

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ (Zr-Ti-Cr-Nb)N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ

*И.Н. Торяник¹, В.М. Береснев^{1,5}, И.В. Сердюк³, А.Д. Погребняк², О.В. Соболев⁴,
О.А. Дручинина⁶, М.Г. Ковалева⁶, П.В. Турбин^{1,5}, У.С. Немченко¹,
Д.А. Колесников⁶, А.Е. Дмитренко³*

¹*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина;*

²*Сумской государственный университет, Сумы, Украина;*

³*ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина;*

⁴*НТУ «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина;*

⁵*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, Харьков, Украина;*

⁶*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, Российская Федерация*

Методом вакуумно-дугового испарения цельнолитого катода с применением импульсной стимуляции получены нанокompозитные покрытия системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N. Структура покрытий характеризуется размером кристаллитов 5...10 нм. Увеличение потенциала смещения приводит к более интенсивному нитридообразованию, увеличению относительного содержания атомов Ti и Cr и к повышению твердости до 4500 HV_{0,1} ГПа. Склерометрические исследования показали высокую адгезионную прочность, что в комплексе с высокой твердостью обуславливает перспективное применение покрытий в качестве защитных для режущего инструмента.

ВВЕДЕНИЕ

Защитные покрытия являются эффективным средством повышения производительности и долговечности функциональных материалов. Благодаря высоким механическим свойствам и термической стабильности защитный слой может поддерживать функциональность инструментов в тяжелых условиях эксплуатации в течение длительного времени. Защитные покрытия призваны обеспечивать на поверхности материалов высокую твердость, низкий коэффициент трения, стойкость к окислению и износостойкость [1-3].

Среди материалов, нашедших широкое применение для формирования защитных покрытий, одними из наиболее востребованных по своему комплексу свойств являются нитриды переходных металлов. Среди бинарных систем нитридов – нитрид титана (TiN), наиболее широко используемый материал благодаря его высоким механическим свойствам и коррозионной стойкости [4]. В последнее десятилетие широкое применение получил титано-алюминиевый нитрид (Ti_{1-x}Al_xN), повышающий твердость и стойкость режущего инструмента при высокоскоростной обработке. Кроме того, добавление алюминия в состав покрытий приводит к повышению стойкости к окислению в температурном интервале 500...800 °C в связи с формированием на поверхности стойкого слоя оксида алюминия [5]. К положительным эффектам в совершенствовании функциональных свойств покрытий приводит добавление в их состав таких элементов, как хром или цирконий с образованием тройных систем [6, 7]. Таким образом, переход от двухэлементных покрытий к более сложным за счет их легирования соответствующими элементами переходных металлов является эффективным способом для изменения в

значительной степени функциональных свойств покрытия.

Следующим шагом в универсализации свойств получаемых нитридных материалов является использование четырех- и пятиэлементных систем покрытий, в которых соответственно присутствуют 3 и 4 составляющих переходных металлов и азот как компонент наполнения, стимулирующий сильные ковалентные связи [8]. Наиболее часто используемыми для получения указанных систем покрытий являются следующие вакуумно-плазменные методы: вакуумно-дуговое осаждение, магнетронное распыление [8, 9].

Цель данной работы – изучение закономерностей структурообразования многокомпонентных покрытий системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N и исследование их физико-механических характеристик.

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве метода получения покрытий системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N применялся метод вакуумно-дугового испарения. Испаряемый материал представлял собой цельнолитой катод Zr+Ti+Cr+Nb состава, ат. %: Ti – 12,32; Zr – 27,99; Cr – 37,39; Nb – 22,30. Катод изготовлен методом электронно-лучевого плавления. Покрытия осаждались в установке «Булат-6», в среде молекулярного азота на полированную поверхность подложек из стали 45, а также на поверхность подложек из кремния.

В табл. 1 приведены физико-технологические параметры получения покрытий на основе системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N.

Толщина покрытий, состояние границ между основой (подложкой) и покрытием и морфология поверхности изучались с помощью растрового элек-

тронно-сканирующего микроскопа FEI Qunta 600 FEG. Рентгеноструктурные исследования образцов с покрытием проводились на дифрактометре ДРОН-4 в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Дополнительно проводился анализ топографии поверхности покрытия на воздухе с помощью атомно-силового микроскопа производства компании NT-MDT, Россия. Применялись Si-кантилеверы марки NSG10/W2C с твердым токопроводящим покрытием W_2C толщиной 30 нм. Толщина полученных покрытий составила $\sim 7,0$ мкм. Изучение механических характеристик (твердости) слоев покрытий проводилась на твердомере ДМ-8.

Таблица 1

Физико-технологические параметры получения покрытий на основе системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N

Испаряемый материал	Покрытия	I_a , А	P_N , Па	$U_{см}$, В	Номер серии
Zr+Ti+Cr+Nb	(ZrTiCrNb)N	110	0,3	-100	1
То же	То же	110	0,7	-100	2
-«-	-«-	110	0,3	-200	3
-«-	-«-	110	0,7	-200	4
-«-	-«-	110	0,7	-200	5*

*Применялась импульсная стимуляция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований элементного состава покрытий на основе системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N в зависимости от физико-технологических параметров осаждения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты энергодисперсионного анализа покрытий на основе системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N

Номер серии	Элементный состав покрытий, ат. %			
	Zr	Ti	Cr	Nb
	Элементный состав катода до осаждения			
	27,99	12,32	37,39	22,30
1	27,87	13,47	14,89	43,77
2	23,55	12,07	14,82	49,56
3	18,54	25,73	36,95	18,78
4	20,74	28,15	31,27	19,84

На рис. 1 приведены рентгенодифракционные спектры покрытий. Решетка кубическая, структурный тип – NaCl. Результаты структурного состояния полученных покрытий приведены в табл. 3.

Как следует из табл. 3, с повышением значений потенциала смещения, подаваемого на подложку, происходит увеличение размеров кристаллитов (L).

Проведенный на основании данных табл. 2 анализ указывает на значительную зависимость состава покрытий от потенциала смещения, подаваемого на подложку, т. е. за счет потенциала смещения увеличивается энергия падающих частиц, что приводит к более высокой радиационной составляющей при формировании структуры покрытий. Так, увеличе-

ние потенциала смещения до -200 В приводит к повышению содержания сильных нитридообразующих составляющих Ti и Cr, а также содержания азотных атомов.

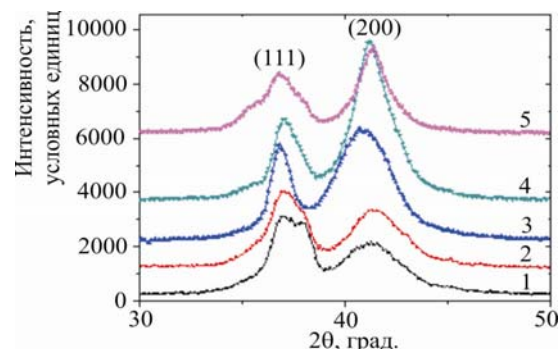


Рис. 1. Участки дифракционных спектров конденсата (Zr-Ti-Cr-Nb)N, осажденного вакуумно-дуговым методом: 1 – $P = 0,3$ Па, $U_{см} = -100$ В; 2 – $P = 0,7$ Па, $U_{см} = -100$ В; 3 – $P = 0,3$ Па, $U_{см} = -200$ В; 4 – $P = 0,7$ Па, $U_{см} = -200$ В; 5 – $P = 0,7$ Па, $U_{см} = -200$ В (импульсная стимуляция)

Таблица 3

Размер кристаллитов (L) и период решетки (a) покрытий на основе системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N

Параметры	Номер серии				
	1	2	3	4	5
L , нм	4,5	5,2	5,1	6,9	7,3
a , нм	0,4359	0,4365	0,441	0,4381	0,4371

Прямые исследования структуры полученных покрытий на основе системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N проводились с помощью электронного микроскопа Jeol Jem-2100. На рис. 2 представлены электронно-микроскопические изображения покрытий системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N. Видно, что формируемая кристаллическая структура – очень мелкодисперсная, что соответствует результатам, приведенным в табл. 3.

Твердость, как наиболее показательная механическая характеристика покрытий на основе системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N, приведена в табл. 4. Отпечатки наносились на расстоянии 1,0 мм друг от друга, на каждом образце проводилось по 10 измерений. Для снижения влияния капельной составляющей и более точного измерения твердости часть покрытий после осаждения полировалась.

Адгезионные характеристики покрытий определялись скретч-тестером REVETEST (CSM Instruments). Для этого на поверхность образцов с покрытиями алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм наносились царапины при непрерывно нарастающей нагрузке и осуществлялась регистрация физических параметров: акустической эмиссии, коэффициента трения и глубины проникновения индентора. Для получения достоверных результатов проведено нанесение двух царапин на поверхность покрытия. Подложками для осаждения покрытий являлись цилиндры из стали X18H10T диаметром 30,0 мм, высотой 5,0 мм, на полированную поверхность кото-

рых наносились покрытия системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N. Толщина покрытий составила 6,2 мкм.

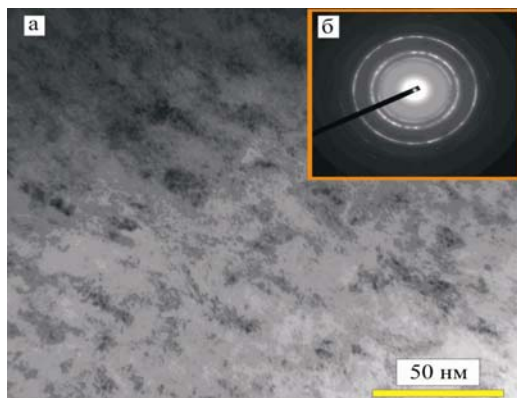


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение покрытий системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N: а – светлопольное изображение микроструктуры покрытия; б – картина микродифракции

Таблица 4
Результаты измерения твердости покрытий на основе системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N

Номер серии	Твердость, HV _{0,1} ГПа	Примечание
1	3093	Покрытия не полировались
1	3652	Покрытия полировались
2	3478	Покрытия не полировались
3	3886	Покрытия не полировались
3	3996	Покрытия полировались
4	4393	Покрытия полировались
5	4457	Покрытия полировались

Фиксировались следующие основные критические нагрузки по изменению кривых зависимости коэффициента трения и акустической эмиссии от нагрузки скрайбирования: L_{C1} – характеризует момент появления первой шевронной трещины; L_{C2} – момент появления шевронных трещин; L_{C3} – разрушение носит когезионно-адгезионный характер; L_{C4} – локальное отслаивание участков покрытия; L_{C5} – пластичное истирание покрытия до подложки. В табл. 5 приведены результаты адгезионных испытаний образцов с покрытиями, полученными при разных технологических параметрах осаждения. После нанесения покрытий с целью снижения влияния капельной составляющей применялось полирование. Для сравнения использовались образцы с покрытием на основе TiN, полученные методом вакуумно-дугового осаждения с твердостью $H = 28,0$ ГПа.

На рис. 3 приведены кривая изменения коэффициента трения (μ) при перемещении алмазного индентора по поверхности покрытия системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N (образец №4), а также кривая изменения сигнала акустической эмиссии (АЕ).

Как видно (см. рис. 3), условно процесс разрушения покрытия при царапании алмазным индентором можно разделить на несколько стадий. Вначале происходит монотонное проникновение индентора в покрытие и появляются первые трещины (нагрузка до 15,21 Н), коэффициент трения (μ) повышается,

однако сигнал акустической эмиссии сохраняется неизменным. В дальнейшем, с повышением нагрузки, происходит появление шевронных и диагональных трещин [11, 12], что приводит к повышению коэффициента трения до значения 0,3. При нагрузке выше 14 Н резко повышается уровень амплитуды сигнала акустической эмиссии, значение которой остается примерно на одном уровне до окончания испытаний. В дальнейшем, с повышением нагрузки, достигающей 62 Н, происходит локальное истирание покрытия, вплоть до материала подложки (рис. 4).

Таблица 5
Сравнительные результаты адгезионных испытаний покрытий на основе системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N и на основе TiN

Критические нагрузки	Номер серии					
	1	2	3	4	5	TiN
L_{C1}	10,94	11,8	10,35	15,21	9,49	21,31
L_{C2}	18,69	20,93	18,42	24,29	30,37	30,91
L_{C3}	26,95	30,35	23,12	33,45	34,38	40,28
L_{C4}	39,15	45,94	45,12	40,97	40,49	48,84
L_{C5}	49,09	56,17	61,08	62,06	58,23	–

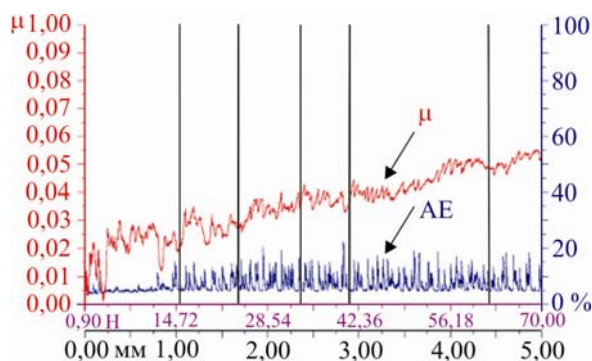


Рис. 3. Результаты измерения коэффициента трения и акустической эмиссии (образец №4). В миллиметрах представлена длина пути скрайбирования

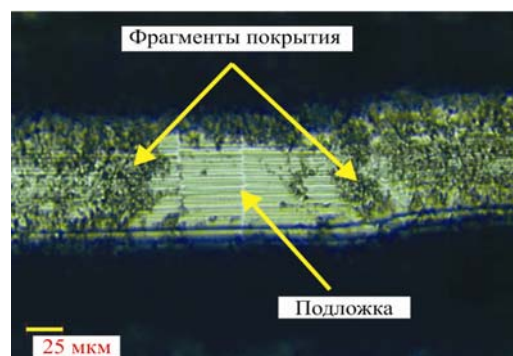


Рис. 4. Изображение сохранившихся фрагментов покрытия на дне царапины после воздействия алмазного индентора

Сравнительный анализ свидетельствует, что покрытия при царапании истираются, но не отслаиваются, т. е. разрушаются по когезионному механизму, связанному с пластической деформацией и образованием усталостных трещин в материале покрытия.

Работа выполнялась авторами в рамках комплексных госбюджетных НИР 0112U006974 и 0113U001079, финансируемых Министерством образования и науки Украины. Часть работы выполнена на диагностическом оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Белгородского государственного национального исследовательского университета «Диагностика структуры и свойства наноматериалов» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт»: профессору А.А. Андрееву и старшему научному сотруднику В.А. Столбовому за помощь в подготовке и проведении экспериментов и содержательное обсуждение полученных результатов.

ВЫВОДЫ

Методом вакуумно-дугового испарения цельнолитого катода в среде реакционного газа азота получены покрытия системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N. Кристаллиты покрытий системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N, в зависимости от значений параметров осаждения, характеризуются средним размером 5...10 нм. Твердость полученных покрытий достигает значения 4457 HV_{0,1} ГПа. Покрытия характеризуются хорошей адгезионной прочностью и при испытаниях разрушаются по когезионному механизму. По физико-механическим характеристикам полученные покрытия системы (Zr-Ti-Cr-Nb)N перспективны для использования такого типа покрытий в качестве защитных для режущего инструмента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Наноструктурные покрытия* // Под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссона. М.: «Техносфера», 2011, 792 с.

2. Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман. *Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии*. М.: «Техносфера», 2010, 528 с.

3. Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк и др. *Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности*. Сумы: «Сумской госуниверситет», 2012, 683 с.

4. Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. *Тугоплавкие соединения*. М.: «Металлургия», 1976, 530 с.

5. Т. Ikeda, H. Satoh. Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method // *Thin Solid Films*. 1991, v. 195, p. 99-110.

6. М.В. Гольцев, С.В. Гусакова. Ионно-плазменные покрытия на основе тройных нитридов переходных металлов // *Вестник БГУ. Сер. I*. 2008, №2, с. 15-18.

7. Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, В.М. Береснев и др. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2013, т. 35, №8, с. 1001-1024.

8. И.И. Аксенов, А.А. Андреев, В.А. Белоус и др. *Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование*. Киев: «Наукова думка», 2012, 727 с.

9. Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, В.М. Береснев. *Инженерия вакуумно-плазменных покрытий*. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2011, 344 с.

10. D.V. Shtansky, A.N. Sheveiko, M.I. Petrzhhik, et al. Hard tribological Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2005, v. 200, p. 208-212.

11. Д.В. Штанский, М.И. Петрижик, И.А. Башкова и др. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca, Zr)-(C, N, O, P) для ортопедических и зубных имплантатов // *ФТТ*. 2006, т. 46, в. 7, с. 1231-1238.

Статья поступила в редакцию 25.09.2013 г.

СТРУКТУРА І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПЗИТНИХ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ (Zr-Ti-Cr-Nb)N, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ВИПАРОВУВАННЯ

І.М. Торяник, В.М. Береснев, І.В. Сердюк, О.Д. Погребняк, О.В. Соболев, О.О. Дручиніна, М.Г. Ковальова, П.В. Турбін, У.С. Немченко, Д.О. Колесніков, О.Є. Дмитренко

Методом вакуумно-дугового випаровування суцільнолитого катода із застосуванням імпульсної стимуляції отримані нанокмпозитні покриття системи (Zr-Ti-Cr-Nb)N. Структура покриттів характеризується розміром кристалітів 5...10 нм. Підвищення потенціалу зсуву призводить до більш інтенсивного нітридоутворення, при цьому збільшуючи відносний вміст атомів Ti та Cr і підвищуючи твердість до 4500 HV_{0,1} ГПа. Склерометричні дослідження показали високу адгезійну міцність, що в комплексі з високою твердістю обумовлює перспективне застосування покриттів в якості захисних для різального інструменту.

STRUCTURE AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE COATINGS OF THE SYSTEM (Zr-Ti-Cr-Nb)N, OBTAINED BY VACUUM-ARC EVAPORATION METHOD

I.N. Toryanik, V.M. Beresnev, I.V. Serdyuk, A.D. Pogrebnjak, O.V. Sobol, O.A. Druchinina, M.G. Kovaleva, P.V. Turbin, U.S. Nyemchenko, D.A. Kolesnikov, A.Ye. Dmitrenko

Nanocomposite coatings of the system (Zr-Ti-Cr-Nb)N were obtained by vacuum-arc evaporation of a unit-cast cathode with the use of pulse stimulation. The structure of the coatings is characterized by the size of crystallites of 5...10 nm. Increased bias potential leads to more intense nitride formation thus increasing the relative content of Cr and Ti atoms and improving the hardness up to 4500 HV_{0,1} GPa. Sclerometry studies showed high adhesive strength, which in combination with high hardness makes them promising for use as protective coatings for cutting tool.