

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И АДГЕЗИОННАЯ
ПРОЧНОСТЬ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ TiN,
НАНЕСЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫЕ СТАЛИ**

В.А. КУКАРЕКО, А.В. КУШНЕРОВ

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,

г. Минск, Республика Беларусь

Н.Н. ПОПОК, Д.А. БАШЛАЧЕВ

Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой,

г. Новополоцк, Республика Беларусь

Исследовано структурно-фазовое состояние, измерена нанотвердость и критическая нагрузка отслаивания L_c вакуумно-дуговых покрытий TiN, нанесенных на подложки из сталей AISI 304, 9XC и P6M5. Установлено, что в фазовом составе покрытия TiN регистрируются дифракционные линии от TiN и Ti. Нанотвердость покрытий составляет 29 ГПа. Показано, что L_c для покрытия TiN, нанесенного на подложку из стали AISI 304 составляет $L_c = 9,8$ Н, 9XC – $L_c = 12,8$ Н, P6M5 – $L_c = 36,3$ Н. Сделано заключение, что высокое значение нагрузки отслаивания для покрытия на стали P6M5 связано с повышенной твердостью стали P6M5 и присутствием в фазовом составе подложки карбидов MC, имеющих изоморфную решетку с покрытием TiN.

Введение. Технологии вакуумного напыления (PVD) широко применяются для формирования покрытий различного функционального назначения, обеспечивающих повышение стойкости инструмента, износо- и коррозионной стойкости рабочих поверхностей деталей машин и оборудования, работающих в условиях абразивного и адгезионного изнашивания, ударно-циклических нагрузок, высоких температур, а также воздействия агрессивных сред. Наиболее эффективным способом формирования требуемых свойств приповерхностных слоев материала без изменения заданных значений свойств, является нанесение износостойких покрытий [1-3]. Методы физического осаждения, позволяют реализовать процессы нанесения при температурах 25-800 °С [4,5], обеспечивая возможность их применения как для аустенитных (AISI 304), так и для быстрорежущих сталей (P6M5).

В настоящее время для повышения срока службы инструмента хорошо зарекомендовали себя покрытия из нитридов титана, имеющие улучшенные характеристики (повышенные твердость, износостойкость, коррозионную и термическую устойчивость) благодаря формированию в них нанокристаллической структуры [6,7]. Перспективным способом получения наноструктурных покрытий являются методы вакуумно-дугового осаждения [4-5,8-9]. Адгезионная способность покрытий является основным критерием качества по-

крытий, в большей степени влияющим на их эксплуатационные свойства [10]. Для оценки адгезионных свойств между покрытием и подложкой применяется метод склерометрии [11]. Целью настоящей работы является исследование структурно-фазового состояния и определение нагрузки отслаивания покрытий TiN, нанесенных на различные подложки.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования являются образцы покрытий TiN, сформированные методом вакуумно-дугового осаждения на подложках из сталей AISI 304 твердостью 290 HV 10, 9XC – 270 HV 10 и P6M5 – 830 HV 10. Покрытия наносились методом вакуумно-дугового осаждения на установке модели PVM-0,5FN. Режим нанесения: ток – 85А, температура – 190 °С, давление – $3 \cdot 10^{-3}$ МПа, время нанесения покрытия – 30 мин. Толщина покрытий составляет порядка 1-2 мкм.

Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре POWDIX 600 в монохроматизированном CoK α излучении, при напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА. Съемки осуществлялись в непрерывном режиме со скоростью 0,01 град/с. Для расшифровки фазового состава используется картотека PDF-2. При обработке данных рентгеноструктурного анализа используются программы автоматизированного программного комплекса «Crystallographica Search-Match» и «High Score Plus Demo».

Измерение нанотвердости и модуля упругости проводилось на нанотвердомере Nano Hardness Tester (NHT2) фирмы CSM Instruments с алмазным индентором Берковича по методике Оливера и Фарра [12,13]. Нагрузка на индентор составляла 5 г.

Для определения нагрузки отслаивания (L_c) покрытий TiN от подложек, проводились испытания методом скретч-тестирования на трибометре MFT-5000. К поверхности образца с покрытием подводился индентор Роквелла, алмазный наконечник с радиусом при вершине 20 мкм и углом 120°. Далее индентор перемещался по испытуемой поверхности на расстояние 3 мм и одновременно прикладывалась постепенно увеличивающаяся нагрузка в пределах от 1 до 50 Н. В итоге на поверхности формировалась канавка (царапина) переменной глубины. Скорость нагрузки индентора и перемещения индентора с увеличивающиеся нагрузкой составляла 50 Н/мин и 3 мм/мин, соответственно. По результатам регистрации акустической эмиссии определялась нагрузка отслаивания (L_c) покрытия от подложки, которая фиксировалась по первым высокоамплитудным всплескам акустической эмиссии [14,15].

Результаты и их обсуждения. Рентгеновские дифрактограммы покрытий TiN, нанесенных на подложки из сталей AISI 304, 9XC и P6M5 представлены на рисунке 1. В фазовом составе покрытия регистрируются линии от нитрида титана TiN с ГЦК решеткой типа NaCl и титана Ti с ГПУ решеткой. Присутствие на дифрактограммах линий Ti связано с наличием капельной фракции в распыляемом титане. Параметры кристаллической решетки фазы TiN составляют $a = 0,4249$ нм (подложка из стали AISI 304), $a = 0,4246$ нм (подложка из стали 9XC), $a = 0,4247$ нм (подложка из стали P6M5). Величина физического уширения дифракционных линий 220 фазы TiN составляет

$\beta_{220} \approx 34 \cdot 10^{-3}$ рад. Нанотвердость покрытий TiN ≈ 29 ГПа. Значения модуля упругости покрытия на разных сталях составляет: $E = 407$ ГПа на стали AISI 304, $E = 485$ ГПа на стали 9ХС, $E = 360$ ГПа на стали Р6М5. На дифрактограммах исследуемых покрытий присутствуют дифракционные линии фаз γ -Fe и α -Fe (покрытие на стали AISI 304), α -Fe и Fe₃C (покрытие на стали 9ХС), α -Fe и карбиды (M₆C, MC) (покрытие на стали Р6М5).

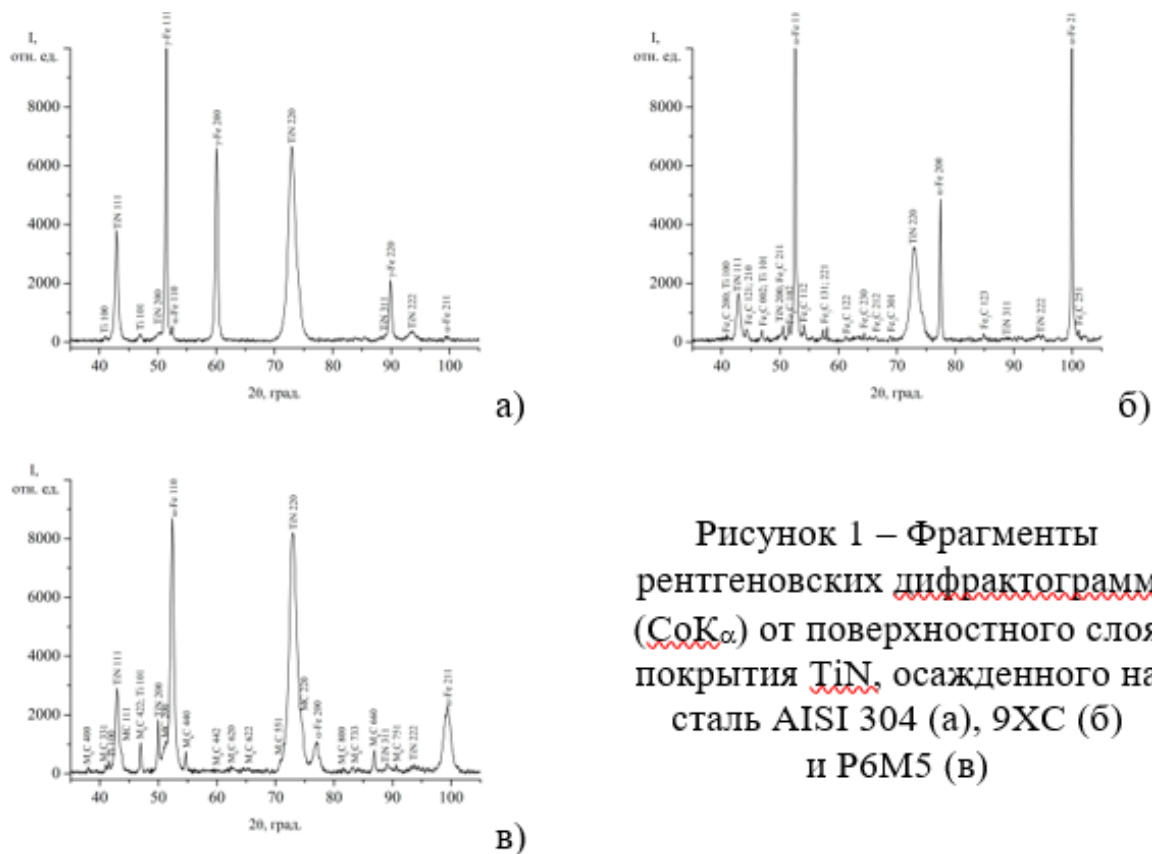


Рисунок 1 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK α) от поверхностного слоя покрытия TiN, осадженного на сталь AISI 304 (а), 9ХС (б) и Р6М5 (в)

На рисунке 2 представлены результаты проведения скретч-тестирования для покрытий TiN в виде графиков зависимости приложенной нагрузки на индентор (DAQ.Fz), коэффициента трения (DAQ.COF) и акустической эмиссии (DAQ.AE) от продолжительности (нагрузки) испытаний (Timestamp). Для покрытия TiN, нанесенного на подложку из стали AISI 304, значение нагрузки отслаивания составляет 9,8 Н (рисунок 2а), на подложке из стали 9ХС – 12,8 Н (рисунок 2б), а на подложке из стали Р6М5 – 36,3 Н (рисунок 2в). Коэффициент трения покрытия TiN составляет $f \approx 0,25$. При увеличении нагрузки вдавливания, происходит увеличение коэффициента трения до $f \approx 0,30-0,55$, что связано с внедрением индентора в материал подложки. В дальнейшем, по мере возрастания нагрузки, значение f сохраняется на этом уровне до конца испытаний.

Таким образом, наибольшая нагрузка отслаивания (L_c) регистрируется для покрытия TiN, нанесенного на сталь Р6М5. Высокая L_c может быть связана с относительно низкой пластической деформацией твердой подложки из стали Р6М5, а также с присутствием в ее составе частиц MC-карбида [16]. Карбиды MC имеют одинаковую кристаллическую структуру с нитридом

TiN (NaCl), а также близкие значения параметра решетки ($a_{MC} = 0,4165$ нм, $a_{TiN} = 0,4242$ нм). В работах [16,17] сделан вывод о том, что пленки осаждаемого TiN растут эпитаксиально карбидам MC на поверхности быстрорежущей стали, вследствие изоморфности решеток TiN и MC, что обеспечивает низкое значение межфазной энергии, и высокий уровень нагрузки отслаивания. Кроме того, относительно более низкие значения нагрузки отслаивания покрытий TiN, нанесенных на подложки из сталей AISI 304 и 9XC могут быть связаны с низкой прочностью сталей, что приводит к пластической деформации подложки при испытаниях [18].

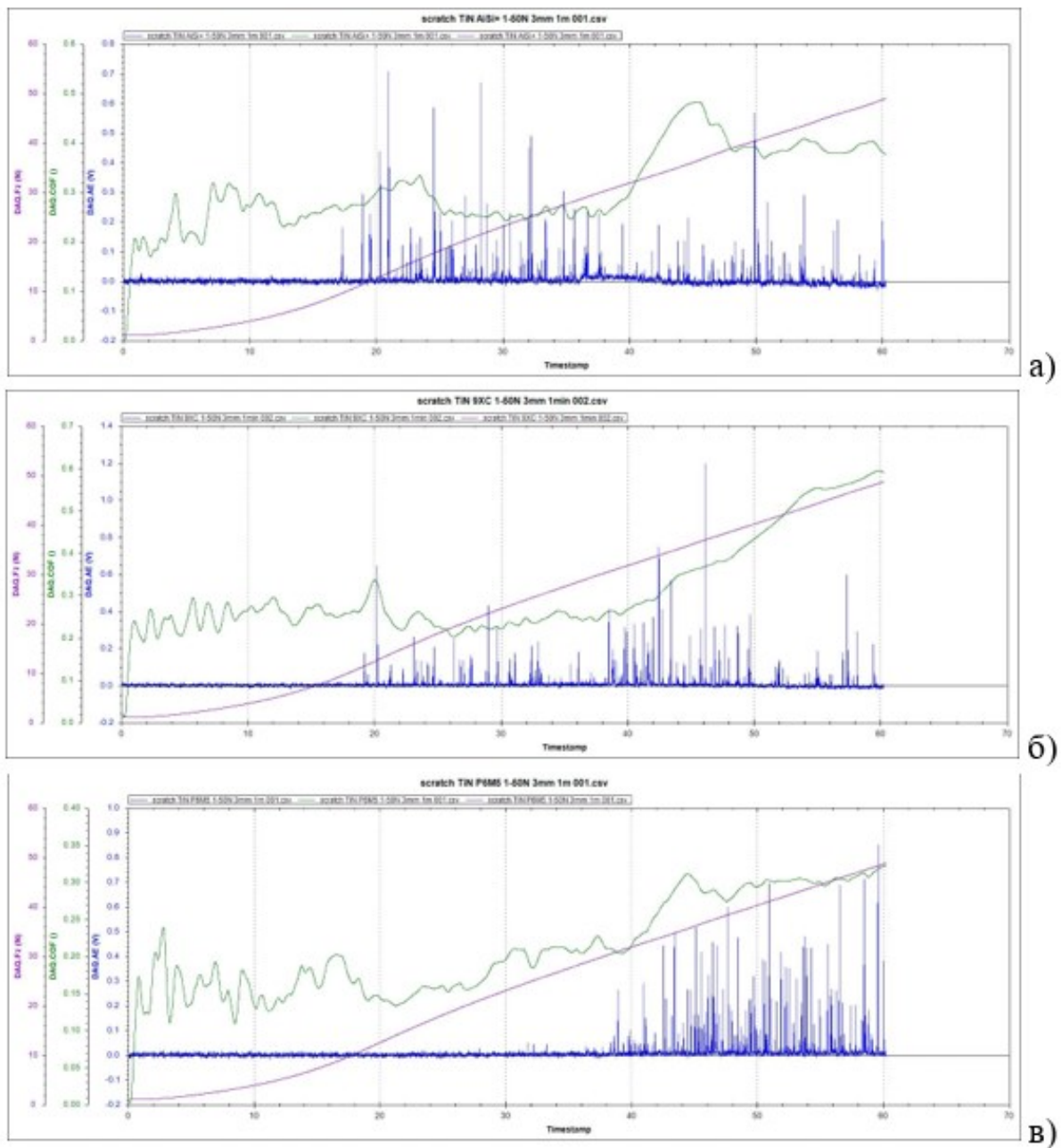


Рисунок 2 – Зависимость акустической эмиссии, коэффициента трения, нагрузки на индентор от времени испытаний для покрытий TiN, осажденного на сталь AISI 304 (а), 9XC (б) и P6M5 (в)

Заключение. Исследовано структурно-фазовое состояние, измерена нанотвердость и критическая нагрузка отслаивания вакуумно-дуговых покрытий TiN, нанесенных на подложки из сталей AISI 304, 9ХС и Р6М5.

Установлено, что в фазовом составе покрытия TiN регистрируются фазы TiN и Ti. Показано, что параметры кристаллической решетки фазы TiN составляют $a = 0,4249$ нм (сталь AISI 304), $a = 0,4246$ нм (сталь 9ХС), $a = 0,4247$ нм (сталь Р6М5). Установлено, что нанотвердость покрытий составляет 29 ГПа. На дифрактограммах исследуемых покрытий наряду с линиями от TiN присутствуют дифракционные линии от фаз γ -Fe, α -Fe, Fe₃C, M₆C и MC, содержащихся в подложках из сталей AISI 304, 9ХС и Р6М5, соответственно.

Показано, что для покрытия TiN, нанесенного на подложку из стали AISI 304, значение критической нагрузки отслаивания составляет $L_c = 9,8$ Н, на подложку из стали 9ХС – $L_c = 12,8$ Н, на подложку из стали Р6М5 – $L_c = 36,3$ Н. Сделано заключение, что высокое значение нагрузки отслаивания для покрытия, сформированного на стали Р6М5, связано с повышенной твердостью стали Р6М5 и присутствием в фазовом составе стали карбидов MC, имеющих изоморфную решетку с покрытием TiN.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирюханцев-Корнеев, Ф.В. Научные и технологические принципы нанесения покрытий методами физического и химического осаждения: методы получения и исследования покрытий: практикум / Ф.В. Кирюханцев-Корнеев – М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. – 56 с.
2. Табаков, В.П. Тонкопленочные многослойные покрытия побеждают трещины / В.П. Табаков, М.Ю. Смирнов, А.В. Циркин // РФФИ. Разд. Фундаментальные исследования инженерных наук. – 2007. – С. 1-7.
3. Сутягин, В.В. Повышение ресурса концевой инструмента за счет применения нанокompозитных PVD-покрытий при обработке титан сплавов в авиастроении / В.В. Сутягин, С.А. Сайкин // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2008. – № 5. – С. 41-44.
4. Емельянов, В.А. Вакуумно-плазменные способы формирования защитных и упрочняющих покрытий / В.А. Емельянов, И.А. Иванов, Ж.А. Мрочек – Мн.: Бестпринт, 1998. – 234 с.
5. Дороднов, А.М. О физических принципах и типах вакуумных технологических устройств / А.М. Дороднов, В.А. Петросов // Журнал технической физики. – 1981. – Т. 5, № 3. – С. 504-524.
6. Musil, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // Surf. Coat. Technol. – 2012. – Vol. 207. – P. 50-65.
7. Gleiter, H. Nanocrystalline materials / H. Gleiter // Progress in Materials Science. – 1989. – Vol. 33, № 4. – P. 223–315.
8. Ivasishin, O. M. Nanostructured layers and coating formed by ion-plasma fluxes in titanium alloys and steels / O. M. Ivasishin, A. D. Pogrebnjak, S. N. Bratushka – Kyiv: Akadempriodyka, 2011. – P. 285
9. Азаренков, Н.А. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов / Н.А. Азаренков [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – 35, N 8. – P. 1061–1084.
10. Константинов В.М. Адгезия покрытий Ti-N на модифицированной стальной подложке / В.М. Константинов, Г.А. Ткаченко, А.В. Ковальчук // Металлургия: республи-

канский межведомственный сборник научных трудов. – Минск: БНТУ, 2014. – Вып. 35. – С. 272-281.

11. Кравчук К.С. Измерение трибологических свойств покрытий и композиционных материалов на субмикронном и нанометровом масштабах: диссертация на соискание ученой степени канд. тех. наук. 01.04.07 / К.С. Кравчук – Москва, 2015. –138 с.

12. 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 // *Journal Materials Research* – 1992. – Vol. 7, No. 6. – P. 1564-1583.

13. Oliver, W.C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W.C. Oliver, G.M Pharr // *Journal of Materials Research*. – 2004. – Vol. 19, No. 1. – P. 3-20.

14. Трегубов, И.М. Адгезионная прочность композитных покрытий на основе железа / И.М. Трегубов, М.Ю. Смолякова, М.А. Каширин // *Вестник Воронежского государственного технического университета. Технологии материалов*. – Воронеж, 2016. – С. 92-96.

15. Определение адгезионной прочности Mo-Ti-N и Mo-Cu-N покрытий на установке «скретч-тестер» / В.М. Анищик [и др] // *Приборы и методы измерений*. – 2015. – № 1 (10) – С. 81-86.

16. Helmersson, U. Adhesion of titanium nitride coatings on highspeed steels / U. Helmersson [et. al.] // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1985. – Vol. 3, No. 2. – P. 308-315.

17. Hultman, L Initial growth of TiN on different phases of high speed steel / L. Hultman [et. al.] // *Thin Solid Films*. – 1985. – Vol 124. – P. 163-170.

18. Stallard, J. The study of the adhesion of a TiN coating on steel and titanium alloy substrates using a multi-mode scratch tester / J. Stallard, S. Poulat, D.G. Teer // *Tribology International*. – 2006. – Vol.39. – P. 159-266.