

## Исследование износостойкости комбинированного покрытия TiO-N/TiN-Ti

*Национальный научный центр «ХФТИ»,  
Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ»*

Приведены результаты исследования износостойкости покрытия TiO-N/TiN-Ti на стали 12X18H9T и дано сравнение с износостойкостью покрытием TiN-Ti (меньше в три раза) и материалом без покрытия (меньше в десять раз). Показано, что исследованное покрытие имеет высокие эксплуатационные характеристики и может использоваться при производстве имплантеров, работающих в агрессивных средах для использования в медицине.

**Ключевые слова:** метод рентгеновской тензометрии, микротвёрдость, пластическая деформация, вакуумно-дуговые покрытия, макронапряжения сжатия.

### Введение

Применение покрытий в медицине связано с рядом трудностей. Эти покрытия должны обладать высокой износостойкостью, т.е. служить довольно долго, чтобы человеку с имплантированными шарнирными соединениями не приходилось проводить операции по их замене; обладать высокой коррозионной стойкостью, чтобы сохранять свои механические характеристики в кислотной среде в области желудка и ротовой полости или в области сердца (кардиостимуляторы) и не выделять канцерогенных веществ, чтобы не отравлять человека. Использование покрытий в протезах, работающих в условиях высокой влажности при низких и высоких (до 40°C) температурах, требует высокой износостойкости. Результаты этих исследований обобщены в монографиях [1, 5], что позволяет проанализировать возможности технологий нанесения покрытий и упрочнения. Все это свидетельствует об актуальности проводимых исследований. Анализ показал, что необходимым комплексом свойств не обладает ни одно из ранее исследованных покрытий и упрочнений.

Как показали наши исследования [1-7], монопкрытия позволяют повысить износостойкость в 2,5-3,5 раза, а многослойные покрытия могут существенно увеличить работоспособность покрытий в несколько раз, особенно при динамическом действии нагрузок (ударные нагрузки, прерывистое резание и т.п.). Видно, что для повышения износостойкости необходимо повысить микротвёрдость поверхностного слоя и в то же время иметь демпфирующий слой для релаксации напряжений и остановки роста трещины под влиянием упругих и термоупругих напряжений.

Поэтому в качестве поверхностного слоя используют покрытия TiO-N. Оксинитриды титана обладают высокой твердостью, антикоррозионными свойствами, биологической индифферентностью, совместимостью с тканями человека [8]. Однако покрытия TiO-N обладают большей хрупкостью, чем нитриды титана, и поэтому самостоятельно для увеличения износостойкости изделий не применяются. По этой же причине их можно применять в виде слоев толщиной не более одного микрона, что и делает большинство исследователей, а вторым слоем был слой TiN-Ti, который применяют для уменьшения разупрочняющего воздействия покрытия на подложку (т.е. для снижения сжимающих напряжений в покрытии) и увеличения усталостной прочности изделий с покрытиями. Обычно используют многослойные структуры TiN-Ti [9]. В частности, нанесение покрытий TiN-Ti на поршневые кольца двигателя внутреннего сгорания увеличило срок их службы в

три раза по сравнению с кольцами без покрытий и в 1,7 раза по сравнению с кольцами, покрытыми гальваническим хромом. При этом износ цилиндров уменьшился на 30 % [10]. Такие многослойные конструкции также увеличивают коррозионное сопротивление покрытия, так как препятствуют росту в нём сквозных столбчатых зёрен, облегчающих создание сквозных пор.

Путем введения промежуточных слоев титана и получения, таким образом, многослойной системы TiN-Ti можно повысить уровень пластической деформации и в связи с более низким модулем упругости Ti по сравнению с TiN затормозить развитие трещин в таком слоистом покрытии. Следовательно, многослойные TiN-Ti покрытия проявляют повышенное сопротивление разрушению при механическом нагружении и улучшенные антикоррозионные свойства по сравнению с однослойными (монофазными) TiN покрытиями[9].

### 1. Приборы и методы исследования

Многослойные покрытия TiN-Ti были осаждены в установке «Булат-6» по схеме, показанной на рис. 1.

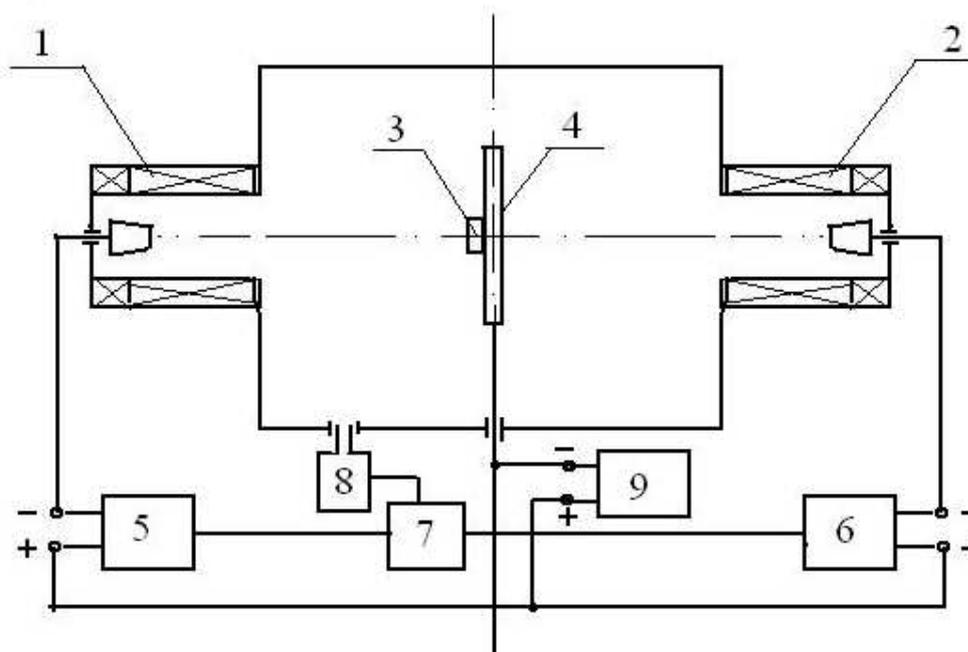


Рис. 1. Схема нанесения многослойных покрытий TiN-Ti:

1, 2 – вакуумно-дуговые испарители; 2, 3 – подложка; 4 – подложкодержатель, 5 – источник питания вакуумно-дугового испарителя; 1, 6 – источник питания вакуумно-дугового испарителя; 2, 7 – блок управления работой вакуумно-дуговых испарителей и натекателя; 8 – натекатель; 9 – источник питания подложки

Вакуумная камера была снабжена системой автоматического поддержания давления азота 2 и двумя испарителями. Оба испарителя 1 и 2 содержали в качестве испаряемого материала титан ВТ1-0. На поворотном устройстве камеры размещали подложкодержатель 4 в виде пластины из нержавеющей стали размером 200x200 мм. В центре подложкодержателя размещали подложки 3. В установке имеется источник постоянного напряжения 9, величина отрицательного постоянного напряжения, подаваемого на подложку, может регулироваться в пределах 200...1000 В.

Система автоматического поддержания давления газа в вакуумной камере на заданном уровне и источники питания дуги 5 и 6 в испарителях связаны с блоком управления нанесением многослойных покрытий 7.

Полированные подложки 3 из нержавеющей стали X18H9T с размерами 18x19x2 мм и медной фольги толщиной 0,2 мм предварительно промывали щелочным раствором в ультразвуковой ванне, затем дистиллированной водой и потом протирали белой бязью, смоченной нефрасом С2-80/120. Затем подложки были размещены в вакуумной камере на вертикально расположенном подложкодержателе на расстоянии от среза испарителя 250 мм.

После откачивания вакуумной камеры до давления  $1 \cdot 10^{-3}$  Па на подложки подавали отрицательный потенциал 1000 В и при токе дуги 90 А проводили очистку и активацию их поверхности бомбардировкой ионами титана в течение 3...4 мин. Затем в камеру напускали азот, на подложки подавали отрицательный потенциал смещения величиной 2150 В. Ток дугового разряда в испарителе составлял 110 А. При осаждении слоя TiN давление азота составляло 0,66 Па. Во время осаждения титанового слоя подачу азота в камеру прекращали, одновременно включали испаритель 2, который выполнял роль дополнительного геттерного насоса, обеспечивающего быструю откачку остаточных газов (рис. 2)

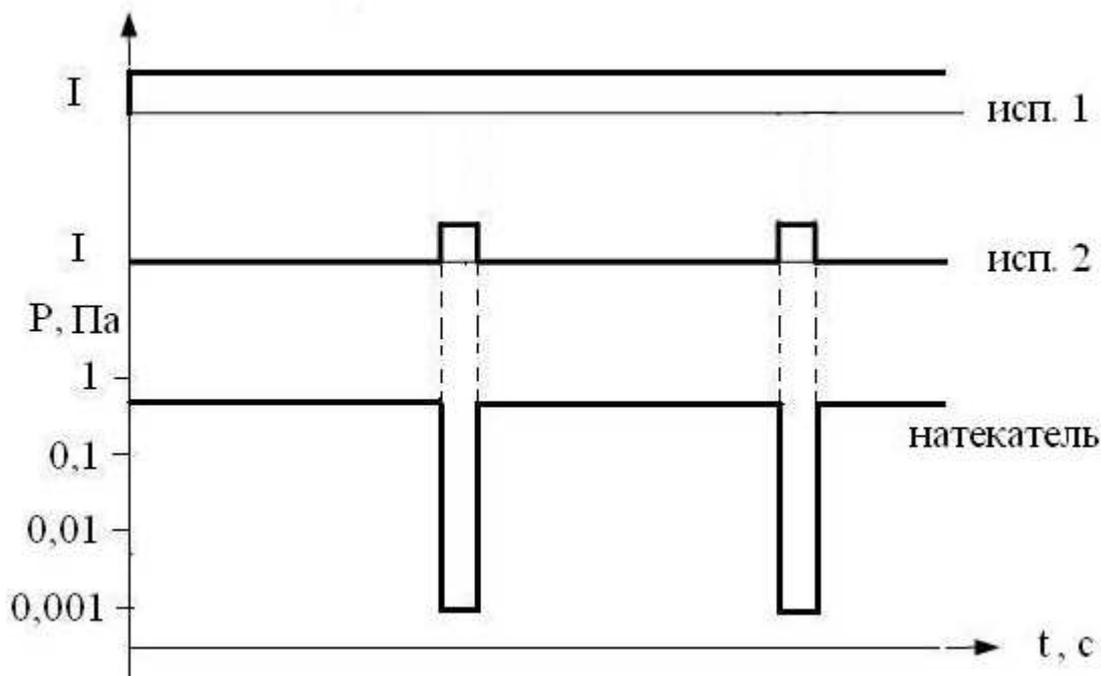


Рис. 2. Диаграмма работы испарителей и натекателя

Это способствовало минимизации ширины границы между слоями TiN и Ti. Давление остаточных газов устанавливали на уровне  $1 \cdot 10^{-3}$  Па. Толщина слоя TiN составляла 300 нм, толщину слоя Ti изменяли в пределах – 30...200 нм.

Число слоев при разной их толщине подбирали таким образом, чтобы суммарная толщина покрытия составляла около 6 мкм.

Фазовый состав и структурное состояние исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении  $\text{Cu-K}\alpha$ . Съёмку дифракционного спектра для фазового анализа проводили в схеме 0-20 сканирования с фокусировкой по Бреугу-Брентано [10] в интервале углов от 25...90 град. Съёмку

осуществляли в поточечном режиме с шагом сканирования  $\Delta(2\theta) = 0,05 \dots 0,2$  град и длительностью накопления импульсов в каждой точке 20...40 с. Для расшифровки дифрактограмм использовали базу дифракционных данных JCPDS. Размер кристаллитов определяли по уширению первых дифракционных линий (для наименьшего влияния микродеформации) из соотношения Селякова-Шеррера [13].

Морфологию поверхности, а также микрофрактографии покрытий, подвергнутых разрушению изгибом, исследовали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840.

Измерение твердости осуществляли с помощью микротвердомера ПМТ-3.

Исследование адгезионной прочности, стойкости к царапанию и определение механизма разрушения проводили с помощью скретч-тестера REVETEST (CSM Instruments). Царапины наносились на поверхность алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм при непрерывно нарастающей нагрузке, при этом регистрировали физические параметры: акустической эмиссии, коэффициента трения и глубины проникновения индентора.

След деформирования алмазным индентором покрытия Ti-O-N/TiN-Ti показан на рис. 3.

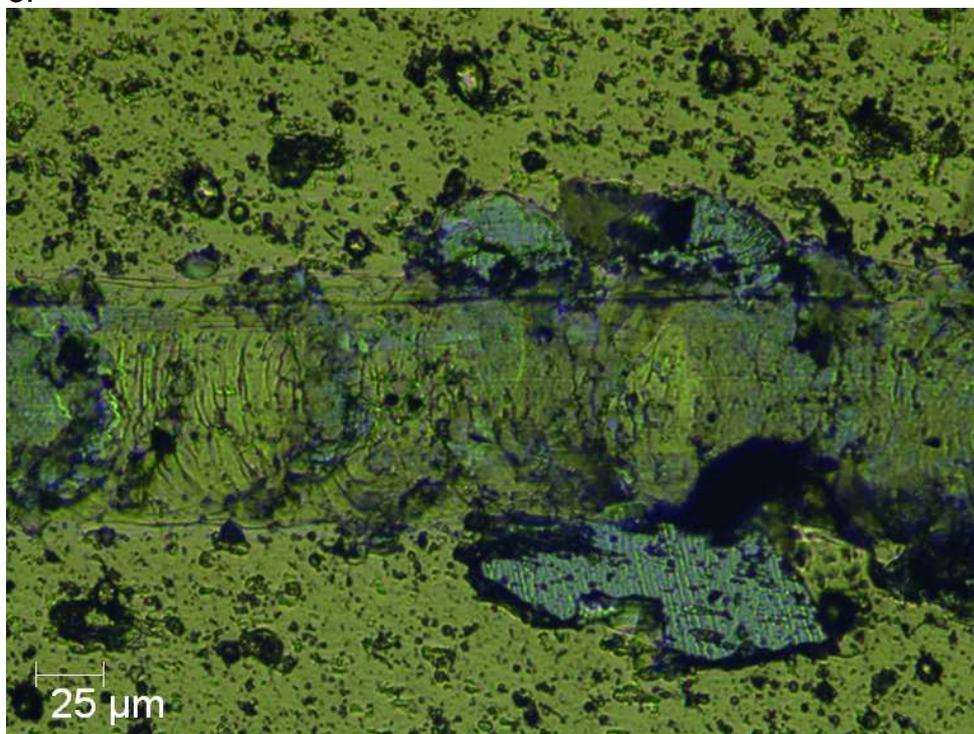


Рис. 3. Фотоснимок поверхности покрытия после воздействия алмазного скретч-тестера при нагрузке 70 Н

Испытания проводили при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н, скорость – 1 мм/мин, длина царапины составила 5 мм, скорость нагружения 6,91 Н/мин, акустическая эмиссия – 9.

Для получения достоверных данных проведено нанесение двух царапин на каждый образец. Фиксировали следующие основные критические нагрузки по изменению кривых зависимости коэффициента трения и акустической эмиссии от нагрузки скрайбирования:  $L_{C1}$  – обозначает момент появления когезионного разрушения покрытия;  $L_{C2}$  – характеризует пластичное истирание покрытия (адгезион-

ное разрушение). Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксировали после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по изменению акустической эмиссии.

В результате испытаний определяли минимальную (критическую) нагрузку  $L_C$ , вызывающую разрушение покрытия. Совокупность различных параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки.

Регистрация различных параметров в процессе тестирования позволила зафиксировать этапы разрушения покрытий. На рис. 3 показана фотография царапин покрытия Ti-O-N/TiN-Ti.

Анализ царапин покрытия свидетельствует о том, что при нагрузке  $H$  (рис. 3) происходит появление трещин и сколов. Это подтверждается ростом амплитуды акустической эмиссии.

Следует отметить, что не все регистрируемые события, связанные с разрушением покрытия, описывают адгезию покрытия в подложке. Так,  $L_{C1}$  – локальное отслаивание участков покрытия,  $L_{C2}$  – пластичное истирание покрытия до подложки, потеря адгезионной прочности.

Процесс разрушения покрытий при царапании алмазным индентором можно разделить на несколько стадий. В начале процесса происходит монотонное проникновение индентора в покрытие.

При проникновении индентора в покрытие наблюдается сопротивление его проникновению индентора, изменяется коэффициент трения и амплитуда сигнала акустической эмиссии.

В дальнейшем с увеличением нагрузки наблюдается появление сколов покрытий.

## **2. Исследование износостойкости комбинированных покрытий Ti-O-N/TiN-Ti**

В процессе эксплуатации поверхностный слой изделий подвергается механическому, тепловому и химическому воздействиям. Потеря работоспособности в большинстве случаев происходит на поверхности в результате изнашивания, эрозии, коррозии и других факторов. Значительный ресурс повышения эффективности различных изделий заключен в материале, из которого изготавливают изделия. Однако большинство материалов на основе сталей не обеспечивают повышения ресурса работы изделий.

Для увеличения ресурса работы изделий зачастую не требуется совершенствования объемных свойств, так как для защиты поверхностей от изнашивания и коррозии достаточно поверхностного упрочнения материала путём нанесения защитных износостойких покрытий.

Выбирая материал покрытия и технологические режимы нанесения, можно изменять в широких пределах основные поверхностные свойства: твердость, коэффициент трения, теплопроводность, износостойкость и коррозионную стойкость, при этом сохраняя высокие свойства материала основы. Однако с увеличением удельных нагрузок, повышением требований к надежности и долговечности изделий из конструкционных материалов покрытия на основе простых тугоплавких соединений перестали себя оправдывать.

Широко применяемые технологии упрочнения также не обеспечивают требуемого повышения эксплуатационных свойств материалов.

Поэтому для повышения износостойкости изделий из конструкционных материалов необходимо стремиться к созданию многослойных функциональных покрытий, для которых важен не только состав, структура и физико-механические свойства, но и длительность работы покрытий до момента их разрушения в процессе эксплуатации.

Интенсивность изнашивания сильно зависит от твердости покрытия и величины адгезии между слоями и подложкой. Следует отметить, что для многослойных наноструктурных покрытий межзеренные и межслойные границы являются зоной интенсивной диссипации энергии и отклонения трещин от направленного движения, частичного или полного их торможения, что ведет к упрочнению материалов. Поэтому покрытия с наноразмерной структурой и многослойной архитектурой имеют существенно более длительный срок работы до разрушения.

Износ можно определить как повреждение поверхности, происходящее при движении контактирующих материалов друг относительно друга. При этом скорость износа зависит от нагрузки, относительной скорости движения и свойств материалов. С учетом вкладов внешних воздействий выделяют несколько видов износа: абразивный, адгезионный, усталостный, коррозионный и др.[11]. В реальных условиях обычно одновременно или поочередно присутствуют несколько видов износа.

Независимо от механизма износа сопротивление материала износу определяется безразмерным коэффициентом жесткости износа

$$K = VH/LW,$$

где  $V$  – объем унесенного материала;

$H$  – твердость материала;

$L$  – расстояние скольжения;

$W$  – нагрузка.

Отсюда следует, что для повышения износостойкости материала следует увеличивать его твердость.

Испытания на износостойкость покрытий TiN-Ti и TiO<sub>1,6</sub>N<sub>0,4</sub>/TiN-Ti проводили по схеме плоскость-цилиндр на машине трения СМЦ-2 при скорости скольжения 1,3 м/с всухую без смазки при нагрузке 0,1 Н в течение 1 часа, после чего рассчитывали объем унесенного материала и удельный износ, т.е. объем материала, удаляемый на единицу длины пути трения (табл. 1).

Таблица 1

Удельный объемный износ образцов покрытий нержавеющей стали 12X18H9T, TiN-Ti и TiO<sub>1,6</sub>N<sub>0,4</sub>/TiN-Ti

Образец	Удельный объемный износ, мм <sup>3</sup> /м
Сталь 12X18H9T	$1 \cdot 10^{-5}$
Покрытие TiN-Ti	$3 \cdot 10^{-6}$
Покрытие TiO <sub>1,6</sub> N <sub>0,4</sub> /TiN-Ti	$1 \cdot 10^{-6}$

Как видно из табл. 1, покрытие TiO<sub>1,6</sub>N<sub>0,4</sub>/TiN-Ti обладает значительно более высокой износостойкостью, чем покрытие TiN-Ti, и на порядок больше, чем сталь 12X18H9T.

### Заключение

1. Показано, что за с помощью комбинированного покрытия Ti-O-N/TiN-Ti можно повысить износостойкость в 3 раза по сравнению с покрытием TiN-Ti и в 10 раз по сравнению со сталью 12X18H9T.

2. Проведенные исследования показывают, что по износостойкости комбинированное покрытие Ti-O-N/TiN-Ti может с успехом использоваться в имплантерах и протезах, но необходимы контрольные исследования по коррозионной стойкости этих покрытий.

### Список литературы:

1. Костюк, Г.И. Физико-технические основы нанесения покрытий, ионной имплантации и ионного легирования, лазерной обработки и упрочнения, комбинированных технологий, [Текст] / Г.И. Костюк.: в 2 кн. – К.: Изд-во АИНУ, 2002. – 1030 с.

2. Костюк, Г.И. Нанотехнологии: теория, эксперимент, техника, перспективы, [Текст]: моногр. / Г.И. Костюк. - К.: Изд-во Международной академии наук и инновационных технологий, 2012.- 648 с

3. Костюк, Г.И. Наноструктуры и нанопокртытия: перспективы и реальность, [Текст] / Г.И. Костюк.- Х.: Национальный аэрокосмический университет «ХАИ», 2009.-405 с.

4. Костюк, Г.И. Эффективные покрытия и модифицированные упрочненные слои на режущих инструментах, [Текст] / Г.И. Костюк.- К.: Изд-во Международной академии наук и инновационных технологий, 2012.-728 с.

5. Андреев, А.А. Физико-механические характеристики плазменно-ионных нанопокртытий Ti-TiN в медицине и в технике, [Текст] / А.А. Андреев, Г.И. Костюк, Н.А. Минаев// Вестник Национального технического университета «ХПИ»: сб. науч. тр., 2011.-340, с.

6. Палатник, Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок, [Текст] / М.Я. Фукс, В.М. Косевич // – М.: Наука, 1972. – 320 с.

7. Broad beam source of fast atoms produced as a result of charge exchange collisions of ions accelerated between two plasmas, [Текст] / Grigoriev S.N., Melnik Yu.A., Metel A.S., Panin V.V. // Instruments and experimental techniques. No. 4 (Jul 2009), pp. 602-608

8. Получение гемосовместимых покрытий на основе титана с помощью метода плазменно-иммерсионной ионной имплантации и осаждения металлов, [Текст] / Цыганов И.А., Позднякова А.И., Рихтер Э., Майтц М.Ф. // Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2007. - № 1.- с. 52–56.

9. Фромм, Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фромм, Е. Гебхард // – М.: Металлургия, 1980. – 593 с.

10. Genzel, C., Reinmers W. A Study of X-ray Residual-Stress Gradient Analysis in Thin-Layers with Strong Filer Texture, [Текст] / Genzel, C., Reinmers W. A // Phys. Stat. Solidi: A-Applied Research. – 1998. Vol.166, №2. - P.751-762.

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф., зав. каф. А.И. Долматов, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е.Жуковского «ХАИ», Харьков.

Поступила в редакцию 16.03.2012

## Дослідження зносостійкості комбінованого покриття TiO-N/TiN-Ti

Наведено результати дослідження зносостійкості покриття TiO-N/TiN-Ti на сталі 12X18H9T і дано порівняння зі зносостійкістю покриття TiN-Ti (менше в три рази) і матеріалом без покриття (менше в десять разів). Показано, що досліджене покриття має високі експлуатаційні характеристики і може використовуватися при виробництві імплантерів, що працюють в агресивних середовищах для застосування у медицині.

**Ключові слова:** метод рентгенівської тензометрії, мікротвердість, пластична деформація, вакуумно-дугові покриття, макронапруги стиснення.

## Research of wear resistance of combined coating TiO-N/TiN-Ti

In work results of research of wear resistance of coating TiO-N/TiN-Ti a steel 12X18H9T are results and comparison with coating TiN-Ti (less in 3 times) and a material without a covering (wear resistance less in 10times) is given/ It is shown that the investigated covering has high operational characteristics and can be used by manufacture working in excited environments because of use of medicine.

**Keywords:** method of x-ray photography tenzometrii, microhardness, flowage, va-kuumno-arc coverages, macrostresss of compression