

Триботехнические, физико-механические свойства и термическая стабильность нано- и микрокомпозитных покрытий на основе Ti-Al-N

А.Д. Погребняк^{1,2}, А.А. Дробышевская³, М.В. Ильяшенко^{1,2}, Г.В. Кирик⁴,
Ф.Ф. Комаров⁵, В.М. Береснев³, Н.А. Махмудов⁶, Ш.М. Рузимов⁶,
А.П. Шипиленко^{1,2}, Ю.Ж. Тулеушев⁷

¹Сумской институт модификации поверхности, Украина

²Сумский государственный университет, Украина

³Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков)
Украина

⁴Концерн "Укрросметалл" (Сумы)
Украина

⁵Белорусский государственный университет (Минск)
Беларусь

⁶Самаркандский филиал Ташкентского университета информатики
Узбекистан

⁷Институт ядерной физики НЯЦ республики Казахстан (Алматы)
Казахстан

Поступила в редакцию 18.03.2010

В работе представлен краткий обзор результатов по исследованию нанокомпозитных комбинированных покрытий на основе Ti-Al-N/Ti-N/Al₂O₃. С помощью методов: оже-электронной спектроскопии, ядерных реакций, Резерфордского обратного рассеяния ионов, рентгенодисперсного микроанализа, растровой электронной микроскопии, рентгено-фазового анализа, оптической микроскопии, нано- и микротвердости, испытаний на износ по схеме цилиндр-плоскость, а также коррозионных испытаний и термического отжига на воздухе до 900 °С обнаружено, что эти покрытия обладают высокими физико-механическими защитными свойствами. Показано, что эти многослойные покрытия можно использовать как для защиты от внешних воздействий (твердость, износ, коррозия, температура), так и для восстановления размера изношенных деталей, используемых в производстве.

Ключевые слова: термическая стабильность, износостойкость, твердость, коррозионные свойства, многослойное покрытие.

У роботі представлений короткий огляд результатів по дослідженню нанокомпозитних комбінованих покриттів на основі Ti-Al-N/Ti-N/Al₂O₃. За допомогою методів: оже-електронної спектроскопії, ядерних реакцій, Резерфордівського зворотного розсіювання іонів, рентгенодисперсного мікроаналізу, растрової електронної микроскопії, рентгено-фазового аналізу, оптичної микроскопії, нано- і мікротвердості, випробувань на зношування за схемою циліндр-площина, а також корозійних випробувань і термічного відпалу на повітрі до 900 °С виявлено, що ці покриття мають високі фізико-механічні захисні властивості. Показано, що ці багат шарові покриття можна використовувати як для захисту від зовнішніх впливів (твердість, зношування, корозія, температура), так і для відновлення розміру зношених деталей, що використовуються у виробництві.

Ключові слова: термічна стабільність, зносостійкість, твердість, корозійні властивості, багат шарове покриття.

In the brief review the results of researches of nanocomposite combined coatings on the basis Ti-Al-N/Ti-N/Al₂O₃ are presented. With the help of methods: auge-electron microscopy, nuclear reactions, rutherford back-scattering of ions, X-ray dispersion microanalysis, scanning electron microscopy, X-ray phase analysis XRD, optical microscopy, nano- and microhardness, wear tests under the scheme the cylinder-plane and also corrosion tests and thermal annealing on air up to 900 °C was shown that these coatings have high physical-mechanical protective properties. It was demonstrated that these multi-layer coatings can be used as for protection against external effects (hardness, wearing, corrosion, temperature) and for recovery of the size of worn-out parts operating in industry.

Keywords: thermal stability, wear stability, hardness, corrosion properties, multi-layer coating.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, нанокompозитные покрытия на основе Ti-Al-N обладают высокими физико-механическими свойствами наряду с высокой твердостью и модулем упругости. Но большие значения твердости формируются в покрытиях при малых размерах нанозерен.

В работе [1] мы показали, что конденсация покрытия из Ti-Al-N на толстое покрытие из Ni-Cr-B-Si-Fe приводит к улучшению физико-механических свойств, однако значения твердости достигают всего $22 \pm 1,8$ ГПа, что связано, в первую очередь, с большими размерами нанозерен ($17 \div 22$) и ($34 \div 90$) нм. Осаждение тонкой пленки толщиной не более 3,5 мкм на толстое покрытие из Ni-Cr-B-Si-Fe проводили распылением сплавной мишени магнетрона Ti-Al.

В работе [2] на стальные образцы осаждалось покрытие Ti-Al-N толщиной 2,5 мкм с помощью вакуумно-дугового источника в ВЧ разряде. В исследуемом покрытии была высокая твердость, которая достигала значений до $35 \pm 2,1$ ГПа, и при этом покрытие обладало высокой стойкостью к износу, задиорообразованию и обладало более низким коэффициентом трения (по сравнению с TiN). В данной работе мы остановились на создании многослойного нанокompозитного покрытия Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 , осажденного несколькими технологиями, которое, по нашему мнению, должно обладать высокими физико-механическими, коррозионными свойствами и иметь высокую стойкость к температуре.

Таким образом, целью настоящей работы было создание многокомпонентных комбинированных покрытий на основе Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 на подложке из стали, и исследование их структуры и физико-механических свойств.

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На образцы нержавеющей стали 321 толщиной ($2,5 \div 3$) мм наносили покрытие с помощью плазменно-детонационной технологии на установке "Импульс-6" толщиной около 50 мкм (используя при этом порошок из $\alpha-Al_2O_3$ с размерами фракции от 23 до 56 мкм). Покрытия шириной около 20 мм

осаждались за один проход, расход газов и емкость батарей была такая же, как в работе [3].

После очистки поверхности тлеющим разрядом на покрытия из Al_2O_3 в газовой среде N/Ar наносили TiN покрытие толщиной ($1,8 \div 2,2$) мкм при токе горения дуги титанового катода 100 А.

Затем, используя сплавной катод из TiAl, конденсировали покрытие из Ti-Al-N толщиной около $2,2 \div 2,5$ мкм также в среде N/Ar. Таким образом, толщина трехслойного многокомпонентного покрытия составляла ($53 \div 56,5$) мкм.

Для анализа структуры покрытия использовали методы: дифракции рентгеновских лучей (РСА), частично ПЭМ анализ, растровую электронную микроскопию с микроанализом (SEM с EDS). Для анализа состава применяли Резерфордское обратное рассеивание ионов (используя при этом ионы $^4H^+$ с энергией 2,29 МэВ и протоны с $E = 1,001$ МэВ). На отдельных образцах были проведены исследования с помощью оже-электронной спектроскопии. Коррозионные испытания проводили в стандартной ячейке [4 – 6], а тесты на стойкость к износу проводили по схеме цилиндр-плоскость.

На нескольких образцах были приготовлены поперечные и косые шлифы (под углом ($7 \div 10^\circ$)) для анализа элементов по глубине многослойного покрытия с помощью электронного микроскопа, микроанализа и XRD-анализа в точечном режиме, и для наноиндентации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В табл. 1 представлены результаты расчетов нанотвердости H и модуля упругости E для каждого из слоев этой многослойной структуры. Как видно из этих данных, наибольшими твердостью $H = 35 \pm 1,8$ ГПа и модулем упругости $E = 327 \pm 17$ ГПа обладает слой Ti-Al-N. Оценки размеров зерен по Дебаю-Шереру показали, что размер зерен поверхностного слоя составляет ($10 \div 12$) нм, размер зерен второго слоя покрытия из TiN несколько выше – ($20 \div 35$) нм, а размер зерен покрытия из Al_2O_3 имеют широкий спектр разброса значений от единиц, десятков микрон до 25% зерен, имеющих размер меньше, чем 100 нм.

Таблица 1

Значения твердости и модуля упругости, размеры слоев трехслойного нанокompозитного комбинированного покрытия, осажденного на нержавеющую сталь

Состав покрытия	H , ГПа	E , ГПа	Размер зерен, нм	Размер слоев, нм
Ti-Al-N	$35 \pm 1,8$	327 ± 13	$10 \div 12$	$2,2 \div 2,5$
Ti-N	22 ± 6	240 ± 16	$20 \div 35$	$1,8 \pm 0,2$
Al_2O_3	16 ± 20	194 ± 8	$10^4 \div 10^5$	48 ± 52
Steel				

Таким образом, получается, что третий слой покрытия, состоящий из керамики Al_2O_3 , есть дисперсно упрочненный, а не наноструктурный.

На рис. 1. представлены спектры обратного рассеяния (РОР) ионов (а) и протонов (б), полученных для многослойного покрытия Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 . Из этих спектров видно, что в покрытии имеются следующие элементы: N, O, Al, Ti, небольшая концентрация атомов Nb и совсем немного Ta (последние присутствуют со стенок камеры источника).

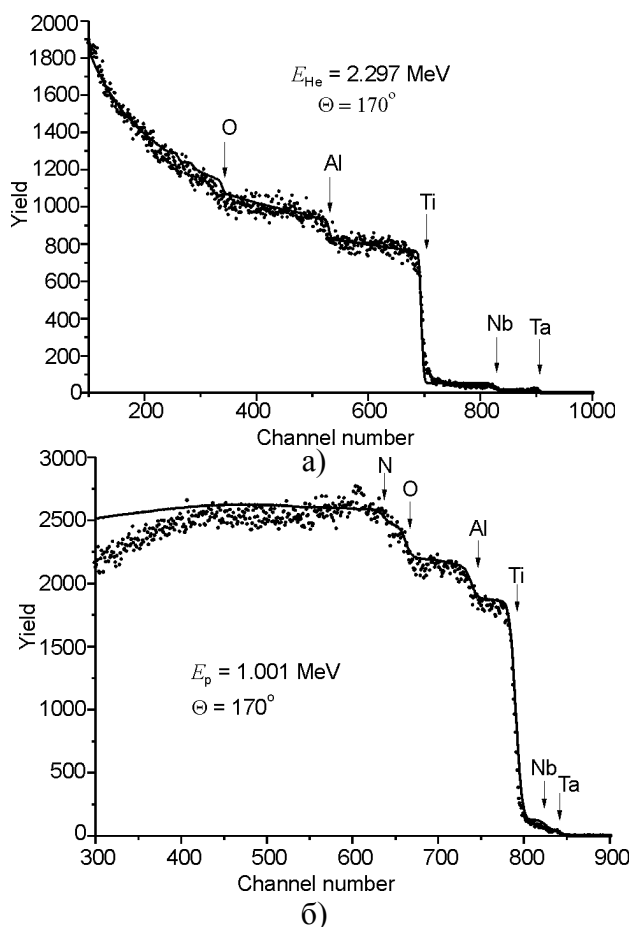


Рис. 1. Экспериментальные спектры обратного рассеянных ионов, полученные для многослойного покрытия Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 : а) – ионов гелия с энергией 2,297 МэВ; б) – протонов с энергией 1,01 МэВ.

Стехиометрия предполагаемого соединения, полученная из спектров по формулам [3], близка к $(Ti_{60}Al_{40})N$. Имеется также и небольшое количество TiN со второго слоя и даже “слегка” захватывает протонами третий слой из Al_2O_3 (граница которого не видна на спектре).

На рис. 2 представлен косой шлиф, на котором показан 1^й слой (а) и 2 – 3^й слои (б). Этот шлиф сделан для того, чтобы можно было провести микроанализ этих слоев, а также все измерения, связанные с наноиндентором.

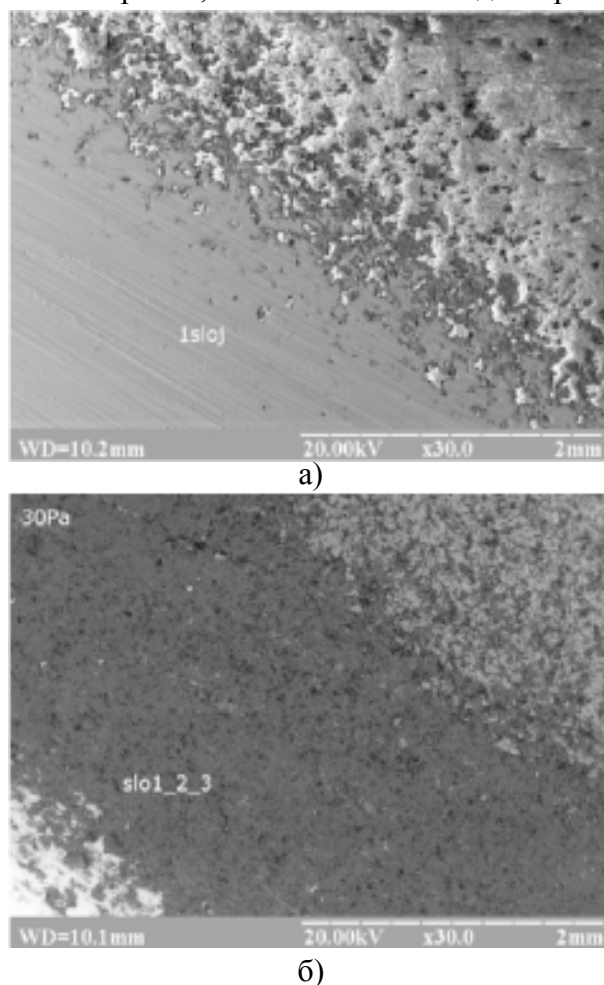


Рис. 2. Изображение участка “косого шлифа” под углом $(7 \div 10)^\circ$ многослойного нанокompозитного покрытия на основе Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 : а) – 1 слой нанокompозитного покрытия, б) – 2 и 3 слои покрытия.

На рис. 3а, б, в представлен элементный состав подложки (321 стали) с небольшими добавками (а) за счет диффузии во время осаждения плазменной струей и последующего оплавления покрытия без порошка. На изображении элементного состава точка в слое из Al_2O_3 имеет соотношение Al и O (70% и 20%) соответственно, что указывает на то, что часть Al входит в состав толстого покрытия из Al_2O_3 , а часть в состав Ti-Al-N, однако Ti меньше, чем 0,2 вес. %.

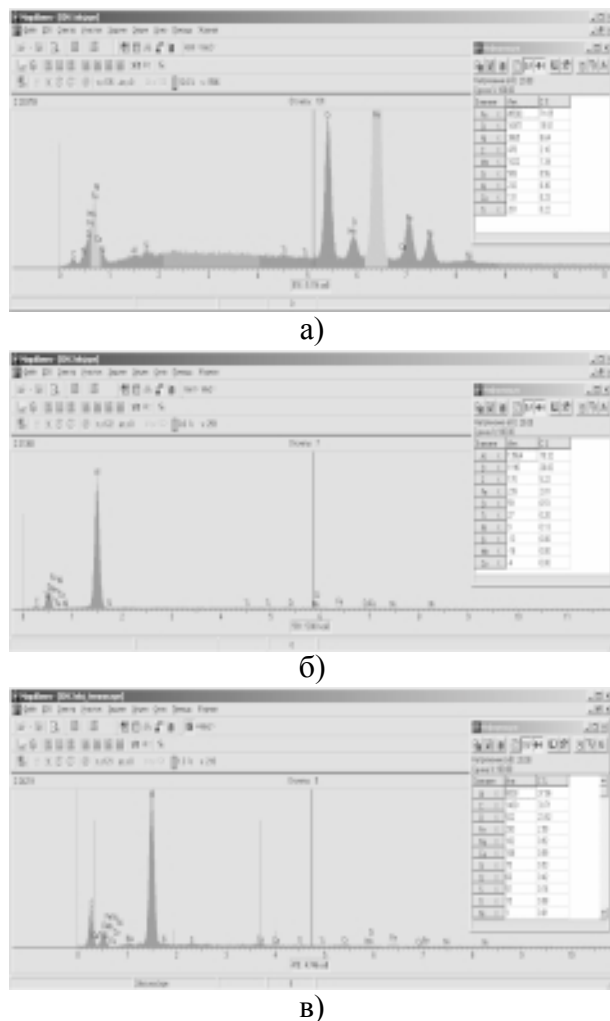


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры, полученные с участков “косого шлифа” многослойного покрытия: а) – поверхность межфазной области покрытия из Al_2O_3 (подложка); б) – второй слой TiN; в) – третий (верхний) слой TiAlN.

На рис. 4 представлены дифрактограммы, полученные на многослойном нанокompозитном покрытии Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 в исходном состоянии. Как видно, в покрытии присутствуют такие фазы: Al_2O_3 , TiN, AlTi₃N (AlTiN); возможно присутствие фазы $Cr_{0,19}Fe_{0,7}Ni_{0,11}$ от подложки. После отжига 600 °C, фазовый

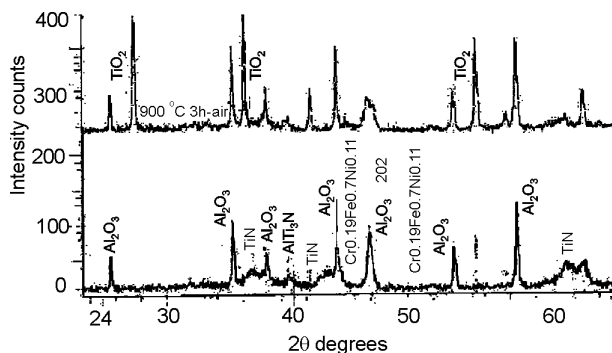


Рис. 4. Участки дифрактограмм, снятые для многослойного нанокompозитного покрытия Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 после осаждения (через несколько недель) и после отжига при 900 °C на воздухе в течение 3-х часов.

состав покрытия не менялся. Однако отжиг при 900 °C в течение 3^х часов на воздухе (см. рис. 5 и дифрактограмму на рис. 4 верхняя кривая) приводит к формированию TiO_2 , а фаза Al_2O_3 стала более микрокристаллической и состояла только из $\alpha-Al_2O_3$. Т.е. в результате 3^х часового отжига, при температуре 900 °C в воздушной среде происходит полное окисление Ti и Al, твердость покрытия также резко уменьшилась и стала равной $H = (8,8 \div 12)$ ГПа. Таким образом, верхние 2 слоя окисляются (полностью только 1-й и часть второго), а в слое из Al_2O_3 не происходит

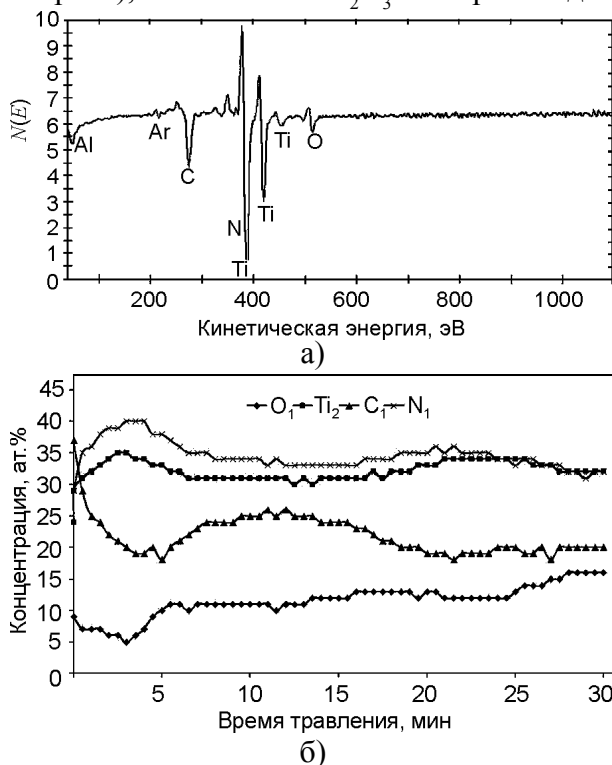
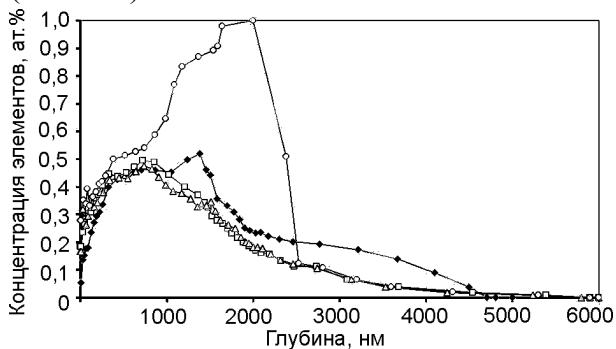


Рис. 5. Энергетические оже-спектры: а) – снятые с поверхности многоэлементного покрытия; б) – профили концентрации элементов по глубине (толщине) многослойного покрытия.

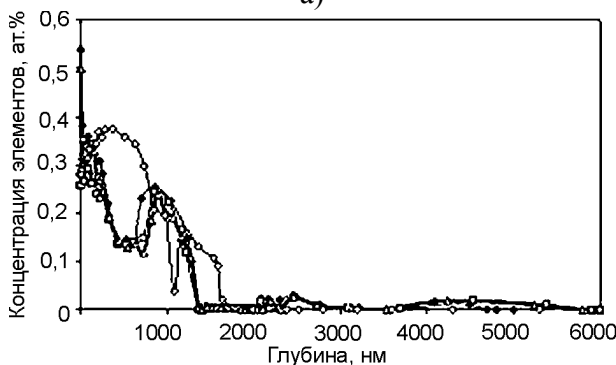
переход из α -фазы (может быть из-за того, что переход в γ -фазу начинается при температурах выше 950 °С).

На рис. 5а, б представлены результаты оже-анализа покрытия. Как видно из этих результатов, в покрытии есть Ti, N, Al, C, и O (последний в небольшом количестве, по сравнению с концентрацией Ti и N). После травления в течение (5 ÷ 7) минут концентрация N и Ti выравнивается (32 ÷ 35) ат.%, а после 20 минут профили концентраций этих элементов совпадают, что говорит об определенной стехиометрии.

Дополнительные исследования с помощью метода ядерных реакций (который имеет более высокий предел обнаружения, по сравнению с РОР анализом), позволили определить профили концентрации всех элементов по глубине покрытия почти до 6 мкм (6000 нм).



а)



б)

Рис. 6. Распределение элементов, составляющих нанокompозитное многослойное покрытие по глубине, полученное с помощью ядерных реакций в исходном состоянии и после отжига.

Из рис. 6 а, б очень хорошо видна толщина верхнего покрытия, которая составляет 2,5 мкм, хотя наблюдаются “хвосты”, полученные элементами, которые достигают глубины свыше 4 мкм.

На рис. 7 представлены результаты РОР анализа для всех основных элементов, входящих в состав покрытия до и после отжига образцов с покрытиями. Из этих результатов следует то, что в покрытии происходят значительные изменения. Во-первых, концентрация Ti (пиковая) уменьшается, происходит “размытие” профиля Ti, образуется соединение TiO_2 , значительно уменьшается концентрация N, кроме того, происходит перераспределение Al и изменение его состояния, т.е. часть Al образует окисел Al_2O_3 . Данные результаты хорошо согласуются с результатами XRD анализа до и после отжига в воздухе при температуре 900 °С в течение 3 часов (рис. 4).

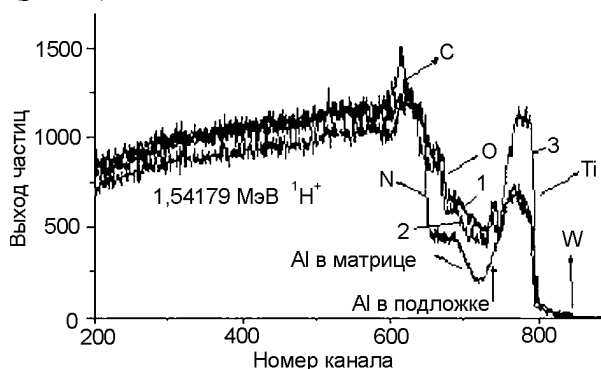
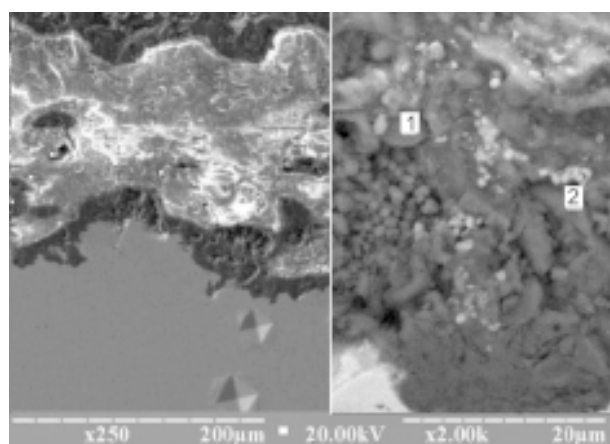


Рис. 7. Спектры обратного рассеяния ионов (водорода), полученные с многослойного покрытия Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 для разных режимов: 1 – термический отжиг при $T = 600$ °С в вакууме в течение 3 часов, 2 – обработка сильноточным электронным пучком (СЭП), 3 – исходное состояние после осаждения.

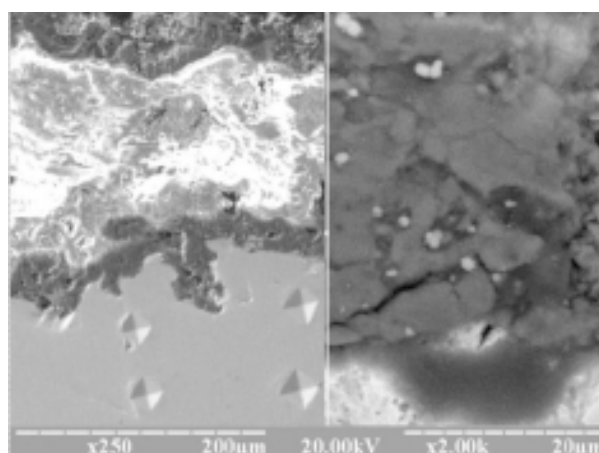
На рис. 8а, б и рис. 9а, б представлены изображения поверхностных покрытий до и после отжига в воздухе до 600 °С, а также протравленные шлифы (поперечные). Из этих изображений следует, что особенных изменений в структуре покрытия и его элементном составе не происходит. Видна четкая граница покрытия, осажденного с помощью вакуумно-дугового источника, а именно слой (Ti-N), слой Ti-Al-N и слой толстого покрытия из Al_2O_3 , полученного с помощью плазменно-детонационной технологии. Микроанализ, проведенный как раз в нескольких точках покрытия с поверхности и по шлифу, показал, что не наблюдается значительных изменений в элементном составе, кроме увеличения концентрации C, O и небольшого



а) б)

Рис. 8. Структура поперечного шлифа многослойного нано-микрокомпозитного – а) и вид поверхности – б) в исходном состоянии после осаждения (через 3 месяца).

уменьшения концентрации N (азота). Таким образом, можно сказать, что термический отжиг трехслойного нанокомпозитного покрытия даже на воздухе до температуры 600 °С не влияет на элементный и структурный состав покрытия, чего нельзя сказать об отжиге с помощью электронного пучка (до плавления).



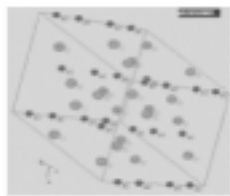
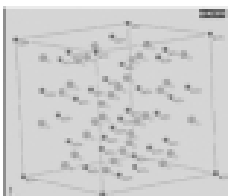


а) б)

Рис. 9. Изображение структуры поперечного шлифа многослойного нано-микрокомпозитного покрытия – а) после отжига при 600 °С и изображение поверхности этого покрытия – б).

В табл. 2 представлены все виды и параметры фаз решеток, составляющих композицию покрытия после осаждения (до отжига). Как видно из этой таблицы и рисунков, а также параметров решеток, которые получены из рентгенограмм (см. рис. 4), значительных отличий мы не видим, кроме как возможных макронапряжений в покрытии и возможных

Таблица 2

Параметры решеток, вид решеток элементарных ячеек, фаз, составляющих нано-микрокомпозитное покрытие

Фаза	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	TiN	Cr
Тип решетки	$R\bar{3}c$ [211]	$Fd3m$ [255]	$Fm3m$ [211]	$Im3m$ [211]
Номер группы Федорова	167 [262]	227 [262]	225 [262]	229 [262]
Вид элементарной ячейки				
Количество атомов в ячейке, N	30	53,3 (56)	8	2
a , Å	4,77	7,90	4,25	2,88
c , Å	12,88	–	–	–
V , Å ³	253,43	493,04	76,87	23,86
HKL	104	400	111	110
2θ , град.	35,2	45,9	36,6	44,5
$P(\theta)_{\text{HKL}}$	19,14	10,60	17,78	11,42
F_{HKL}	80,67	196,55	45,69	33,4
P_{HKL}	6	6	8	12
I_{HKL} , мм	157	64	37	25

микронапряжений в решетках фаз, составляющих покрытие.

На рис. 11 представлены результаты испытаний по износу поверхности покрытия при истирании ее по схеме плоскость-цилиндр.

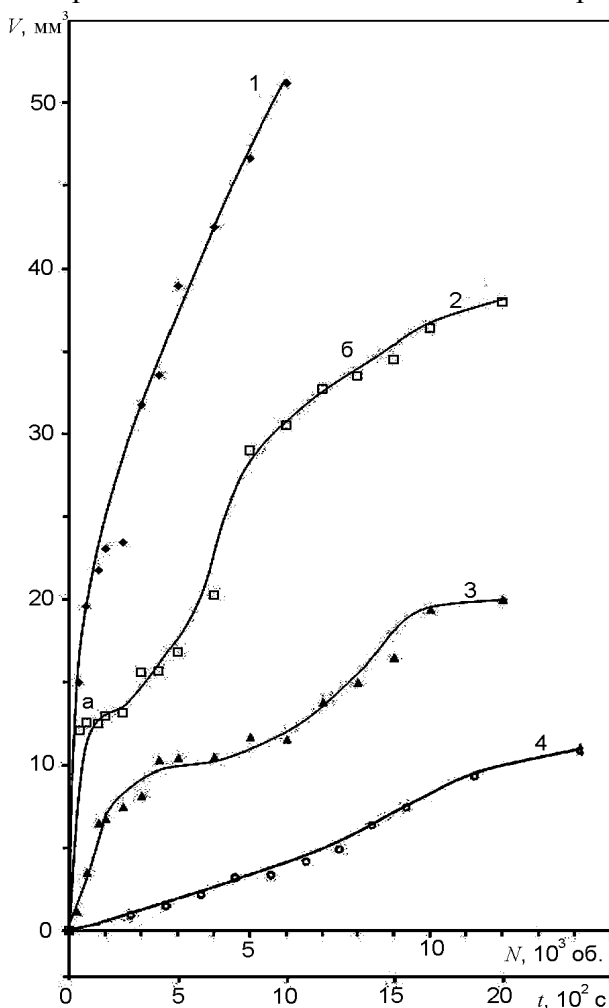


Рис. 11. Зависимости износа материала при трении цилиндра по поверхности образцов: 1 – исходное состояние; 2 – покрытие из Al_2O_3 ; 3 – покрытие из $\text{Ti-N}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 4 – многослойное нанокompозитное покрытие из $\text{Ti-Al-N}/\text{Ti-N}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Как видно из этих результатов, самой большой износ происходит при истирании цилиндра по поверхности подложки (кривая 1). Затем, после нанесения покрытия из Al_2O_3 плазменно-детонационной технологией (кривая 2), наблюдается уменьшение износа. Уменьшение износа видно также после осаждения покрытия TiN , по сравнению с Al_2O_3 . Наименьший износ обнаружили при истирании многослойного нанокompозитного покрытия $\text{Ti-Al-N}/\text{Ti-N}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Верхний слой покрытия (или другими словами “сендвич” из $\text{Ti-Al-N}/\text{Ti-N}$) дает значительное уменьшение износа.

Коррозионные испытания, которые были проведены в электрохимической лаборатории (Салоники, Греция) по международным стандартам в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и простым микровзвешиванием после определенного времени (время выдержки в течение $(3 \div 6)$ месяцев) в растворах NaCl и HCl , показали высокую стойкость покрытия по сравнению с растворением подложки из стали 321 (стандарт Европейский).

ВЫВОДЫ

Таким образом, полученные многослойные нано-микрокомпозитные покрытия на основе $\text{Ti-Al-N}/\text{Ti-N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обладают термической стабильностью на воздухе до температуры 900°C . Кроме того, они обладают высокой стойкостью к износу при трении цилиндра по поверхности и высокой коррозионной стойкостью в среде NaCl , H_2SO_4 . Однако отжиг при температуре 900°C на воздухе приводит к окислению верхнего слоя из Ti-Al-N полностью, и второго слоя из Ti-N частично. Твердость покрытия резко уменьшается более, чем в 2 раза. В тоже время, импульсный пучок электронов (без оплавления поверхности) не уменьшает значения твердости, возможно, из-за кратковременного воздействия, однако приводит к перераспределению примесей (элементов, входящих в состав покрытия) на межфазных границах многослойного покрытия.

Работа выполнялась в рамках проекта МНТЦ К-1198 и частично НАН Украины “Наносистемы, нанокompозиты и наноматериалы” и госбюджетной НИР в соответствии с координационным планом МОН Украины № госрегистрации 0110U001258.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны сотрудникам Сумского института модификации поверхности, института ядерной физики Национального ядерного центра Казахстана за помощь в проведении экспериментов, а также Dr. F. Noly, prof. P. Misailidis (from Thessaloniki, Greece) за коррозионные испытания.

ЛИТЕРАТУРА

3. Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Береснев В.М., Кылышканов М.К., Кирик Г.В., Дуб С.Н., Комаров Ф.Ф., Шипиленко А.П., Тулеушев Ю.Ж. Нанокompозитные защитные покрытия на основе Ti-Al-N/Ni-Cr-B-Si-Fe, их структура и свойства//ЖТФ.– 2010. – Вып. 7.
4. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Турбин П.В., Дуб С.Н., Кирик Г.В., Кылышканов М.К., Швец О.В., Грищенко В.И., Шипиленко А.П. Трибологические и механические свойства нанокompозитных покрытий из Ti-Al-N, осажденных ионно-плазменным методом// Трение и износ. – 2010. – Вып. 2.
5. Pogrebnyak A.D., Kravchenko Yu.A., Kislitsynb S.B., Ruzimovc Sh.M., Nolid F., Misaelidesd P., Hatzidimitrioud A. TiN/Cr/Al₂O₃ and TiN/Al₂O₃ hybrid coatings structure features and properties resulting from combined treatment//Surf. And Coat. Tech. – 2006. –Vol. 201. – P. 2621-2632.
6. Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Даниленок М.М., Береснев В.М., Кирик Г.В., Жуковский П.В., Тулеушев Ю.Ж. Исследования структуры и физико-химические свойства нанокompозитных комбинированных покрытий на основе Ti-Cr-N/Ni-Cr-B-Si-Fe//Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Вып. 12. – С. 61-69.
7. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев. – Харьков: ХНУ, 2007. – 560 с
8. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых наноструктурных покрытий //Успехи физических наук. – 2009. – № 179, П.1. – С. 35-64.

© Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Ильяшенко М.В., Кирик Г.В., Комаров Ф.Ф., Береснев В.М., Махмудов Н.А., Рuzимов Ш.М., Шипиленко А.П., Тулеушев Ю.Ж., 2010