

УДК 621.865.6

А.А. АНДРЕЕВ¹, Г.И. КОСТЮК², Н.А. МИНАЕВ²¹ *Национальный научный центр «ХФТИ», Украина*² *Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина*

ЭФФЕКТИВНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ РЕЖУЩИХ ИНСТРУМЕНТОВ И ДЕТАЛЕЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ, РАБОТАЮЩИХ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Показано, что максимальные остаточные напряжения сжатия в многослойном покрытии TiN–Ti составляют более 7,5 ГПа (энергия ионов 200 эВ), а приближаются к 7 ГПа при энергии 70 эВ, что подтверждается теоретическими результатами. В многослойной системе TiN–Ti при слое титана менее 120 нм достигаются высокие: микротвердость $H = 35\text{--}36$ ГПа и индекс пластичности $H/E 0,11 \dots 0,12$. Толщины слоев Ti более 30 нм оказывается достаточной, чтобы развитие напряженно-деформированного состояния в слоях TiN проходило без их существенной релаксации. Проведён анализ влияния на структуру, упруго напряженно-деформированное состояние и механические характеристики многослойной системы Ti–TiN, толщины Ti подслоя (в интервале 30–250 нм) и величины потенциала смещения (U_n)

Ключевые слова: *метод рентгеновской тензометрии, микротвёрдость, эволюционные методы, вакуумно-дуговые покрытия, макронапряжения сжатия*

Введение

В изделиях авиационной техники практически на все металлические детали и узлы наносятся те или иные покрытия в целях защиты их от коррозии, действия высоких температур и придания требуемого декоративного вида. Для повышения жаростойкости жаропрочных материалов, используемых в авиационных двигателях при температурах выше 1000°C, применяются такие методы формирования покрытий, как электронно-лучевое напыление, термомодифицирующая обработка и некоторые другие.

Применение покрытий в производстве летательных аппаратах, на режущих инструментах в ответственных деталях машиностроения, и особенно в имплантантах конструкций в теле человека, где к ним предъявляются требования: высокая износостойкость, способность к многоциклового динамическому воздействию (сопротивлению динамическим нагрузкам), высокая трещино-коррозионная стойкость при биологической индифферентности в агрессивной среде.

Многослойные покрытия Ti–TiN проявляют повышенное сопротивление разрушению по сравнению с однослойными (однофазными) TiN покрытиями в связи с более низким модулем упругости Ti по сравнению с TiN и торможением развитие трещин в плоскости такого слоистого покрытия. Проведенные исследования показали, что в вакуумно-дуговых покрытиях с относительно большими тол-

щинами слоев в периоде многослойной системы наибольшую трещиностойкость при сохранении большой твердости можно ожидать при толщине слоев Ti около 120–130 нм [1–3].

Влияние многослойности покрытия на релаксацию напряжений в слоях сказывается при очень малых периодах (с суммарной толщиной слоев в периоде менее 20–25 нм при отношении толщины слоев Ti к TiN не меньше ¼) [4]. Однако в случае приграничного перемешивания твердость таких многослойных систем относительно невысока. В этой связи следует отметить, что в случае использования вакуумно-дугового метода с высокой степенью ионизации и относительно высокой энергией осаждаемых частиц (что достигается при подаче потенциала смещения) в отличие, например, от термического или магнетронного метода нанесения, при малых толщинах слоев перемешанные в результате имплантации зоны будут перекрываться, и слои Ti будут обогащаться азотом, что приводит к потере преимуществ, связанных с пластичностью титановых слоев в таких многослойных системах. Это определяет минимальную толщину Ti слоя, используемого в работе для обеспечения не перемешанной титановой прослойки, которая составляла 30 нм. По максимальной толщине в работе было установлено ограничение – 250 нм титанового слоя, при превышении которой, по данным работ [1–3], происходит резкая потеря твердости покрытия.

Основной целью работы являлось проведение анализа влияния на структуру, упруго напряженно-деформированное состояние и механические характеристики многослойной системы Ti–TiN, толщины Ti подслоя (в интервале 30–250 нм) и величины потенциала смещения (U_n) при достаточно толстых, обеспечивающих высокую твердость, слоях TiN.

Методика проведения исследований

Покрyтия осаждались на установках «Булат-6» с использованием в качестве испаряемого материала титана VT1-0. Подложки были расположены на расстоянии от испарителя 250 мм. В качестве базовых использовались полированные подложки из нержавеющей стали 12X18H9T с размерами 20x20x3 мм и медной фольги толщиной 0,2 мм, которые предварительно промывали щелочным раствором в ультразвуковой ванне и затем нефрасом C2-80/120. Осаждение слоев титана производилось при давлении остаточных газов $P = 2 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст и слоев TiN при давлении азота $5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. Средняя скорость нанесения составляла 1 нм/с.

Число слоев при разной их толщине выбиралось таким образом, чтобы суммарная толщина покрытия составляла около 7 мкм.

Варьировалась величина отрицательного потенциала подложки: от «плавающего» потенциала (устанавливавшегося самосогласованно и составлявшего -3...-15 В до постоянной величины потенциала $U_n = -40$ В, -70 В и -200 В, $I_d = 85-90$ А. Режимы получения покрытий приведены в табл. 1.

Фазовый состав и структурное состояние исследовалось методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении Cu–K α с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемка дифракционного спектра для фазового анализа проводилась в схеме $\theta-2\theta$ сканирования с фокусировкой по Брегу-Брентано в интервале углов от 25...90 град. Съемка осуществлялась в поточечном режиме с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = 0,05...0,2$ угловых градуса и длительностью накопления импульсов в каждой точке 20...40 с (в зависимости от ширины и интенсивности дифракционных максимумов). Для расшифровки дифрактограмм использовалась база дифракционных данных JCPDS. Размер кристаллитов определялся по уширению первых дифракционных линий (для наименьшего влияния микродеформации) из соотношения Селякова-Шеррера.

Остаточные макронапряжения в покрытиях TiN с кубической кристаллической решеткой определялись методом рентгеновской тензометрии (« $a - \sin^2\psi$ » - метод) и его модификацией в случае сильной текстуры аксиального типа. В последнем случае

измерение межплоскостных расстояний производилось от различных плоскостей при определенных, кристаллографически заданных углах наклона ψ образца [5]. В качестве базисных для определения упругой макродеформации помимо плоскостей текстуры использовались отражения под соответствующими к плоскостям текстуры кристаллографическими углами ψ .

Таблица 1
Режимы получения и механические характеристики вакуумно-дуговых многослойных покрытий системы Ti–TiN

№	U_n , В	Отношение времени осаждения 1 и 2 слоев, давление, P, мм.рт.ст.	Число парных слоев	Твердость, H, ГПа	Модуль упругости, E, ГПа
1	-210	$2 \cdot 10^{-5}$ 1/10 $5 \cdot 10^{-3}$	20	36	327,3
2	-70	$2 \cdot 10^{-5}$ 1/10 $5 \cdot 10^{-3}$	20	36	313
3	-45	$2 \cdot 10^{-5}$ 1/10 $5 \cdot 10^{-3}$	20	35	321
4	-4 ... -15	$2 \cdot 10^{-5}$ 1/10 $5 \cdot 10^{-3}$	20	39	326,6
5	-210	$2 \cdot 10^{-5}$ 1/10 $5 \cdot 10^{-3}$	8	34	314,8
6	-210	$2 \cdot 10^{-5}$ 1/10 $5 \cdot 10^{-3}$	7	25	312,5
7	-210	$2 \cdot 10^{-5}$ 1/10 $5 \cdot 10^{-3}$	30	24	268,8

Наноиндентирование проводили с помощью индентора «МИКРОН-ГАММА» с пирамидой Берковича при нагрузке 50 Н с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 сек, а также записью диаграмм нагружения и разгрузки в координатах F(h) (F – нагрузка, h – перемещение индентора). Значения характеристик F, h_{max} , h_p , h_c , H_{IT} , E_{IT} , E_{IT}^* определялись и вычислялись автоматически по стандарту ISO 14577-1:2002.

Остаточные напряжения покрытий определялись методом многократных наклонных съемок (« $a - \sin^2\psi$ » - методом). Анализ напряженного состояния в TiN слоях по углу наклона « $a - \sin^2\psi$ » - графиков свидетельствует о сжимающем характере напряжений развивающихся в покрытии. На рис. 1 а и б приведены зависимости остаточных напряжений в TiN слоях, толщиной около 300 нм, и периода TiN решетки в ненапряженном сечении « $a - \sin^2\psi$ » - графика (для $\sin^2\psi_0 = 2\nu/(1+\nu)$, где ν – коэффициент Пуассона) от отрицательного потенциала смещения на подложке.

Видно, что сильная зависимость $\sigma_{сж}(U_p)$ наблюдается до $U_p = -70$ В. При большем U_p величина напряжений сжатия изменяется незначительно приближаясь к значению -7 ГПа.

Изменение периода решетки от величины U_p носит немонотонный характер: резкое возрастание при малых U_p с дальнейшим небольшим спадом (рис. 1,б)

Было проведено также сравнение структуры и напряженного состояния системы TiN–Ti при разной толщине (размерный фактор) слоя Ti (рис. 2). Из рис. 2 видно, что даже при наименьшей толщине TiN слоя (125 нм, обр. 7) происходит формирование текстуры с плоскостью (111) параллельной поверхности роста однако степень ее совершенства невысока. В слоях титана с гексагональной решеткой формируется текстура с базисной плоскостью (002) параллельной поверхности роста. Формирование такой текстуры в кристаллической решетке титана гексагонального типа может определяться положением титановых атомов в плоскости (111) гранецентрированной кубической решетки TiN слоев.

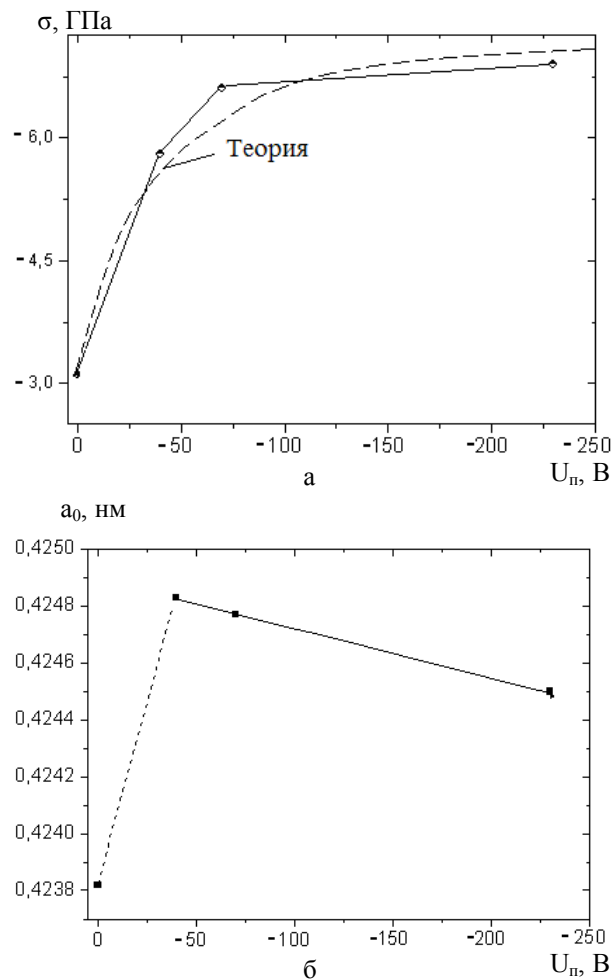


Рис. 1. Зависимости изменения остаточных напряжений от величины U_p для многослойной системы TiN(300 нм)/Ti(30 нм)

При этом период гексагональной решетки титана $a = 0,29586$ нм, что близко к табличному значению, а период решетки титана $c = 0,47249$ нм, что несколько превышает табличные значения. Увеличенный период решетки, по данным [3], свидетельствует о наличии в междоузлиях внедренных атомов, таких, как азот.

При более тонком слое титана 30 нм увеличенными являются как период решетки $a = 0,29601$ нм, так и период $c = 0,48344$ нм, что свидетельствует об очень высоком содержании в таком титановом слое примесных (азотных) атомов и развитии напряжений сжатия.

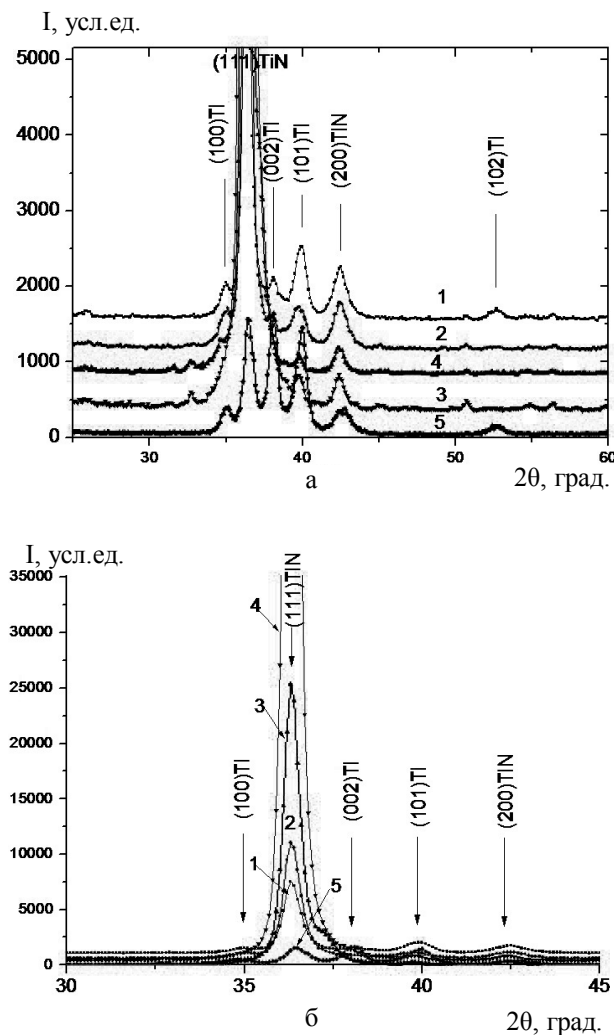


Рис. 2. Участки дифракционных спектров от многослойной системы TiN–Ti с разными толщинами слоев, полученной при $U_p = -210$ В: 1 – образец №6, 2 – образец №5, 3 – образец № 1, 4 – однослойный TiN, 5 – образец №7; а – общий вид участка спектра, б – область наиболее интенсивных рефлексов

Для относительно большого объемного содержания Ti (около 50 об.%) для многослойного покрытия №7, мы имеем сравнительно невысокую степень текстурированности TiN кристаллитов с плоскостью (111), параллельной поверхности роста, тогда как при увеличении толщины TiN слоя до 300 нм и малом объемном содержании Ti – 10% или при большей толщине TiN слоя (780 нм), но большем объемном содержании Ti составляющей 20 и 30 % текстура (111) TiN – усиливается. Степень текстурированности, показателем которой выступает отношение интегральных интенсивностей пиков от плоскостей (111) и (200) увеличивается от 4,1 нм для многослойной системы №7 до 10,7 нм для системы №6, 18,7 нм для системы №5 и до 59 нм для системы №1.

Рентгеновская тензометрия (« $\alpha - \sin^2\psi$ » - метод) показала, что при наименьшей толщине TiN слоя 125 нм (удельный объем в многослойном покрытии около 50%, что эквивалентно толщине TiN слоя 3,5 мкм) напряжения сжатия при $U_n = -200$ В составляют -5,5 ГПа, что несколько ниже, чем в более толстых слоях (300 нм). Таким образом, с увеличением толщины TiN слоя от 125 нм до 300 нм и повышению совершенства текстуры с плоскостью (111) параллельной поверхности роста, макронапряжения (т.е. скореллированное в макрообъеме изменение межплоскостного расстояния в кристаллических решетках) несколько увеличиваются и достигают, по-видимому, предельной для упругого деформирования сжатием кристаллической решетки вакуумно-дуговых TiN покрытий, величины около -7 ГПа, при дальнейшем увеличении толщины слоя TiN величина сжимающих макронапряжений при росте совершенства текстуры изменяется слабо.

Результаты измерения механических характеристик (твердость, Н и модуль упругости) покрытий nanoиндентированием приведены в двух последних колонках табл. 1.

Видно, что наиболее высокой твердостью, относящей их к сверхтвердым материалам, обладают покрытия, полученные при времени осаждения 30 с при давлении остаточных газов $2 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. и 300 с. при давлении азота $5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. При этом увеличение U_n сопровождающееся повышением средней энергии и размытием в результате действия радиационного фактора межслойных границ приводит к небольшому уменьшению твердости. Подобным образом изменяется и индекс пластичности.

Показано, что основу дифракционного спектра составляют рефлексы от TiN фазы. Подача потенциала смещения приводит к изменению преимущественной ориентации кристаллитов от перпендикулярной поверхности роста оси (100) при

низком потенциале смещения до (111) при высоком U_n . Таким образом, наблюдаемое изменение структуры в слоях TiN, толщиной 300 нм, при увеличении U_n аналогично наблюдаемым структурным изменениям в однослойных TiN покрытиях, толщиной 7...8 мкм [6].

Проведенное методом рентгеновской тензометрии (« $\alpha - \sin^2\psi$ »-метод) исследование упруго напряженно-деформированного состояния многослойных покрытий показало, что повышение потенциала смещения от «плавающего» до -70В приводит к росту напряжений сжатия в фазе TiN от -3,1 ГПа при «плавающем» потенциале до -6,6 ГПа при $U_n = -70$ В. При этом развитие высокой деформации сжатия в кристаллической решетке приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов от 19 нм до 11,8 нм. Видимо деформация решетки 2,04...2,10%, что соответствует напряжениям сжатия - 6,6 ... - 6,8 ГПа является предельной для получаемой в нашем случае TiN фазы, т.к. дальнейшее увеличение U_n до -200В не приводит к существенному увеличению остаточных напряжений, а следствием такого высокоэнергетического воздействия является совершенствование текстуры (111) [7] при одновременном увеличении среднего размера кристаллитов в направлении падения пленкообразующих частиц (от 11,8 до 17 нм) и уменьшении величины периода решетки. Основной причиной формирования остаточных напряжений сжатия начиная с малых толщин слоев являются имплантационные процессы, сопровождающиеся как в толстых покрытиях, так и в относительно тонких слоях (300 нм) увеличением периода кристаллической решетки.

Это связано с тем, что высокая плотность ионного потока, характерная для вакуумно-дугового метода, определяет при имплантации ионов в приповерхностные слои увеличение периода решетки и формирование сжимающих напряжений в связанном с подложкой покрытии. При большой величине отрицательного потенциала смещения ($U_n > -70$ В) вторичное распыление легких атомов (к которым в системе TiN можно отнести атомы азота) определяет уменьшение периода решетки при относительно небольшом изменении напряженного состояния сжатия, развитие которого определяется избытком атомов в межкристаллитной области.

Таким образом, немонотонное изменение периода решетки в ненапряженном сечении от U_n можно объяснить преимущественно имплантационными процессами («in situ» имплантацией в субповерхностные слои растущего покрытия на глубину до 1 нм) при невысоких значениях U_n и относительным обеднением покрытия по легким атомам азота в результате их распыления с поверхности роста при большом (-70В ... -200В) потенциале смещения.

Анализируя механические характеристики можно отметить, что при толщине слоя титана в многослойной системе TiN/Ti менее 125 нм достигаются достаточно высокие механические свойства (твердость 34...36 ГПа при индексе пластичности $H/E^* = 0,11...0,12$), что при известном из литературе росте трещиностойкости таких покрытий [8–10] делает их перспективными для использования в условиях действия высокой знакопеременной нагрузки.

Также можно отметить не характерное для однослойных покрытий повышение твердости при понижении U_n вплоть до значений близких к нулевым. В случае многослойных систем такое повышение механических характеристик можно объяснить повышением планарности межслойных границ (меньшем перемешивании) при понижении U_n и соответственно увеличение толщины перемешанного слоя на границе при повышении U_n и, соответственно, средней энергии бомбардирующих растущее покрытие частиц.

Заключение

1. Установлено, что в слоях нитрида титана, толщиной 300 нм и более при подаче потенциала смещения развивается текстура (111). Степень совершенства текстуры повышается с увеличением толщины слоя, что свидетельствует о ростовом характере зарождения такого типа текстуры, стимулированной радиационной бомбардировкой при осаждении вакуумно-дуговых покрытий.

2. Толщины слоев Ti более 30 нм оказывается достаточной, чтобы развитие напряженно - деформированного состояния в слоях TiN проходило без их существенной релаксации. Тоже проявляется и при более толстых титановых слоях: 125 нм и 250 нм.

3. При увеличении потенциала смещения происходит рост макронапряжений сжатия в TiN фазе. Причем выход на максимальное значение макронапряжений сжатия происходит уже при относительно невысоком $U_n = -40...-70В$, а при большем U_n при сохранении практически постоянного значения макронапряжений сжатия около -6,5 ГПа, происходит рост совершенства текстуры (приводит к повышению относительной интенсивности текстурных пиков) и обеднение по легким атомам (приводит к уменьшению периода в ненапряженном сечении).

4. При толщине слоя титана в многослойной системе TiN/Ti менее 125 нм достигаются достаточно высокие механические свойства (твердость 34...36 ГПа при индексе пластичности $H/E^* = 0,11...0,12$).

Литература

1. Костюк, Г.И. Эффективные покрытия и модифицированные упрочненные слои на режущих инструментах [Текст] / Г.И. Костюк. - К.: Изд-во Международной академии наук и инновационных технологий, 2012. - 728 с.

2. Костюк, Г.И. Наноструктуры и нанопокрyтия: перспективы и реальность [Текст] : учеб. пособие / Г.И. Костюк. - Х.: Харьк. авиац. ин-т, 2009. - 403 с.

3. Kostyuk, G.I. The effective cutting tools having the coating and hardened layers [Text]: Monograph-reference book / G.I. Kostyuk. - Kharkov: "KHAI", 2007. - 633 p.

4. Физико-механические характеристики плазменно-ионных нанопокрyтий Ti-TiN в медицине и в технике [Текст]: сб. науч. тр. / редкол.: Ю.В. Тимофеев и др. - Х.: Вестник Национального технического университета «ХПИ». - Вып. 27. - 2011. - 180 с.

5. Палатник, Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок [Текст] / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. - М.: Наука, 1972. - 320 с.

6. Broad beam source of fast atoms produced as a result of charge exchange collisions of ions accelerated between two plasmas [Text] / S.N. Grigoriev, Y.A. Melnik, A.S. Metel, V.V. Panin // Instruments and experimental techniques. - 2009. - Iss. 4. - P. 602-608.

7. Фромм, Е. Газы и углерод в металлах [Текст] / Е. Фромм, Е. Гебхард. - М.: Металлургия, 1980. - 593 с.

8. Genzel, C. A study of X-ray residual-stress gradient analysis in thin-layers with strong filer texture [Text] / C. Genzel, W. A. Reinners // Phys. Stat. Solidi. - 1998. - Iss. 2. - P. 751-762.

9. Костюк, Г.И. Физико-технические основы нанесения покрытий ионной имплантации и ионного легирования, лазерной обработки и упрочнения, комбинированных технологий. Физические процессы плазменно-ионных, ионно-лучевых, плазменных, светолучевых и комбинированных технологий [Текст]: моногр. / Г.И. Костюк. - К.: Изд-во АИНУ, 2002. - Кн.1. - 587 с.

10. Костюк, Г.И. Физико-технические основы нанесения покрытий ионной имплантации и ионного легирования, лазерной обработки и упрочнения, комбинированных технологий. Справочник для расчета основных физических и технологических параметров, оценки возможностей, выбора типа технологий и оборудования [Текст]: моногр. / Г.И. Костюк. - К.: Изд-во АИНУ, 2002. - Кн.2. - 441 с.

11. Костюк, Г.И. Нанотехнологии: теория, эксперимент, техника, перспективы [Текст]: моногр. / Г.И. Костюк. - К.: Изд-во Межд. академии наук и инновационных технологий, 2012.- 648 с.

Поступила в редакцию 16.03.2012

Рецензент: д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии производства авиационных двигателей летательных аппаратов А.И. Долматов, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е.Жуковского «ХАИ», Харьков.

**ЕФЕКТИВНІ НАНОСТРУКТУРНІ БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ
ДЛЯ РІЗУЧИХ ІНСТРУМЕНТІВ І ДЕТАЛЕЙ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ,
ЩО ПРАЦЮЮТЬ В ДИНАМІЧНОМУ РЕЖИМІ**

А.А. Андреев, Г.І. Костюк, М.О. Мінаєв

Показано, що максимальна залишкова напруга стискування в багатошаровому покритті TiN – Ti складають більше 7,5 ГПа (енергія іонів 200 ЕВ), а наближаються до 7 ГПа при енергії 70 ЕВ, що підтверджується теоретичними результатами. У багатошаровій системі TiN – Ti при шарі титану менше 120 нм досягаються високі: мікротвердість $H = 35\text{--}36$ ГПа і індекс пластичності $N/E 0,11\text{...}0,12$. Товщина шарів Ti більше 30 нм виявляється достатньою, щоб розвиток напружений-деформованого полягання в шарах TiN проходило без їх істотної релаксації. Проведений аналіз впливу на структуру, пружно напружений-деформований стан і механічні характеристики багатошарової системи TiN – Ti, товщину Ti підшару (у інтервалі 30–250 нм) і величини потенціала зсуву (U_n)

Ключові слова: метод рентгенівської тензометрії, мікротвердість, еволюційні методи, вакуумно-дугові покриття, макронапруги стискування.

**EFFECTIVE NANOSTRUKTURNYE MULTI-LAYERED COVERAGES FOR TOOLPIECES
AND DETAILS OF MEDICAL SETTING, WORKINGS IN DYNAMIC MODE**

A.A. Andreev, G.I. Kostyuk, N.A. Minaev

Shows that the maximum residual voltage compression in multilayered coating TiN – Ti make up more than 7,5 HPa (energy ions 200 EV) and approaching 7 Hpa at 70 EV energy, as evidenced by the theoretical results. In the multi-layered system of Tin-ti at the layer of titan less than 120 nm is arrived at high: microhardness of $N = 35\text{--}36$ GPa and index of plasticity of $N/E 0,11\text{...}0,12$. Thicknesses of layers of Ti more than 30 nm appears sufficient, that development of the tense-deformed consisting of layers of TiN passed without their substantial relaxation. Conducted ana-liz influences on a structure, resiliently tense-deformed state and mechanical kharakteri-stiki of the multi-layered system of Ti–tin, thicknesses of Ti of sublayer (in the interval of 30–250 nm) and potenciala relocation bias (U_n)

Key words: method of x-ray photography tenzometrii, micro hardness, evolutionary methods, vacuum-arc coverages, macrostresss of compression.

Андреев Анатолий Афанасьевич – д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина.

Костюк Геннадий Игоревич – д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник каф. теоретической механики, машиноведения и роботомеханических систем Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.

Минаев Николай Александрович – аспирант каф. теоретической механики, машиноведения и роботомеханических систем Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.