

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ (Ti, Al)N И (Ti, Cr)N, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

С. С. Гранкин¹, У. С. Немченко¹, В. Ю. Новиков⁴, О. В. Соболев³,
Л. В. Маликов^{1,2}, С. И. Плиев¹

¹Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Украина,

²Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, Харьков, Украина,

³Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Украина,

⁴Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Российская Федерация

Поступила в редакцию 27. 06. 2014

Изучены физико-механические характеристики покрытий (Ti, Al)N и (Ti, Cr)N, полученные методом вакуумно-дугового осаждения. Для сформированных покрытий значение твердости составило: (Ti, Al)N – $H = 30,6$ ГПа; (Ti, Cr)N — без обработки подложки импульсами $HV_{0,1} = 27,6$ ГПа, при обработке импульсами $HV_{0,1} = 34,5$ ГПа. Коэффициент трения системы покрытие (Ti, Cr)N / контртело Al_2O_3 при трении в сухую имеет значение $\mu = 0,17$, а для системы (Ti, Al)N / контртело Al_2O_3 $\mu = 0,87$. Изнашиваемость покрытий (Ti, Cr)N в 4 раза ниже, чем покрытий (Ti, Al)N.

Ключевые слова: вакуумно-дуговой метод, двухкомпонентные системы (катоды), изнашиваемость покрытий, коэффициент трения, твердость.

МЕХАНИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНІХ ПОКРИТТІВ (Ti, Al)N І (Ti, Cr)N, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАДЖЕННЯ

С. С. Гранкін, У. С. Немченко, В. Ю. Новіков, О. В. Соболев,
Л. В. Маліков, С. І. Плієв

Вивчено фізико-механічні характеристики покриттів (Ti, Al)N і (Ti, Cr)N, отримані методом вакуумно-дугового осадження. Для сформованих покриттів значення твердості склали: (Ti, Al)N – $H = 30,6$ ГПа; (Ti, Cr)N — без обробки підкладки імпульсами $HV_{0,1} = 27,6$ ГПа, при обробці імпульсами $HV_{0,1} = 34,5$ ГПа. Коефіцієнт тертя системи покриття (Ti, Cr) N / контртіло Al_2O_3 при терті в суху має значення $\mu = 0,17$, а для системи (Ti, Al) N / контртіло Al_2O_3 $\mu = 0,87$. Зношуваність покриттів (Ti, Cr)N в 4 рази нижче, ніж покриттів (Ti, Al)N.

Ключові слова: вакуумно-дуговий метод, двокомпонентні системи (катоди), зношуваність покриттів, коефіцієнт тертя, твердість

MECHANICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED COATINGS (Ti, Al)N AND (Ti, Cr)N, OBTAINED BY MEANS OF VACUUM-ARC DEPOSITION METHOD

S. S. Grankin, U. S. Nyemchenko, V. Ju. Novikov, O. V. Sobol,
L. V. Malikov, S. I. Pliiev

Physical and mechanical characteristics of the coatings (Ti, Al)N and (Ti, Cr)N, obtained by means of vacuum-arc deposition method, have been studied. For the formed coatings the values of hardness were: (Ti, Al)N – $H = 30.6$ GPa; (Ti, Cr)N with no pulses applied to the substrate — $HV_{0,1} = 27.6$ GPa, when processing with applying pulses $HV_{0,1} = 34.5$ GPa. The coefficient of friction for the system coating (Ti, Cr)N/counterbody Al_2O_3 during the dry friction is $\mu = 0.17$, and for the system (Ti,Al)N/counterbody Al_2O_3 $\mu = 0.87$. Wearability of the (Ti, Cr)N coatings is 4 times lower than of (Ti, Al) N coatings.

Keywords: vacuum-arc method, 2-component systems (cathodes), wearability of the coatings, friction coefficient, hardness.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации деталей машин или режущего инструмента поверхностный слой подвергается наиболее сильному механическому и химическому воздействию. При этом наиболее вероятной представляется модификация свойств рабочих поверхностей путем нанесения защитных покрытий, сочетающих в себе высокую твердость и износостойкость.

Для обеспечения комплекса совершенных эксплуатационных характеристик конструкционных материалов перспективным является применение защитных покрытий на основе карбидов, боридов, нитридов и силицидов переходных металлов с высокими физико-механическими свойствами [1—3].

В настоящее время для получения покрытий наибольшее распространение получили ионно-плазменные методы формирования (вакуумно-дуговое осаждение, магнетронное распыление) [4, 5].

Применяемые в настоящее время покрытия на основе нитрида титана, по своим возможностям во многом исчерпали себя, и, несомненно, не смогут обеспечить улучшения эксплуатационных характеристик. Добавление в покрытия на основе нитрида титана таких элементов как цирконий, алюминий, хром и т. п. приводит к совершенствованию функциональных характеристик, путем изменение физико-механических свойств [6—8].

Целью данной работы является изучение процессов формирования нитридных покрытий путем распыления систем на основе двух элементов Al + Ti и Ti + Cr методом вакуумно-дугового осаждения, а также исследование их физико-механических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве испаряемых материалов использовались цельнолитые катоды на основе Al + Ti и Ti + Cr, полученные методом вакуумно-дугового переплава.

Химический состав испаряемого материала катодов следующий: для Al + Ti – 50 ат. % Al, 50 ат. % Ti и для Ti + Cr – 63 ат. % Ti, 37 ат. % Cr.

В качестве рабочего газа использовался молекулярный азот. Покрытия (Ti, Al)N (Ti, Cr)N осаждались на поверхность образцов из стали (15 × 15 × 2,5 мм) на установке Булат 6. Параметры осаждения приведены в табл. 1.

Толщина всех покрытий в экспериментах составляла 2,0—3,0 мкм. Морфология поверхности исследовалась на растровом электронном микроскопе FEI Nova Nano SEM 450.

Твердость покрытий определялась с помощью твердомера модели ДМ 8 по методу микро-Виккерса, при нагрузке на индентор 0,1 Н.

Исследования фазового состава и структурные исследования проводились на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-3М в фильтрованном излучении Fe-K_α и Cu-K_α с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съёмки дифракционных спектров осуществлялись в поточечном режиме с шагом сканирования $2\theta = 0,1^\circ$.

Трибологические испытания проводились на воздухе по схеме «шарик — диск». В качестве машины трения использовался «Tribometer», CSM Instruments. Образцами служили диски из стали 45 (HRC = 55) на полированную поверхность которых наносились покрытия ($R_a = 0,08$ мкм). В качестве контртел использовались шарики диаметром 6,0 мм, изготовленные из спеченного сертифицированного материала — Al₂O₃. Нагрузка при испытаниях составляла 3,0 Н, скорость скольжения 10 см/с.

Испытания соответствуют международным стандартам ASTM G99-959, DIN50324 и ISO 20808.

Строение бороздок износа покрытий и пятна износа на шариках изучались после испытаний с использованием оптического инвертированного микроскопа Olympus GX 51 и растрового электронного микроскопа FEI Nova NanoSEM 450.

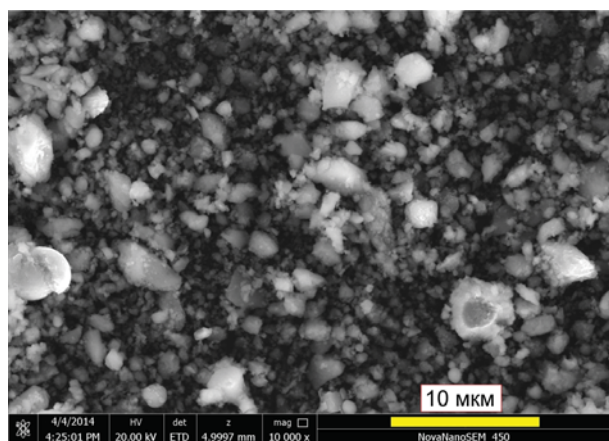
Количественная оценка износостойкости образцов и контртел проводилась по фактору износа W , методика расчета, которого приведена в работе [9].

Физико-технологические параметры осаждения покрытий (Ti, Al)N, (Ti, Cr)N

Покрытия	I_p, A	U_{nm}, B	$P, \text{Торр}$	примечание
(Ti, Al)N	90	150	3×10^{-3}	без импульсов
(Ti, Cr)N	90	150	3×10^{-3}	без импульсов
(Ti, Cr)N	90	150	3×10^{-3}	с импульсами $f = 7,0 \text{ кГц}$, $U_{nm} = 800 \text{ В}$, $\nu = 10 \text{ мкс}$

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

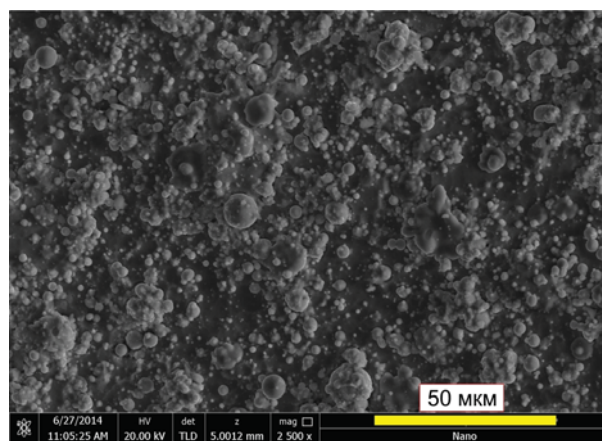
Исследование топографии поверхности покрытий, полученных методом вакуумно-дуговым осаждением при помощи сканирующего растрового микроскопа показывает наличие капельной составляющей для всех систем (Ti, Al)N и (Ti, Cr)N (рис. 1).



а

состоящий из (Ti, Cr)N с кубической решеткой и титана с гексагональной решеткой (рис. 2).

Средний размер кристаллитов титана 15 нм, а нитрида (Ti, Cr)N — около 7,5 нм. При импульсной стимуляции происходит только изменение текстуры с преимущественным ростом (200), что характерно для



б

Рис. 1. Топография поверхности покрытий полученных при парциальном давлении азота $P = 3 \times 10^{-3}$ Торр, $U_{cm} = -150 \text{ В}$: а — система (Ti, Al)N; б — система (Ti, Cr)N

Элементный состав полученных покрытий приведен в табл. 2

большой энергетической стимуляции процесса роста с минимизацией поверхностной

Таблица 2

Химический состав покрытий систем (Ti, Al)N и (Ti, Cr)N

Состав покрытий	N, ат. %	Al, ат. %	Ti, ат. %	Cr, ат. %	O, ат. %	$R_a, \text{мкм}$
(Ti, Al)N	35,38	30,22	33,9	—	0,5	1,87
(Ti, Cr)N	39,43	—	43,79	16,78	—	1,19

Рентгенодифрактометрические методы исследования покрытий (рис. 2—3) выявили, что материал покрытия двухфазный,

энергии.

Для покрытий (Ti, Al)N съемка производилась в излучении Fe-K α , в отличии от съем-

ки покрытий (Ti, Cr)N где использовалось излучение Cu-K α . Полученные покрытия имеют кубическую модификацию нитрида алюминия (карточка 46—1200) со структурным типом NaCl, текстурой (111) и средним размером кристаллитов 15 нм.

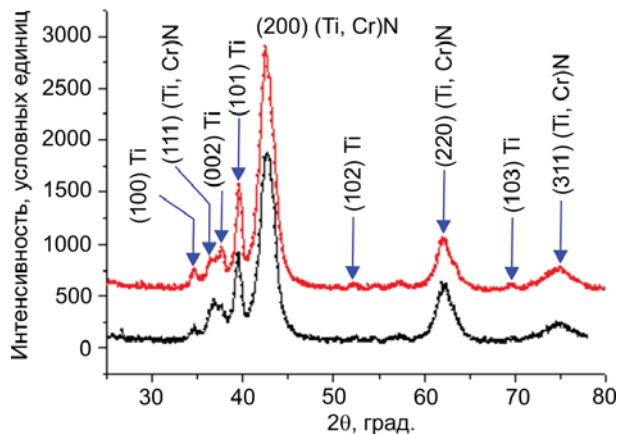


Рис. 2. Участок рентгенограмм покрытий на основе (Ti, Cr)N

Микротвердость и нанотвердость покрытий изучались на образцах, поверхность которых перед нанесением покрытия шлифовалась и полировалась для удаления дефектов механической обработки (рисок, царапин).

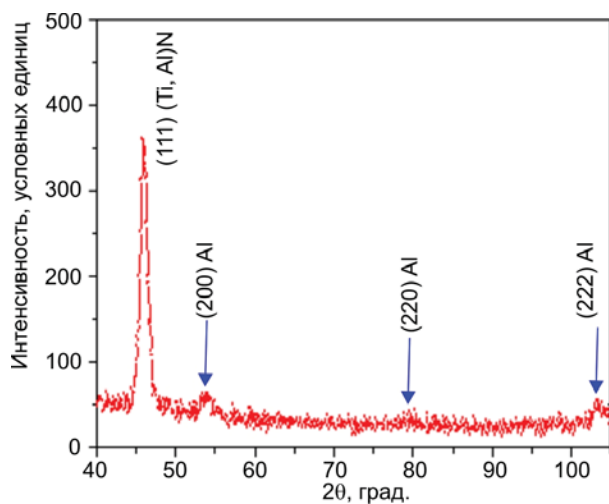
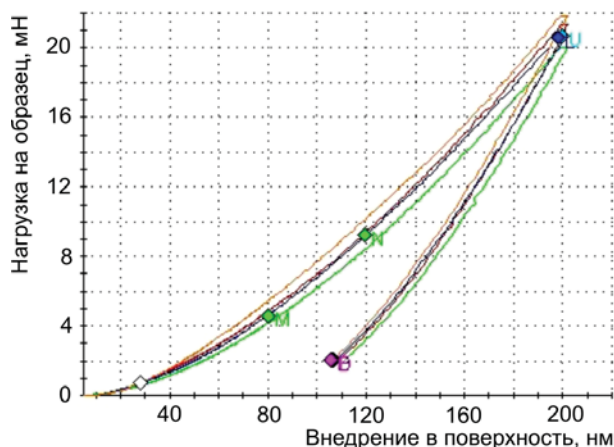


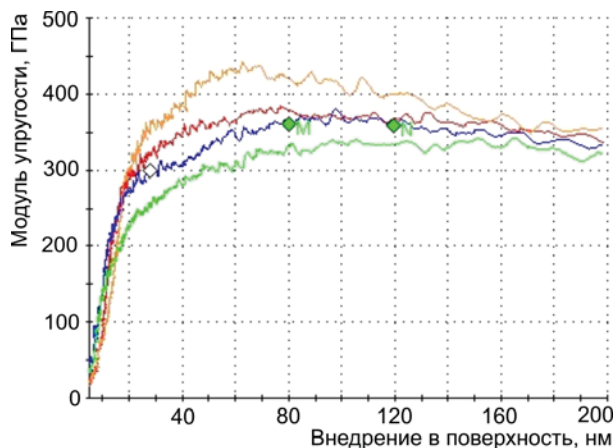
Рис. 3. Участок рентгенограмм покрытий на основе (Ti, Al)N

После нанесения (толщина покрытий составляла ~7,0—8,0 мкм), поверхность с покрытиями на специальном оборудовании на алмазных дисках разной зернистости доводилась (полировалась) для снижения шероховатости покрытий ($R_a = 0,12$ мкм для (Ti, Al)N и $R_a = 0,1$ мкм для (Ti, Cr)N).

Результаты исследований твердости и модуля упругости покрытий (Ti, Al)N приведены на рис. 4. Среднее значение твердости и модуля упругости составило: $H = 30,6$ ГПа; $E = 370,2$ ГПа.



a



b

Рис. 4. Кривые нагрузки (разгрузки) — перемещения индентора при наноиндентировании покрытий на основе (Ti, Al)N: *a* — твердость; *b* — модуль упругости

Средние значения (по десяти измерениям) твердости покрытий (Ti, Cr)N составляют: для образцов, полученных без обработки импульсами $HV_{0,1} = 27,6$ ГПа, в случае обработки импульсами $HV_{0,1} = 34,5$ ГПа.

Значения коэффициента трения μ и износостойкости ν , покрытий (Ti, Al)N и (Ti, Cr)N, полученные при испытаниях, приведены на рис. 5 и в табл. 3.

Фотографии дорожек и профилограмм трения, контртел, полученных с помощью растровой микроскопии, оптической микроскопии а также химический состав дорожек приведены на рис. 6 и в табл. 4.

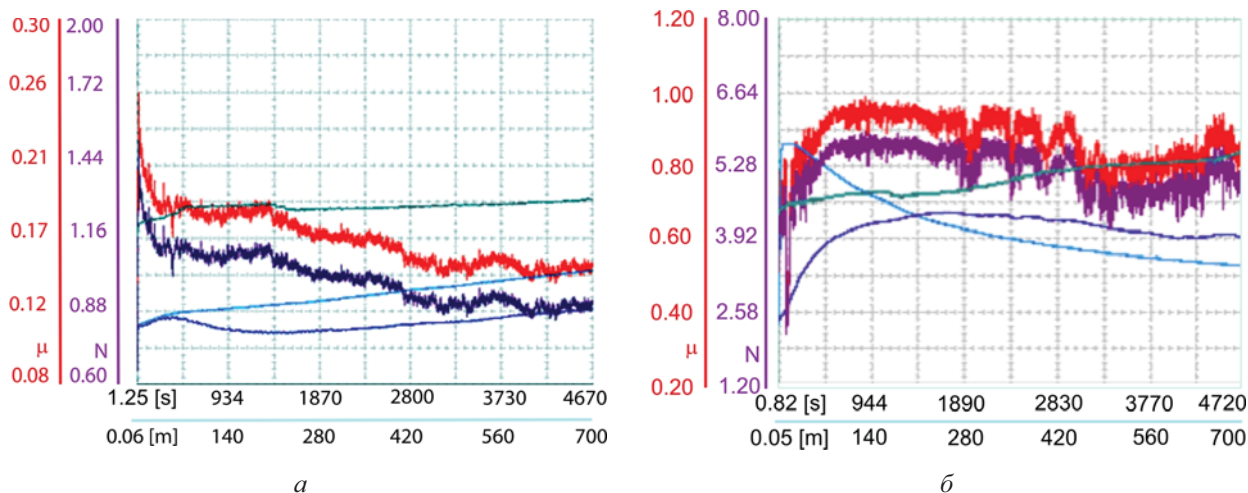
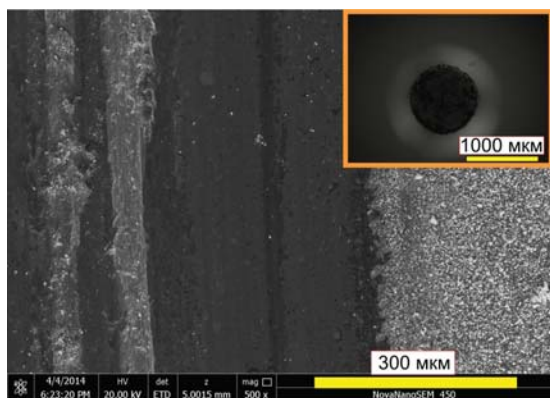


Рис. 5. Результаты трибологических испытаний образцов: *а* — с покрытиями (Ti, Cr)N на стали 45; *б* — с покрытиями (Ti, Al)N на стали 45

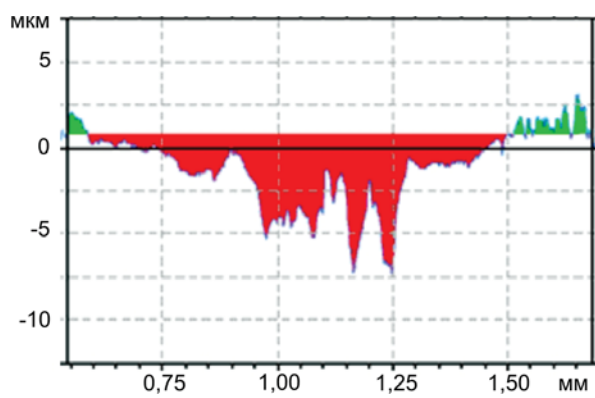
Таблица 3

Трибологические характеристики покрытий (Ti, Al)N и (Ti, Cr)N

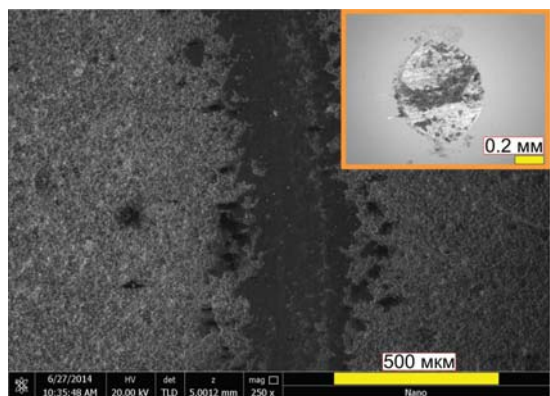
Покрытия	Коэффициент трения, μ		Интенсивность износа, $\nu \times 10^{-6}, \text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{м}^{-1}$		$R_a, \text{мкм}$
	Начальный	При испытаниях	Контртело (Al ₂ O ₃)	Покрытие	
(Ti, Al)N	0,49	0,867	3,33	28,5	0,44
(Ti, Cr)N	0,11	0,167	1,10	6,82	0,31



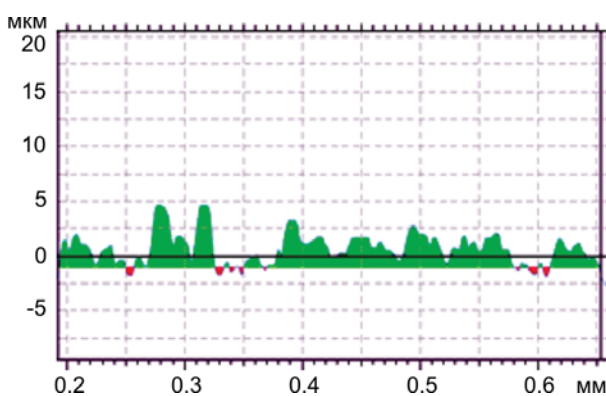
а



б



в



г

Изображение дорожек трения и их профилограмм покрытий, контртел *а, б* — (Ti, Al)N; *в, г* — (Ti, Cr)N

Элементный состав дорожек трения покрытий

Покрытия	N, ат. %	O, ат. %	Al, ат. %	Ti, ат. %	Cr, ат. %	Fe, ат. %
(Ti, Cr)N	26,46	32,95	0,94	28,35	11,13	–
(Ti, Al)N	17,24	56,77	12,24	9,29	–	4,47

Результаты исследований фрикционных характеристик при сухом трении покрытий с контртелом из Al_2O_3 свидетельствует, что во всех случаях при испытании покрытий (Ti, Cr)N происходит адгезионное изнашивание, обусловленное переносом материала с одной поверхности на другую в нашем случае Al (табл. 4). Согласно данным работы [10] количество перенесенного материала зависит от прочности адгезионной связи, которая зависит об электронной структуры контртела на основе Al_2O_3 и покрытия на основе (Ti, Cr)N их совместимости образовывать твердые растворы или интерметаллидные соединения друг с другом. В случае покрытия (Ti, Al)N действует механизм абразивного изнашивания (см. профилограмму дорожки трения, рис. 5а), это связано с процессом формирования покрытий (наличия больших капель внутри и на поверхности покрытий).

Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в работах [11, 12]. В указанных работах показано, что в зависимости от химического состава коэффициент трения μ для покрытий TiN и TiAlN меняется от 0,7 до 0,9. Легирование покрытий хромом или ванадием приводит к уменьшению коэффициента трения μ до 0,2—0,25 в зависимости от условий проведения испытаний [13]. Полученные в работе результаты свидетельствуют о возможности применения защитных многокомпонентных покрытий системы (Ti, Cr)N для повышения эксплуатационных характеристик узлов трения деталей машин.

Работа выполнена авторами в рамках комплексных госбюджетных научно-исследовательских работ 0113U001079, 0112U005920 и 0112U006974, финансируемых Министерством образования и науки Украины. Часть работы выполнена с использованием диагностического оборудования Центра

коллективного пользования научным оборудованием Белгородского государственного национального исследовательского университета «Диагностика структуры и свойства наноматериалов» Министерства образования и науки Российской Федерации.

ВЫВОДЫ

1. Методом вакуумно-дугового осаждения путем распыления цельнолитых катодов сформированы покрытия (Ti, Al)N и (Ti, Cr)N.
2. Полученные покрытия (Ti, Cr)N состоят из двух фаз (Ti, Cr)N с кубической решеткой и титана с гексагональной решеткой. Средний размер кристаллитов титана составляет 15 нм, а нитрида (Ti, Cr)N — около 7,5 нм. Покрытия (Ti, Al)N имеют кубическую модификацию нитрида алюминия (карточка 46—1200) со структурным типом NaCl с текстура (111), средний размер кристаллитов составляет 15 нм.
3. Средние значения твердости для покрытий следующие: (Ti, Al)N – $H = 30,6$ ГПа; (Ti, Cr)N — без обработки импульсами $HV_{0,1} = 27,6$ ГПа, при обработке импульсами $HV_{0,1} = 34,5$ ГПа.
4. Коэффициент трения системы покрытия (Ti, Cr)N / контртело Al_2O_3 при трении в сухую имеет значение $\mu = 0,17$, а для системы (Ti, Al)N / контртело Al_2O_3 $\mu = 0,87$. Изнашиваемость покрытий (Ti, Cr)N в 4,0 раза ниже, чем покрытий (Ti, Al)N.

ЛИТЕРАТУРА

1. Береснев В. М., Соболев О. В., Колесников Д. А., Кирик Г. В., А. К. M. Muhammed, Турбин П. В., Грудницкий В. В., Торяник И. Н., Немченко У. С. Физико-химические и механические свойства наноструктурных нитридных покрытий // *Металлофизика и новейшие технологии*. — 2012. — Т. 34, № 2. — С. 139—160.

2. Торьяник И. Н., Немченко У. С., Погребняк А. Д., Соболев О. В., Гранкин С. С., Турбин П. В., Битиманова С. С. Физические закономерности формирования многоэлементных, композиционных (многофазных) покрытий, полученных ионно-плазменными методами // ФИП. — 2014. — Т. 12, № 1. — С. 100—113.
3. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Береснев В. М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокomпозитных покрытий // УФН. — 2009. — Т. 179, № 1. — С. 35—64.
4. Лисенков А. А., Ветров Н. З. Вакуумно-дуговые источники плазмы. — С-П.: Энергоатомиздат, 2000. — 208 с.
5. Достанко А. П. и др. Технологические процессы и системы в микроэлектронике: плазменные, электронно-ионно-лучевые, ультразвуковые. — Минск: Бестпринт, 2009. — 199 с.
6. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A. et al. Multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N Nanostructure Coatings Fabrication, High Hardness and Wear Resistance // Acta Physica polonica A. — 2013. — Vol. 123, No. 5. — P. 816—818.
7. Азаренков Н. А., Соболев О. В., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Колесников Д. А., Турбин П. В., Торьяник И. Н. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов // Металлофизика и новейшие технологии. — 2013. — Т. 35, № 8. — С. 1001—1024.
8. Погребняк А. Д., Пшик А. В., Береснев В. М., Жоллыбеков Б. Р. Защита образцов от трения и износа с помощью многокомпонентных нанокomпозитных покрытий на основе титана // Трение и износ. — 2014. — Т. 35, № 1. — С. 72—85.
9. Ибатуллин И. Д. Кинетика усталостной повреждаемости и разрушения поверхностных слоев: монография. Самара: Самарский государственный технический университет, 2008. — 396 с.
10. Мышкин Н. К., Петроковец М. И. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 368 с.
11. Huq M. Z., Celis L. B. Reproducibility of friction and wear results is ball-on-disc unidirectional sliding tests of TiN-alumina pairings // Wear. — 1997. — Vol. 212. — P. 151—159.
12. Vmcoille E., Celis J. P., Roos J. R. Dry sliding wear of TiN based ternary PVD coatings // Wear. — 1993. — Vol. 165. — P. 41—49.
13. Mo J.L., Zhu M.H., Lei B., et. al. Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings — Deposited by physical vapor deposition // Wear. — 2007. — Vol. 263. — P. 1423—1429.

LITERATURA

1. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Kolesnikov D. A., Kirik G. V., A. K. M. Muhammed, Turbin P. V., Grudnickij V. V., Toryanik I. N., Nemchenko U. S. Fiziko-himicheskie i mechanicheskie svojstva nanostrukturnyh nitridnyh pokrytij // Metallofizika i novejschie tehnologii. — 2012. — Vol. 34, No. 2. — P. 139—160.
2. Toryanik I. N., Nemchenko U. S., Pogrebnyak A. D., Sobol' O. V., Grankin S. S., Turbin P. V., Bitimanova S. S. Fizicheskie zakonomernosti formirovaniya mnogoelementnyh, kompozicionnyh (mnogofaznyh) pokrytij, poluchennyh ionno-plazmennymi metodami // FIP. — 2014. — Vol. 12, No. 1. — P. 100—113.
3. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Struktura i svojstva tverdyh i sverhtverdyh nanokompozitnyh pokrytij // UFN. — 2009. — Vol. 179, No. 1. — P. 35—64.
4. Lisenkov A. A., Vetrov N. Z. Vakuumno-dugovye istochniki plazmy. — S-P.: Energoatomizdat, 2000. — 208 p.
5. Dostanko A. P. i dr. Tehnologicheskie procesy i sistemy v mikroelektronike: plazmennye, elektronno-ionno-luchevye, ul'trazvukovye. — Minsk: Bestprint, 2009. — 199 p.
6. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A. et al. Multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N Nanostructure Coatings Fabrication, High Hardness and Wear Resistance // Acta Physica polonica A. — 2013. — Vol. 123, No. 5. — P. 816—818.
7. Azarenkov N. A., Sobol' O. V., Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Kolesnikov D. A., Turbin P. V., Toryanik I. N. Vakuumno-plazmennye pokrytiya na osnove mnogoelementnyh nitridov // Metallofizika i novejschie tehnologii. — 2013. — Vol. 35, No. 8. — P. 1001—1024.
8. Pogrebnyak A. D., Pshik A. V., Beresnev V. M., Zhollybekov B. R. Zashchita obrazcov ot treniya i iznosa s pomosh'yu mnogokomponentnyh nanokompozitnyh pokrytij na osnove titana // Trenie i iznos. — 2014. — Vol. 35, No. 1. — P. 72—85.
9. Ibatullin I. D. Kinetika ustalostnoj povrezhdamosti i razrusheniya poverhnostnyh sloev: monografiya. Samara: Samarskij gosudarstvennyj

- tehnicheskij universitet, 2008. — 396 p.
10. Myshkin N. K., Petrokovec M. I. Trenie, smazka, iznos. Fizicheskie osnovy i tehni-cheskie prilozheniya tribologii. — M.: FIZ-MATLIT, 2007. — 368 p.
 11. Nuq M. Z., Celis L. B. Reproducibility of friction and wear results is ball- on- disc unidirectional sliding tests of TiN- alumina pairings // *Wear*. — 1997. — Vol. 212. — P. 151—159.
 12. Vmcoille E., Celis J. P., Roos J. R. Dry sliding wear of TiN based ternary PVD coatings // *Wear*. — 1993. — Vol. 165. — P. 41—49.
 13. Mo J. L., Zhu M. H., Lei B., et. al. Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings — Deposited by physical vapor deposition // *Wear*. — 2007. — Vol. 263. — P. 1423—1429.