

Ф.Ф. КОМАРОВ, д-р физ.-мат. наук, член-корр. НАНБ,
С.В. КОНСТАНТИНОВ (БГУ),
В.А. КУКАРЕКО, д-р техн. наук (ОИМ НАНБ),
В.В. ПИЛЬКО, канд. физ.-мат. наук (БГУ)

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МИКРОТВЕРДОСТЬ СЛОЕВ TiN, TiCrN, TiSiN И TiAlN, НАНЕСЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ МЕТОДОМ НА ПОДЛОЖКИ ИЗ СТАЛИ 12Х18Н10Т

Введение. Приоритетным направлением современной инженерии поверхности является разработка новых материалов, в частности, создание многокомпонентных нанокомпозитных покрытий с характерным размером зерна менее 100 нм. Одним из таких направлений является создание наноструктурированных сверхтвердых тонкопленочных покрытий на основе TiN. В работах зарубежных авторов (например, [1]) было установлено, что при легировании нитрида титана хромом, кремнием, алюминием наблюдается значительное улучшение эксплуатационных характеристик. Такие покрытия могут быть использованы в машиностроении, электронной технике, авиационной и космической технике, металлообработке, медицинской технике. Целью данной работы является установление влияния добавок Al, Si, Cr на структуру и свойства покрытия TiN.

Методы нанесения покрытий и исследования полученных структур. В качестве подложек для нанесения вакуумных покрытий использовались цилиндрические заготовки (диаметром 15 мм, толщиной 4 мм), изготовленные из проката стали 12Х18Н10Т. Нанесение покрытий проводили на разных режимах: с недостатком (режим А) и избытком реактивного газа (режим С).

Покрытия наносились методом контролируемого реактивного магнетронного распыления композиционных мишеней на основе титана. Исследовали покрытия TiN, TiSiN, TiCrN, TiAlN. Для магнетронного нанесения пленок была использована вакуумная установка типа УРМ 327. Управление расходом азота осуществлялось системой, состоящей из спектрометра S100, персонального компь-

ютера и контроллера обратной связи в реальном масштабе времени по одному из оптических алгоритмов [2].

Сформированные слоистые структуры были изучены с помощью резерфордовского обратного рассеяния (POP) ускоренных ионов гелия с энергией в диапазоне от 1 до 2 МэВ (разрешение детектора 16 кэВ) на ускорителе легких ионов AN 2500 фирмы «High Voltage Engineering Europe B.V.». Исследования проводились на базе исследовательско-технологического центра коллективного пользования «Нанотехнологии и физической электроники» БГУ [3].

Анализ морфологии и фазового состава проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа HITACHI-H800.

Исследование фазового состава проводили также методом рентгеноструктурного фазового анализа. Использовался аналитический метод, основанный на сопоставлении экспериментально измеренных значений межплоскостных расстояний и интенсивности дифракционных линий рентгеновского излучения, рассеянного от изучаемого объекта, с соответствующими значениями справочных стандартов картотеки PDF[4].

Микродюрометрические исследования проводили вдавливанием по методу восстановленного отпечатка, заключающегося в нанесении на испытуемую поверхность образца отпечатка под действием статической нагрузки, приложенной к алмазному наконечнику в течение определенного времени [5]. Также измерения параметров микротвердости проводились наноиндентированием на динамическом микротвердомере Shimadzu Dynamic Ultra Micro Hardness Tester DUH-202 по методике Оливера и Фарра на базе исследовательско-технологического центра коллективного пользования «Нанотехнологии и физической электроники» БГУ [1].

По результатам измерений микротвердости были построены кривые, аппроксимирующие значения твердости на случай очень малых (менее 5 г) нагрузок на индентор.

Результаты исследования и их обсуждение. Установлено, что при низких скоростях съема материала на стадии полировки состав поверхностного слоя стали соответствует ее спецификации. На рисунке 1 представлен спектр POP от переходного слоя $TiSi_x$, сформированного в ускоренном режиме нанесения.

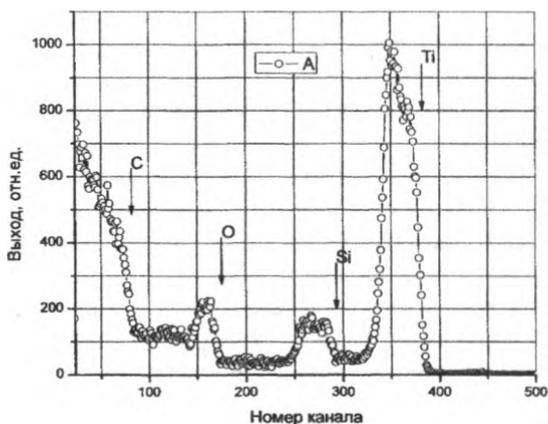


Рисунок 1 – Спектр РОР ионов гелия с энергией 1,5 МэВ от углеродной подложки с переходным покрытием А; время осаждения переходного слоя равно 240 с

Следует отметить, что пик титана обладает существенной асимметрией, пик кремния достаточно однороден, а кислород локализован вблизи поверхности слоя.

Полученные электронно-микроскопические изображения (рисунок 2, а) показали, что отдельные кристаллиты компонент покрытия не могут быть отображены используемой методикой. Дифракционная картина исследуемого покрытия характеризуется сильным уширением дифракционных пиков основной фазы (рисунок 2, б). Все это свидетельствует о наноструктурированности полученного покрытия.

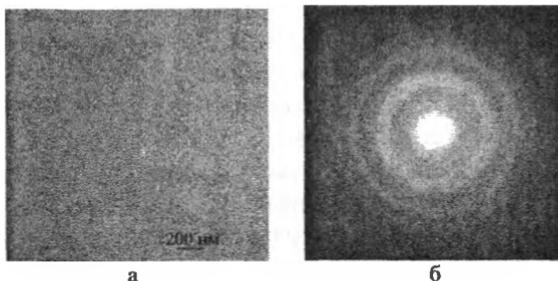


Рисунок 2 – Электронно-микроскопическое изображение (а) и дифракционная картина переходного слоя (б), полученного в режиме А

Видно, что формируемый слой является ультрамелкодисперсным и приближен по структуре к упрочняющему слою. Картина дифракции электронов от переходного слоя, сформированного в режиме А, представлена на рисунке 2, б. Видно, что в режиме А весьма высока доля аморфной фазы.

На рисунке 3, а представлено электронно-микроскопическое изображение переходного слоя, сформированного в режиме С.

Размер зерен, рассчитанный по формуле Дебая-Шерера, составляет около 4 нм. Отдельные кристаллиты покрытия плохо разрешаются на фотографии, что свидетельствует о дисперсности и однородности покрытия. Сильное уширение дифракционных пиков (рисунок 3, б) основной фазы свидетельствует о наноструктурированности покрытия.

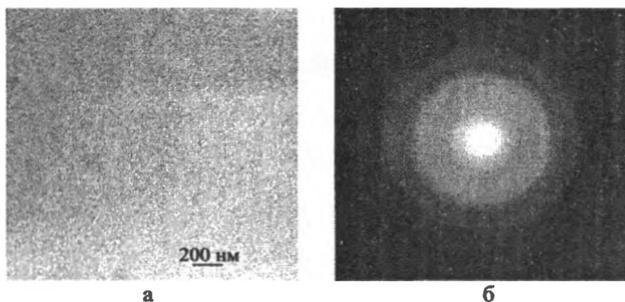


Рисунок 3 – Электронно-микроскопическое изображение (а) и картина дифракции электронов от переходного слоя (б), полученные в режиме С

В образцах с покрытиями TiSiN, TiCrN не обнаружено фаз Si и Cr, что свидетельствует о замещении атомами Si и Cr атомов Ti в фазе нитрида титана. Кроме этого, данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об образовании твердого раствора азота в матричной аустенитной γ -фазе после нанесения покрытий на основе TiN. Отсутствие фаз нитридов Si и Cr (рисунок 4) также подтверждается результатами электронной просвечивающей микроскопии.

Результаты микродюрометрического анализа позволяют оценить влияние легирующих элементов на микротвердость покрытия TiN (таблица 1). Наибольшим значением микротвердости обладает покрытие TiAlN (№ 4) – 52130 МПа, а также покрытие TiAlN (№ 3) –

28270. Это объясняется наличием Al, который, как было установлено, позволяет значительно повысить микротвердость покрытия TiN.

Таблица 1 – Результаты измерений микротвердости покрытий, МПа

Покрытие	Нагрузка Р, Н			
	0,09	0,24	0,49	0,98
исходное состояние	2370			
покрытие TiN	2630	2540	2450	2300
покрытие TiSiN	3850	3140	2770	2400
покрытие TiCrN	3320			
покрытие TiAlN (№ 1)	13280	6030	4380	3610
покрытие TiAlN (№ 2)	11020	5390	3260	2800
покрытие TiAlN (№ 3)	28270			
покрытие TiAlN (№ 4)	52130			

Измерения проводили при различных нагрузках для построения кривых, аппроксимирующих значения микротвердости для случая малых нагрузок на индентор (рисунок 4).

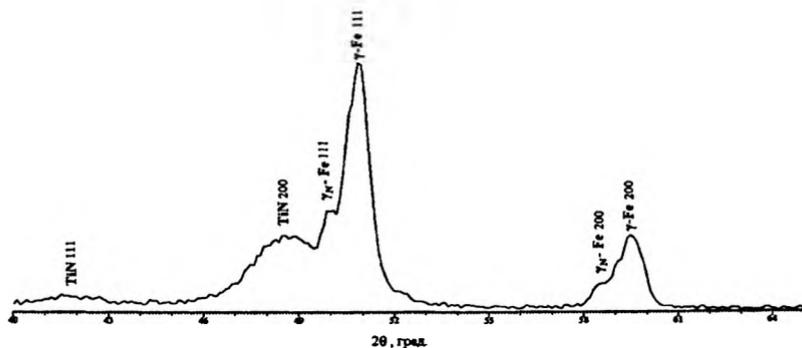


Рисунок 4 – Фрагмент рентгеновской дифрактограммы (CoKa) от поверхности нержавеющей стали 12X18H10T с покрытием TiSiN

В случае первого покрытия TiAlN наблюдается малый угол наклона разгрузочной кривой, что свидетельствует о малой жесткости и преимущественно вязком характере разрушения покрытия (рисунок 5).

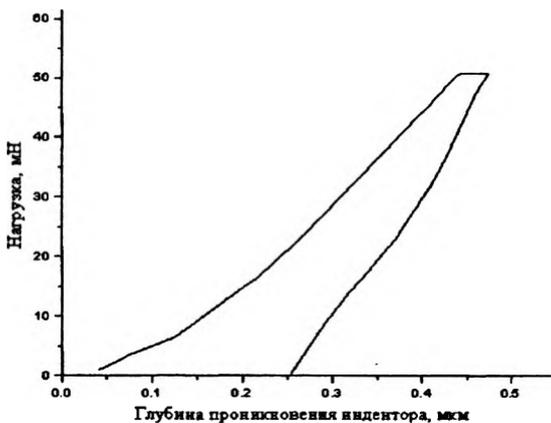


Рисунок 5 – Кривые нагружения-разгрузки для образца покрытия TiAlN (№ 1) на подложке из нержавеющей стали 12X18H10T

Во втором случае регистрируется больший наклон разгрузочной кривой. Это характеризует преимущественно хрупкий характер разрушения и высокую жесткость покрытия (рисунок 6). Наибольшая твердость была зафиксирована на покрытии TiAlN (таблица 1) на нержавеющей стали: 52 ГПа. Такую высокую твердость можно объяснить оптимальным содержанием алюминия (50 %) и хорошим качеством нанесенного покрытия. В его составе зафиксировано минимальная концентрация кислорода. В случае содержания алюминия 25 % наблюдается заметно меньшее значение микротвердости – 28 ГПа (таблица 1).

Заключение. Установлено наличие фазы твердого раствора азота в γ -Fe в образцах на нержавеющей стали 12X18H10T с покрытиями TiSiN, TiCrN. Фазы CrN не обнаружено в образце с покрытием TiCrN, также не обнаружено фазы Si₃N₄ в образце с покрытием TiSiN. Это может свидетельствовать о замещении атомами Cr и Si атомов Ti в фазе нитрида титана с образованием твердого раствора с широкой областью гомогенности.

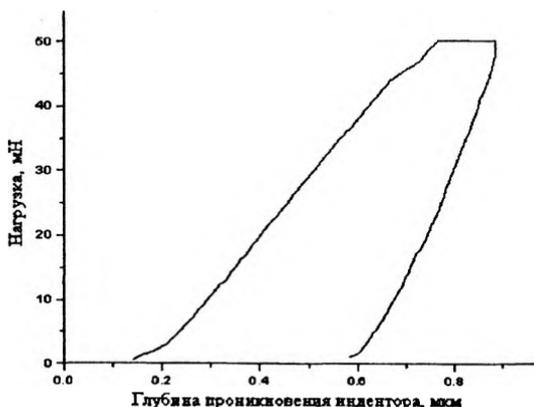


Рисунок 6 – Кривые нагружения-разгрузки для образца покрытия TiAlN (№ 2) на подложке из нержавеющей стали 12Х18Н10Т

Легирование покрытий нитрида титана алюминием, кремнием или хромом приводит к значительному повышению твердости, а также адгезионной прочности наносимого покрытия. Так, например, микротвердость при легировании кремнием покрытий нитрида титана возрастает с 2600 МПа до 3800 МПа, а при легировании алюминием – до 52 000 МПа. Это позволяет добиться высоких эксплуатационных характеристик при меньшей толщине покрытия.

Литература

1. Кавалейро, А. Наноструктурные покрытия. Серия «Мир материалов и технологий» / А. Кавалейро, Д. де Хоссон. – М.: Техносфера, 2011. – 752 с.
2. Интенсификация процессов формирования твердотельных структур концентрированными потоками энергии / А.П. Бурмаков [и др.]; под общ. ред. А.П. Достанко и Н.К. Толочко. – Минск: Бестпринт, 2005. – 682 с.
3. Комаров, Ф.Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками / Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, И.С. Ташлыков. – Минск: изд-во Университетское, 1987. – 256 с.

4. Powder Diffraction File. Data Cards. Inorganic Section Sets 1–34. JCPDS. Swarthmore Pennsylvania, USA, 1948–1984.

5. Булычев, С.И. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора / С.И. Булычев, В.П. Алехин. – М.: Машиностроение, 1990. – 224 с.

УДК 669.58

Н.И. УРБАНОВИЧ,
Д.В. ГЕГЕНЯ (БНТУ)

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИЗГАРИ В СОСТАВЕ НАСЫЩАЮЩИХ СМЕСЕЙ ДЛЯ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ

Цинкование занимает одно из ведущих мест среди многочисленных процессов нанесения защитных покрытий на стальные и чугунные изделия. В настоящее время все большее применение находит термодиффузионное цинкование. Существенной проблемой порошковых процессов химико-термической обработки является отсутствие собственного сырья.

В настоящей статье авторами рассмотрена целесообразность полной или частичной замены чистого цинка и различных активаторов, содержащихся в насыщающих средах, на изгарь в процессе нанесения термодиффузионных защитных цинковых покрытий.

Известно, что изгарь представляет собой цинксодержащие отходы, образующиеся при горячем цинковании. С целью обезжиривания, травления и флюсования поверхности, стальные изделия предварительно проходят обработку в водных растворах кислот и солей, содержащих ионы хлора. Изгарь образуется на поверхности расплавленного цинка в результате взаимодействия флюса с металлом и представляет собой полурасплавленную массу, которую периодически удаляют механическим способом. Следует отметить, что после остывания изгарь имеет вид рассыпчатого порошка (рисунок 1).