

УДК 538.9+539.23

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОКРЫТИЙ CrN И TiCrN, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

д-р физ.-мат. наук, проф. В.А. КУКАРЕКО; А.В. КУШНЕРОВ
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск);
д-р физ.-мат. наук, чл.-корр. НАН Беларуси Ф.Ф. КОМАРОВ; С.В. КОНСТАНТИНОВ
(Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, БГУ, Минск);
канд. физ.-мат. наук В.Е. СТРЕЛЬНИЦКИЙ
(Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Украина)

Исследовано структурно-фазовое состояние и определена нагрузка, при которой происходит отслаивание покрытий CrN и TiCrN, сформированных методом вакуумно-дугового осаждения на подложках из стали 12X18H10T и сплава Zr2,5%Nb. Установлено, что покрытие TiCrN имеет однофазную структуру (Ti,Cr)N с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой, а покрытие CrN состоит из нитрида хрома CrN. Покрытие TiCrN вследствие его легированности атомами Ti имеет более высокую нагрузку отслаивания по сравнению с покрытием CrN. При этом у покрытия TiCrN нагрузка отслаивания от подложки из сплава Zr2,5%Nb примерно в 2 раза выше, чем от подложки из стали 12X18H10T. Показано, что покрытие CrN, напротив, выдерживает большие нагрузки до отслаивания от подложки из стали 12X18H10T, чем от сплава Zr2,5%Nb.

Ключевые слова: *покрытия, структурно-фазовое состояние, подложка, адгезионная прочность, отслаивание, вакуумно-дуговое осаждение.*

Введение. Развитие атомной промышленности, ядерной энергетики и космической техники требует разработки радиационно-стойких материалов и электронного оборудования, способных работать в условиях воздействия ионизирующих излучений. Вместе с тем кардинальное изменение эксплуатационных свойств применяемых массивных конструкционных материалов – крайне сложный и зачастую дорогостоящий проект. Использование защитных покрытий позволяет объединить свойства подложки и самого покрытия и получить поверхностную слоистую композицию, обладающую характеристиками, которые не могут быть достигнуты при использовании одного материала. Повышенной стойкостью к ионизирующим излучениям обладают нитридные керамики, в частности нитриды переходных металлов [1]. Такими материалами являются покрытия из нитридов титана, хрома, алюминия или их композитов, которые имеют улучшенные характеристики (повышенные твердость, износостойкость, коррозионную и термическую устойчивость) благодаря формированию в них нанокристаллической структуры [2; 3]. Перспективным способом получения наноструктурных покрытий выступают методы вакуумно-дугового осаждения из фильтрованной плазмы [4; 5]. Основным критерием качества покрытий считается адгезия материала к подложке. Фактором, в большей степени влияющим на эксплуатационные свойства, является адгезионная способность покрытия [6]. Для оценки адгезионных свойств между покрытием и подложкой применяется метод склерометрии [7]. Величину адгезии характеризуют критической нагрузкой, при которой происходит отслоение покрытия.

Цель работы заключается в исследовании структурно-фазового состояния и определении нагрузки разрушения покрытий CrN и TiCrN, нанесенных на различные подложки.

Материалы и методы исследования. Объект исследования – образцы покрытий CrN и TiCrN, сформированные методом сепарируемого вакуумно-дугового осаждения на подложках из стали 12X18H10T и сплава Zr2,5%Nb. Толщина покрытий – 2,5...5,6 мкм.

Исследование структурно-фазового состояния покрытий CrN и TiCrN осуществлялось на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном кобальтовом (CoK_{α}) излучении при напряжении 28 кВ и анодном токе 14 мА. Расшифровка рентгенограмм производилась при помощи программного обеспечения Crystallographica Search-Match с картотекой PDF-2.

Измерения микротвердости по Виккерсу выполнялись на твердомере DuraScan 20 методом восстановленного отпечатка по ГОСТ 9450-76 при нагрузке на индентор 25 г.

Для определения нагрузки разрушения покрытий CrN и TiCrN от подложки проводились испытания методом скретч-тестирования на трибометре MFT-5000. К поверхности образца с покрытием подводился индентор Роквелла, алмазный наконечник с радиусом при вершине 20 мкм и углом 120°. Далее индентор перемещался по испытываемой поверхности на расстояние 7 мм и одновременно прикладывалась постепенно увеличивающаяся нагрузка в пределах от 0 до 98 Н. В итоге на поверхности формировалась канавка (царапина) переменной глубины. Скорость нагрузки индентора и скорость царапания (перемещения индентора с увеличивающейся нагрузкой) составляла 14 Н/мин и 1 мм/мин соответственно. Реги-

страция коэффициента трения и нагрузки разрушения проводилась с помощью программного обеспечения MFT, поставляемого вместе с трибометром MFT-5000.

Результаты и их обсуждения. Рентгеновские дифрактограммы покрытий CrN и TiCrN, нанесенных на подложки из стали 12X18H10T и сплава Zr2,5%Nb, представлены на рисунке 1.

При исследовании покрытия CrN установлено, что покрытие имеет однофазную структуру и состоит из фазы CrN с гранцентрированной кубической решеткой типа NaCl. Параметр кристаллической решетки фазы CrN (a) составляет 0,4225 нм для покрытия CrN, нанесенного на сталь 12X18H10T, и 0,4222 нм для того же покрытия, нанесенного на сплав Zr2,5%Nb. Микротвёрдость покрытия CrN составляет 1900...2000 HV0,025. В покрытии TiCrN присутствует нитридная фаза (Ti, Cr)N с кристаллической решеткой типа NaCl. При этом значения параметров (a) кристаллической решетки фазы (Ti,Cr)N покрытия TiCrN, нанесенного на сталь 12X18H10T и сплав Zr2,5%Nb, составляют 0,4270 и 0,4263 нм соответственно. Покрытие TiCrN имеет ярко выраженную текстурированность типа (110). Микротвёрдость покрытия TiCrN составила 3000...3300 HV0,025. На дифрактограммах исследуемых покрытий присутствуют дифракционные линии фаз α -Zr и γ -Fe от подложек.

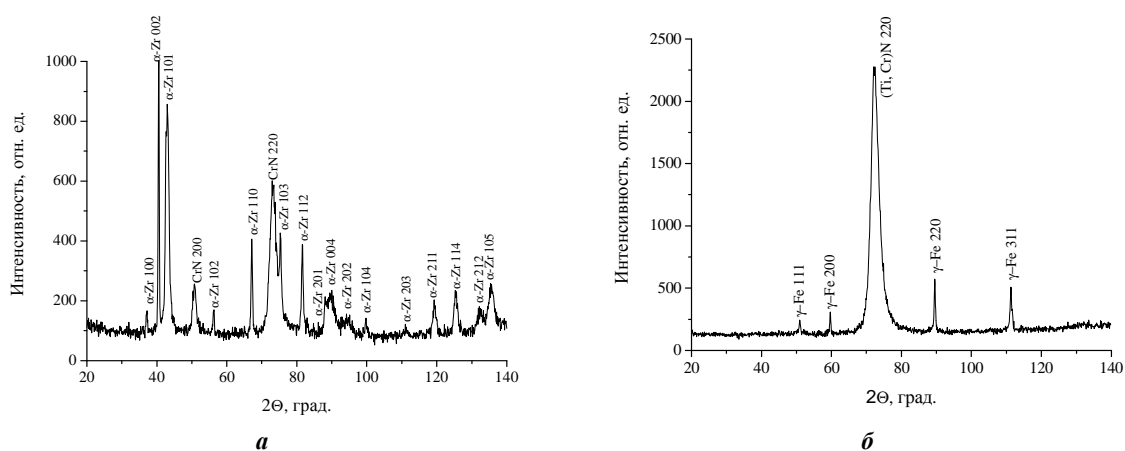


Рисунок 1. – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм ($\text{CoK}\alpha$) от поверхностного слоя покрытия CrN, осажденного на сплав Zr2,5%Nb (а) и покрытия TiCrN, осажденного на сталь 12X18H10T (б)

На рисунке 2 показаны царапины, полученные при скретч-тестировании покрытий CrN и TiCrN, из которого видно, что при достижении определенной нагрузки вдавливания алмазного индентора происходит отслаивание покрытия от подложки, сопровождающееся появлением характерных следов в виде сколов на микрофотоснимках царапин.

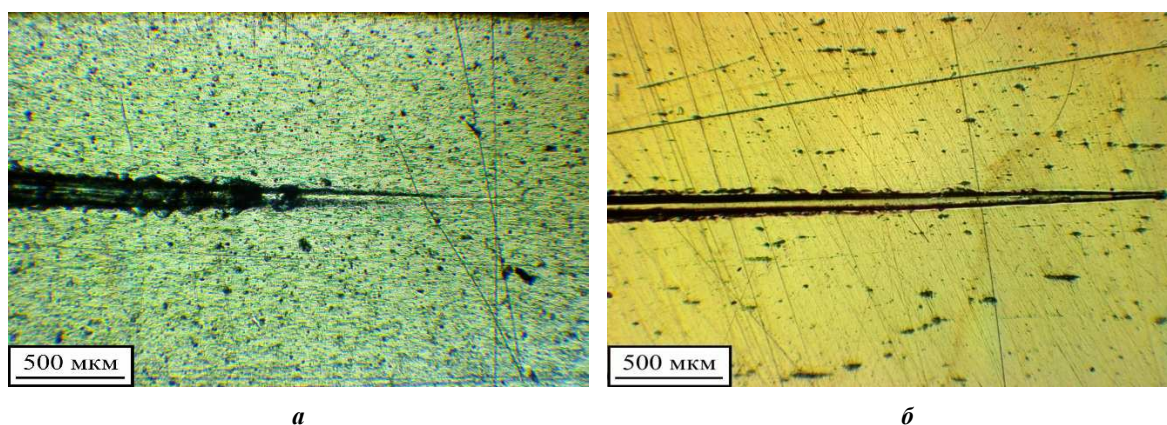


Рисунок 2. – Внешний вид царапин, полученных в результате скретч-тестирования покрытия CrN на подложке Zr2,5%Nb (а) и покрытия TiCrN на подложке 12X18H10T (б)

Графические зависимости коэффициента трения, нагрузки вдавливания и акустической эмиссии от времени испытания покрытий представлены на рисунке 3. По результатам регистрации акустической эмиссии определена нагрузка разрушения (отслаивания) покрытия, которая фиксируется по первым всплескам акустической эмиссии. Для покрытия CrN, нанесенного на подложку 12X18H10T, нагрузка разрушения составила 15 Н; для случая CrN, нанесенного на подложку Zr2,5%Nb, нагрузка разрушения – 13 Н.

В случае покрытия TiCrN, сформированного на подложке 12X18H10T, нагрузки отслаивания составили 20...22 Н. Для покрытия TiCrN, нанесенного на подложку Zr2,5%Nb, величина нагрузки разрушения возрастает до 36...38 Н.

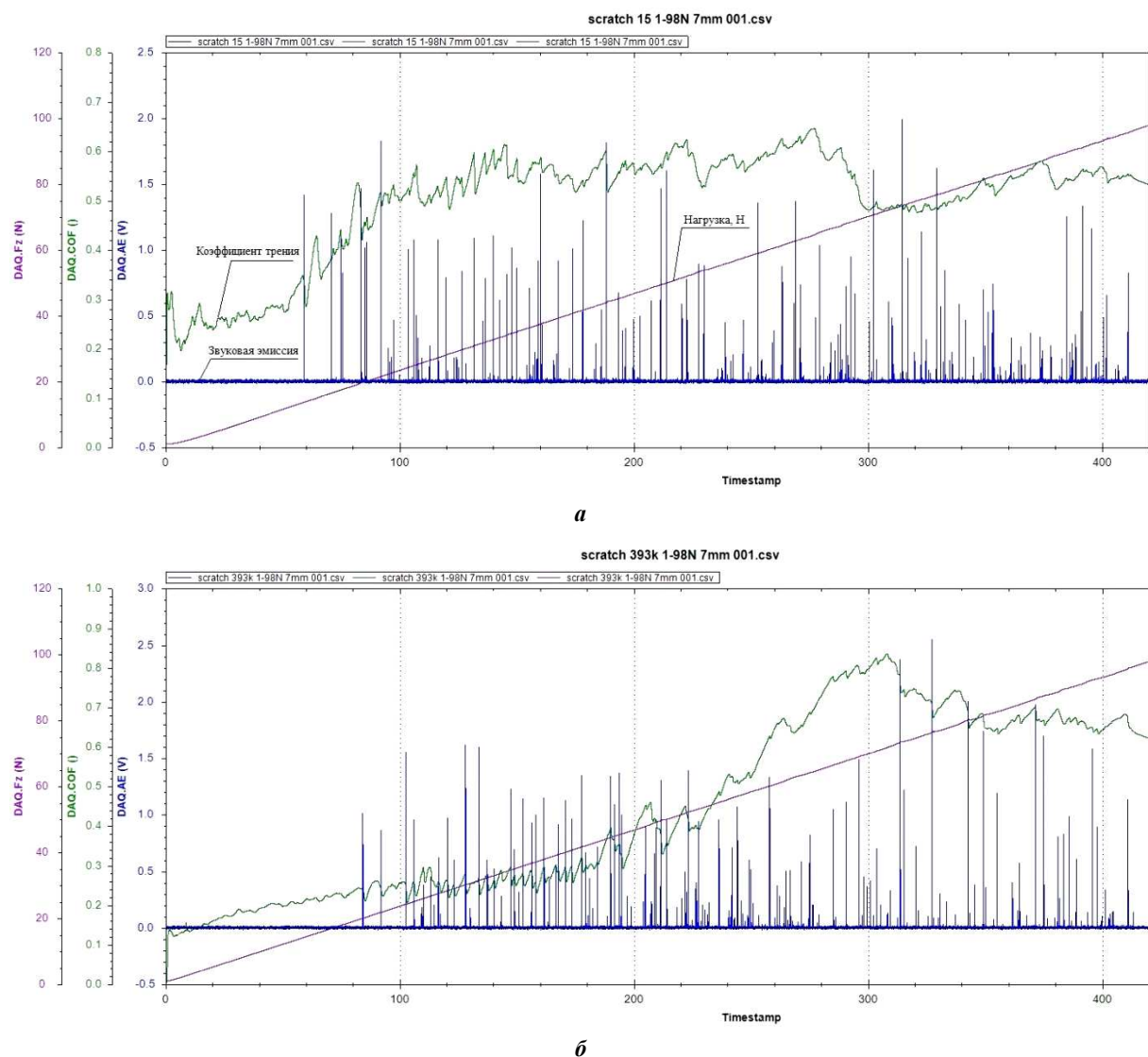


Рисунок 3. – Зависимость акустической эмиссии, коэффициента трения, нагрузки на индентор от времени испытаний для покрытий: CrN на подложке Zr2,5%Nb (а), TiCrN на подложке 12X18H10T (б)

Коэффициент трения (f) в момент отслаивания покрытия CrN от подложки составил 0,17...0,30, для покрытий TiCrN – 0,20...0,21. При дальнейшем увеличении нагрузки вдавливания происходит увеличение коэффициента трения. При нагрузке ≥ 50 Н наблюдается углубление алмазного индентора в подложку, а значение коэффициента трения выходит на уровень $\approx 0,45$ для подложки из стали 12X18H10T и $\approx 0,50$ для сплава Zr2,5%Nb. Значения коэффициента трения в момент отслаивания покрытия и нагрузки отслаивания покрытий TiCrN и CrN представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Значения коэффициента трения (f) и нагрузки отслаивания (L_c) покрытий CrN и TiCrN

Покрытие	Подложка	Параметры	
		f	$L_c, Н$
CrN	12X18H10T	0,17	15
	Zr2,5%Nb	0,30	13
TiCrN	12X18H10T	0,20	21
	Zr2,5%Nb	0,21	38

Таким образом, покрытие TiCrN, нанесенное на сплав Zr_{2,5}Nb, имеет большую нагрузку отслаивания, чем это же покрытие, нанесенное на подложку из стали 12X18H10T. Данное явление связано, по нашему мнению, с тем, что титан и цирконий принадлежат к элементам одной IVB подгруппы периодической системы Менделеева, что свидетельствует о химическом родстве этих элементов, обусловленном подобием строения их электронных оболочек. Последнее является условием для образования непрерывных твердых растворов [8], что приводит к увеличению сил связи между покрытием TiCrN и сплавом Zr_{2,5}Nb и возрастанию адгезионной прочности покрытия. Покрытие CrN на стали 12X18H10T характеризуется меньшей адгезионной прочностью, чем покрытие TiCrN на этой стали, о чем свидетельствует меньшая нагрузка отслаивания покрытия, составляющая 15 Н. Нагрузка отслаивания покрытия CrN на сплаве Zr_{2,5}Nb минимальная – составляет 13 Н.

Заключение. В результате проведенного исследования структурно-фазового состояния и адгезионной прочности вакуумно-дуговых покрытий CrN и TiCrN, сформированных на подложке из сплава Zr_{2,5}Nb и на стали 12X18H10T, установлено, что покрытие CrN состоит из фазы CrN, а покрытие TiCrN – из фазы (Ti,Cr)N, имеющих гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl. Показано, что исследуемое покрытие TiCrN имеет большую нагрузку отслаивания по сравнению с покрытием CrN на всех подложках. При этом в случае покрытия CrN – нагрузка отслаивания покрытия от стали 12X18H10T больше, чем от сплава Zr_{2,5}Nb. Покрытие TiCrN имеет наибольшую нагрузку отслаивания, что говорит о лучших адгезионных свойствах покрытия TiCrN, чем покрытия CrN. Сделан вывод, что повышенная адгезионная прочность между покрытием TiCrN и подложкой из сплава Zr_{2,5}Nb, возможно, связана с образованием непрерывных твердых растворов между элементами Ti и Zr.

ЛИТЕРАТУРА

1. Present status of study on development of materials resistant to radiation and beam impact / M. Kawai [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – Vol. 377. – P. 21–27.
2. Musil, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 207. – P. 50–65.
3. Gleiter, H. Nanocrystalline materials / H. Gleiter // Progress in Materials Science. – 1989. – Vol. 33. – P. 223–315.
4. Ivasishin, O.M. Nanostructured layers and coating formed by ion-plasma fluxes in titanium alloys and steels / O.M. Ivasishin, A.D. Pogrebnyak, S.N. Bratushka. – Kyiv : Akadempriodyka, 2011. – 285 p.
5. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов / Н.А. Азаренков [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – 35, № 8. – P. 1061–1084.
6. Константинов, В.М. Адгезия покрытий Ti-N на модифицированной стальной подложке / В.М. Константинов, Г.А. Ткаченко, А.В. Ковальчук // Металлургия : респ. межведомств. сб. науч. тр. – Минск : БНТУ, 2014. – Вып. 35. – С. 272–281.
7. Кравчук, К.С. Измерение трибологических свойств покрытий и композиционных материалов на субмикронном и нанометровом масштабах : дис. ... канд. техн. наук / К.С. Кравчук. – М., 2015. – 138 с.
8. Федотов, А.К. Физическое материаловедение : учеб. пособие : в 3-х ч. / А.К. Федотов. – Минск : Выш. шк., 2012. – Ч. 2 : Фазовые превращения в металлах и сплавах. – 446 с.

Поступила 18.02.2019

STRUCTURAL-PHASE STATE AND ADHESIVE STRENGTH VACUUM-ARC DEPOSITION CRN AND TICRN COATINGS

V. KUKAREKO, A. KUSHNEROU,
F. KOMAROV, S. KONSTANTINOV, V. STRELNITSKIJ

The structural-phase state was investigated and the load was determined at which the tearing of CrN and TiCrN coatings formed by vacuum arc deposition on substrates of 12X18H10T steel and Zr_{2,5}Nb alloy occurs. It is established that the TiCrN coating has a single-phase structure (Ti,Cr)N with a face-centered cubic crystal lattice, and the CrN coating consists of chromium nitride CrN. The TiCrN coating, due to its alloying with Ti atoms, has a higher tearing load compared to the CrN coating. At the same time, in the TiCrN coating, the tearing load from the substrate made of Zr_{2,5}Nb alloy is ≈2 times greater than that from the substrate made of steel 12X18H10T. It is shown that the CrN coating, on the contrary, can withstand heavy loads before tearing from a substrate of 12X18H10T steel than from a Zr_{2,5}Nb alloy.

Keywords: coatings, structural-phase state, substrate, adhesive strength, exfoliation, vacuum-arc deposition.