытия, полученные несколькими технологиями осаждения на основе Ti–Hf–Si–N/NbN/Al₂O₃ на подложку из стали. Обнаружено, что исследуемые покрытия, наряду с высокой твердостью (H) от 47 до 56 GPa и модулем упругости (E) от 435 до 570 GPa, индексом пластичности $W_e = (0.08–0.11)$, имеют достаточно низкий коэффициент трения (μ), величина которого варьируется в пределах от 0.02 до 0.001 при заданных режимах осаждения. Показано, что эти многослойные покрытия обладают высокой термической стабильностью (свыше 1000°C).

Многокомпонентные и многослойные наноструктурные покрытия являются в настоящее время основой для осуществления многих задач по защите изделий с различным функциональным назначением [1–4]. Хорошо известно, что керамические покрытия из Al₂O₃ показывают высокую стойкость в агрессивных и окислительных средах, а также обеспечивают защиту деталей при работе в условиях высоких температур [5]. Поэтому разработка нового поколения многослойных нано- и микроструктурных покрытий с высокими физико-механическими и три-

ботехническими свойствами для увеличения спектра защитных функций является актуальной задачей физики твердого тела и материаловедения.

Для напыления покрытия из Al_2O_3 было использовано двухкамерное кумулятивно-детонационное устройство [6]. Покрытия наносили из порошка AMPERIT^R 740.0 Al_2O_3 с основной фракцией 5.6–22.6 μm (до 5% частиц порошка имели характерный размер $\geq 50 \mu m$). Для последующего осаждения покрытия использовалось катодное вакуумно-дуговое осаждение с ВЧ-стимуляцией, где использовался катод из Ti–Hf–Si. Изменялся потенциал смещения и остаточное давление в камере. Для образования нитридов использовался газообразный азот. Таким образом, толщина покрытия из Al_2O_3 составляла 180 μm , толщина подслоев NbN составляла около 1.2 μm , а толщина слоя из (Ti–Hf–Si)N составляла от 5 до 12 μm .

Исследование микроструктуры и элементного состава покрытий проводили с помощью нескольких растровых электронно-ионных микроскопов (Quanta 2003 D, Quanta 600 SEM), оснащенных детектором рентгеновского излучения системы PEGASUS 2000, а также JEOL-7000F (Japan). Измерения микротвердости проводились по шлифу покрытия и подложки с помощью автоматической системы анализа микротвердости ДМ-8 при нагрузке на индентор 25 и 300 г по методу Виккерса. Пористость покрытий определяли металлографическим методом с элементами качественного и количественного анализа геометрии пор с применением оптического инвертированного микроскопа Olympus GX51. Структуру и фазовый состав покрытий получали с помощью XRD-анализа скользящего пучка в σ излучении на установке Rigaku RINT-2500-MDG. Элементный состав покрытий изучали при помощи оже-электронной спектроскопии на установке GDMS Profiler-2. Измерения нанотвердости и модуля упругости проводили на установке Nanoindenter II (USA), пирамидкой Берковица. А триботехнические исследования проводили с помощью скретч-тестера REVETEST (CSM Instruments), где измеряли коэффициент трения μ , стойкость к износу и акустическую эмиссию при вдавливании пирамидки Rokwell-C. Поверхность микрошлифа границы раздела покрытие/подложка была протравлена спиртовым раствором азотной кислоты. Активные составляющие материала границы растворились, и на шлифе видно, что в зоне контакта покрытия с подложкой наблюдается смешанная структура (рис. 1, а) состоящая из островков покрытия в стали весьма разнообразной формы и размеров. Основными элементами

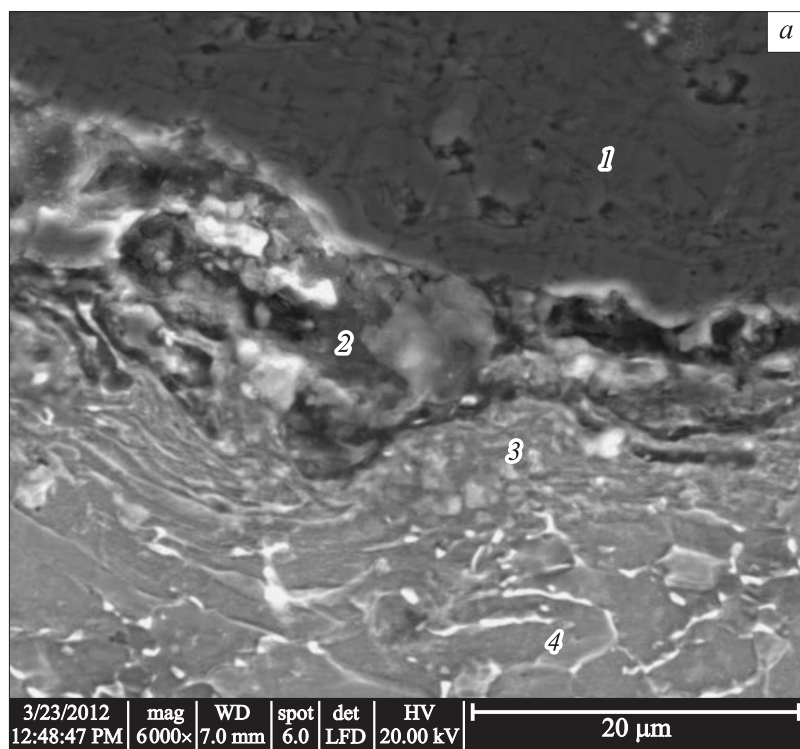
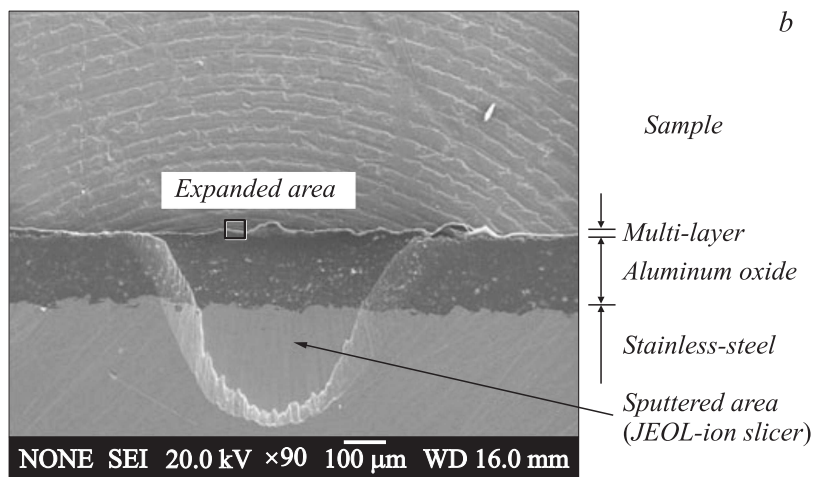


Рис. 1. *a* — структура образца с покрытием Al_2O_3 после травления в 3%-м растворе азотной кислоты: 1 — покрытие; 2 — переходный слой от покрытия; 3 — переходный слой от подложки, 4 — основной металл (РЭМ, съемка в режиме обратно-рассеянных электронов); *b* — изображение поперечного сечения покрытия Ti–Hf–Si–N/NbN/ Al_2O_3 — общий вид.

покрытия выступают Al и кислород, а их концентрация в точках изменяется незначительно. В основном покрытие состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, присутствуют включения SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ аморфной фазы. На рис. 1, *b* представлено сечение многослойного покрытия, полученное после резки ионным пучком. Как видно из рисунка, общая толщина многослойного покрытия составляет около $200\ \mu\text{m}$ (*b*), ниже



Whole view

Рис. 1 (продолжение).

на изображении представлено сечение верхней части многослойного покрытия. Толщина многослойного покрытия, осажденного на покрытие из Al_2O_3 , изменялась от 5 до 12–14 μm . А так как оксидное покрытие обладало высокой шероховатостью, величина которого составляет после осаждения порошка около 2.2–8.6 μm , слои, осажденные вакуумно-дуговым источником, повторили рельеф оксидного покрытия.

На рис. 2 показаны полученные с помощью EDS карты распределения элементов, в элементном контрасте. Из них видно, что распределение элементов в верхнем слое однородно. Однако концентрация элементов заметно отличается при разных режимах осаждения (в зависимости от потенциала, прикладываемого к подложке), например: Ti = 28.5 at.%, Hf = 42.2 at.%, Si = 9 at.% и остальное N при потенциале $U_{\text{substr.}} = -50 \text{ V}$, а при потенциале -150 V Ti = 23.2 at.%, Hf = 38.5 at.%, Si = 7.8 at.%, остальное — N.

На рис. 3 приведены результаты измерения профилей элементов по глубине покрытия, полученные от верхних слоев при помощи метода оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Как видно из рисунка, концентрация элементов Ti и N увеличивается по глубине покрытия,

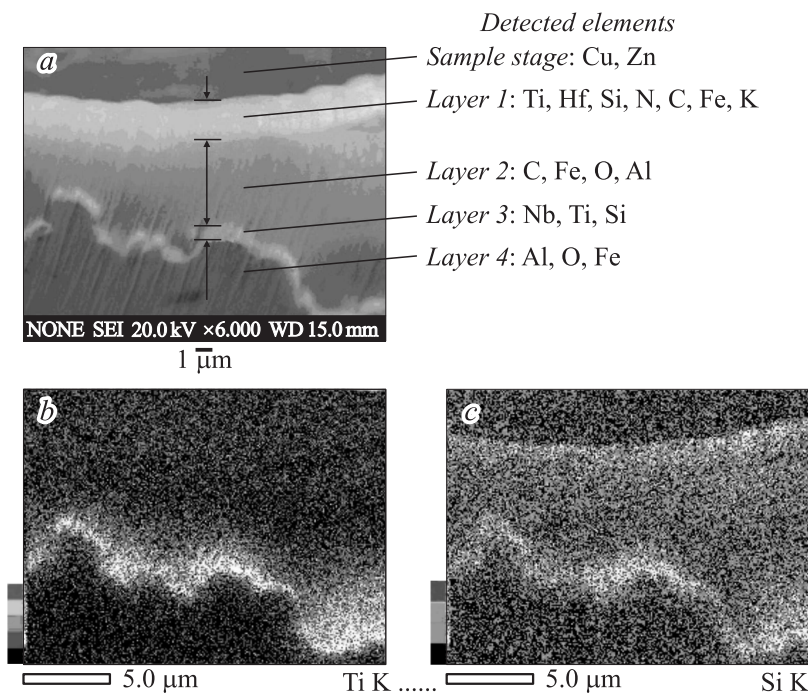


Рис. 2. Карты распределения элементов в покрытии (в элементном контрасте), полученные с помощью EDS: *a* — распределение элементов по глубине покрытия (для разных слоев); *b* — распределение Ti по глубине многослойного покрытия; *c* — распределение Si по глубине многослойного покрытия.

в то время как Hf и Nb распределены равномерно по всей толщине покрытия. Концентрация Si уменьшается с увеличением глубины.

Измерения нанотвердости H по шлифу многослойного покрытия показали, что она (твердость) изменяется от 47.8 до 56.5 GPa, при этом модуль упругости E составляет от 435 до 578 GPa. Измерения нанотвердости подслоя NbN показали значения от 29.4 до 32.3 GPa, а нижнее покрытие из Al_2O_3 дало величину H от 18.7 до 22.4 GPa. Чем ближе к переходной зоне, тем твердость выше. В то же время микротвердость при нагрузке 25 g составляла $\text{HV}_{0.025} = 152 \pm 25 \text{ HV}$ в слое из Al_2O_3 . Обращает на себя внимание также и то, что в переходной

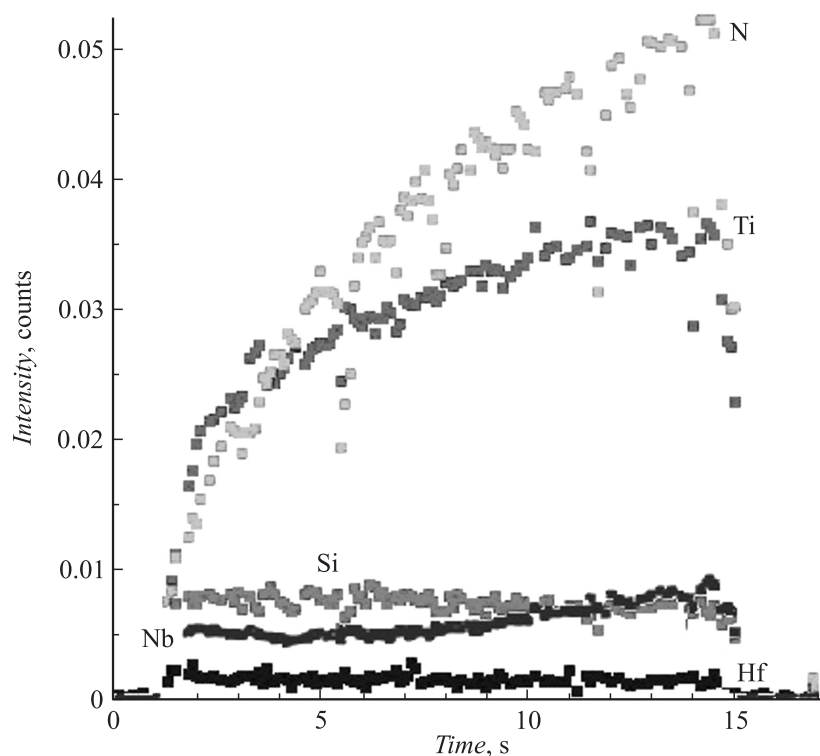


Рис. 3. Экспериментальные профили элементов по глубине многослойного покрытия, полученные методом оже-спектроскопии (ОЭС).

зоне покрытие/подложка твердость также заметно выше, чем в самой подложке — от $550 \text{HV}_{0.025}$ на границе „покрытие–подложка“ до $346 \text{HV}_{0.025}$ в глубине подложки.

В таблице представлены результаты трибологических испытаний. Как видно, наилучшие характеристики получены для многокомпонентного (многослойного покрытия при давлении $P = 0.3 \text{ Pa}$), где коэффициент трения на начальном этапе составлял 0.02 и уменьшался до 0.001 при испытаниях. Однако наименьший износ наблюдался при других условиях осаждения многослойного покрытия и составлял 0.148

Трибологические характеристики исследуемых экспериментальных образцов

Образец	Коэффициент трения μ		Фактор износа, $\text{mm}^3 \cdot \text{H}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	
	начальный	при испытании	контртела ($\times 10^{-5}$)	образца ($\times 10^{-5}$)
Сталь 3	0.204	0.674	0.269	35.36
Сталь/ Al_2O_3 (200 μm)	0.038	0.959	1.61	22.39
Сталь/ Al_2O_3 (200 μm)/ NbN + TiHfSiN	0.256	0.265	0.184	2.571
Сталь/ Al_2O_3 (180 μm) шлиф/NbN + TiHfSiN (P-0.3)	0.02	0.001	4.51	21.43
Сталь/ Al_2O_3 (180 μm)/ NbN + TiHfSiN (P-0.8)	0.314	0.384	0.936	2.818

у контртела, а у образца — $2.571 \cdot 10^{-5} (\text{mm}^3 \cdot \text{H}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$. Отжиг до температуры 1070°C в печи в вакууме $\approx 10^{-2}$ Па показал, что в покрытии в верхних слоях, состоящих из Ti–Hf–Si–N/NbN, происходит рост размера нанозерен от 25 до 56 nm (для Ti–Hf–Si–N) и от 14–15 до 35–37 nm для NbN. Правда, на поверхности верхнего покрытия формировалась тонкая пленка оксида (толщиной до 170 nm), которая не давала возможности атому кислорода проникнуть в глубь покрытия. При этом в верхнем слое покрытия с помощью измерения XRD-спектров в геометрии от θ до 2θ и метода „ $a\text{-sin}^2 \varphi$ “ обнаружили микронапряжения сжатия, которые формируются в нанозернах и соответствуют значениям $\approx 2.3\%$. Напряжения сжатия, возникающие в плоскости роста пленки, полученные по смещению дифракционного пика [7], согласно методу „ $a\text{-sin} 2\varphi$ “, составляли около -2.87% . Рентгеноструктурные исследования действительно выявили формирование твердого раствора замещения (Ti,Hf)N, а размытые пики слабой интенсивности, которые присутствуют на дифракционном спектре в интервале углов $2\theta = (20-60)^\circ$, относятся, по всей видимости, к спектру пиков второй фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Таким образом, в работе описан новый тип многослойного (многокомпонентного) нано- и микроструктурного покрытия на основе

Ti–Hf–Si–N/NbN/Al₂O₃ толщиной до 200 μm, с высокими физико-механическими и триботехническими свойствами.

Авторы признательны О.В. Соболю и Ю.Н. Тюрину за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнялась в рамках проекта ГФФИ-041.020 и НИР 52.22.01-02.12/14.РФ, при поддержке МОНМСУ в рамках государственной программы (приказ № 411), а также при сотрудничестве с National Institute for Materials Science, Tsukuba, Япония.

Список литературы

- [1] *Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Plyashenko M.V. et al. // Nanostructured Materials and Nanotechnology V: Ceramic Engineering and Science Proceedings. 2011. V. 32. P. 69–77.*
- [2] *Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Kirik G.V., Erdybaeva N.K. et al. // Acta Physica Polonica A. 2011. V. 120 (1). P. 94–99.*
- [3] *Zhang W., Smith J.R. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 16 883–16 889.*
- [4] *Liang Sh.-Ch., Tsai D.-Ch., Chang Z.-Ch. et al. // Electrochemical and Solid State Letters. 2012. V. 15 (1). P. H5–H8.*
- [5] *Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н., Иванов Ю.Ф. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 21. С. 53–60.*
- [6] *Тюрин Ю.Н., Погребняк А.Д. // Surf. and Coat. Tech. 1999. V. 3. P. 269–275.*
- [7] *Погребняк А.Д., Пономарев А.Г., Колесников Д.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 13. С. 56–63.*