

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ (Ti, Al)N, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИТТРИЕМ

*В.В. Васильев, В.И. Коваленко, А.А. Лучанинов, В.Г. Маринин,  
Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий, Г.Н. Толмачева*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

*E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua*

Представлены результаты исследований структуры, твердости и стойкости к механическому воздействию покрытий TiN, Ti<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N и Ti<sub>0,5-x</sub>Al<sub>0,5</sub>Y<sub>x</sub>N (x≤0,01), осажденных с помощью вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы при подаче высоковольтных импульсов потенциала смещения на подложку. Установлено, что все исследованные покрытия характеризуются высокой твердостью 30...36 ГПа и достаточно низким эрозионным износом. Легирование иттрием приводит к дополнительному увеличению стойкости покрытий. Средние скорости кавитационного и абразивного износа покрытия (Ti, Al)N+1 ат.% Y в 3-5 раз ниже, чем покрытия (Ti, Al)N, и в 10 раз ниже, чем покрытия TiN. Обсуждается влияние малых добавок Y на структуру и свойства покрытий.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из серьезных проблем энергетики является повышенный износ важнейших элементов тепло-технического оборудования ТЭС и АЭС (лопатки турбин, элементы запорной и регулирующей арматуры, рабочие колеса насосов и др.). Эффективным способом продления ресурса работы оборудования является использование защитных вакуумно-дуговых покрытий на основе нитридов, которые должны противостоять комплексу разрушающих факторов, важнейшими из которых являются коррозия и эрозия. Однако сведений о стойкости таких покрытий к различным типам износа недостаточно.

Покрытия Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N обладают улучшенными характеристиками, когда значение параметра x в формуле нитрида составляет 0,5...0,6. В неравновесных условиях ионно-плазменного осаждения именно этот диапазон концентраций является критическим с точки зрения растворимости элементов в решетках нитридов и формирования в покрытиях наноструктуры в результате спиоидального распада. При более низком содержании Al формируется твердый раствор на базе кубического TiN со структурой типа NaCl. При более высоком – гексагональная структура вюрцита, присущая AlN, что приводит к заметному ухудшению характеристики покрытий [1-4].

Введение в состав нитридов переходных металлов небольшого количества Y может дополнительно улучшить механические свойства покрытий, термическую стабильность и стойкость к окислению [5-7]. Полагают, что улучшение характеристик при легировании обусловлено подавлением столбчатого роста, характерного для вакуумно-дуговых покрытий, вследствие непрерывной ренуклеации, вызванной поверхностной сегрегацией иттрия в процессе осаждения, и формированием наноструктуры. При этом легирование иттрием может смещать границу существования кубической фазы Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N в сторону меньшей концентрации алюминия [7].

В данной работе исследовано влияние малых добавок Y на структуру, механические характеристики, эрозионную и абразивную стойкости покрытий системы (Ti,Al)N, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия нитридов систем Ti-N, Ti-Al-N и Ti-Al-Y-N толщиной 5...6 мкм были получены на вакуумно-дуговой установке с прямолинейным магнитотокмическим фильтром, обеспечивавшим очистку плазмы от макрочастиц. Схема установки показана на рис. 1. Для осаждения были использованы катоды из технического чистого Ti, сплава Ti<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> и сплавов Ti<sub>0,5-x</sub>Al<sub>0,5</sub>Y<sub>x</sub>, где значение x составляло 0,002; 0,004 и 0,01. Осаждение проводилось на подложки из стали 12X18H9 при подаче высоковольтных импульсов потенциала смещения и давления азота в вакуумной камере 0,1 Па. Импульсный потенциал подавался от генератора высоковольтных импульсов с параметрами: амплитуда -1500 В, длительность импульсов 5 мкс, частота повторения 24 кГц. В промежутках между импульсами подложка находилась под самосогласованным «плавающим» потенциалом -(3...15) В. Температура подложки в процессе нанесения покрытий контролировалась ИК-пирометром и составляла 150...200 °С.

Элементный состав материала покрытия контролировался методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) на вакуумном сканирующем кристалл-дифракционном спектрометре СПРУТ. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном излучении Cu-K<sub>α</sub>.

Твердость (H) и модуль Юнга (E) покрытий измерялись наноиндентором G200 производства фирмы MTS методом CSM (непрерывного измерения жесткости). Значение H брали на глубине индентации, равной 10 % от толщины пленки.

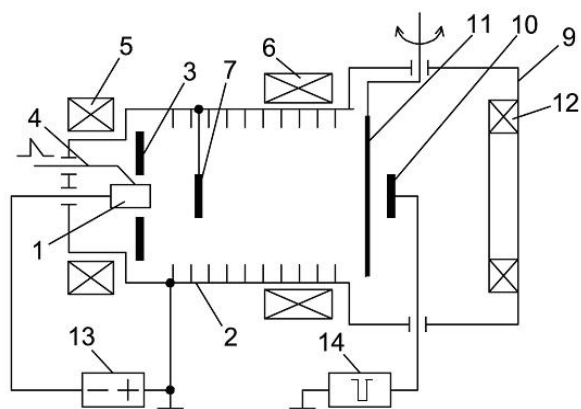


Рис. 1. Схема вакуумно-дугового источника с прямолинейным фильтром:  
 1 – катод; 2 – анод; 3 – вспомогательный анод;  
 4 – поджиг; 5, 6, 12 – магнитные катушки;  
 7 – экран; 9 – вакуумная камера;  
 10 – подложкодержатель;  
 11 – заслонка; 13 – источник питания дуги;  
 14 – генератор высоковольтных импульсов

Эрозионную стойкость оценивали по результатам кавитационных испытаний на установке с магнитострикционным вибратором МСВ-1 при частоте 20 кГц гравиметрическим методом. Морфологию поверхности до и после испытаний изучали при помощи оптического микроскопа Leica MTU 253.

Абразивный износ по схеме плоскость–диск определяли гравиметрическим методом. Скорость движения поверхности абразивного диска, контактирующей с плоскостью образца, составляла 4,38 м/с, нагрузка на образец – 2,2 Н.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофлуоресцентный анализ элементного состава полученных покрытий показал, что при использованных параметрах осаждения соотношение компонентов в катод достаточно хорошо воспроизводится в пленках. По данным рентгеновской дифрактометрии независимо от состава использованных катодов единственной кристаллической фазой в покрытиях является кубический нитрид с решеткой типа NaCl (структурный тип B1). Вюрцитная фаза ни в одном из полученных покрытий не обнаружена. Соотношение интенсивностей линий этой фазы на рентгенограммах при  $\theta$ - $2\theta$  и скользящей съемках свидетельствует о присутствии текстуры. Отражение (220) при  $\theta$ - $2\theta$ -сканировании является очень интенсивным. Анализ кривой качания свидетельствует, что формируется сильная аксиальная текстура с осью [110] в направлении нормали к поверхности пленки, обусловленная подачей на подложку высоковольтных импульсов потенциала [8].

На рис. 2 показаны участки дифрактограмм, содержащие линию (220), для образцов, осажденных с использованием катодов различного состава. По положению линии проводилось определение периода кристаллической решетки ( $a$ ) в направлении нормали к поверхности пленки, а по ее уширению из соотношения Селякова-Шеррера оценивался размер областей когерентного рассеяния (ОКР) нитрида в

пленках ( $L$ ). Результаты расчетов приведены на рис. 3. Видно, что период кристаллической решетки TiN в пленке составляет 0,4279 нм. Это значительно превосходит величину 0,4243 нм, характерную для структуры TiN. Как было показано нами в [9], такое увеличение может быть объяснено сжимающими напряжениями и структурными дефектами, возникающими в пленке в результате бомбардировки поверхности роста ионами, ускоренными под действием потенциала смещения на подложке. Размер ОКР в зернах TiN составляет 12,4 нм.

Для пленок на основе сплава  $Ti_{0,5}Al_{0,5}$  значения периода кристаллической решетки нитрида в интервале 0,4196...0,4212 нм существенно ниже, чем в конденсатах TiN (см. рис. 3). Такое уменьшение периода обусловлено образованием твердого раствора  $(Ti,Al)N$  с замещением атомов Ti в структуре TiN меньшими по размеру атомами Al. Следует отметить, что на дифрактограмме покрытия  $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$  линия нитрида значительно слабее и шире, чем у покрытия TiN, а размер ОКР уменьшается почти в два раза до 6,7 нм. Анализ формы дифракционной линии показал, что она является сильно асимметричной и имеет протяженный хвост со стороны больших углов. Такую линию можно разделить на несколько составляющих, принадлежащих кубическим нитридам с разной концентрацией алюминия, как это было сделано в работах [10,11]. Авторы [10] показали, что при повышении температуры в процессе отжига вакуумно-дуговых пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$  происходит распад пересыщенного твердого раствора и образуется гетерофазная структура, содержащая частицы со структурой кубического TiN и метастабильного кубического AlN. Можно предположить, что в условиях интенсивной ионной бомбардировки при подаче импульсного потенциала смещения на подложку аналогичный распад происходит уже в процессе осаждения пленки.

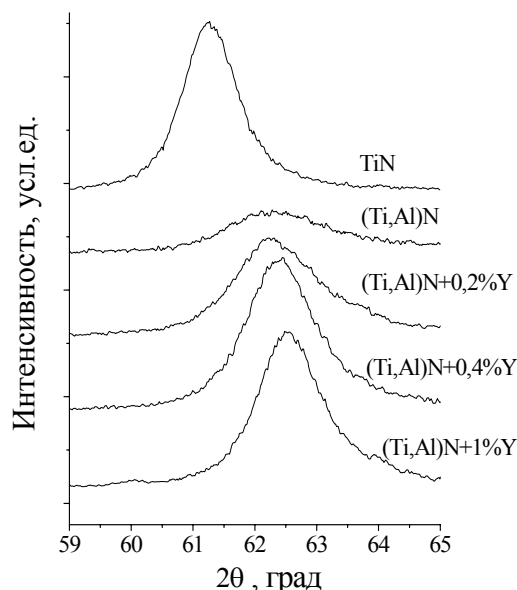


Рис. 2. Участки рентгеновских дифрактограмм вакуумно-дуговых покрытий различного элементного состава (излучение  $Cu-K_{\alpha}$ )

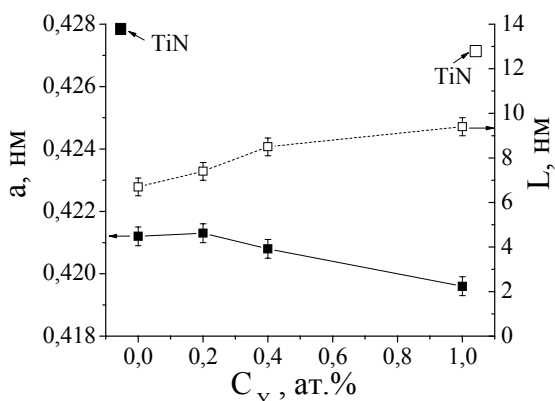


Рис. 3. Зависимости периода решетки и размера ОКР нитрида со структурой типа NaCl от концентрации Y в покрытиях  $Ti_{0,5-x}Al_{0,5}Y_xN$

Легирование покрытий  $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$  небольшим количеством иттрия приводит к изменениям на дифрактограммах. Линия нитрида сужается и несколько смещается в сторону больших углов, ее интенсивность растет, а асимметрия исчезает, что свидетельствует об отсутствии распада пересыщенного твердого раствора, обсуждавшегося выше. Измерения показывают, что с увеличением содержания иттрия период кристаллической решетки нитрида уменьшается, а средний размер ОКР увеличивается до 9,4 нм. Эти факты свидетельствуют о том, что в пленках  $Ti_{0,5-x}Al_{0,5}Y_xN$  атомы иттрия не замещают атомы металла в кубической решетке нитрида, но способствуют стабилизации пересыщенного твердого раствора (Ti,Al)N в пленках и играют важную роль в формировании межкристаллитных границ.

На рис. 4 приведены результаты наноиндентирования полученных покрытий. Твердость покрытия TiN составляет 29,5 ГПа, что несколько выше справочных данных для массивного материала (20 ГПа). Покрытие  $Ti_{0,5-x}Al_{0,5}Y_xN$  характеризуется еще более высокой твердостью 30...36 ГПа. С ростом содержания иттрия твердость растет, а модуль Юнга меняется немонотонно, достигая максимального значения при  $x=0,004$ . Таким образом, достаточно высокая твердость зафиксирована во всех полученных покрытиях, несмотря на различия в их составе и структуре. По-видимому, в первую очередь это связано с отсутствием в исследованных пленках фазы нитрида со структурой гексагонального AlN, которая может приводить к уменьшению твердости [7].

Помимо твердости важной характеристикой износостойкости является параметр  $H^3/E^2$ , который характеризует стойкость материала к пластической деформации. Износостойкий материал должен сочетать высокую твердость и низкий модуль упругости, т.е. иметь высокое значение параметра  $H^3/E^2$  [12-14]. Для массивного нитрида титана  $H^3/E^2 = 0,08$  ГПа. Исследованные пленки характеризуются более высокими значениями параметра (0,16...0,26). При этом в покрытиях  $Ti_{0,5-x}Al_{0,5}Y_xN$  с ростом содержания иттрия значение параметра растет, что главным образом обусловлено увеличением твердости. Полагают [13], что высокими значениями твердости и параметра  $H^3/E^2$  обладают наноструктурные покрытия с малыми размерами кристаллических зерен и

большой долей прочных межзеренных границ в объеме пленки. По-видимому, легирование иттрием в наших экспериментах способствует формированию такой наноструктуры.

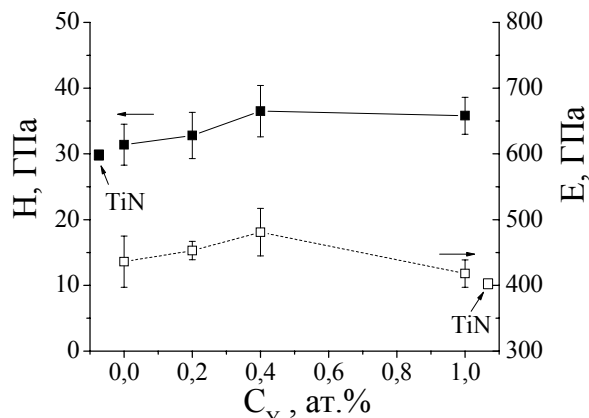


Рис. 4. Зависимости твердости и модуля Юнга покрытий  $Ti_{0,5-x}Al_{0,5}Y_xN$  от концентрации Y

Результаты кавитационных испытаний образцов с покрытиями различного состава представлены на рис. 5 и 6. Зависимости весовых потерь образцов от длительности кавитационного воздействия (см. рис. 5) свидетельствуют, что все исследованные покрытия характеризуются достаточно низким кавитационным износом, который как минимум на порядок ниже, чем износ стали без покрытия. Следует отметить, что испытания образцов продолжались до тех пор, пока по данным оптической микроскопии максимальная глубина эрозионных дефектов в пленках не достигала 5...6 мкм, т.е. до образования сквозных дефектов. На рис. 6 показаны микрофотографии поверхности покрытий до и после испытаний. Видно, что в исходном состоянии морфология поверхности покрытий существенно не отличается: поверхность достаточно гладкая с незначительным количеством капель. Вид же эродировавшей поверхности, как и скорость кавитационного износа, определяется составом покрытия.

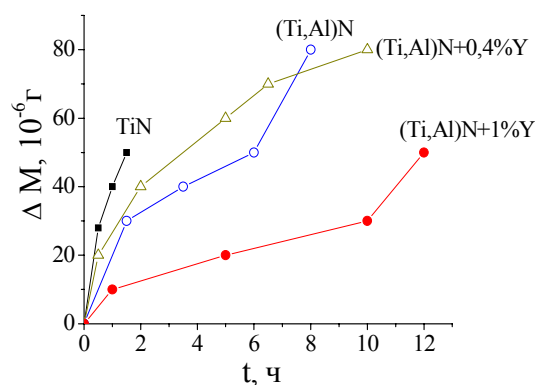
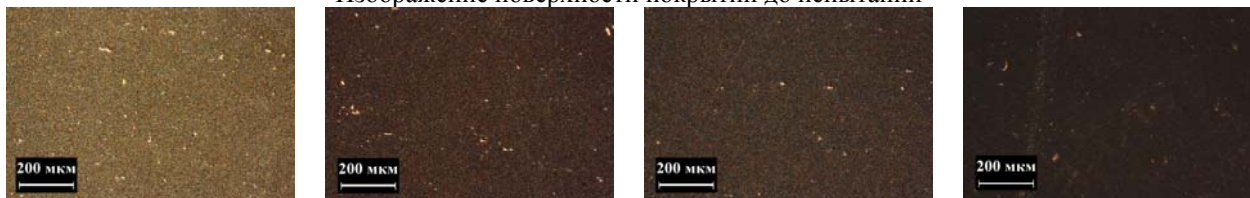


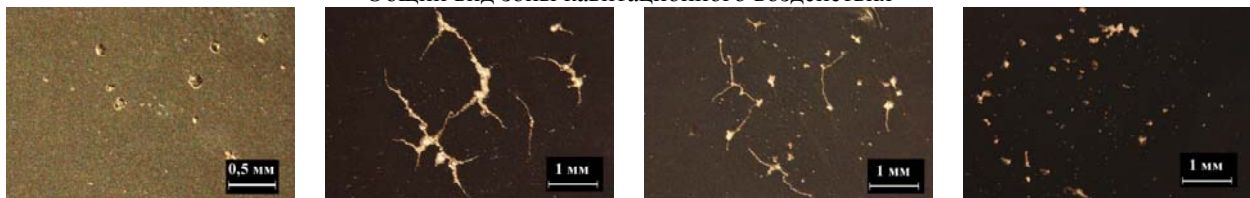
Рис. 5. Кинетические кривые кавитационного износа покрытий различного состава

Покрытие TiN обладает минимальной эрозионной стойкостью. На его поверхности развивается эрозия в виде немногочисленных язв, которые достигают подложки уже за 1,5 ч испытаний, что, по-видимому, обусловлено столбчатой структурой пленок.

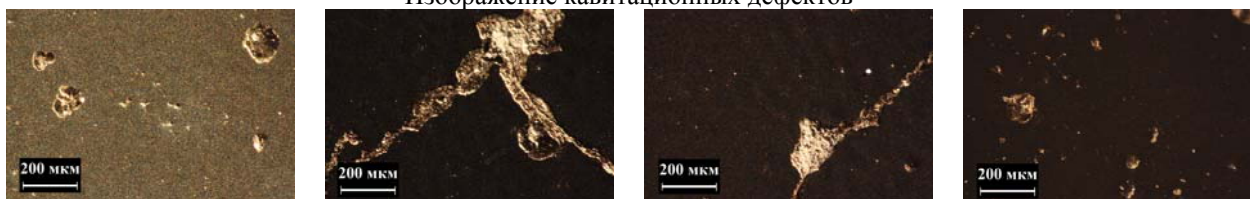
Изображение поверхности покрытий до испытаний



Общий вид зоны кавитационного воздействия



Изображение кавитационных дефектов



*а*

*б*

*в*

*г*

*Рис. 6. Микрофотографии поверхности образцов до и после кавитационных испытаний:*

*а – покрытие TiN, длительность испытаний 1,5 ч; б – покрытие (Ti, Al)N, длительность испытаний 8 ч;*

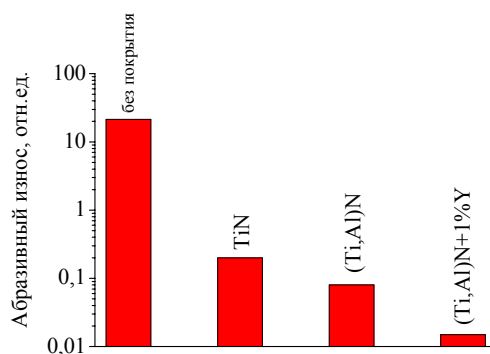
*в – покрытие (Ti, Al)N+0,4 ат.%Y, длительность испытаний 10 ч;*

*г – покрытие (Ti, Al)N+1ат.%Y, длительность испытаний 10 ч*

На поверхности покрытия (Ti, Al)N в результате кавитации преобладают разрушения в виде трещин. При большем увеличении изображения видно, что трещины образованы цепочками эрозионных язв разного размера, которые растут значительно медленней, чем в пленках TiN. Время образования сквозной трещины достигает 8 ч, а средняя скорость кавитационного износа этого образца в 3 раза ниже, чем образца с покрытием TiN. Легирование иттрием приводит к дополнительному увеличению кавитационной стойкости покрытий. С ростом содержания Y сплошные трещины исчезают, и на поверхности фиксируются точечные дефекты. Средняя скорость кавитационного износа образца с покрытием (Ti, Al)N+1ат.%Y в 3 раза ниже, чем с покрытием (Ti, Al)N, и почти в 10 раз ниже, чем с покрытием TiN. Время образования сквозных дефектов достигает 12 ч. Таким образом, легирование покрытий иттрием существенно замедляет как скорость поверхностной эрозии, так и скорость распространения эрозии в глубь покрытия.

На рис. 7 показаны результаты исследования абразивной стойкости покрытий различного состава. Наилучшую стойкость продемонстрировали покрытия с максимальным содержанием иттрия (Ti, Al)N+1ат.%Y. Абразивный износ этих покрытий на порядок ниже, чем покрытий TiN, и на три порядка ниже, чем стали без покрытия.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии корреляции между кавитационной и абразивной стойкостями покрытий. Наиболее стойким является покрытие с максимальным содержанием Y, введение которого способствует формированию наноструктуры и упрочняет межзеренные границы.



*Рис. 7. Абразивный износ поверхности стальных образцов с покрытиями различного состава*

### **ВЫВОДЫ**

Получены и исследованы покрытия TiN, Ti<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N и Ti<sub>0,5-x</sub>Al<sub>0,5</sub>Y<sub>x</sub>N (x ≤ 0,01), осажденные с помощью вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы при подаче высоковольтных импульсов потенциала смещения на подложку. Установлено, что, несмотря на близкие значения твердости (30...36 ГПа), покрытия различного состава существенно различаются по кавитационной и абразивной стойкостям, а также по характеру кавитационного разрушения. Максимальной стойкостью обладает покрытие Ti<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N, модифицированное 1 ат.%Y. Показано, что атомы иттрия не замещают атомы металла в кубической решетке нитрида, а способствуют стабилизации пересыщенного твердого раствора (Ti, Al)N в пленках и играют важную роль в формировании межкристаллитных границ. Средние скорости кавитационного и абразивного износа покрытия (Ti, Al)N+1ат.%Y на порядок ниже,

чем покрытия TiN. По-видимому, это обусловлено подавлением столбчатого роста и формированием нанокристаллической структуры с прочными межзеренными границами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S.G. Harris, A.C. Vlasveld, E.D. Doyle, P.J. Dolder. Dry machining - commercial viability through filtered arc vapour deposited coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2000, v. 133-134, p. 383-388.
2. T. Leyendecker, O. Lemmer, S. Esser, J. Ebberink. The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools // *Surface and Coatings Technology*. 1991, v.48, p. 175-178.
3. A. Horling, L. Hultman, M. Oden, J. Sjolen, L. Karlsson. Mechanical properties and machining performance of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N-coated cutting tools // *Surface and Coatings Technology*. 2005, v.191, p. 384-392.
4. A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, and T. Suzuki. Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films // *Surf. Coat. Technol.* 1999, v.120-121, p. 438-441.
5. W.S. Choi, S.K. Hwang, C.M. Lee. Microstructure and chemical state of Ti<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>N film deposited by reactive magnetron sputtering // *J. Vac. Sci. Technol.* 2000, v. A 18, p. 2914-2921.
6. A. Donohue, I.J. Smith, W.-D. Munz, I. Petrov, J.E. Greene. Microstructure and oxidation-resistance of Ti<sub>1-x-y-z</sub>Al<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>Y<sub>z</sub>N layers grown by combined steered-arc/unbalanced-magnetron-sputter deposition // *Surface and Coatings Technology*. 1997, v. 94-95, p. 226-231.
7. M. Moser and P.H. Mayrhofer. Yttrium-induced structural changes in sputtered Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N thin films // *Scripta Materialia*. 2007, v. 57, p. 357-360.
8. В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий, Г.Н. Толмачева. Влияние импульсного потенциала смещения на структуру и твердость TiN-покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы // *Материалы Международной научной конференции (ФММН 2010), Украина, Харьков*. 2010, т.1, с. 85-89.
9. В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий и др. Структура и твердость Ti-N- и Ti-Si-N-покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы // *ВАНТ. Серия ФРП и РМ*. 2009, №2, с. 173-180.
10. Paul H. Mayrhofer, A. Horling, L. Karlsson, J. Sjolen, T. Larsson, C. Mitterer, L. Hultman. Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system // *Appl. Phys. Lett.* 2003, v. 83, p. 2049-2051.
11. P. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens. Microstructural design of hard coatings // *Progress in Materials Science*. 2006, v. 51, p. 1032-1114.
12. A. Leyland, A. Matthews. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour // *Wear*. 2000, v. 246, p. 1-11.
13. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil. Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2003, v. 174-175, p. 725-731.
14. D. Galvan, Y.T. Pei, J.Th.M. De Hosson. Deformation and failure mechanism of nano-composite coatings under nano-indentation // *Surf. Coat. Technol.* 2006, v. 200, p. 6718-6726.

Статья поступила в редакцию 18.05.2011 г.

## МЕХАНИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ (Ti, Al)N, МОДИФІКОВАНИХ ІТРИЄМ

**В.В. Васильєв, В.І. Коваленко, О.А. Лучанінов, В.Г. Маринін, О.М. Решетняк, В.Є. Стрельницький, Г.М. Толмачьова**

Наведено результати досліджень структури, твердості та стійкості до механічного впливу покриттів TiN, Ti<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N і Ti<sub>0,5-x</sub>Al<sub>0,5</sub>Y<sub>x</sub>N (x≤0,01), що були осажені за допомогою вакуумно-дугового джерела фільтрованої плазми при подачі високовольтних імпульсів потенціалу зміщення на підкладку. Встановлено, що всі досліджені покриття характеризуються досить високою твердістю 30...36 ГПа і низьким ерозійним зносом. Легування покриттів ітрієм призводить до додаткового збільшення стійкості покриттів. Середні швидкості кавітаційного та абразивного зносу покриття (Ti, Al)N +1 ат.% Y у 3-5 разів нижче, ніж покриття (Ti, Al)N, та у 10 разів нижче, ніж покриття TiN. Обговорюється вплив малих домішок Y на структуру і властивості покриттів.

## MECHANICAL PROPERTIES AND EROSION RESISTANCE OF THE VACUUM-ARC COATINGS (Ti, Al)N MODIFIED WITH YTTRIUM

**V.V. Vasylyev, V.I. Kovalenko, A.A. Luchaninov, V.G. Marinin, E.N. Reshetnyak, V.E. Strel'nikskij, G.N. Tolmachyova**

The results of investigations of the structure, hardness and mechanical resistance of TiN, Ti<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N, and Ti<sub>0,5-x</sub>Al<sub>0,5</sub>Y<sub>x</sub>N (x≤0,01) coatings deposited from the vacuum-arc source with the macroparticle filter at high voltage pulsed substrate bias are presented. All of the tested coatings are characterized with high hardness of 30...36 GPa and erosion wear of low level. Doping of the Ti<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N coating with yttrium results in additional increase in its durability. The average rates of cavitation and erosion wear of the (Ti, Al)N+1at.%Y coating is 3-5 times lower than that of (Ti, Al)N one, and 10 times lower than that of TiN one. The influence of the low additions of yttrium on the structure and properties of the coatings are discussed.