

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ И ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОТВЕРДОСТИ ОТ РАЗМЕРА ЗЕРНА

Введение

В настоящее время появляется возможность промышленного получения новых материалов с улучшенными механическими характеристиками путём создания тонкоструктурных пленок с размерами зёрен менее 100 нм.

Работа выполнялась в рамках программы Министерства образования и науки «Новые и ресурсосберегающие технологии в энергетике, промышленности и агропромышленном комплексе» (подсекция 13 «Аэрокосмическая техника и транспорт») и по темам: «Создание физико-технических основ повышения качества материалов аэрокосмических конструкций» и «Разработка технологических основ интегрированных технологий плазменно-ионной обработки деталей аэрокосмической техники», а также в рамках хоздоговорных работ и договоров о сотрудничестве.

Состояние вопроса

Аналогичные по составу, но микрозернистые по структуре вакуумно-дуговые покрытия на основе соединений тугоплавких металлов характеризуются высокой твёрдостью (20...35 ГПа), износостойкостью, низкими коэффициентами трения и т.п. Их недостаток – значительная хрупкость, что ухудшает эксплуатационные характеристики покрытий. Для преодоления этого недостатка и повышения работоспособности изделий машиностроения с такими покрытиями в настоящее время применяют различные виды комбинированных обработок [2], например, сочетание азотирования с нанесением микрослоистых композиционных покрытий с чередующимися твёрдыми и мягкими (металлическими) слоями толщиной в доли и единицы микрометров. Такая модификация поверхности изделия в определённой степени увеличивает несущую способность и усталостную прочность системы подложка – покрытие, однако ресурс повышения эффективности за счёт совершенствования поверхностного слоя на микроуровне исчерпан.

В микрозернистых и нанозернистых компактных материалах механизмы деформации и разрушения изделий также различаются. В компактных микрозернистых материалах при механическом нагружении движущиеся дислокации скапливаются у различных несовершенств структуры (в частности, границ зёрен) и при определённом их скоплении образуются трещины, что приводит к разрушению материала.

Попыткой ограничить движение дислокаций в микрозернистых покрытиях является создание многослойных покрытий, чередующиеся микрослои или нанослои в которых состоят из отличающихся по составу и структуре твёрдых керамических материалов. Покрытия состоят из слоев нитридов или карбидов металлов группы IV толщиной 0,05...0,5 мкм, чередующихся со слоями нитридов, карбидов, боридов или силицидов VI группы, толщина которых составляет 15...40 % от толщины соединений IV группы. Твёрдость таких покрытий увеличилась, износостойкость тоже, однако хрупкость существенно не уменьшилась. Микрокомпозиты показали увеличение твёрдости по мере уменьшения толщины индивидуальных слоев. После отжига при температуре 850 °С в течение 5 – 7 мин в соляной ванне микротвёрдость не изменилась, состав покрытия по толщине стал практически равномерным, однако слоистая структура сохранилась [3].

Следовательно, на режущих инструментах с такими покрытиями, где обычно температура в зоне контакта инструмент-деталь превышает 800 °С, многослойная структура сохраняется, что способствует обеспечению высокой работоспособности режущей кромки.

Другой механизм деформации имеет место в нанокристаллических материалах. Поведение нанокристаллических материалов с размерами зёрен около 10 нм и менее определяется, главным образом, процессами в пограничных областях, поскольку количество атомов в зёрнах сравнимо или меньше, чем в их границах. Это обстоятельство существенно изменяет характер взаимодействия между соседними зёрнами, например, тормозит генерацию дислокаций, препятствует распространению трещин из-за упрочнения границ зёрен. При этих условиях дислокации в нанозёрнах отсутствуют. Поэтому решающую роль в деформации материала играют границы зерен [4]. Появляется новый механизм деформации, связанный со скольжением по границам зёрен (появлением ротационных мод), который заменяет дислокационный, имеющий место в микрозернистых материалах. Благодаря этому открываются новые возможности управления физико-механическими свойствами нанокристаллических материалов. При размерах зёрен менее 5 нм необходимо учитывать участие атомных сил и можно ожидать формирования субатомных нанокристаллических структур.

Механические свойства наноструктурных покрытий характеризуются их твёрдостью H , коэффициентом упругого возврата, приведенным модулем Юнга $E^* = E/(1 - \nu^2)$, где E - модуль Юнга, ν - коэффициент Пуассона [5]. Эти величины можно определить наноиндентированием из кривых нагружения-разгружения.

Как правило, твёрдость и модуль Юнга коррелируют в определённой степени. Зная эти величины, можно оценить уровень сопротивления покрытия пластической деформации, который тем выше,

чем больше отношение H^3/E^{*2} . Обычно это отношение составляет 0,15... 1,52 ГПа [4]. Например, для двухфазных нанокристаллических покрытий TiC-TiB₂ отношение H^3/E^{*2} составило 1,575 ГПа при твёрдости около 75 ГПа [6]. Для увеличения сопротивления пластической деформации нужно при высокой твёрдости стремиться к минимально возможному модулю Юнга, что, в частности, имеет место при размерах зёрен менее 10 нм. Например, путём оптимизации наноструктуры и двухосных напряжений за счёт уменьшения размеров зёрен в покрытиях стехиометрического нитрида титана их твёрдость (H) была увеличена от 33 до 56 ГПа, в то время как приведенный модуль Юнга (E*) составляет 402...480 ГПа. Таким образом, отношение H^3/E^{*2} увеличилось от 0,222 до 0,806 ГПа [6].

В качестве факторов, определяющих свойства наноматериалов, кроме первоначальных посылок, связанных с определяющей ролью границ раздела, отмечаются также размерные эффекты и совпадение размеров кристаллитов с характерными размерами для различных физических явлений. Это связано с тем, что многочисленные исследования выявили значительные и технически интересные изменения физико-механических свойств наноматериалов (прочности, твердости, коэрцитивной силы и др.) в интервале размеров зерен от нескольких нанометров до 100 нм [7, 8]. Изменение свойств в данном случае было обусловлено влиянием размерных эффектов. Так, для пластичных металлов и сплавов переход в нанокристаллическое состояние сопровождается повышением твердости в четыре – шесть раз по сравнению с твердостью обычных поликристаллических объектов, что связывается с влиянием границ зерен как барьеров для распространения дислокационных сдвигов. Для хрупких материалов (нитридов, карбидов, боридов и др.) твердость тоже повышается, но в меньшей степени – в два–три раза. Твердость некоторых наноматериалов [7, 8], приведена в таблице.

Из таблицы видно, что, материал, полученный CVD плазменным методом, имеет самую большую микротвердость ($H_V \sim 100$ ГПа) и одно из самых маленьких значений размера зерна (3 нм), а материал с самой низкой микротвердостью получился с помощью магнетронного напыления, его микротвердость ($H_V = 35...50$ ГПа), и размер зерна от 5 до 50 нм. Однако материалы другого состава, полученные тем же методом, имеют значительно большую микротвердость и меньший размер зерна.

Выводы

В результате анализа материалов нано- и плазменно-ионных покрытий для деталей машиностроения из различных конструкционных материалов показано, что:

- существует возможность выбора сочетаний покрытий с помощью изменения размера зерна материала покрытия;

- полученные на конструкционном материале покрытия могут иметь микротвердость большую, чем материал покрытия в массивном образце за счет получения наноструктур.

Твердость некоторых нанопрочняющих материалов [6, 7]

Состав	Метод изготовления	Толщина пленки, мкм	Размер зерна, нм	Твердость H_V , ГПа
TiN	Магнетронное напыление	1-2	5-30	35-50
TiB ₂	Магнетронное напыление	1-4	2-8	50-70
Ti(B,N,C) _x	Магнетронное напыление	5-12	1-5	60-70
TiN-Si ₃ N ₄ -TiSi ₂	Плазма CVD	3,5	3	~100
TiN/VN	Магнетронное напыление	2,5	2,5	54
TiN/NbN	Дуговое напыление	2	10	78
TiN/ZrN	Дуговое напыление	2	10	70

Список использованных источников

1. Об аномально высокой микротвердости слоев из одно- и многокомпонентных покрытий из нитридов, карбидов и карбонитридов металлов / Г.И. Костюк, Л.В. Лобанова, И.А. Сыпченко, А.Н. Куринный // Вісті Академії інженерних наук України: наук.-техн. та громадський часопис Президії Академії інженерних наук України. – Вип.3 (30). – К., 2006. – С. 222 – 231.
2. Костюк Г.И. Эффективный режущий инструмент с покрытием и упрочненным слоем: справ. / Г.И. Костюк. – К.: Изд-во АИНУ, 2003. – 414 с.
3. Kostyuk G.I. The effective cutting tools having the coating and hardened layers: monograph-reference book / G.I. Kostyuk. – Kharkov: Khai, 2007. – 633 p.
4. Андреев А.А. Вакуумно-диффузионная обработка поверхности металлов с применением тлеющего и дугового электрических разрядов в газах / А.А. Андреев, И.М. Пастух, В.М. Шулаев // Новые процессы термической обработки. – 2004. – С. 5 – 55.
5. Исследование многослойных вакуумно-дуговых износостойких покрытий, подвергнутых термообработке / А.А. Андреев, В.В. Купченко, В.М. Шулаев и др. // Пленки-2002: сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф. – М.: МИРЭА, 2002. – С. 206 – 209.
6. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings / J. Musil // Surface and Coatings Technology. – 2000. – V. 125. – P. 322 - 330.
7. Musil J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties / J. Musil, J. Vlcek // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V. 142 – 14. – p. 557 – 566.
8. Mayrhofer P.H. Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings / P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 174 – 175. – P. 725 – 731.