

СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СВЕРХТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ

Е. В. Овчинников¹, В. М. Хвйсевич², Н. М. Чекан³,
А. И. Веремейчик⁴, И. П. Акула⁵

¹ Д. т. н., доцент, доцент кафедры логистики и методов управления
УО «Гродненский государственный университет им. Я. Купалы» Гродно, Беларусь, e-mail: ovchin_1967@mail.ru
² К. т. н., доцент, профессор кафедры прикладной механики
УО «Брестский государственный технический университет», Брест, Беларусь, e-mail: vmhvisevich@bstu.by
³ К. ф.-м. н., заведующий лабораторией наноматериалов и ионно-плазменных процессов,
ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси» Минск, Беларусь, e-mail: pec@bas-net.by
⁴ К. ф.-м. н., доцент, старший научный сотрудник испытательного центра
УО «Брестский государственный технический университет», Брест, Беларусь, e-mail: vai_mrtm@bstu.by
⁵ К. т. н., ведущий научный сотрудник лаборатории наноматериалов и ионно-плазменных процессов,
ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси» Минск, Беларусь, e-mail: pec@bas-net.by

Реферат

В статье приведены результаты исследований структуры и физико-механических характеристик вакуумных интерметаллических покрытий, формируемых из магнитоуправляемых потоков многокомпонентной реакционной среды на металлических субстратах, методами атомной силовой и электронной микроскопии, оптической микроскопии, физико-механического анализа. Шероховатость поверхностей вакуумных покрытий, металлических подложек, оценивалась с помощью метода профилометрии. Изучение методами атомно-силовой, оптической микроскопии морфологии поверхностных слоев покрытий TiAlSi (N,C), сформированных на субстратах из различной природы, позволило установить зависимость морфологических параметров покрытий от химического состава подложки.

Ключевые слова: покрытие, подложка, морфология, топография, шероховатость, инструмент.

STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL FEATURES OF HIGH-ENTROPY SUPERHARD COATINGS

Y. V. Auchynnika, V. M. Khvisevich, N. M. Chekan, A. I. Verameichyk, I. P. Akula

Abstract

The article presents the results of studies of the structure and physical and mechanical characteristics of vacuum intermetallic coatings formed from magnetically controlled flows of a multicomponent reaction medium on metal substrates using the methods of atomic force and electron microscopy, optical microscopy, and physical and mechanical analysis. The surface roughness of vacuum coatings, metal substrates, was evaluated using the profilometry method. The study of the morphology of the surface layers of TiAlSi (N,C) coatings formed on substrates of different nature by the methods of atomic force and optical microscopy made it possible to establish the dependence of the morphological parameters of the coatings on the chemical composition of the substrate.

Keywords: coating, substrate, morphology, topography, roughness, tool.

Введение

В последнее время два типа многокомпонентных покрытия – AlTiSi(N) и AlTiSi(C) входят в число наиболее востребованных комплексных покрытий для применения в машиностроительной отрасли. Это обусловлено достаточно высокими адгезионными и триботехническими свойствами металлообрабатывающего инструмента с данным видом покрытий [1–3], и связано с тем, что некоторые из их специфических свойств, такие как высокая стойкость к окислению (свыше 800 °C), низкий коэффициент трения, высокая твердость (более 3000 HV), хорошая стойкость к абразивному износу покрытия TiAlSi(N,C) особенно подходят в качестве противоизносных покрытий, увеличивающих срок службы режущего инструмента, который работает в крайне тяжелых условиях, например, при минимальном охлаждении или без подвода внешней смазки.

Данные условия эксплуатации металлообрабатывающего инструмента наблюдаются, например, при высокоскоростной резке труднообрабатываемых и абразивных материалов (высоколегированная коррозионностойкая сталь, сплавы из Ti, Al, Mg, Ni, серого чугуна). Для создания покрытий TiAlSi (N,C) используются различные PVD методы, но наиболее распространенными методами формирования данных покрытий являются реактивное магнетронное распыление и катодное вакуумное испарение. Характерной особенностью покрытий TiAlSi (N,C) является возможность контроля их химического состава и микроструктуры за счет изменения напряжения смещения подложки и давления реактивного газа [4–6]. Химический состав и микроструктура покрытия значительно влияют на его структурные и механические свойства (морфология, твердость, эластичность, прочность сцепления). Изучение влияния параметров процесса на изменения этих свойств, будут способствовать лучшему выбору и оптимизации их эксплуатационных свойств для конкретных применений в промышленности.

Целью исследований является изучение структурных и морфологических особенностей высокоэнтропийных сверхтвердых покрытий.

Методика исследований

Композиционные многослойные покрытия на базе нитридов, карбидов, силицидов, титана наносились методами реактивного электродугового испарения, электроискрового легирования на установках УРМЗ 279.048 и UR-121. В качестве подложек использовалась сталь 45. Поверхность подложек подвергалась закалке до HRC 53 – 60 и шлифовке до чистоты не ниже 10 класса.

В качестве объекта исследований использовались покрытия AlTiSi (C,N). Нанесение покрытий осуществлялось в вакуумной установке УВНИПА-1-001, оборудованной катодно-дуговым испарителем с системой электромагнитной фильтрации плазмы, а также ионным источником ИИ-4-0,15. Для удаления тонкого приповерхностного слоя толщиной порядка 100–300 нм, содержащего загрязнения, перед нанесением покрытия образцы подвергались интенсивной обработке высокоэнергетичными ионами аргона. При этом происходит нагрев поверхностей до 450 °C, разрушение окисных пленок и частичное удаление растворенных в металле газов.

Обработка проводилась при следующих параметрах: давление аргона в вакуумной камере $1,5 \times 10^{-2}$ Па; ток фокусирующего соленоида 3,0 А; ускоряющее напряжение 3500 В при токе 0,06 А. Время ионно-лучевой обработки составляло 30 мин. Для повышения эффективности ионно-лучевой очистки и увеличения глубины проникновения ионов аргона на обрабатываемые изделия подавался отрицательный электрический потенциал 800–1500 В. Осажденные покрытия проводилась при токе стабилизирующей катушки 1,7 А,

токе управляющей катушки 2,0 А и токе дуги 90 А. Давление реакционного газа (азот) находилось в пределах $(0,87 - 5) \times 10^{-2}$ Па.

Условия формирования покрытий в зависимости от номера субстрата следующие: покрытие на образце № 1 – слой AlTiSi (ток 55 А, напряжение смещения минус 100 В); № 2 – слой AlTiSi (ток 55 А, напряжение смещения минус 100 В) + слой AlTiSiN (ток 55 А, напряжение смещения минус 50 В, $P_{N_2} \sim 1,1 \cdot 10^{-2}$ Па); № 3 – слой AlTiSi (ток 55 А, напряжение смещения минус 100 В) + слой AlTiSiN (ток 55 А, напряжение смещения минус 50 В, $P_{N_2} \sim 1,8 \cdot 10^{-2}$ Па); № 4 – слой AlTiSi (ток 55 А, напряжение смещения минус 100 В) + слой AlTiSiNC (ток 55 А, напряжение смещения минус 50 В, $P_{N_2} \sim 1,8 \cdot 10^{-2}$ Па, $P_{C_2H_2} \sim 0,8-1,0 \cdot 10^{-2}$ Па).

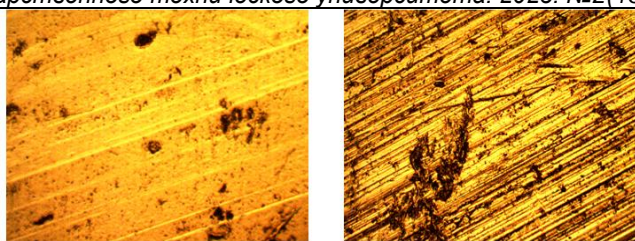
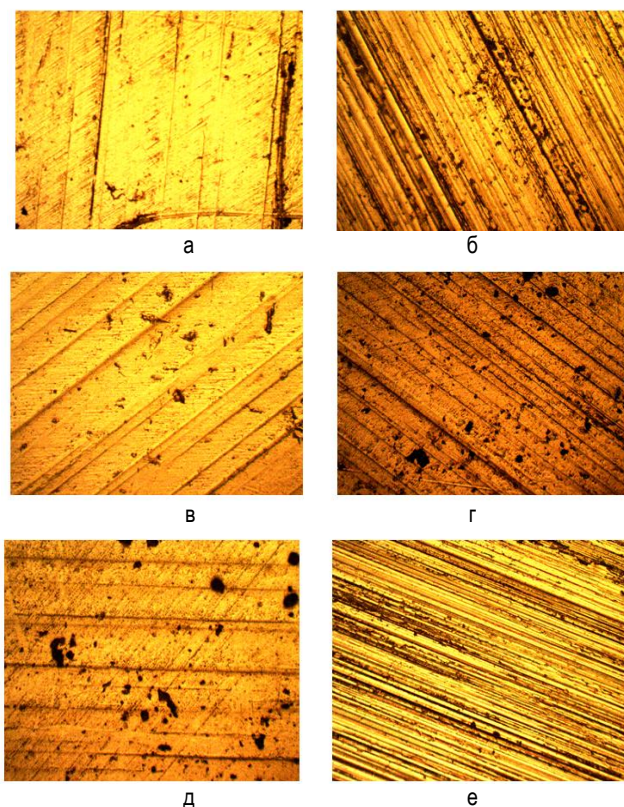
Особенности строения граничных слоев в нанокпозиционных покрытиях функционального назначения исследовалась с привлечением современных методов: растровой электронной, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3.0) по стандартным методикам.

Результаты исследований

Условия формирования покрытий оказывают существенное влияние на морфологию, формируемых защитных слоев. Покрытия были получены на стали 45. Согласно представленным данным на рисунках 1–5, исходные подложки полировались до 10 класса чистоты поверхности и выше. Параметры R_a и R_z исследуемых исходных параметров представлены в таблице 1.

Исходная морфология субстратов характеризуется сглаженной поверхностью, в которой в ряде случаев наблюдаются дефекты, обусловленные процессом полирования. Наличие данных дефектов мало по сравнению с общей площадью образца. Формирование покрытий на исходных стальных субстратах приводит к существенному изменению морфологии модифицируемых подложек.

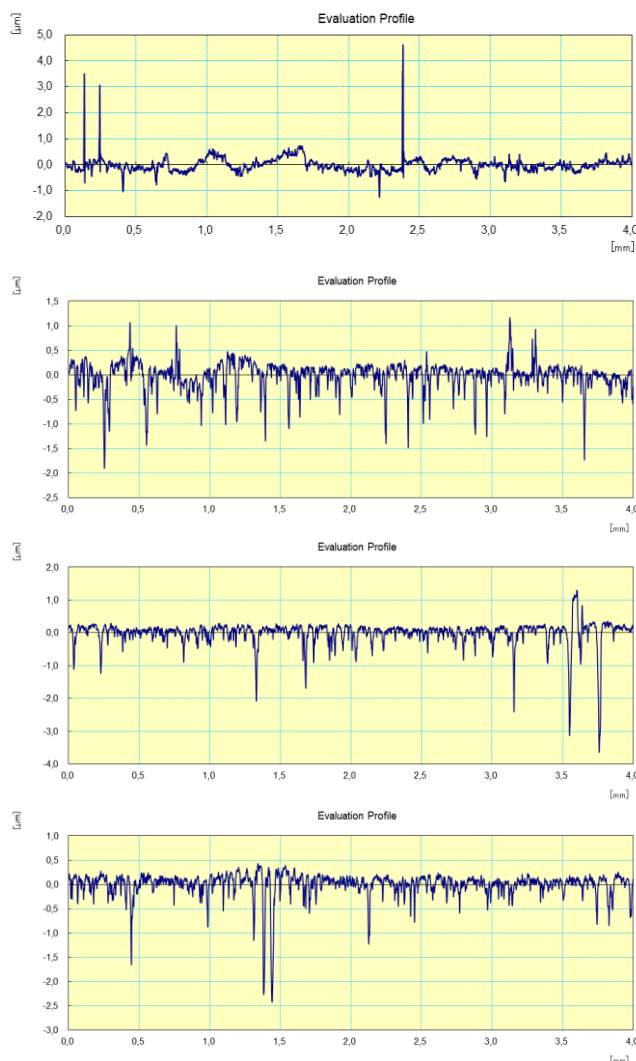
В покрытиях AlTiSi(C,N) наблюдается большое количество включений, находящихся по размерам в микронной области. Данные образования являются агломератами более низкоразмерных частиц. Возможно данные частицы являются фазами трехкомпонентных и более соединений, наподобие МАХ-фаз [1–4]. Проведенный анализ по определению количества данных частиц в исследуемых образцах показал зависимость количества данных частиц от условий формирования покрытий (рисунок 6).



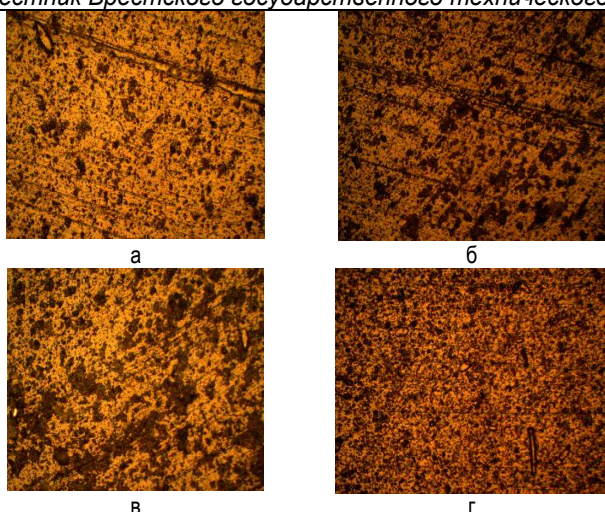
а, б – образец № 1; в, г – образец № 2; д, е – образец № 3; ж, з – образец № 4, а, в, д, ж – увеличение $\times 175$; б, г, е, з – $\times 500$ раз
Рисунок 1 – Морфология поверхности исходной стали 45 для исследуемых образцов

Таблица 1 – Значения параметров шероховатости стали 45 исследуемых образцов

Параметры шероховатости	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
R_a , мкм	0,165	0,187	0,198	0,144
R_z , мкм	1,837	2,357	2,685	1,692



а – образец № 1; б – образец № 2; г – образец № 3; д – образец № 4
Рисунок 2 – Топография поверхности исходной стали 45 для исследуемых образцов



а – образец № 1 с покрытием; б – образец № 2 с покрытием; в – образец № 3 с покрытием; г – образец № 4 с покрытием. $\times 500$
Рисунок 3 – Морфология поверхности покрытий AlTiSi (N,C), сформированных на стали 45

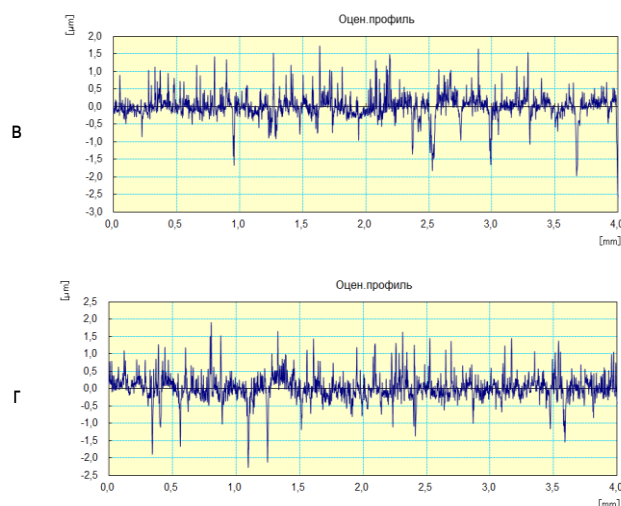
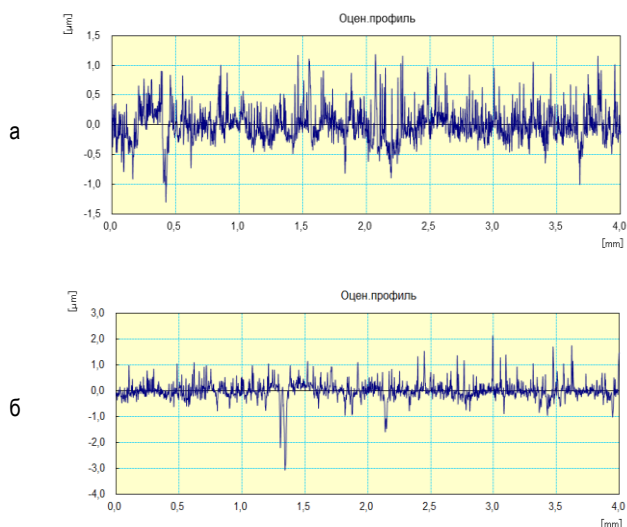
В таблице 2 приведены значения параметров шероховатости покрытий, сформированных на стали 4Х5МФС. В таблице 3 указана концентрация включений в структуре покрытий AlTiSi (N,C) в зависимости от условий формирования покрытий.

Таблица 2 – Значения параметров шероховатости покрытий, сформированных на стали

Параметры шероховатости	Образец № 1 с покрытием	Образец № 2 с покрытием	Образец № 3 с покрытием	Образец № 4 с покрытием
R_a , мкм	0,212	0,233	0,233	0,253
R_z , мкм	1,91	2,93	3,192	3,23

Таблица 3 – Концентрация включений в структуре покрытий AlTiSi (N,C) в зависимости от условий формирования покрытий

Параметр	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4
Концентрация включений (N), %	46	51	56	53



а – образец № 1; б – образец № 2; г – образец № 3; г – образец № 4
Рисунок 4 – Топография покрытий AlTiSi (N,C), сформированных на стали 45

В таблицах 4, 5 приведены значения микротвердости исходных подложек и покрытий, сформированных на стальных субстратах 45. Измерения проводились при нагрузке 50 г на алмазную пирамиду.

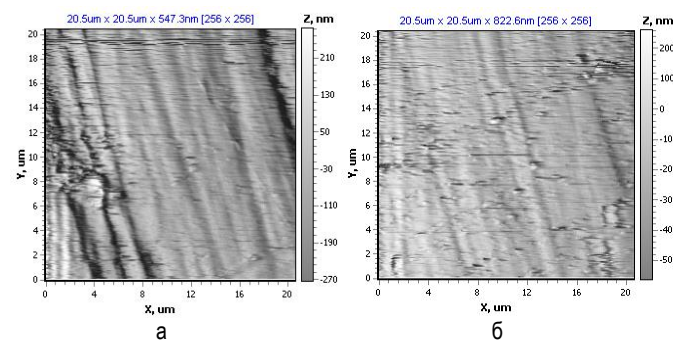
Таблица 4 – Значения микротвердости субстратов, изготовленных из стали 45

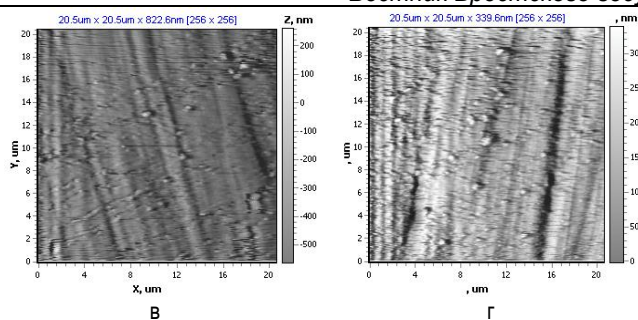
Параметр	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4
Микротвердость Н, ГПа	2,8	2,9	2,6	2,7

Таблица 5 – Значения микротвердости покрытий AlTiSi (N,C), сформированных на подложке из стали 45 в зависимости от условий формирования покрытий ($m_f = 50$ гр)

Параметр	Образец № 1 с покрытием	Образец № 2 с покрытием	Образец № 3 с покрытием	Образец № 4 с покрытием
Микротвердость Н, ГПа	12,4	14,6	16,8	15,1

Изображения морфологии поверхности и профиля стальной подложки были получены с помощью АСМ. Данные исследований представлены на рисунке 5. Как показано, поверхность стальной подложки имеет множество микроцарапин и микровыпуклостей со средней шероховатостью 20–40 нм и средней квадратичной шероховатостью 30–60 нм соответственно (рисунок 5).





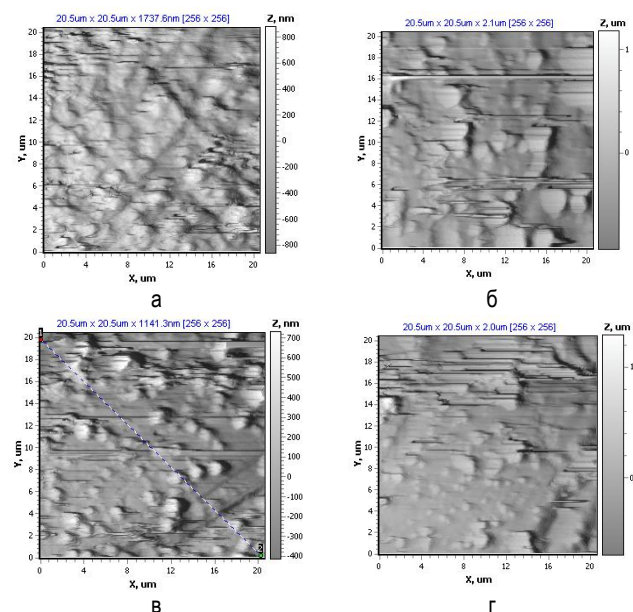
а – образец № 1; б – образец № 2; в – образец № 3; г – образец № 4
3D-изображение получено методом АСМ. Площадь сканирования 20×20 мкм

Рисунок 5 – Морфология поверхности исходной стали 45 исследуемых образцов

Чтобы получить полную информацию о топографии поверхности исследуемых образцов, проводилась съемка образца во взаимно перпендикулярных направлениях. Показано, что независимо от направлений съемки образца наблюдалось наличие крупных микроцарапин шириной 5–20 мкм и глубиной 50–120 нм.

Наоборот, размеры зернистых структур очень малы по сравнению с микроцарапинами. Гранулированные структуры имеют размер 100–500 нм и глубину 5–50 нм. В заключение можно констатировать, что образцы исходной стали имеют относительно гладкую структуру поверхности с низкими параметрами шероховатости по отношению к покрытиям, сформированным на данных субстратах.

На рисунке 6 представлены данные атомно-силовой микроскопии по изучению морфологии и топографии исходных субстратов и покрытий AlTiSi (C,N).



а – образец № 1 с покрытием; б – образец № 2 с покрытием; в – образец № 3 с покрытием; г – образец № 4 с покрытием.
2D-изображение получено методом АСМ. Площадь сканирования 20×20 мкм

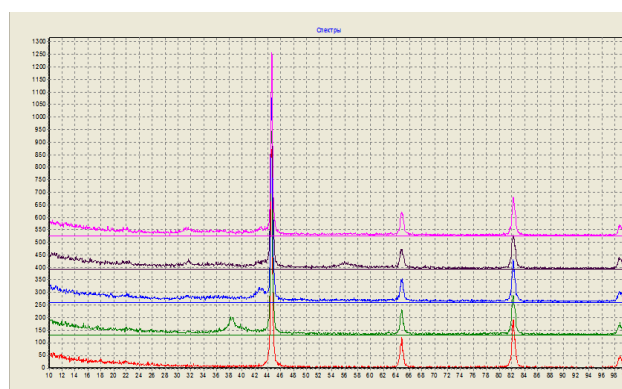
Рисунок 6 – Морфология поверхности покрытий алтинов (AlTiSi (N,C)) на стали 45

Исходя из представленных данных, в структуре покрытий образуется достаточно большое количество образований сферической формы, латеральные размеры которых находятся в нанодиапазоне [5–7]. Размеры и форма получаемых образований зависят от технологических режимов формирования покрытий. Так, морфология покрытия AlTiSi характеризуется большим количеством крупных глобулярных образований с невысокой высотной характеристикой по

оси Z. Введение в вакуумную камеру азота приводит к дальнейшему укрупнению глобулярных структур с увеличением размеров по оси Z, с уменьшением концентрации в поверхностных слоях покрытия. Увеличение концентрации азота в вакуумной камере при формировании покрытия приводит (образец № 3 с покрытием) к увеличению концентрации сферических образований с уменьшением латеральных размеров в плоскости XY.

Изменение такого параметра, как напряжения смещения с минус 100 В до минус 50 В, также изменяет морфологию покрытий: наблюдается уменьшение латеральных размеров глобулярных образований с дальнейшим ростом их концентрации в структуре покрытия. В результате наблюдается корреляция данных оптической микроскопии с данными атомно-силовой микроскопии, свидетельствующая о формировании нанофазных объектов в структуре покрытий, которые должны приводить к существенным изменениям физико-механических характеристик.

На рисунке 7 представлены типичные рентгенограммы исследуемых покрытий.



1 – образец № 1 с покрытием, 2 – образец № 2 с покрытием, 3 – образец № 3 с покрытием, 4 – образец № 4 с покрытием, 5 – сталь 45

Рисунок 7 – Рентгенограммы покрытий AlTiSi(N), сформированных на стали 45

Исходя из представленных данных, видно, что вследствие малой толщины покрытия интенсивные рефлексы соответствуют субстрату. Однако в области 2θ от 25° до 55° наблюдается появление малоинтенсивных дифракционных максимумов, принадлежащие, скорее всего, вакуумным покрытиям. Данные рефлексы, скорее всего, соответствуют фазам типа AlN, TiN, Si₃N₄ или Ti₃Al₂N₂.

Заключение

Многокомпонентные покрытия на основе алюминия-титана-кремния-азота позволяют получить значимые результаты при эксплуатации металлообрабатывающего инструмента. Это достигается за счет высоких физико-механических параметров данных покрытий, таких как: барьерные свойства, которые снижают диффузионные процессы, что позволяет сохранять достаточно точно стехиометрический состав покрытий. Постоянный стехиометрический состав покрытия обеспечивает стабильность эксплуатационных характеристик. Образование защитных слоев на поверхности металлического субстрата позволяет повысить стойкость к коррозионной среде при повышенных температурах, резко снижаются окислительные процессы. Формирование покрытий на поверхности субстрата уменьшает вероятность образования и последующего роста микротрещин.

Согласно данным оптической микроскопии, в структуре покрытий образуется достаточно большое количество глобулярных образований, размеры и концентрация которых зависят от технологии формирования и химического состава покрытий. В результате осаждения материала покрытий в вакууме с использованием ионно-плазменного потока в структуре покрытий формируются нанофазные

объекты, которые могут привести к существенным изменениям прочностных и адгезионных характеристик осаждаемых слоев. В покрытиях AlTiSi(C,N) наблюдается большое количество включений, находящихся по размерам в микронной области. Данные образования являются агломератами более низкоразмерных частиц. Возможно, данные частицы являются фазами трехкомпонентных и более соединений, наподобие МАХ-фаз. Проведенный анализ по определению количества данных частиц в исследуемых образцах показал зависимость количества данных частиц от условий формирования покрытий.

Список цитированных источников

- 1 TiAlN film preparation by Y-shape filtered-arc-deposition system / Mashiki T. [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – P. 6650–6654.
- 2 Структурно-морфологические особенности покрытий на базе соединений Al-Ti-N / Е. В. Овчинников [и др.] // *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 6. Тэхніка*. – 2012. – № 2(133). – С. 18–23.
- 3 High thermal stability of TiAlSiCN coatings with “comb” like nanocomposite structure / Shtansky D.V. [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – Vol. 206. – P. 4840–4849.
- 4 Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А. А. Андреев [и др.] – Харьков : ННЦХФТИ, 2005. – 236 с.
- 5 Высокотемпературные многослойные покрытия на основе многокомпонентных соединений / Е. В. Овчинников [и др.] // *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 6. Тэхніка*. – 2017. – Т. 7, № 2. – С. 6–17.
- 6 Ding, X Abrasive wear resistance of Ti 1-x Al x N hard coatings deposited by a vacuum arc system with lateral rotating cathodes / X. Ding, C. T. Bui, X. T. Zeng // *Surf. And Coat. Technol.* – 2008. – Vol. 203. – P. 680–684.
- 7 Mechanical properties and machining performance of Ti 1-x Alx N-coated cutting tools. plating / Horling A. [et al.] // *Surf. And Coat. Technol.* – 2005. – Vol. 191. – P. 384–392.

References

- 1 Mashiki T. [et al.] TiAlN film preparation by Y-shape filtered-arc-deposition system // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – P. 6650–6654.
- 2 Strukturno-morfologicheskie osobennosti pokrytij na baze soedinenij Al-Ti-N / E. V. Ovchinnikov [i dr.] // *Vesnik Grodzenskaga dzyarzhajnaga ўniversiteta imya YAnki Kupaly. Ser. 6. Tekhnika*. – 2012. – № 2(133). – S. 18–23.
- 3 Shtansky D.V. [et al.] High thermal stability of TiAlSiCN coatings with “comb” like nanocomposite structure // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – Vol. 206. – P. 4840–4849.
- 4 Vakuumno-dugovye ustrojstva i pokrytiya / Andreev A.A. [i dr.] – Har'kov: NNCKHFTI, 2005. – 236 s.
- 5 Vysokotemperaturnye mnogoslajnyje pokrytiya na osnove mnogokomponentnyh soedinenij / E. V. Ovchinnikov [i dr.] // *Vesnik Grodzenskaga dzyarzhajnaga ўniversiteta imya YAnki Kupaly. Ser. 6. Tekhnika*. – 2017. – T. 7. – № 2. – S. 6–17.
- 6 Ding X., Bui C.T., Zeng X.T. Abrasive wear resistance of Ti 1-x Al x N hard coatings deposited by a vacuum arc system with lateral rotating cathodes // *Surf. And Coat. Technol.* – 2008. – Vol. 203. – P. 680–684.
- 7 Horling A. [et al.] Mechanical properties and machining performance of Ti 1-x Alx N-coated cutting tools. plating // *Surf. And Coat. Technol.* – 2005. – Vol. 191. – P. 384–392.

Материал поступил 29.04.2023, одобрен 29.05.2023, принят к публикации 07.06.2023