

УДК 621.7

## УЛУЧШЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ АДГЕЗИИ МЕЖДУ ПОДЛОЖКОЙ И ПОКРЫТИЕМ РЕСТАВРАЦИОННЫХ ИНСТРУМЕНТОВ ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ГРАДИЕНТНОГО СЛОЯ

И.Ф.Прогальский, Б.Г.Вендлер\*, В.В.Тимофеев, Д.Н.Семенова, О.В.Летенков

## IMPROVEMENT OF ADHESION CHARACTERISTICS BETWEEN COATING AND SUBSTRATE OF RESTORATION INSTRUMENTS BY USING INTERMEDIATE GRADIENT LAYER

I.F.Progal'skii, B.G.Vendler\*, V.V.Timofeev, D.N.Semenova, O.V.Letenkov

*Политехнический институт НовГУ, dishdaria@mail.ru*

*\*Технический университет г.Лодзь, Польша*

В работе описывается создание износостойкого инструмента путем высокоскоростного сверхтвердого покрытия nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на быстрорежущую сталь. Основное внимание уделяется достижению высокой адгезии между покрытием и подложкой путем осаждения промежуточного градиентного слоя, постепенно меняющего свой химический состав от Cr к TiSiN. В рамках опыта было проведено два эксперимента: первый — без использования промежуточного слоя, второй — с использованием. Тестирование образцов проводилось методом царапания с использованием индикатора Роквелла. В графической части статьи представлены: камера PVD аппарата (схема расположения магнетронов, а также реальный вид камеры), результаты теста царапанием, морфология поверхности шлифованного поперечного сечения образца, морфология поперечного сечения подложки из быстрорежущей стали, результаты теста царапанием, а также график коэффициента трения  $f$  и акустической эмиссии АЕ. В результате проведения опытов достигнут хороший показатель адгезии.

**Ключевые слова:** *сверхтвердое покрытие, высокоскоростное осаждение, адгезия*

This article describes the designing wear-proof tools of high-speed steel with superhard coatings of nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A special attention is put to achieving high adhesion between the coating and the substrate by depositing an intermediate gradient layer which gradually changes its chemical composition from Cr to TiSiN. Within the work two experiments were conducted: the first one with use of the intermediate layer, and the second one without it. The specimen characteristics were obtained by scratching test using Rockwell indicator. The graphics part of the article presents: PVD apparatus chamber (magnetrons scheme and real view), surface morphology of the specimen polished cross-section, cross-sectional morphology of the substrate of high-speed steel, scratch test results as well as the graph of friction coefficient  $f$  and acoustic emission AE. The proper adhesion rate was the result of the experiments.

**Keywords:** *superhard coating, high-speed deposition, adhesion*

### Введение

Одной из проблем при изготовлении инструментов с использованием сверхтвердых покрытий является получение хорошей адгезии между подложкой и покрытием. Тем не менее, такие инструменты крайне необходимы в различных отраслях, в том числе в реставрации, поскольку научно-прикладной характер реставрации предполагает как развитие методов исследования, так и создание конкретных приспособлений и инструментов для специалистов. Реставрация средневековой живописи осуществляется путем раскрытия от позднейших наслоений. Красоч-

ный слой записей, удаляемых при раскрытии, как правило, состоит из минеральных пигментов, которые, действуя как абразив, приводят к быстрому затуплению применяемого лезвийного инструмента. В настоящее время для реставрации, как правило, используются хирургические скальпели и микроскальпели, изготовленные из нержавеющей стали 65X13, которые не удовлетворяют требованиям к инструменту для реставрации.

*Цели исследования.* Получение хорошей адгезии между подложкой и покрытием инструмента для реставрации путем применения промежуточного градиентного слоя, постепенно меняющего свой состав.

### Метод и установка для получения покрытия

Для этой цели было принято решение использовать широко распространенный и относительно недорогой материал — быстрорежущую сталь. Другим решением, увеличивающим срок службы режущей кромки инструмента, стало использование сверхтвердого нанокompозитного покрытия  $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$ . Данное покрытие отличается высоким сопротивлением к распространению трещин, а также обладает сверхтвердостью выше 40 ГПа [1]. Описанные выше характеристики объясняются особенной структурой покрытия, где нанокристаллиты нитрида титана распределены в аморфной матрице нитрида кремния, причем важным условием является наноскопический размер зерен нитрида титана, стремящийся к 2-3 нм, а также чрезвычайно тонкий слой нитрида кремния, стремящийся к толщине одного атомного слоя [2]. Согласно Веприку, при условии зарождения трещины в нанокристалле нитрида титана, ее распространение будет остановлено барьером из нитрида кремния. С другой стороны, если трещина получит свое распространение в нитриде кремния, то она будет остановлена первым встречным на пути зерном нитрида титана [2]. Другой важной характеристикой покрытия является высокая устойчивость к температурной коррозии до 1100°C. Это объясняется чрезвычайно высокой плотностью оксида кремния, образовавшегося под воздействием высокой температуры и окружающей атмосферы в поверхностных слоях покрытия, что блокирует дальнейшее проникновение кислорода глубже в покрытие.

Для осаждения покрытия был выбран новый метод [3,4] магнетронного распыления газовой импульсной плазмой, отличающийся высокой производительностью (6-10 мкм/ч), в условиях высокой ионизации атмосферы, которая запускает сложные химико-физические процессы, трудно реализуемые при использовании стандартных методов PVD [5-7]. Высокая производительность метода, как и дешевизна основного элемента (генератора импульсов), зна-

чительно удешевляет стоимость продукции, в сравнении, например, с технологией HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering [8,9]). Высокая производительность метода является и основной проблемой при нанесении покрытий, именно она ведет к плохой адгезии между покрытием и подложкой.

В настоящей статье описано решение данной проблемы путем применения градиентного промежуточного слоя, постепенно меняющего свой химический состав, от подложки к основному покрытию, который имеет хорошую адгезию к соответствующим поверхностям.

В эксперименте использовался PVD аппарат, отличительными чертами которого являлись наличие замкнутого магнитного поля в камере создаваемого 4 прямоугольными несбалансированными магнетронами с размерами 264×111 мм. Схема расположения и внутренний вид камеры приведен на рис.1. Другим важным отличием было наличие источника газовых импульсов, создающего магнетронные разряды с плазмой высокой плотности.

В качестве образцов были использованы диски 25 мм диаметром и 5 мм толщиной, изготовленные из закаленной быстрорежущей стали Vanadis 23. Для распыления применялись 2 мишени, сделанные из спеченных порошков титана и кремния ( $\text{Ti} + 5,48\text{вес.}\% \text{Si}$ ), а также одна мишень из чистого Cr (4N). В качестве газов использовались аргон и азот, подаваемые короткими порциями, согласно [3,4]. Образец устанавливался в держателе, который нагревался до 450°C. Данная температура поддерживалась постоянной в течение всего процесса. Перед процессом нанесения покрытия из камеры откачивался воздух до  $10^{-4}$  Па. Поверхность образцов отчищалась с помощью газового разряда с поляризацией до 1000 В.

Целью первого эксперимента была проверка адгезии между нанокompозитным покрытием  $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$  и подложкой из быстрорежущей стали. Условия, при которых проводился 1-й эксперимент, приведены в табл.1.

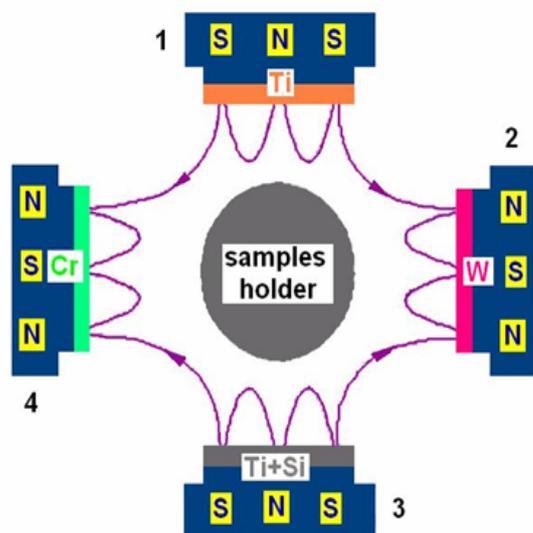


Рис.1. Камера PVD аппарата: схема расположения четырех магнетронов в камере, внутренний вид камеры аппарата

Таблица 1

Параметр	Значение параметра
Поляризация подложки Bias	50 В
Давление процесса	0,1-0,9 Па
Мощность, подводимая к магнетронам	4 кВт
Температура подложки	450°C
Время процесса	1 час

Целью второго эксперимента было улучшение адгезии между покрытием  $nc\text{-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$  и быстрорежущей сталью за счет использования промежуточного покрытия, меняющего свой химический состав, постепенно переходя от чистого Cr в CrTiN и затем в TiSiN. Описанные переходы осуществлялись за счет изменения интенсивности распыления соответствующих мишеней. Условия, при которых проводился 2-й эксперимент, приведены в табл.2.

Таблица 2

Параметр	Значение параметра
Поляризация подложки Bias	50 В
Давление процесса	0,1-0,9 Па
Мощность, подводимая к магнетронам	0-4 кВт
Температура подложки	450°C
Время процесса	1 час

### Результаты и их обсуждение

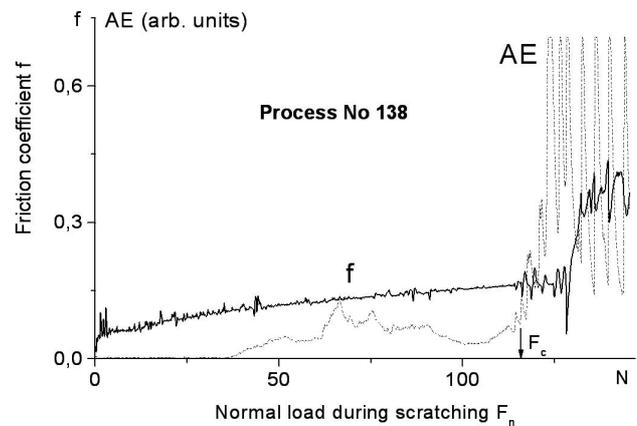
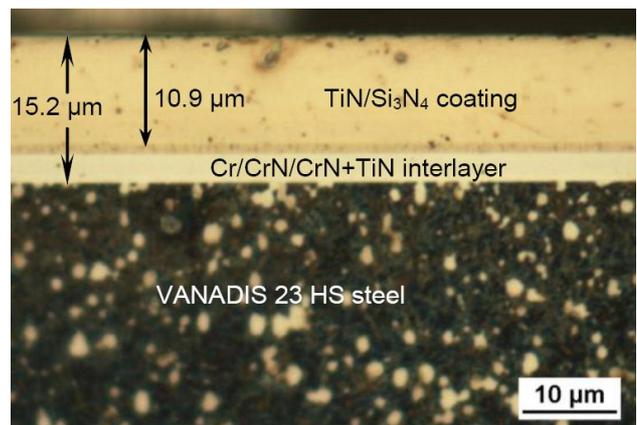
Установка характеристик покрытий осуществлялась при помощи оптического микроскопа, SEM микроскопа, методом тестирования царапанием с использованием индикатора Роквелла С стилия. На рис.2 приведены результаты тестирования первого покрытия с использованием теста царапанием. Покрытие начинает отслаиваться при нагрузке 36,01 Н.



Рис.2. Морфология поверхности образца вблизи царапины

Адгезия покрытия к быстрорежущей стали плохая. В большинстве случаев покрытие самопроизвольно отслаивается от подложки.

Результаты тестирования второго покрытия приведены на рис.3-5 (с использованием промежуточного покрытия).

Рис.3. График коэффициента трения  $f$  и акустической эмиссии  $AE$  как функции нормального нагружения  $F_n$ . Адгезия составляет 116 НРис.4. Морфология поверхности шлифованного поперечного сечения образца из быстрорежущей стали со сверхтвердым покрытием  $nc\text{-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$  и промежуточным покрытием Cr/CrN/CrN +TiN

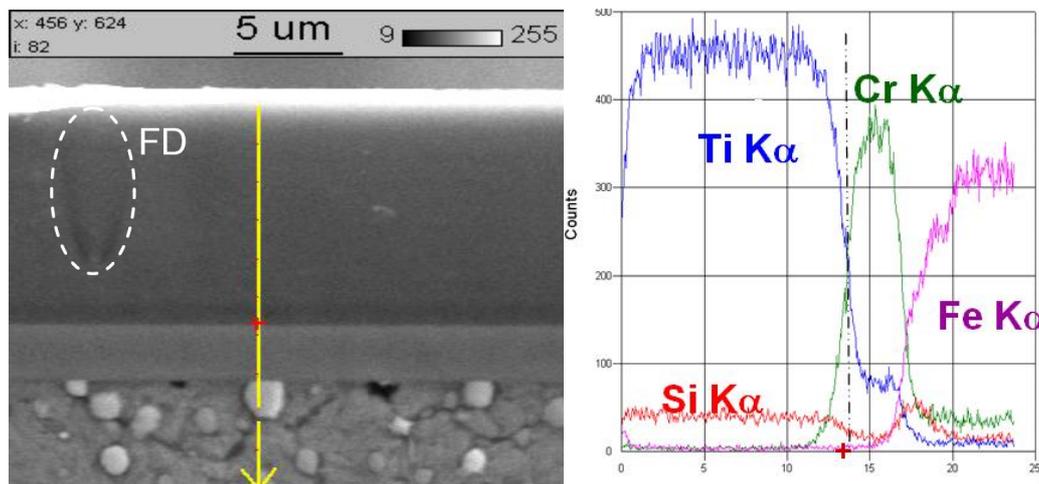


Рис.5. Морфология поперечного сечения подложки из быстрорежущей стали Vanadis 23 с сверхтвёрдым nc-TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> нанокompозитным покрытием и соответствующее ему SEM SE изображение системы покрытие/подложка в направлении профиля линейного сканирования

Как следует из приведенных выше графиков и рисунков, использование градиентного слоя приводит к значительному увеличению адгезии между подложкой и покрытием. Полученные таким способом покрытия могут быть использованы для изготовления реставрационного инструмента.

#### Заключение

В результате применения градиентного промежуточного слоя, постепенно меняющего свой химический состав, несмотря на то, что покрытие было осаждено с высокой производительностью — 10 мкм/ч, была достигнута хорошая адгезия покрытия к быстрорежущей стали Vanadis23 (до 116 Н).

1. Vepřek S., Niederhofer A., Moto K., Nesladek P., Maennling H., Bolom T. Nanocomposites nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a- & nc-TiSi<sub>2</sub> with hardness exceeding 100 GPa and high fracture toughness. Proc. of the Materials Research Society Symposium, 2000, no. 581, pp. 321-326.
2. Vepřek S., Vepřek-Heijman M.G.J., Zhang R. Chemistry, physics and fracture mechanics in search for superhard materials and the origin of superhardness in nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and

related nanocomposites. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, vol. 68, iss. 5-6, pp. 1161-1168.

3. Wendler B., Progal'skiy I.F. et al. Patent application no. P-399606, submitted to the Polish Patent Office.
4. Wendler B., Progal'skiy I.F. et al. Patent application no. P-400018, submitted to the Polish Patent Office.
5. Wendler B. et al. A method of creation of high density gas discharge plasma for substrate cleaning and coatings' deposition. Patent application no. P-391523, submitted to the Polish Patent Office on the 15th of June 2010.
6. Wendler B., Moskalewicz T., Progal'skiy I.F., Pawlak W., Makowka M., Włodarczyk K., Nolbrzak P., Czyrska-Filemonowicz A., Rylski A. Hard and superhard nanolaminate and nanocomposite coatings for machine elements based on Ti6Al4V alloy. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2010, vol. 43, iss. 1, pp. 455-462.
7. Wendler B., Progal'skiy I.F. New type HIPIMS reactive magnetron deposition of superhard nanocomposite nc-TiN/a(nc)-SixNy coatings. Oral presentation during the 1st International Conference "HIPIMS'2010" in Sheffield-Hallam University, Sheffield, Gt.Britain, July 6-7, 2010.
8. Kuznetsov V., Macak K., Schreiber J.M., Helmersson U., Petrov I. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. Surface and Coatings Technology, 1999, vol. 122, iss. 2-3, pp. 290-293.
9. Ehasarian A.P. High-power impulse magnetron sputtering and its applications. Pure and Applied Chemistry, 2010, vol. 82, iss. 6, pp. 1247-1258.