

06

Высокотвердые наноструктурные керамико-металлические покрытия с низким уровнем макронапряжений

© И.В. Блинков, А.О. Волхонский, Д.С. Белов, В.С. Сергевнин,
А.В. Черногор, Т.В. Киселева, А.В. Бондарев

Национальный исследовательский технологический университет
„МИСиС“, Москва, Россия
E-mail: biv@misis.ru

Поступило в Редакцию 17 октября 2017 г.

Изучение макронапряженного состояния керамико-металлических покрытий (Ti,Al)N–Cu, (Ti,Al)N–Ni методами рентгеноструктурного анализа и по радиусу кривизны образца композита покрытие–основа (метод Стони) показало, что присутствие пластичной металлической фазы способствует значительному снижению макронапряжений в данных структурах по сравнению с макронапряжениями в керамических покрытиях (Ti,Al)N. Их абсолютные значения уменьшаются с 4.7–4.3 до 0.17–0.32 GPa. При этом покрытия Ti–Al–Cu–N и Ti–Al–Ni–N имеют высокие значения твердости: порядка 43 и 51 GPa соответственно против 29 GPa в покрытии Ti–Al–N. Полученные результаты дают основание утверждать, что определяющим фактором высокой твердости керамико-металлических покрытий является их нанозеренная структура, а не сжимающие макронапряжения.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.04.45642.17083

Высокотвердые керамические покрытия, получаемые с использованием методов агс-PVD (вакуумно-дуговое ионно-плазменное покрытие) и магнетронного напыления, характеризуются, как правило, высоким уровнем макронапряжений, достигающим значений порядка нескольких GPa [1,2], что может существенно сказаться на ухудшении их адгезионной прочности с субстратом [3].

Как было показано ранее [4], введение в состав покрытий Ti–N и Ti–Al–N меди и никеля, слабо растворяющихся в них и не образующих устойчивых нитридов, способствует измельчению их зеренной структуры, переходу ее от столбчатого строения к изоморфному с

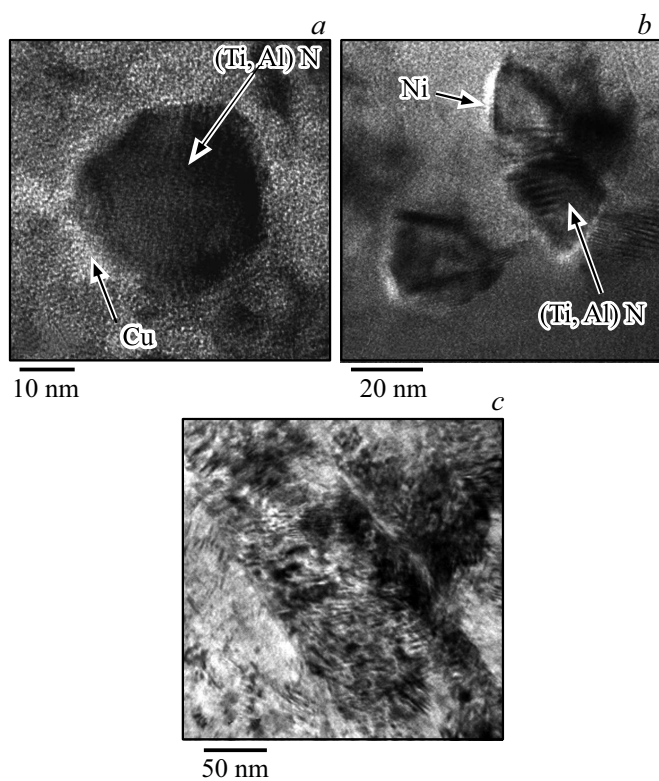


Рис. 1. Изображение структуры покрытий Ti–Al–Cu–N (*a*), Ti–Al–Ni–N (*b*), Ti–Al–N (*c*).

соответствующим ростом значений твердости (H) до 40–50 GPa против 22–29 GPa.

Настоящая работа посвящена изучению макроупругого состояния покрытий (Ti,Al)N–Cu, (Ti,Al)N–Ni. Покрытия осаждались по методике, описанной в работе [4] на подложки из твердого сплава ВК6. Сформированные покрытия Ti–Al–Cu–N и Ti–Al–Ni–N имели однородное строение, характеризующееся равномерным распределением наноразмерных равноосных зерен нитридной фазы размером 15–20 nm,

между которыми находились прослойки металлических фаз меди и никеля (рис. 1) [4].

Макронапряжения определялись методом $\sin^2 \Psi$, описанным в [5], позволяющим измерить их при постоянной глубине проникновения рентгеновских лучей в образец. При этом измеряются положения всех отражений при съемке в асимметричной геометрии. Каждое отражение имеет свой собственный угол выхода из симметричного положения $\Psi = 2\theta - \alpha$, где θ — угол дифракции, а α — угол между падающим лучом и образцом. По сдвигу каждой дифракционной линии рассчитывается свой период решетки $a_\Psi(hkl) = a_0 \sigma f(\Psi) + a_0$, где a_0 и a_Ψ — параметры решетки для равновесного и напряженного состояний соответственно. Затем строится зависимость этой величины от функции

$$f(\Psi) = \frac{1}{2} s_2 \sin^2 \Psi + 2s_1,$$

где

$$s_1 = -\frac{\nu}{E}, \quad \frac{1}{2} s_2 = \frac{(1 + \nu)}{E}.$$

Модуль Юнга (E) и коэффициент Пуассона (ν) материала покрытия для каждой плоскости (hkl) берутся свои. По тангенсу угла наклона прямой $a_\Psi = kf(\Psi) + b$ и периоду решетки рассчитываются напряжения (σ).

Дифракционные исследования напряженного состояния проведены на дифрактометре Ultima 4 (Rigaku, Япония) с использованием излучения $\text{CoK}\alpha$ при угле скольжения $\alpha = 5^\circ$. Это значение часто используется на практике в соответствующих исследованиях [6], что дает возможность сравнить полученные результаты с данными других авторов.

Для расчета макронапряжений в пленке, толщина (t_f) которой намного меньше толщины подложки (t_s), по радиусу кривизны композита покрытие—основа, изогнутого за счет макронапряжений, связанных как с разным удельным объемом фаз, так и с разницей коэффициентов термического расширения покрытия и подложки, обычно используется уравнение Стони [7,8]

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \frac{E_s t_s^2}{(1 - \nu_s) t_f},$$

где E_s — модуль Юнга материала подложки [GPa], ν_s — коэффициент Пуассона материала подложки, R и R_0 — радиусы кривизны композита

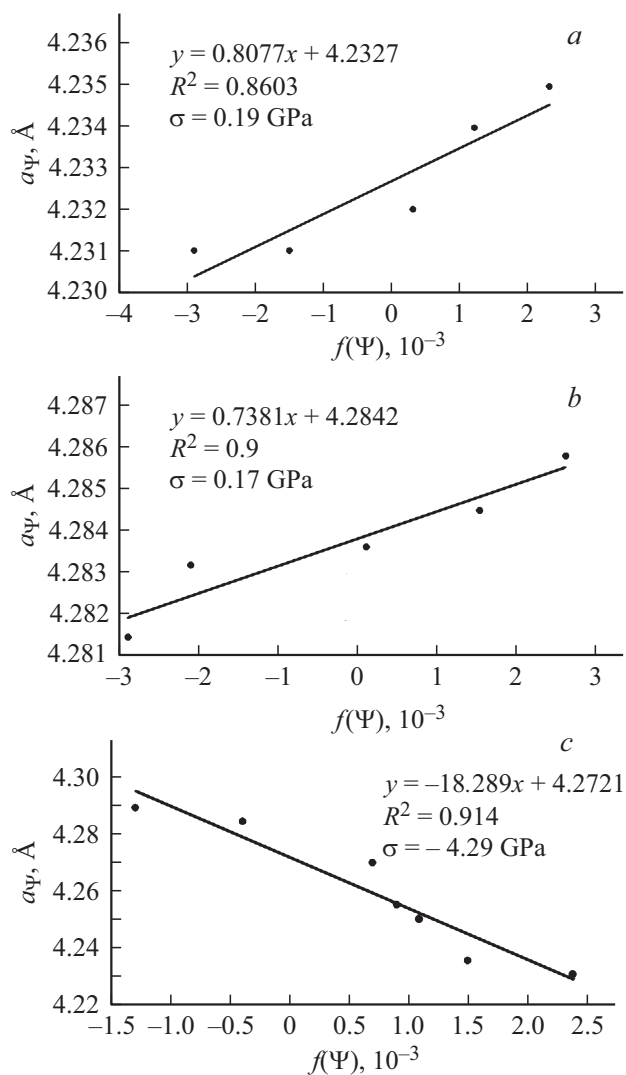


Рис. 2. Параметр решетки a_{Ψ} (Ti,Al)N как функция $f(\Psi) = \frac{1}{2}s_2 \sin^2 \Psi + 2s_1$ для покрытий Ti-Al-Cu-N (a), Ti-Al-Ni-N (b), Ti-Al-N (c), полученных на твердосплавной основе.

Состав и свойства исследуемых покрытий Ti–Al–Cu–N и Ti–Al–Ni–N и образца сравнения Ti–Al–N

Исследуемые образцы покрытий	Элементный состав, ат.%					H , GPa	E , GPa	$\sigma(1)$, GPa	$\sigma(2)$, GPa
	Ti	Al	Cu	Ni	N				
Ti–Al–Cu–N	51.2	2.1	3.1	–	43.6	43 ± 3	649 ± 31	+0.19	+0.32
Ti–Al–Ni–N	48.2	1.9	–	8.0	41.9	51.5 ± 5	680 ± 25	+0.17	+0.25
Ti–Al–N	52.8	2.0	–	–	45.2	29.1 ± 1	561 ± 16	–4.3	–4.7

Примечание. $\sigma(1)$ — макронапряжения, измеренные рентгеноструктурным методом, $\sigma(2)$ — макронапряжения, измеренные по изгибу подложки с покрытием.

до и после нанесения покрытия соответственно [м]. Они рассчитываются по профилограммам по формуле $R = \frac{L^2}{8b}$, где L — длина образца от края до края при изгибе [м], b — параметр прогиба (глубина прогиба от первоначального уровня поверхности) [м].

Профилограммы были получены с использованием оптического профилометра Veeco WYKO NT1100 (США). Толщины подложки и покрытия определялись с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6700F.

На рис. 2 приведены характерные зависимости периода решетки нитрида (Ti,Al)N от функции $f(\Psi)$, используемые согласно описанной выше методике для расчета макронапряжений. Составы, физико-механические свойства исследованных покрытий и найденные значения макронапряжений представлены в таблице.

Исследование макронапряженного состояния покрытий Ti–Al–Cu–N (а) и Ti–Al–Ni–N (б) обоими используемыми методами в сравнении с покрытием Ti–Al–N (см. рис. 2 и таблицу) свидетельствует об уменьшении абсолютных значений макронапряжений с 4.7–4.3 до 0.17–0.32 GPa.

При этом, несмотря на формирование небольших по величине растягивающих макронапряжений, покрытия Ti–Al–Cu–N и Ti–Al–Ni–N имеют высокие значения твердости: 43 и 51 GPa соответственно против 29 GPa в покрытии Ti–Al–N. Релаксация как термических напряжений, возникающих из-за разницы коэффициентов линейных термических расширений, так и структурно-фазовых напряжений, появление которых определяется структурной и фазовой неоднородностью в покрытиях,

появляющейся в процессе их роста в керамико-металлических покрытиях, связана с сохранением меди и никеля в металлическом состоянии в составе покрытий. Ее механизм может быть обусловлен как диссипацией полей напряжения в пластичной фазе, так и разрушением в поле напряжений перемычек (стяжек вязкой фазы) в мостовой структуре [9,10]. Полученные результаты дают основание утверждать, что определяющим фактором высокой твердости керамико-металлических покрытий является их нанозернистая структура, а не сжимающие макронапряжения.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-19-01255)

Список литературы

- [1] *Musil J., Jaros M., Cerstvy R., Haviar S.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2017. V. 35. P. 020601.
- [2] *Соболь О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Столбовой В.А., Сердюк И.В., Фильчиков В.Е.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 13. С. 57–64.
- [3] *Nanostructured coatings* / Eds A. Cavaleiro, J.Th. M. De Hosson. Springer Science + Business Media, LLC, 2006. 651 p.
- [4] *Belov D.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O.* // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 260. P. 186–197.
- [5] *Perry A.J.* // Thin Solid Films. 1990. V. 193/194. P. 463–471.
- [6] *Nezu A., Matsuzaka H., Yokoyama R.* // Rigaku J. 2014. V. 30. N 2. P. 1276–1281.
- [7] *Feng X., Huang Y., Rosakis A.J.* // J. Appl. Mech. 2007. V. 74. P. 1276–1281.
- [8] *Добрынин А.В.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 18. С. 32–36.
- [9] *Zhang S., Wang H.L., Ong S.-E.* // Plasma Process. Polym. 2007. V. 4. P. 219–228.
- [10] *Wang Y.X., Zhang S.* // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 258. P. 1–16.