

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ AlCrN

*Чекан Н. М.¹, Акула И. П.¹, Горельчик А. Н.¹, Макаров А. В.²,
Кузнецов В. П.³*

1) Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

2) Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Российская Федерация

3) Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Российская Федерация

Покрытия нитрида хрома широко используются в металлообработке благодаря своим хорошим механическим и трибологическим свойствам, а также коррозионной и температурной стойкости [1,2]. Требования промышленности, связанные с повышением эффективности и скорости процессов обработки, делают проблему долговечности и надежности режущего инструмента чрезвычайно важной. Не все материалы упрочняющих покрытий соответствуют этим требованиям. Среди прочих покрытий CrN применяется для защиты рабочих поверхностей режущего инструмента, но его твердость и стойкость к окислению не всегда является достаточной для удовлетворения требований современной механической обработки.

Существуют разные способы улучшения механических и трибологических свойств покрытий. Одним из методов является добавление металлических или неметаллических элементов, таких как Ti, Si, Ta, Al, Nb, C, B в состав покрытия CrN. Известно, что получение покрытия с лучшими характеристиками существенно зависит от его уникальной микроструктуры.

Одной из наиболее перспективных тройных систем является AlCrN. AlCrN особенно привлекателен из-за его превосходной стойкости к окислению, отличных механических свойств, а также химической стабильности [3]. AlCrN обладает хорошей износостойкостью благодаря постоянному образованию оксидных слоев на изнашиваемых поверхностях. Наличие алюминия в таком покрытии повышает износостойкость при высоких температурах [4].

В настоящей работе приводятся результаты исследования тонкопленочных покрытий AlCrN, осажденных на нержавеющую сталь для повышения эксплуатационных характеристик изделий из нее, работающих в условиях повышенных нагрузок и температур.

Покрытие AlCrN формировалось методом катодно-дугового осаждения в вакууме на промышленной установке УВНИПА-1-001 с использованием катода специального состава Al 70 ат.% + Cr 30 ат.%. Катод изготавливался методом горячего прессования в вакууме смеси порошков металлов в требуемой пропорции. Совмещение прессования и спекания в одной операции позволило реализовать наблюдаемое при повышении температуры увеличение текучести материалов и получить фактически беспористые (99,9 %) изделия из материалов, для которых применение других методов затруднительно. В качестве основы использовались образцы из полированной (Ra 0,032–0,05 мкм) аустенитной стали 12X18H10T, 03X16H14M3T и пластины полированного кремния.

Перед нанесением покрытия поверхность образцов обрабатывалась ионами аргона в течение 30 минут для удаления остатков загрязнений, которые могли остаться после предварительной очистки (этиловый спирт, бензин). Ток горения катодной дуги составлял 110 А. Давление азота изменялось в пределах (7,5–

18) 10^{-3} Па. В процессе формирования покрытия на подложку подавалось отрицательное напряжение смещения 70 В. Время осаждения составило 10 минут на поверхность стали и 3 минуты на поверхность кремния. Покрытия осаждались отдельно на сталь и отдельно на кремний.

Толщина сформированных покрытий AlCrN определялась с помощью беззотного энергодисперсионного спектрометра X-MAX (Oxford Instruments), а также интерферометрического микроскопа МИИ-4 и составила порядка (1,0-1,2) мкм на кремнии и (3,0-3,5) мкм на стали. На покрытиях, осажденных на сталь, выполнялось исследование фазового состава, адгезии и коэффициента трения. На покрытиях, осажденных на кремний, исследовалась твердость, морфология поверхности.

Для анализа фазового состава сформированных покрытий в настоящей работе использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,1540$ нм) в геометрии Брэгга-Брентано. Твердость покрытий определялась методом индентирования с использованием наконечника Кнупа при нагрузке 20 г в течение 10 секунд. Исследования трибологических характеристик проводилось на трибометре типа «палец – плоскость диска» при следующих условиях: палец (контртело) – шарик из стали ШХ15 диаметром 5,5 мм и твердостью 63 HRC; радиус траектории трения 8 мм; нагрузка на образец 1 Н; частота вращения диска 80 об/мин⁻¹. Исследование адгезионной прочности композиционных покрытий к основе из коррозионностойкой стали проводилось на скретч-тестере JLST022 (Южная Корея), оборудованном датчиком акустической эмиссии (АЭ), который позволяет определить момент начала растрескивания материала под индентором и динамику развития трещин. Для адгезионных исследований в качестве индентора использовался алмазный наконечник Роквелла конической формы с радиусом закругления при вершине 0,2 мм. Нагрузка на наконечник возрастала линейно от 1 Н до 70 Н в течение 1 минуты. Длина царапины составляла 15 мм/

На рисунке 1 представлены результаты исследования скорости осаждения, равномерности и состава покрытий AlCrN по толщине. Повышение давления азота в вакуумной камере при осаждении покрытия AlCrN приводит к снижению скорости формирования тонкопленочного материала. В данном случае до определенного давления газа (порядка 0,013 Па) скорость осаждения покрытия остается практически постоянной. Более высокое давление газа приводит к рассеянию ионов металлов и потере ими энергии при столкновениях с молекулами газа, что в свою очередь сказывается на снижении скорости осаждения покрытия (рисунок 1а).

Распределение по толщине покрытий AlCrN указывает наличие аномалии в области оси потока плазмы. В этом месте (0 мм) покрытие имеет меньшую толщину, чем для образцов, расположенных на расстоянии 25 мм и 50 мм от оси потока плазмы (рисунок 1б). Предположительно, данный момент связан с более широкой апертурой разлета частиц алюминия из катодных пятен на поверхности катода Al-Cr. Этим же можно объяснить и тот факт, что для покрытий AlCrN рост давления азота с $5,5 \times 10^{-3}$ Па до $2,4 \times 10^{-2}$ Па приводит к снижению неравномерности покрытия с 2,7 до 2,1 раза. Т. е. на периферию потока плазмы попадают относительно высокоэнергетические ионы металлов, которым даже при повышении вероятности столкновения с молекулами газа, достаточно энергии для образования химического соединения на поверхности растущего покрытия.

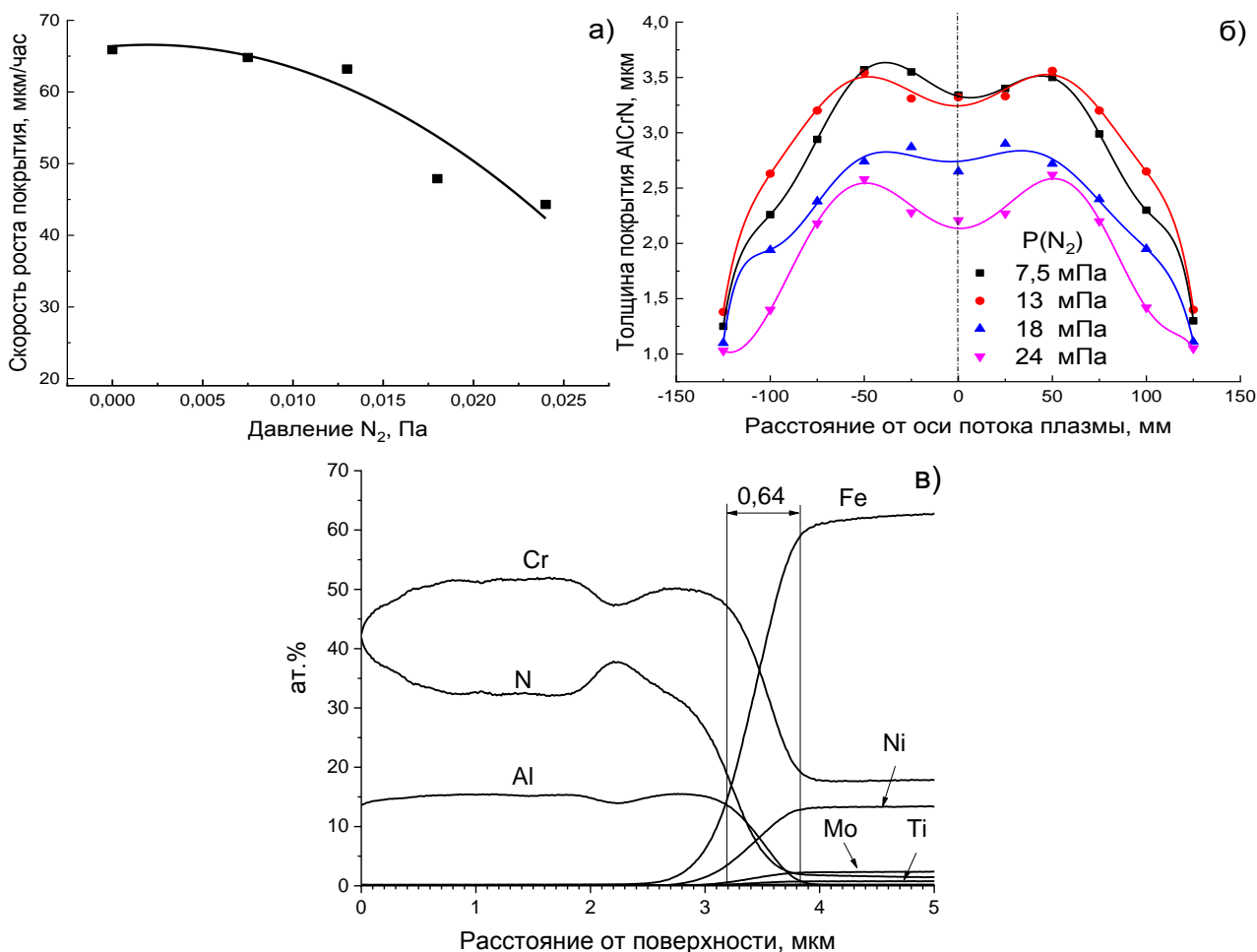


Рисунок 1 – Скорость осаждения (а), распределение по толщине (б) и химический состав (в) покрытия AlCrN

На рисунке 1в представлено относительное распределение химических элементов в глубине покрытия. Профиль можно условно разделить на три зоны по глубине: от 0 мкм до 3,19 мкм – непосредственно покрытие, от 3,19 мкм до 3,84 мкм – переходная зона и основа – более 3,84 мкм. Зона покрытия представлена атомами хрома, азота и алюминия, в соотношении 52,5 ат. %, 32,5 ат. % и 15,0 ат. % соответственно. Зона основы состоит в основном из атомов железа и атомов легирующих добавок – хрома, никеля, молибдена титана и т. д., их относительное содержание соответствует химическому составу стали 03X16N14M3T, из которой была изготовлена основа. Переходная область с глубиной порядка 0,64 мкм представлена атомами, содержащимися как в покрытии, так и в основе.

Следует заметить, что соотношение атомов металлов в покрытии существенно отличается от материала катода (70 ат. % Al и 30 ат. % Cr) – наблюдается значительный дефицит атомов алюминия в покрытии. Наиболее вероятной причиной является то, что диаграммы разлёта атомов алюминия и хрома с поверхности катода отличаются таким образом, что большая часть алюминия эжектируется с катода в виде макрочастиц под большими углами к оси катода и не попадает в область осаждения покрытия. Второй вероятной причиной дефицита атомов алюминия в покрытии является его вторичное распыление атомами хрома при конденсации на основу в процессе формирования покрытия [5–7].

На рисунке 2 представлена типичная рентгенограмма образца стали 03X16H14M3T с покрытием AlCrN. Т. к. покрытие включает в себя относительно лёгкие элементы, оно полностью просвечивается рентгеновским излучением, в результате чего наиболее интенсивные наблюдаемые пики принадлежат фазам материала подложки, в основном γ -Fe и α -Fe в небольших количествах. Видны рефлексы, относящиеся к отражениям от семейств плоскостей (100), (002) и (101) фазы гексагонального нитрида алюминия. Пиков, соответствующих металлическому алюминию, хрому или нитридам хрома обнаружено не было. По-видимому, хром образует твёрдые растворы в нитриде алюминия, а также, возможно, формирование аморфного хрома [8].

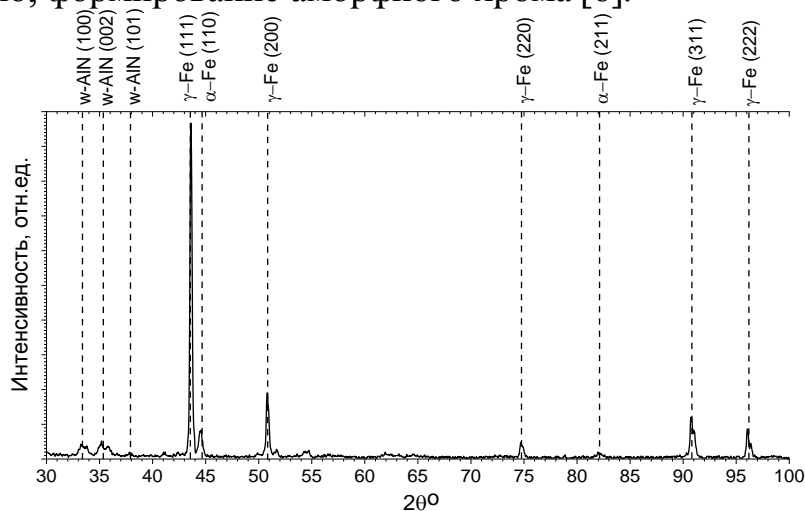
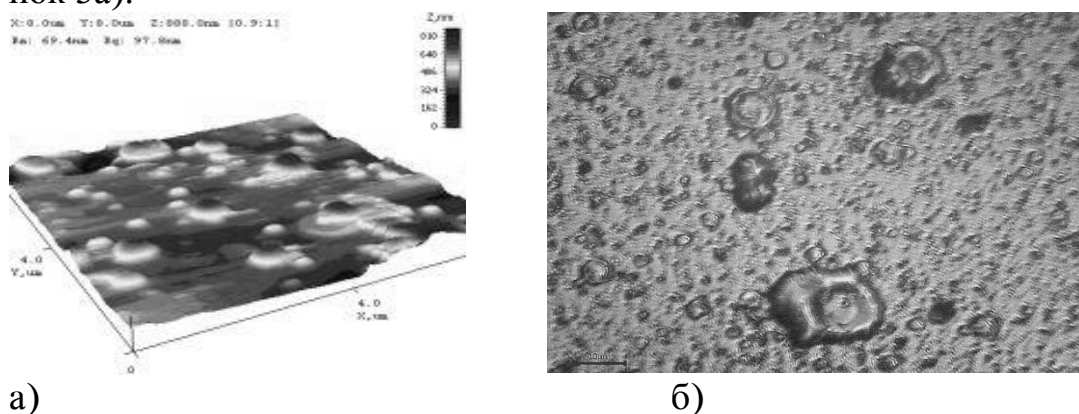


Рисунок 2 – Дифрактограмма поверхности образца с покрытием AlCrN

Результаты исследования морфологии покрытий AlCrN методом атомной силовой микроскопии на площади 8Ч8 мкм, представленные на рисунке 3, показывают, что они обладают достаточно развитой поверхностью. На поверхности таких объектов можно выделить две группы объектов (капель), различающихся по размеру. К первой группе можно отнести капли с размером около (0,20–0,25) мкм, ко второй – капли с размером (0,45–0,50) мкм. Плотность капельной фазы для таких покрытий составляет порядка (3–5) частиц на мкм² и не зависит от давления азота в вакуумной камере. Можно заметить, что капли алюминия склонны образовывать агломерации с размерами порядка (1,5–2,0) мкм (рисунок 3а).



а)

б)

Рисунок 3 – Изображение поверхности покрытия AlCrN, полученное с помощью атомной силовой (а) и оптической (б) микроскопии

Поверхность покрытий нитрида хром-алюминия является достаточно развитой, во многом благодаря присутствию макрокапель алюминия и их агломератов. При анализе площади поверхности 100x100 мкм можно заметить присутствие макрокапель с размером до 15 мкм, по форме напоминающие кратеры (рисунок 3б).

Покрытие AlCrN демонстрирует существенный рост твердости с 9 ГПа до 35 ГПа по мере увеличения давления азота до 0,018 Па. При дальнейшем повышении давления газа твердость покрытия начинает снижаться (рисунок 4).

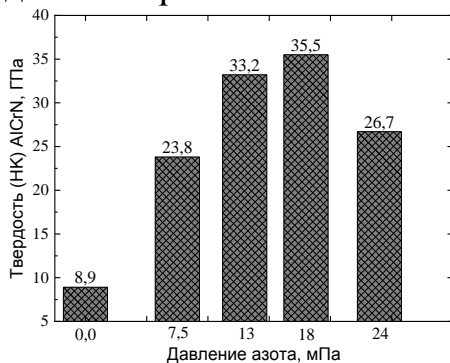


Рисунок 4 – Влияние давления азота на твердость покрытий AlCrN

Предположительно уменьшение твердости покрытия при больших давлениях азота связано с появлением в структуре покрытия свободного азота, не прореагировавшего ни с одним из металлов. Оптическая микроскопия показывает, что структура такого покрытия становится менее плотной и рыхлой, появляются отдельные "хлопья" нитридных соединений.

Результаты трибологических исследований в виде зависимости коэффициента трения от времени для схемы испытания «палец-диск» представлены на рисунке 5а. После кратковременной притирки и удаления естественного оксидного слоя из поверхности контртела в течение первых трёх минут коэффициент трения начинает медленно, практически линейно возрастать от 0,35 и в дальнейшем стабилизируется на уровне 0,80–0.85.

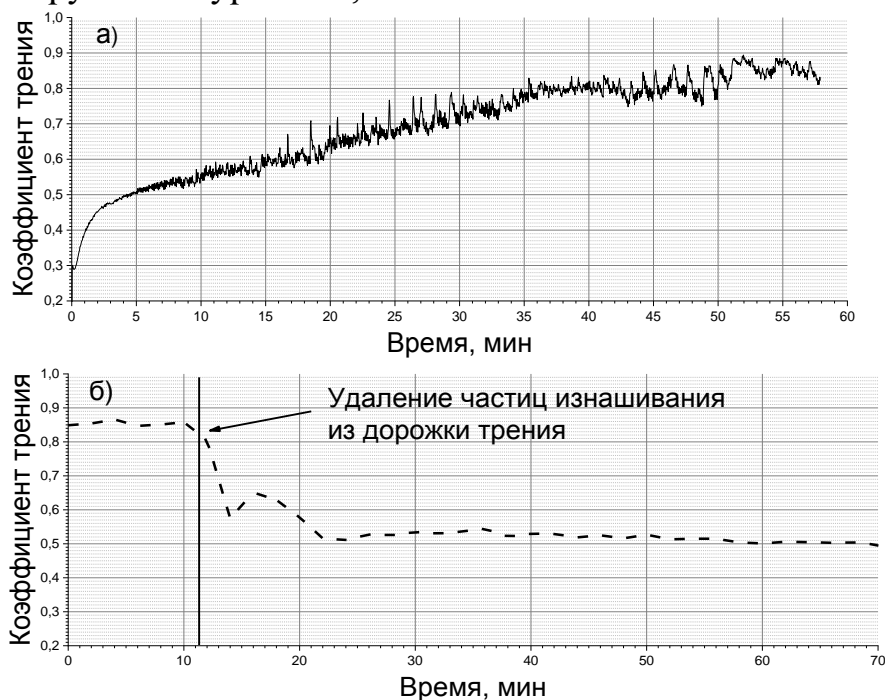


Рисунок 5 – График зависимости коэффициента трения покрытий AlCrN от времени испытания (а), изменение коэффициента трения в результате удаления частиц изнашивания из дорожки трения (б)

Ближе к окончанию испытаний на графике наблюдаются флуктуации значения коэффициента трения с возрастающей амплитудой, что является характерным для случая попадания частиц покрытия в зону трения в результате усталостного изнашивания покрытия при длительной циклической нагрузке. Подтверждением этому является наличие фрагментов отслоившегося покрытия в дорожке трения, как показано на рисунке 6. Линейные размеры оголённых участков покрытия составляют (30–70) мкм и сопоставимы с шириной дорожки трения порядка (250–350) мкм, что может существенно влиять на трение.

Для проверки влияния частиц изнашивания на коэффициент трения был выполнен аналогичный эксперимент, но уже с механическим удалением абразивных частиц мягким субстратом, результаты которого представлены на рисунке 5б. Можно видеть, что коэффициент трения резко снижается до стабильного значения, близкого к 0,5 без каких-либо скачкообразных изменений, что подтверждает влияние отслаивающихся фрагментов покрытия на увеличение коэффициента трения.

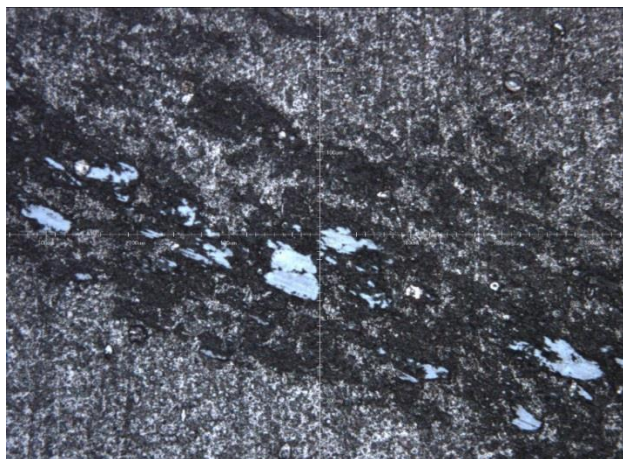


Рисунок 6 – Участок дорожки трения на покрытии с оголёнными фрагментами

Само же покрытие AlCrN обладает одним из самых низких значений коэффициента трения в паре со сталью для нитридной керамики, что, по-видимому обусловлено стабилизацией поверхности трения оксидами алюминия и хрома.

Результаты адгезионных тестов покрытия AlCrN, представленные на рисунке 7, демонстрируют, что при возрастающей нормальной нагрузке на индентор на всех образцах отсутствуют трещины в покрытии на периферии трека, т. е. трещиностойкость этого материала существенно выше, чем, например, для карбонитрида циркония.

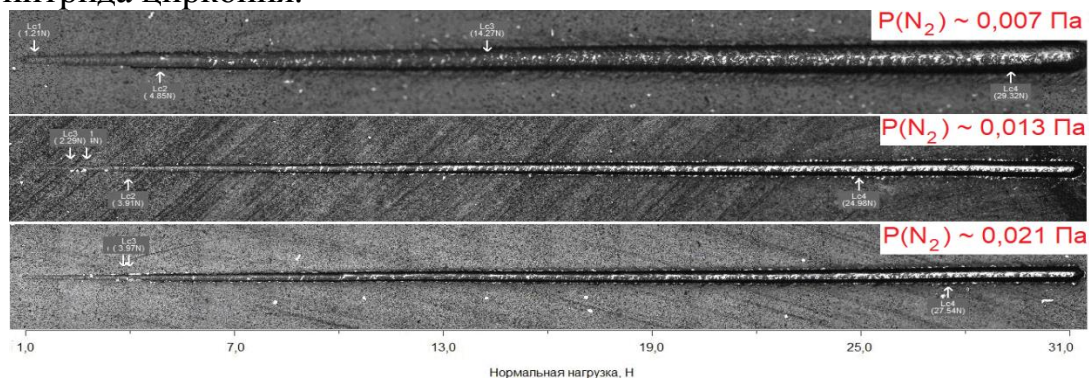


Рисунок 7 – Фрагменты дорожек скретч-тестирования покрытия AlCrN (20⁴)

Вероятно, причиной такого поведения является присутствие химически несвязанного алюминия, кластеры которого выполняют функцию демпфера на границах зерен кристаллитов и препятствуют развитию внутренних напряжений. В то же время износ покрытия до основы для AlCrN наблюдается при достаточно низких значениях нагрузки на индентор. Покрытие начинает локально отслаиваться в царапине при нагрузках порядка (4,0–5,0) Н. После (20–25) Н площадь оголенных участков основы в царапине превышает площадь участков с покрытием.

В результате проведенных исследований определено, что покрытия AlCrN обладают нанокристаллической структурой с размером зерен порядка 7 нм. Показано образование из катодно-дуговой плазмы твёрдого раствора замещения $Al_{1-x}Cr_xN_y$. Установлено влияние азота на механо-трибологические характеристики, скорость осаждения и распределение по толщине для покрытий AlCrN. Полученные результаты будут использованы для разработки технологических режимов формирования функциональных покрытий на конструкционных нержавеющих сталях с предварительно упрочненной поверхностью.

Работа выполнена в рамках договора с БРФФИ № Т20Р-229 от 04.05.2020 г.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-58-00057).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Conde A., Nanas C., Cristobal A.B., Housden J., Damborenea J. Characterization of corrosion and behaviour of nanoscaled e-beam PVD CrN coatings. // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201. – P.2690-2695.
2. Chen W., Zheng J., Meng X., Kwon S., Zhang S. Investigation on microstructures and mechanical properties of AlCrN coatings deposited on the surface of plasma nitrocarburized cool-work tool steels. // *Vacuum*. – 2015. – Vol. 121. – P.194-201.
3. Long Y., Zeng J., Yu D., Wu S. Microstructure of TiAlN and CrAlN coatings and cutting performance of coated silicon nitride inserts in cast iron turning. // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – P.9889-9894.
4. Michalak M., Michalczewski R., Osuch-Słomka E., Maldonado-Corte's D., Szczerek M. The effect of temperature on wear mechanism of the AlCrN coated components. // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 674. – P.233-238
5. Gilewicz A., Jedrzejewski R., Myslinski P., Warcholinski B. Structure, morphology, and mechanical properties of AlCrN coatings deposited by cathodic arc evaporation. // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2019. – Vol. 28(3). – P.1522-1531.
6. Warcholinski B., Gilewicz A., P. Myslinski, Dobruchowska E., Murzynski D. Structure and properties of AlCrN coatings deposited using cathodic arc evaporation // *Coatings*. – 2020. – Vol. 10. – P.793 – 814.
7. Lia Q.Y., Chenga X.D., D Gongb.Q., Yea W.P. Effect of N2 flow rate on structural and infrared properties of multi-layer AlCrN/Cr/AlCrN coatings deposited by cathodic arc ion plating for low emissivity applications // *Thin Solid Films*. – 2019. – Vol. 675. – P.74–85.
8. Fox-Rabinovich G.S., Kovalev A.I., Aguirre M.H., Beake B.D., Yamamoto K., Veldhuis S.C., Endrino J.L., Wainstein D.L., Rashkovskiy A.Y. Design and performance of AlTiN and TiAlCrN PVD coatings for machining of hard to cut materials // *Surface & Coatings Technology*. 2009. – Vol. 204. – P.489–496.