

ТРИБО-МЕХАНИЧНИ СВОЙСТВА НА ЗАЩИТНИ Ti-ПОКРИТИЯ

Петя Табакова, Анна Петрова, Корнели Григоров

Институт за космически изследвания и технологии – Българска академия на науките
e-mail: tangrascorp@gmail.com; ani@phys.bas.bg; kgrigoro@abv.bg

Ключови думи: Тънки защитни слоеве, адхезия, еластичност

Резюме: Настоящото изследване има за цел да разгледа свойствата на покрития, състоящи се от многослойни, защитни тънки слоеве, с дебелина до 3 μm и изразен градиентен характер на състава от Ti-карбо-нитриди. Избраните покрития осигуряват твърдост над 30 GPa, като същевременно поддържат достатъчно нисък коефициент на триене (КОФ) и добра адхезия със субстрата. Покритията са нанесени чрез метода на физическо отлагане на пари (PVD). Адхезията е важно качество и настоящото изследване показва, че на границата двата модула на Юнг на съседните материали трябва да са близки по стойност.

TRIBO-MECHANICAL PROPERTIES OF PROTECTIVE Ti-ПОКРИТИЯ

Petya Tabakova, Anna Petrova, Korneli Grigorov

Space Research and Technology Institute – Bulgarian Academy of Sciences
e-mail: tangrascorp@gmail.com; ani@phys.bas.bg; kgrigoro@abv.bg

Keywords: Protective thin layers, adhesion, elasticity

Abstract: The present study examines the properties of coatings consisting of multilayer, protective thin layers, with a thickness of up to 3 microns and a pronounced gradient character of the composition of Ti-carbo-nitrides. The selected coatings provide hardness above 30 GPa, while maintaining a sufficiently low coefficient of friction (FC) and good adhesion to the substrate. The coatings were applied by the physical vapor deposition (PVD) method. Adhesion is an important quality and our study shows that at the interface, the two Young's moduli of the adjacent materials should be close in value.

Въведение

Процесите, влошаващи структурата на материалите, особено в сектори като аерокосмическата, автомобилната, морската, строителната и енергийната промишленост са в резултат на температурни колебания в широки граници, слънчева радиация и процеси водещи до корозия. Те причиняват икономически загуби, намаляващи безопасността и повишаващи изискванията за поддръжка при работата на машините и апаратурата.

При механични системи (наличие на движения в машините, инструментите и тръбопроводите), покритията могат да играят роля на трибологична бариера, която устоява на процеси, износващи материала чрез корозия, абразия, адхезия и умора. На повърхността, където износването и корозията действат синергично, покритията трябва да са твърди и инертни, с много ниски стойности на коефициента на триене (КОФ). Разновидности на диамантоподобни въглеродни (DLC) слоеве и керамични покрития, са предпочитани в такива среди поради комбинираната им способност да устояват на износване и корозия.

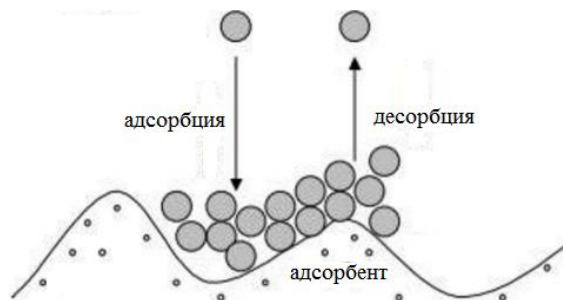
Корозията в космическата индустрия намалява структурната цялост и се налага да се контролира, за да не доведе до повреди.

Отлагането на многокомпонентни градиентни слоеве е водеща технология в материалознанието. Подреждането на такава многослойна структура на повърхността на материалите води до композитна модифицирана структура с подобрени механични и трибологични и най-вече подобрени адхезионни свойства.

В автомобилната индустрия, при висока влажност и третиране на пътищата със соли и луга, се намалява продължителността на живота и производителността на превозните средства.

В морска среда се наблюдава разграждане на стоманени конструкции, корабни платформи и плавателни съдове. Нефтепроводни, газопроводни и инфраструктурата, свързана с енергетиката също са изложени на корозионни процеси, водещи до аварии, прекъсване на работата и екологични бедствия.

В индустриятa апаратурата и детайлите работят в широк температурен интервал от -200°C до +400°C и нагоре. Наблюдават се сложни процеси, зависещи от много фактори, действащи едновременно. При високи температури се променят якостните свойства на материалите. Активират се процеси като дифузия и десорбция (Фиг. 1).



Фиг. 1. Схематично представяне на адсорбция и десорбция

Коефициентът на триене (Таблица 1) при добавка на Ag, Cu, Fe в материалите намалява [1]. Наличието на тези елементи, както и повишени температури, отново рязко увеличава триенето. Малки добавки от Ni, Mo, P и др. в материала водят до подобряване на триенето и намаляване на КОФ [2].

Таблица 1. КОФ за материали. Сравнение на TiN и TiCN слоеве

Материал	КОФ / вакуум (сух контакт)
Алуминиеви сплави	0.4–1.05
Стомани	0.15–0.5
Бронз (сплав на Cu и Sn)	0.22
Cu- материали	0.15–0.53
Стъкла	0.09–0.12
Диамант	0.05–0.1
Графитни материали	0.15 / (0.5–0.8)
TiC	0.1–0.8
TiN	0.2–0.9
Mg	0.08–0.6
Ag	0.55–1.4
Fe	0.15–0.2
Ni	0.12–0.7

Основните подходи за корозоустойчивост са отлагане на покрития с бариерни свойства.

Наноструктурираните и градиентни покрития, полимерно-керамичните хибридни слоеве и самовъзстановяващите се защитни слоеве допълнително подобряват издръжливостта и живота на материалите.

Тази статия има за цел да предостави информация за иновативни защитни покрития, които могат да се прилагат в промишлени условия.

Добрите механични и трибологични свойства на TiX мултислойни покрития ги превръщат в популярен избор за повърхностна обработка.

Слоеве титанов-карбонитрид (TiCN) съчетават свойства като висока твърдост, висока термична стабилност и подобрена износоустойчивост [3].

Карбидите на преходните метали (група химични елементи, разположени в средата на периодичната система, между групи 3 и 12, проявяващи променлива валентност), включително титановият карбид (TiC), имат много голям диапазон на стабилност и значително количество

въглеродни ваканции. Те се характеризират с ниска топлопроводимост, висока точка на топене, висока твърдост и изразена нестехиометрия, което дава възможност за моделиране на физичните свойства на слоевете без структурни преходи.

Слоевите титанов нитрид (TiN) притежават висока твърдост.

PVD и CVD са двете техники, чрез които се отлагат твърди покрития. Тези методи имат различни предимства и недостатъци, когато става въпрос за защита от корозия.

PVD процесите включват физическа реакция, като разпръскване и изпарение, протичащи при температури от 200 до 500°C и са подходящи за термочувствителни субстрати. PVD покритията са предимно тънки слоеве с дебелина под 5 µm. С тях може да се постигне добра адхезия на слоевете към подложката и покритията могат да устоят на леки химични атаки, действайки като бариери срещу корозивни агенти. Тъй като са тънки, те са склонни да имат дефекти и пори. Тънки, еднородни PVD слоеве се използват в прецизни приложения, като декоративни, оптични покрития и износоустойчиви покрития. По-нови техники, като магнетронно разпръскване с висока мощност (HIPIMS), подобряват плътността и адхезията на PVD покритията и по този начин повишават техните защитни способности.

По метода на CVD се отлагат покрития като продукт на химична реакция на газообразни прекурсори върху нагрят субстрат. Това е отлагане при относително висока температура над 800 °C, въпреки че това ограничава избора на субстрата. CVD покритията в сравнение с PVD, обикновено са по-дебели (25–75 µm), по-плътни и безпорести. Самата природа на тази плътна и здрава структура осигурява по-добра устойчивост на агресивни среди. CVD метода се използва при покриване на сложни геометрични форми (достига до области, които с линия на видимост не може да покрие) и вътрешни повърхности, постигайки равномерна дебелина [4].

Като се има предвид, че тези процеси позволяват отлагането на метални или неметални филми с висок контрол върху дебелината, състава, микроструктурата и адхезията, те стават важни за подобряване на бариерните свойства и методите за активна защита.

В [5] авторите са установили, че КОФ на TiAlN не показва големи разлики при отлагане по различни технологии и повечето от TiAlN покритията, описани в литературата, имат КОФ между 0.6 и 0.8 при основа WC-Co.

Прави впечатление, че при TiAlCN- покритие е измерена висока адхезия (156 N) и нисък коефициент на триене (0.231).

TiAlCN покритието може да образува нанокристални структури, обвити от въглеродна аморфна фаза, чрез регулиране на съотношението C/N.

TiAlCN покритието намалява адхезионното износване по време на високоскоростно рязане на инструменти от титанова сплав.

За слоеве, отложени върху алуминиев окис (монокристална структура) и в контакт с чист Al, ъглите на омокряне са в диапазона 80–100° при температури до 1273 K. В случай на окислен Al, обикновено при $T < 1173$ K, омокряемостта и адхезията са значително намалени. При тези температури може да протече реакция между разтопения Al и TiAlN, което прави TiAlN слоя на границата богат на Al.

Експериментални данни

За отлагането на тънки Ti(C,N) слоеве се използва титаново-карбидна мишена в газова смес Ar/N₂. Параметрите, влияещи върху процеса, са мощност на разпръскване, налягане, време на отлагане и съотношението на дебита N₂/Ar.

Разглеждаме образци от WC:

- с Co (8%), покрит с TiCN;
- с Co, Mn, TiN, покрит с TiC;
- с Co, Mn, TiN, покрит с TiN.

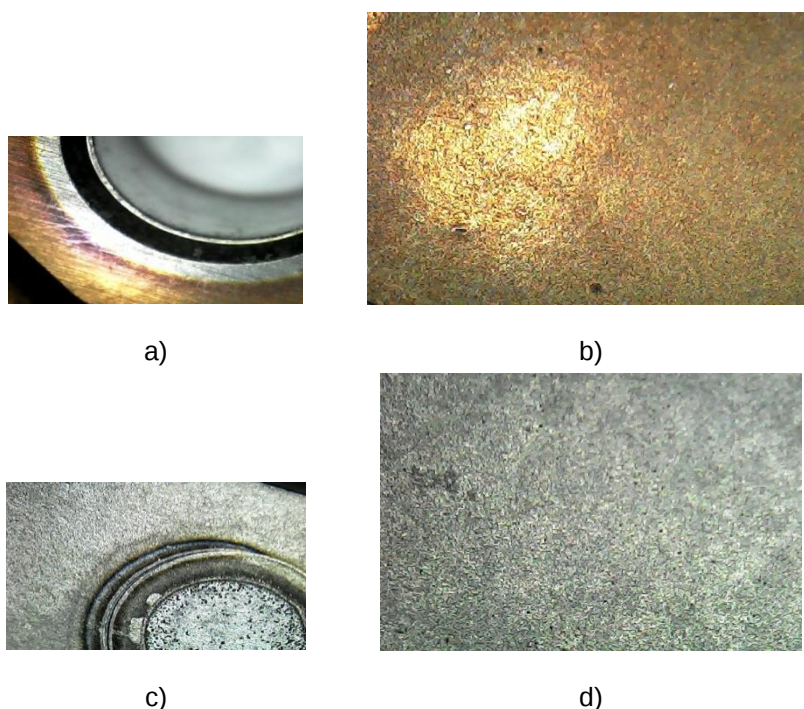
Преди закрепване на образците във вакуумната камера, подложките са почистени в ултразвукова вана и обезмаслител, измити с дестилирана вода и изсушени.

Вакуумната камера е оборудвана с два въртящи се цилиндрични катода, триосен планетарен механизъм за закрепване на образци, резистивен нагревател, йонен източник за предварително почистване на образците и мас-флоу контролери за натиране на газовете. Слоеви от TiCN са получени чрез изпарение на Ti при температура 430 °C.

За постигане на добра адхезия към подложките е извършено почистване в тлеещ разряд от аргон, последван от бомбардиране на повърхността с титанови йони при подадено отрицателно напрежение към подложките от 1000 V.

Отложените слоеве са анализирани по отношение на тяхната структура и химичен състав.

TiN (Фиг. 2а, b) и TiCN (Фиг. 2с, d) покритията имат плътна кубична структура с малък размер на частиците, плътно разположени, сравнително гладки (като следват неравностите на основата), което затруднява дефундирането на атоми и молекули през тях.



Фиг. 2. Металографски анализ: а) Образец с TiN покритие; б) Топография на TiN покритие; с) Образец с TiCN покритие; d) Топография на TiCN покритие

TiN- покритието е стабилен до 600 °C с HV2000, TiCN - HV3000 и устойчивост до 900 °C (Таблица 2). В Таблица 2 могат да се видят и Модулите на Юнг.

Таблица 2. Измерена твърдост на TiN, TiN и TiCN слоеве

Покритие	TiC	TiN	TiCN
Твърдост HV	2400	2000	3000
Модул на Юнг [GPa]	120	180	151

TiCN- покритието има по-ниска химична активност с Fe и други метални субстрати заради наличието на C. Това го предпазва от дифузия на C, O и N (при инструменти от WC- Co и стомани) в контакт, се достигат високи работни температури. Покритието блокира дифузията на елементи от субстрата (Co и W за твърди материали) към повърхността. По този начин се удължава живота на инструмента.

Таблица 3. Сравнение на TiN и TiCN слоеве

Характеристики	TiN	TiCN
Кристална структура	Кубична (тип NaCl)	Кубична (тип NaCl), но съдържа C в решетката
Твърдост HV	~ 2000	~ 3000
Плътност [g/cm³]	7.3	6.68
Температура на устойчивост	до ~ (500–600) °C	до ~ (800–900) °C
Дифузионна бариера срещу Fe, C, O	Добра при ниски и средни температури	Добра заради C в структурата и при високи температури
Роля като дифузионен бариер (Фиг. 2)	Забавя износването чрез дифузия (Фиг. 2а)	Силно ограничава дифузията, особено при високи температури (Фиг. 2b)
КОФ	Малък	Много малък

От друга страна, в градиентните покрития могат да се наблюдават структурни промени и/или фазоотделяне, което води до подобрене на омекрямостта и адхезията [6].

Заклучение

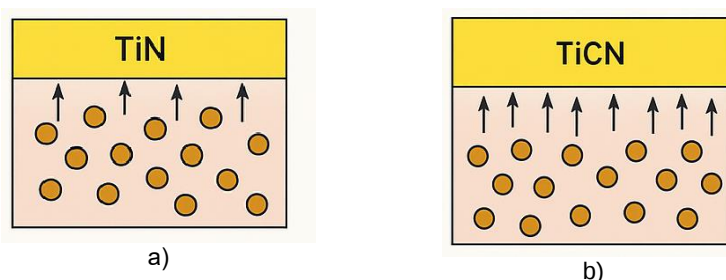
Плътната кристална решетка, химична стабилност и ниска порьозност блокират движението между повърхността и субстрата, като намаляват разрушителните процеси като окисление, дифузия и прегряване при работни температури на режещи инструменти.

TiN покритието е с висока твърдост и ниско триене, но при високи температури дифузията на атоми се задейства. TiCN покритието подобрява твърдостта, 0.2 КОФ (добро поведение при рязане и пробиване). Наличието на C в структурата възпрепятства Fe, O, Co и N и увеличава устойчивостта срещу дифузия при високи температури (Таблица 3). Ефектът на многослойна структура, с различни коефициенти на дифузия в слоевете възпрепятстват атомите.

За инструменти за трудна обработка, виски температури и агресивни среди. TiCN е подходящо покритие.

TiN покритието осигурява дифузионна бариера при средни температури и базова защита (Фиг. 3а), а TiCN- покритието е ефективна бариера при високи (Фиг. 3б).

TiN и TiCN могат да намалят износването на WC с Co, особено ако са плътни и равномерно отложени. Въпреки това, при високи температури и изразени граници на зърната, често се наблюдава дифузия на Co/W през TiN/TiCN (необходимост от допълнителни бариерни интерслоеве като аморфни слоеве като CrN, Ti₂B, WC/WC_xN_y).



Фиг. 3. Схематично представяне на дифузионни бариери: а) TiN; б) TiCN

В заключение можем да отбележим, че изборът на покритие от TiC, TiN и TiCN като материал зависи от специфичните изисквания на приложението. TiC е идеален за приложения с висока износоустойчивост. TiN се отличава с устойчивост на корозия и е универсален избор за промишлени приложения, докато TiCN предлага балансиран характеристики с добра износоустойчивост, което го прави подходящ за специфични условия. Всяко покритие има своите силни и слаби страни и изборът трябва да е съобразен с условията на обработка и желаната производителност на инструментите и детайлите.

Литература:

1. Peng, T., Yan, Q., Li, G., Zhang, X. The Influence of Cu/Fe Ratio on the Tribological Behavior of Brake Friction Materials. Tribology Letters, vol. 66, article number 18, 2018, <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0961-2>
2. Wang, C., Gao, Y., Zeng, Z., Fu, Y. Effect of rare-earth on friction and wear properties of laser cladding Ni-based coatings on 6063Al. Journal of Alloys and Compounds, vol. 727, 278-285, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.101>
3. Fouad, O., Lin H.-Y., Shah, S. Reactively Magnetron Sputter-Deposited Ti (C,N) Nanocomposite Thin Films: Composition and Thermal Stability. Journal of Coating Science and Technology, vol. 5(2), 42–49, 2018 <http://www.lifescienceglobal.com/journals/journal-of-coating-science-and-technology>
4. Konstantiniuk, F., Schiester, M., Tkadletz, M., Czettl, C., Schalk, N., Annealing activated substrate element diffusion and its influence on the microstructure and mechanical properties of CVD TiN/TiCN coatings, Surface and Coatings Technology, vol. 488, 131079, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131079>
5. Li, X., Li, G., Lü, W., Liu, S., Li, C., Wang, Q. Controllable high adhesion and low friction coefficient in TiAlCN coatings by tuning the C/N ratio, Applied Surface Science, vol. 597, 153542, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153542>
6. Tabakova, P., Petrova, A., Avdeev, G., Slavov, D., Massi, M., Monezi, C., Grigorov, K. Hardness influence on the adhesion of thin protective coatings for aerospace applications. J. Phys.: Conf. Ser., National Forum on Contemporary Space Research 2024 (NaFSKI V), 3116, 012006, 17426596, 2025, [doi:10.1088/1742-6596/3116/1/012006](https://doi.org/10.1088/1742-6596/3116/1/012006)