

УДК 53.086

А.А. Сметкин, К.Р. Муратов, Р.Ф. Шаипов
A.A. Smetkin, K.R. Muratov, R.F. Shaipov

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Perm National Research Polytechnic University

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ Ti–Al–N

ELECTRON MICROSCOPY STUDIES OF Ti–Al–N COATINGS

Предложены результаты исследований покрытия Ti–Al–N на стали 20Х3МВФ-Ш как перспективного материала для использования в топливорегулирующих агрегатах авиационного двигателя.

Ключевые слова: покрытия Ti–Al–N, сканирующая электронная микроскопия, структура, размер зерен, фазовый состав.

Offered the results of research Ti–Al–N coatings on steel 20Х3МВФ-Ш as a promising material for use in fuel regulatory aggregates for aircraft engines.

Keywords: Ti–Al–N coatings, scanning electron microscopy, structure, grain size, phase composition.

Пленки и покрытия с нанокристаллической структурой сложных соединений типа Ti–Al–N являются объектом пристального внимания исследователей, поскольку многофазные нанокристаллические покрытия, состоящие из твердой и наноаморфной фазы по границам зерен, обладают более высоким в сравнении с TiN комплексом свойств – твердостью, термостойкостью и упругостью [1–3]. Многослойные покрытия, состоящие из нанослоев с чередующимися слоями металлов и тугоплавких соединений, значительно увеличивают износостойкость при низком коэффициенте трения. Удельная прочность сверхтонкой пленки может быть выше в десятки раз по сравнению с монокристаллическим материалом [4–6].

Цель данной работы заключалась в анализе с помощью сканирующей электронной микроскопии и локального микроанализа структуры образцов покрытия Ti–Al–N на стальной подложке 20Х3МВФ-Ш. Исследование покрытий и анализ элементного состава выполнен с помощью сканирующих электронных микроскопов Ultra 55 (Carl Zeiss, Германия) и Phenom (FEI, Нидерланды), энергодисперсионного спектрометра Inca Energy (Oxford

Instrument, Великобритания). Оценка структурных параметров покрытий выполнена с помощью обработки цифровых изображений посредством программного обеспечения ImageScope-M и SmartSEM.

Для получения покрытий Ti–Al–N использовался метод магнетронного распыления, применялась опытно-промышленная установка UNICOAT-600. Покрытия получены в лаборатории Научного центра порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета. Для магнетронного распыления напряжения смещения U , разрядный ток магнетрона I , соотношение смеси газов N_2/Ar , время осаждения t порошков тугоплавких соединений и дистанция L между распыляемой мишенью и подложкой были неизменными: $U = 50$ В, $N_2/Ar = 35/65$ %, $I = 4,1$ А, $t = 50$ мин, $L = 100$ мм. Направление ионно-плазменного потока перпендикулярно плоскости подложки.

При исследовании структуры образцов после ионной очистки поверхности перед нанесением покрытия Ti–Al–N установлено, что поверхность подложки гладкая, проявляется ее структура при съемке в режиме обратно рассеянных электронов (рис. 1).

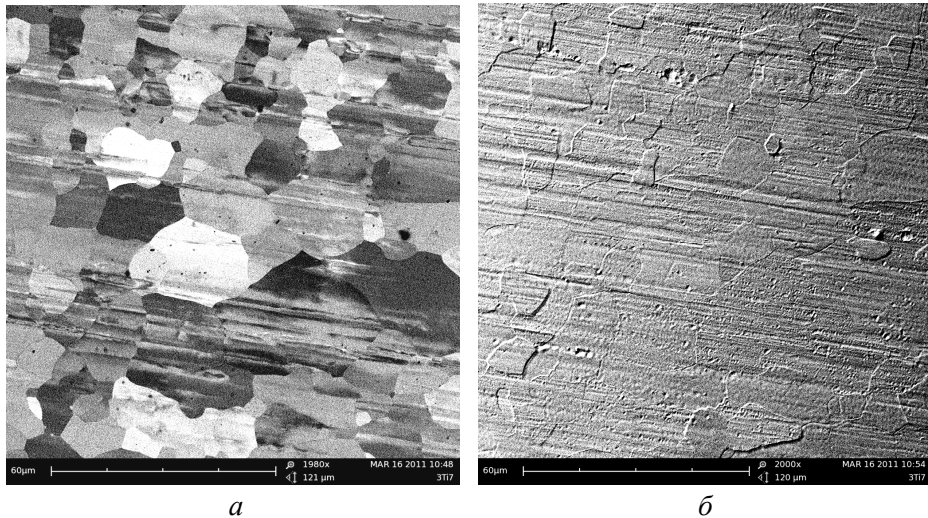


Рис. 1. Структура подложки после ионной очистки. Изображения получены в режиме обратно рассеянных электронов (а) и топографического контраста (б). $\times 2000$

В режимах топографического контраста и отраженных электронов на сканирующем электронном микроскопе Phenom выполнен анализ образцов стали 20Х3МВФ-Ш с покрытием Ti–Al–N, полученным методом магнетронного распыления. При увеличении $\times 5000$ отчетливо выявляется капельная фаза при анализе в отраженных электронах (рис. 2, а), а в режиме топографи-

ческого контраста наблюдается неровность покрытия, обусловленная качеством механической обработки подложки (рис. 2, б).

Максимальный размер капельной фазы достигает 12,0 мкм при разнообразии морфометрических параметров, варьирующихся, например, по коэффициенту геометрии K от 0,8 до 1,0.

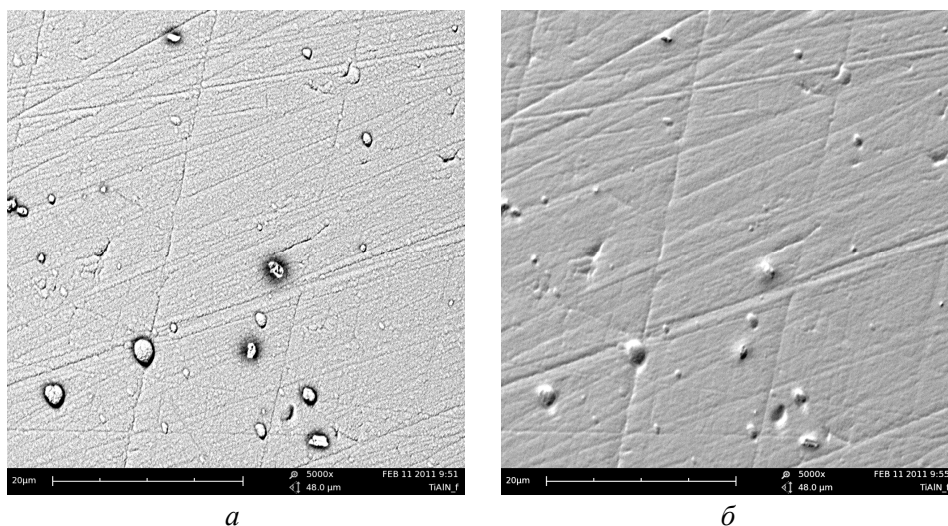


Рис. 2. Структура покрытия Ti–Al–N в режиме отраженных электронов (*a*) и топографического контраста (*б*). $\times 5000$

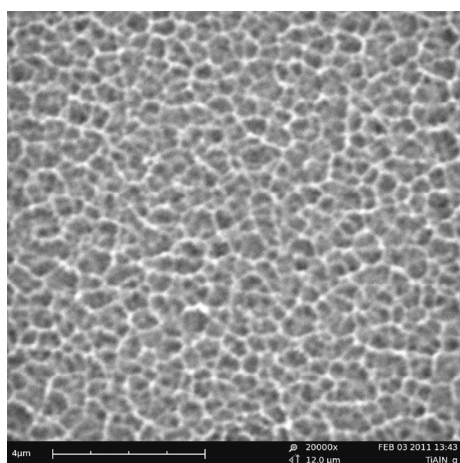


Рис. 3. Область покрытия без капельной фазы. $\times 20\ 000$

Анализ покрытия при больших увеличениях ($\times 7000$ и $\times 20\ 000$) в режиме обратно рассеянных электронов участков без капельной фазы показал, что размеры зерен покрытия следующие: минимальный – 0,23 мкм, максимальный – 0,65 мкм (средний порядка 0,47 мкм); при этом структура покрытия однородная (рис. 3).

Важную информацию о строении покрытия смогли получить при анализе излома образца. Из рис. 4 следует, что покрытие обладает столбчатой структурой: ширина

структурного элемента, оцененная посредством программного обеспечения SmartSEM, порядка 160 нм.

Анализ элементного состава покрытия на изломе (рис. 4, таблица), выполненный с помощью EDX-спектрометра Inca Energy 450, показал следующие результаты:

- спектр 1, полученный на границе раздела «подложка – покрытие» соответствует интерметаллическому соединению Ti–Al, линии железа – от подложки;
- спектр 2 соответствует соединению Ti–Al–N;
- спектр 3 подобен спектру № 1, т.е. интерметаллическое соединение Ti–Al и линии железа и хрома от подложки;
- спектр 4 соответствует соединению Ti–Al–N.

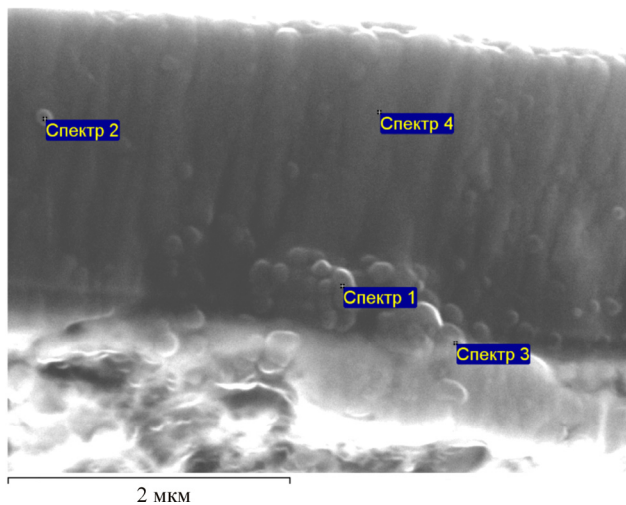


Рис. 4. Излом покрытия Ti–Al–N, изображение во вторичных электронах

Химический состав покрытия Ti–Al–N

Номер спектра	Содержание, мас. %				
	N	Al	Ti	Cr	Fe
1	–	34,66	35,45	–	29,90
2	16,56	39,60	43,84	–	–
3	–	10,05	5,65	13,70	70,60
4	15,90	41,09	43,01	–	–

Таким образом, анализ элементного состава показал многофазный состав покрытия: обнаружены интерметаллические фазы системы Ti–Al и соединения Ti–Al–N. При этом на границе «подложка – покрытие» наблюдаются линии железа и хрома, соответствующие подложке.

Из анализа излома образца следует, что покрытие обладает плотной структурой (рис. 5). Если сравнивать полученную структуру с моделью структурных зон Барны и Адамика [7], предсказывающую изменение от столбчатой к глобулярной структуре при вариации концентрации присадок, в зависимости от гомологической температуры, то, скорее всего, анализируемый тип структуры относится к зоне так называемой «конкурирующей текстуры», когда в нижней области пленки присутствует плотная нанокристаллическая, а выше ее – столбчатая структура.

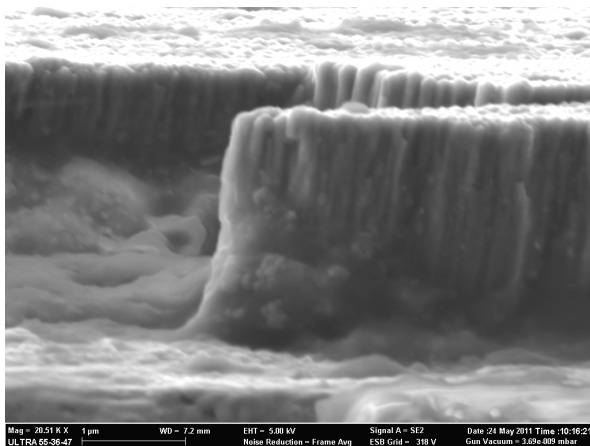


Рис. 5. Структура покрытия в изломе образца. Съемка в режиме вторичных электронов. $\times 20\ 510$

С помощью процедуры «маппирования» при EDX-анализе получены карты распределения элементов Ti, Al и N, которые указывают на равномерный характер их распределения. Однако локальный микроанализ при величине зонда порядка 1,0 мкм показывает, что концентрации элементов различимы. Локальную неоднородность подтверждает анализ в пяти точках на отрезке 180 мкм с интервалом 36 мкм (рис. 6).

Таким образом, анализ элементного состава показал многофазный состав покрытия: обнаружены интерметаллические фазы системы Ti–Al и соединения Ti–Al–N. При этом на границе «подложка – покрытие» наблюдаются линии железа и хрома, соответствующие подложке.

Из полученных данных следует, что выявленная неоднородность, вероятно, приводит к формированию таких фаз, как TiN, AlN, и интерметаллидов системы Ti–Al. Обнаруженная неоднородность в фазовом составе подтверждается также при исследовании элементного состава (концентраций Ti, Al, N) на изломе образца. Полученные карты распределения элементов указывают на диффузию распыляемого вещества в подложку (рис. 7).

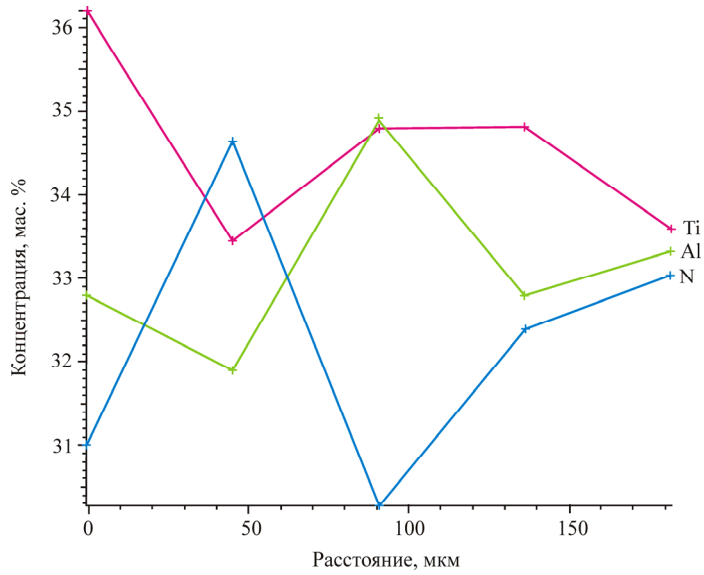


Рис. 6. Концентрации титана, алюминия и азота по линии 180 мкм

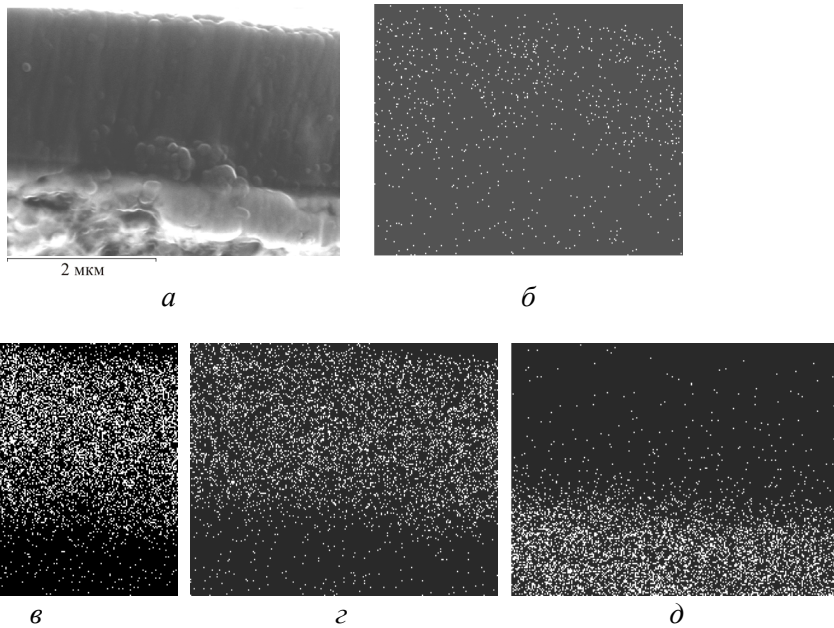


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение (а) и карты распределения элементов в области границы «покрытие – подложка»: б – азот; в – алюминий; з – титан; д – железо

Таким образом, электронно-микроскопические исследования покрытий Ti–Al–N позволили установить, что покрытия характеризуются плотной структурой с присутствием капельной фазы размером 12 мкм. При этом средний размер зерна покрытия соответствует 0,47 мкм.

Оценка величин структурных параметров покрытия показала, что ширина столбцов и диаметр частиц в покрытии составляют 160 нм и 65–93 нм. Анализируемая структура относится к типу так называемой «конкурирующей текстуры», когда в нижней области покрытия присутствует плотная нанокристаллическая, а выше ее – столбчатая структура.

На основе полученных карт распределения элементов в покрытии установлена их неоднородность, что подтверждает многофазность покрытия. Покрытие состоит из фаз TiAlN, TiN, AlN и интерметаллидов системы Ti–Al.

При анализе границы раздела «покрытие – подложка» установлено, что в процессе нанесения покрытия происходит диффузия распыляемых веществ в подложку.

Авторы признательны академику РАН В.Н. Анциферову за ценные указания и предложения при выполнении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 11-08-96013-р_урал_а.

Список литературы

1. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурные пленки // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, вып. 5. – С. 501–509.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
3. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35–64.
4. Табаков В.П., Смирнов М.Ю., Циркин А.В. Тонкопленочные многослойные покрытия // Фундаментальные основы инженерных наук. – 2005. – С. 94–98.
5. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев / Нац. науч. центр «Харьк. физ.-техн. ин-т». – Харьков, 2005. – 236 с.
6. Наноструктурные покрытия / под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона. – М.: Техносфера, 2011. – 752 с.
7. Barna P.B., Adamik M. Protective Coatings and Thin Films / ed. by Y. Paleau, P.V. Barna. – Kluwer, 1997. – P. 279.

Получено 2.09.2013

Сметкин Андрей Алексеевич – кандидат технических наук, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6, e-mail: solid@pm.pstu.ac.ru).

Муратов Карим Равилевич – кандидат технических наук, доцент, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: karimur_80@mail.ru).

Шаипов Руслан Фаритович – студент, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, e-mail: solid@pm.pstu.ac.ru).

Smetkin Andrey Alekseevich – Candidate of Technical Sciences, Perm National Research Polytechnic University (614013, Perm, Prof. Pozdeeva st., 6, e-mail: solid@pm.pstu.ac.ru).

Muratov Karim Ravilevich – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Kom-somolsky av., 29, e-mail: karimur_80@mail.ru).

Shaipov Ruslan Faritovich – Student, Perm National Research Polytechnic University (614013, Perm, Prof. Pozdeeva st., 6, e-mail: solid@pm.pstu.ac.ru).