

УДК 621.793

## АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ НИТРИД-ТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ 20X13

<sup>1</sup>Бердибеков А.Т., <sup>2</sup>Юров В.М., <sup>1</sup>Доля А.В., <sup>3</sup>Гученко С.А., <sup>1</sup>Грузин В.В.

<sup>1</sup>Национальный университет обороны имени Первого Президента Республики Казахстан –  
Елбасы, Астана, e-mail: berdibekovat777@mail.ru;

<sup>2</sup>Карагандинский технический университет имени А. Сагинова, Караганда,  
e-mail: exciton@list.ru;

<sup>3</sup>Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова,  
Караганда, e-mail: guchen@mail.ru

Первичные нанотрещины в стали 20X13 возникают из-за напряженно-деформированного состояния, связанного с релаксацией его поверхности. Размер этих нанотрещин равен 1,21 нм. Через 100 нс и более они превращаются в мезотрещины размером 121 нм. При осаждении нитрида титана ионно-плазменным методом его ионы диффундируют в сталь и образуют межфазовый (переходной) слой размером около 130 нм (121 нм). Размер этого слоя экспериментально измерен на сколе турбинной лопатки на электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN, а также используя систему Quanta 200 3D. Вверху этого слоя располагается покрытие TiN с твердостью равной  $H_{\text{TiN}} \approx 21000$  МПа. Внизу этого слоя располагается сталь 20X13 с пределом прочности  $\sigma_b = 830$  МПа. Полученную нами величину переходного слоя  $H \approx 3000$  МПа следует назвать адгезионной прочностью нитрид-титанового покрытия на турбинную лопатку из стали 20X13. Чтобы оторвать покрытие TiN от стали 20X13, нужно затратить работу адгезии  $W_a = 2,620$  Дж/м<sup>2</sup>, которая дает для напряжения в переходном слое  $\sigma_a = 2260$  МПа. Это напряжение в переходном слое близко к значению  $H \approx 3000$  МПа. Это означает, что мы предлагаем модель первичных трещин, по которой можно сделать теоретическую оценку адгезионной прочности.

**Ключевые слова:** сталь, нитрид титана, поверхностный слой, нанотрещина, адгезия, покрытие

## ADHESION STRENGTH OF TITANIUM NITRIDE COATINGS ON STEEL 20X13

<sup>1</sup>Berdibekov A.T., <sup>2</sup>Yurov V.M., <sup>1</sup>Dolya A.V., <sup>3</sup>Guchenko S.A., Gruzin V.V.

<sup>1</sup>National Defense University named after the First President of the Republic of Kazakhstan – Elbasy,  
Astana, e-mail: berdibekovat777@mail.ru;

<sup>2</sup>Karaganda Technical University named after A. Saginov, Karaganda, e-mail: exciton@list.ru;

<sup>3</sup>Karaganda State University named after E.A. Buketov, Karaganda, e-mail: guchen@mail.ru

Primary nanocracks in steel 20X13 arise due to the stress-strain state associated with the relaxation of its surface. The size of these nanocracks is 1.21 nm. After 100 nanoseconds or more, they turn into mesocracks 121 nm in size. When titanium nitride is deposited by the ion-plasma method, its ions diffuse into the steel and form an interfacial (transitional) layer about 130 nm (121 nm) in size. The size of this layer was experimentally measured on a turbine blade cleavage using a TESCAN MIRA 3 electron microscope and also using a Quanta 200 3D system. At the top of this layer there is a TiN coating with a hardness equal to  $H_{\text{TiN}} \approx 21000$  MPa. At the bottom of this layer is steel 20X13 with ultimate strength  $\sigma_b = 830$  MPa. The value of the transition layer obtained by us  $H \approx 3000$  MPa should be called the adhesion strength of titanium nitride coating on a turbine blade made of steel 20X13. To tear off the TiN coating from steel 20X13, it is necessary to expend the work of adhesion  $W_a = 2.620$  J/m<sup>2</sup>, which gives  $\sigma_a = 2260$  MPa for the stress in the transition layer. This stress in the transition layer is close to  $H \approx 3000$  MPa. This means that we propose a model of primary cracks from which a theoretical estimate of adhesive strength can be made.

**Keywords:** steel, titanium nitride, surface layer, nanocrack, adhesion, coating

Первичные трещины в металлах исследованы в работах [1, 2]. Было показано, что их длина составляет в среднем доли микрона. Однако позже в работе [3] было обнаружено, что первичные трещины в твердых телах возникают в наносекундном диапазоне и длина их составляет нанометры. Так появился термин нанотрещина, который был связан с толщиной поверхностного слоя твердого тела [4]. Для металлов длина нанотрещины составляет 2–4 нм, и через 100 нс она превращается в мезотрещину, рост которой

достигает микрона [4]. Длина нанотрещины пропорциональна молярному объему элемента:  $L_{\text{nm}} = 0,17 \cdot 10^{-9} v$ , и для металлов она зависит от порядкового номера  $Z$  в таблице Д.И. Менделеева (рис. 1, а). На рис. 1, б, показана зависимость поверхностной энергии  $\gamma$  от температуры плавления  $T_m$ :  $\gamma = 7,8 \cdot 10^{-4} T_m$ , полученная эмпирически в работе [5].

В настоящей работе мы рассмотрим поведение нанотрещины в упрочняющем покрытии TiN, нанесенном ионно-плазменным методом на сталь 20X13.

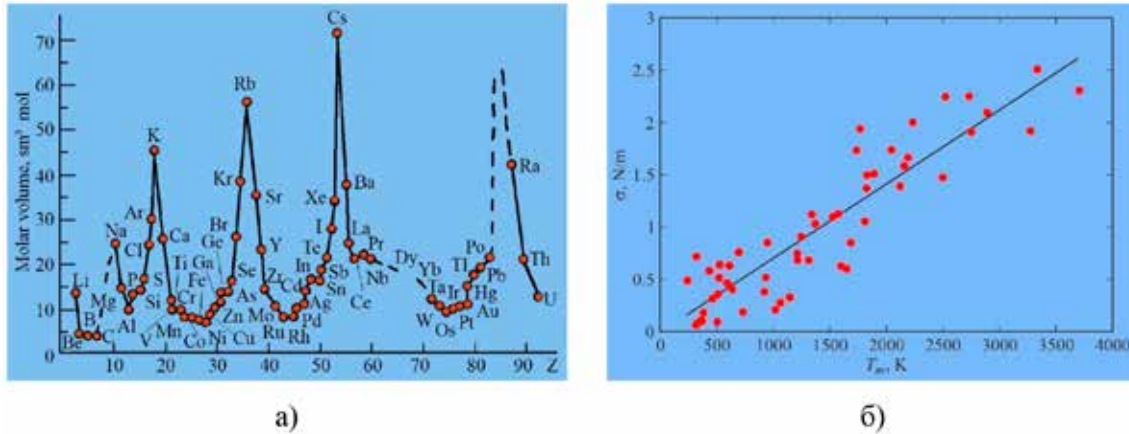


Рис. 1. Периодическое изменение молярного объема элементов (а); коррелятивная зависимость поверхностной энергии от температуры плавления (б) [5]

Таблица 1

Химический состав стали 20X13

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Fe
0,16–0,25	до 0,6	до 0,6	до 0,6	до 0,025	до 0,03	12–14	~ 84

Таблица 2

Физические параметры стали 20X13

Сталь	$L_{nm} = R(I)$ , нм	$T_m$ , К	$\gamma$ , Дж/м²	$\gamma_1$ , Дж/м²
20X13	1,21	1820	1,420	0,473

*Первичные трещины в стали 20X13*

Первичные нанотрещины твердого тела возникают при образовании его поверхности из-за ее реконструкции или релаксации. При этом возникают напряжения в поверхностном слое, приводящие к возникновению дислокаций, дефектов упаковки и т.д. и, следовательно, нанотрещин  $L_{nm}$ . Размер поверхностного слоя  $R(I)$  определен нами в работе [6]:

$$L_{nm} = 0,17 \cdot 10^{-9} \nu. \quad (1)$$

Уравнение (1) определяет параметр – атомный объем металла или его сплава, равный  $\nu = M/\rho$  ( $M$  – молярная масса,  $\rho$  – ее плотность). Химический состав стали 20X13 показан в табл. 1.

Для твердых растворов примем следующие соотношения:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i(T_m)_i, \quad M = \sum_{i=1}^n c_i(M)_i, \\ \rho = \sum_{i=1}^n c_i(\rho)_i. \quad (2)$$

В [5] показано, что поверхностная энергия объемного металла  $\gamma$  с точностью до 3% равна

$$\gamma = 7,8 \cdot 10^{-4} T_m, \quad (3)$$

где  $T_m$  – температура плавления металла (К).

В слое  $R(I)$  нужно учесть размерный эффект, и энергия слоя  $R(I)$  становится равной  $\gamma_1$  [7]:

$$\gamma_1 = \gamma(1 - R(I) / R(I) + h) \approx 0,3\gamma, \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что энергия слоя  $R(I)$  в три раза меньше энергии основного металла. Используя (1)–(4), приведем параметры стали 20X13 в табл. 2.

*Осаждение покрытия TiN и ее адгезия*

Покрyтия нитрида титана на турбинные лопатки паровой турбины Т-100/120-130-2 ТМЗ наносились ионно-плазменным методом на установке ННВ-6.6И1 (рис. 2, а). На рис. 2, б, показан переходной слой между сталью и нитридом титана, измеренном на сколе турбинной лопатки на электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN. Толщина переходного слоя оказалось равной около 0,13 мкм.

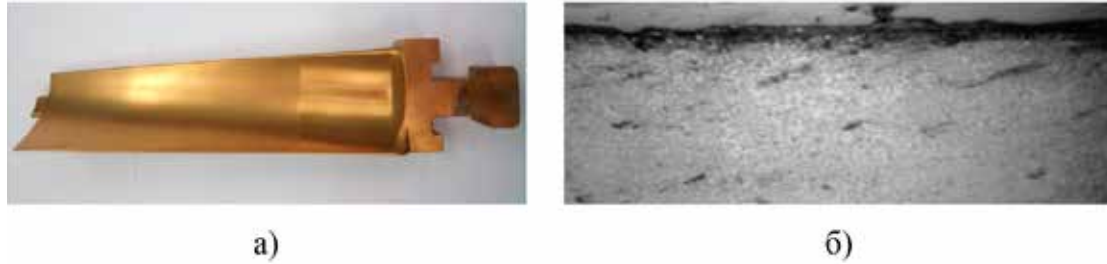


Рис. 2. Турбинные лопатки с нитрид-титановым покрытием (а); переходной слой (б)

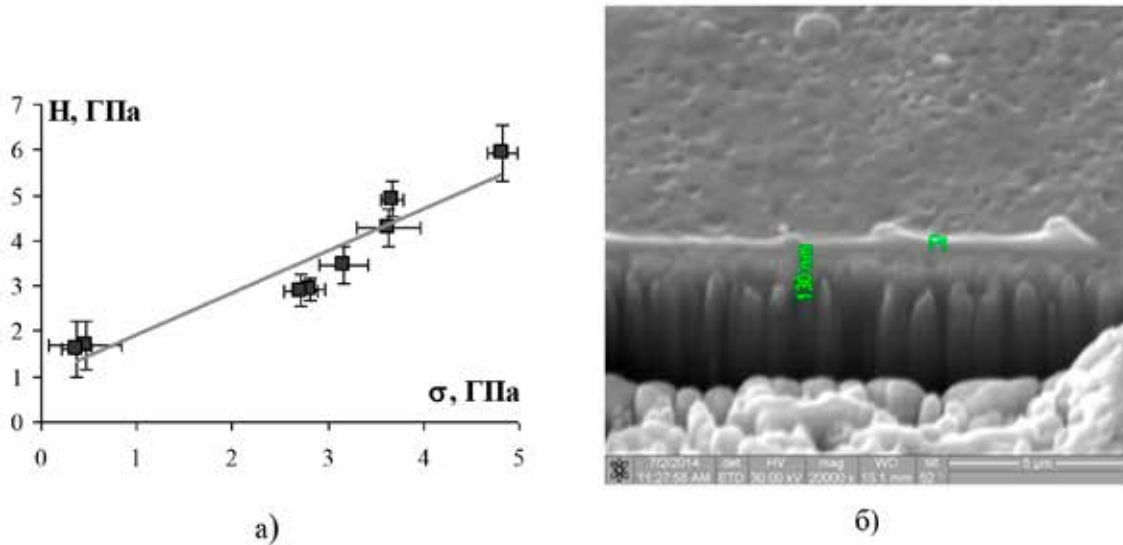


Рис. 3. Зависимость микротвердости от величины сжимающих остаточных напряжений в покрытии TiN на сталь 12X18H10T (а) [9]; толщина переходного слоя (б)

Длина трещин идет по схеме:

$$L_{nm} \rightarrow L_{\mu m} = 10^2 L_{nm},$$

т.е. из табл. 1 следует, что длина мезотрещин равна  $L_{\mu m} = 0,121$  мкм, что не сильно отличается от толщины переходного слоя. Вверху этого слоя находится TiN, а внизу – сталь 20X13.

Чтобы отделить покрытие TiN от стали, нужно затратить работу, которая называется работой или энергией адгезии и дается выражением типа Дюпре [8]:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \approx 2/3(\gamma_1 + \gamma_2), \quad (5)$$

где  $\gamma_1 = 2,510$  Дж/м<sup>2</sup> – поверхностная энергия TiN,  $\gamma_2 = 1,420$  Дж/м<sup>2</sup> – поверхностная энергия стали 20X13,  $\gamma_{12} \approx 1/3\gamma_1 + 1/3\gamma_2$  – поверхностная энергия переходного слоя.

Энергия адгезии равна:  $W_a = 2,620$  Дж/м<sup>2</sup>. Напряжения в переходном слое равно  $\sigma_a$  [8]:

$$\sigma_a = \sqrt{W_a \times E / L_{\mu m}}, \quad (6)$$

где  $E = 236$  ГПа – модуль Юнга переходного слоя.

В результате мы получили:

$$\sigma_a = 2260 \text{ МПа.}$$

Эти напряжения, связанные с переходным слоем в покрытии, следует трактовать как остаточные напряжения. Они связаны с релаксацией поверхности стали 20X13. Какова же твердость переходного слоя? На этот вопрос можно ответить рис. 3, а, взятым из работы [9], где TiN наносился на сталь 12X18H10T.

На рис. 3, б, показана толщина переходного слоя покрытия, полученного с использованием системы Quanta 200 3D, которая совмещает в себе сканирующий электронный микроскоп с термоэмиссионным катодом, сфокусированный ионный пучок, позволяющий прецизионно наносить и удалять материалы. Переходной слой отделялся от TiN и стали 20X13 слоем из платины Pt.

Из рис. 3, а, из значения  $\sigma$  следует, что твердость переходного слоя  $H \approx 3000$  МПа. Для определения нанотвердости полученных покрытий нами использовалась зондовая лаборатория Ntegra с индентором

Берковича. Для покрытия TiN эта величина оказалась равной  $H_{TiN} \approx 21000$  МПа, что в 7 раз больше  $H$  переходного слоя. Сделаем теперь некоторые сравнения.

У стали 20X13 в виде закаленного прутка предел прочности  $\sigma_B = 830$  МПа [10], что в 25 раз меньше  $H_{TiN}$ , значит, у стали идет упрочнение. Для покрытий TiN предел прочности изменяется от 16000 до 30000 МПа в зависимости от способа осаждения покрытий. У литых высокопрочных сталей предел прочности составляет около 1700 МПа, у поковок высокопрочных сталей предел прочности несколько ниже, около 1200 МПа, у высокопрочных низколегированных сталей – 550 МПа [10].

Полученную величину  $H \approx 3000$  МПа следует назвать адгезионной прочностью нитрид-титанового покрытия на турбинную лопатку из стали 20X13.

Адгезионная прочность покрытий бронз, полученных на стали 45 методом деформационного плакирования, составила в среднем 15 МПа [11]. В работе [12] исследовалась адгезионная прочность покрытий Ti-Hf-Si-N на стали 3. На рис. 4, а, показана схема установки для проведения эксперимента по измерению адгезионной прочности покрытия. Суть эксперимента заключалась в следующем: определялись критические нагрузки: во-первых, начало проникновения индентора в покрытие; во-вторых, когда появляется первая трещина; в-третьих, когда происходит отслаивание в некоторых участках покрытия; в-четвертых, когда покрытие истирается до стальной основы.

На рис. 4,б, показана нанотвердость покрытия  $H_{TiHfSiN} = 42700$  МПа с индентором Берковича вместо  $H_{TiN} \approx 21000$  МПа, полученного в нашем покрытии. Результатом ра-

боты [12] является тот факт, что адгезионное разрушение покрытия TiHfSiN на стали 3 наблюдается при 9,81 Н. Это соответствует параметру  $A_1 = H^3/E^2 = 0,51$  ГПа (при  $H = 42,7$  ГПа и  $E = 390$  ГПа). В нашем случае  $A_2 = H^3/E^2 = 0,25$  ГПа (при  $H_{TiN} \approx 21$  ГПа и  $E = 336$  ГПа). Это соответствует отношению  $A_1 / A_2 = 2$  или  $H_{TiHfSiN} / H_{TiN} \approx 2$ , т.е. покрытие TiHfSiN в 2 раза прочнее, чем покрытие TiN.

Однако выше мы отметили: полученную величину переходного слоя  $H \approx 3$  ГПа следует назвать адгезионной прочностью нитрид-титанового покрытия на турбинную лопатку из стали 20X13. Именно в этом слое происходит отделение прочного покрытия от непрочной стали. И именно этот переходной слой формируется за счет первичных трещин, которые характерны для стали 20X13.

На сегодняшний день существуют несколько теорий адгезии, включающие механическую, диффузионную, электронную, адсорбционную, релаксационную и слабого слоя на границе [8]. Механическая теория адгезии была предложена Мак-Беном, согласно которому она осуществляется путем затекания адгезива в трещины на поверхности субстрата с последующим его затвердеванием (рис. 5, а). В нашем случае адгезивом служит покрытие TiN, которое осаждается с помощью плазмы и затекает в трещины, остывая в субстрате. Значит, мы имеем механический вариант теории адгезии. Диффузионная теория адгезии, впервые предложенная Воюцким, рассматривает диффузию адгезива в структуру субстрата (рис. 5, б). В нашем случае происходит диффузия ионов осаждаемого металла внутрь стали. Значит, мы также имеем диффузионный вариант адгезии.

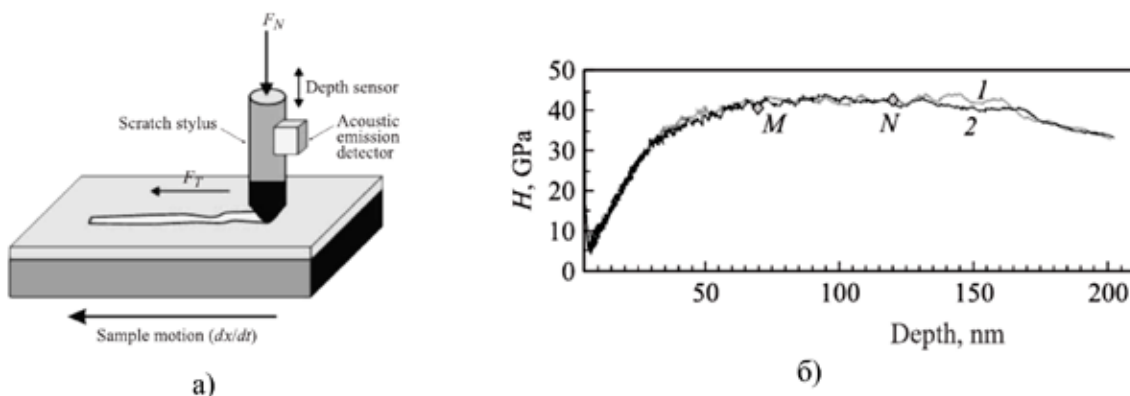


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для определения адгезионной/когезионной прочности.

$F_N$  – величина нормальной нагрузки,  $F_T$  – сила трения (а); зависимости твердости  $H$  от глубины вдавливания (б). Точками отображаются места, где проводились измерения  $H$ . Кривые 1 и 2 соответствуют разным измерениям для одного и того же образца. Светлые точки на части 1 и темные точки – места измерений для кривой 2 [12]

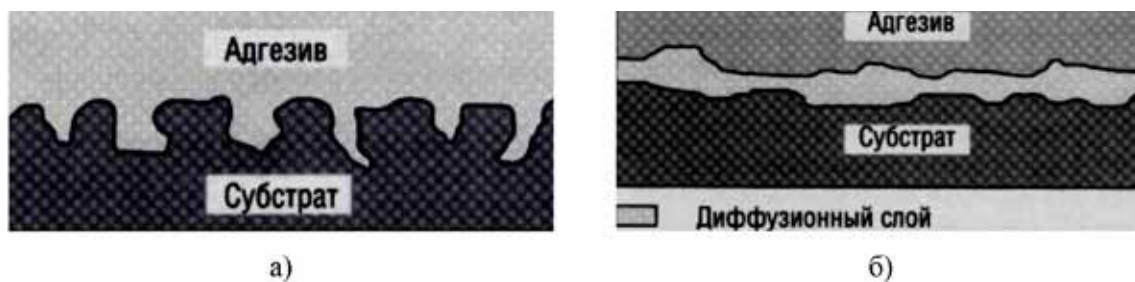


Рис. 5. Механическая (а) и диффузионная (б) теории адгезии [8]

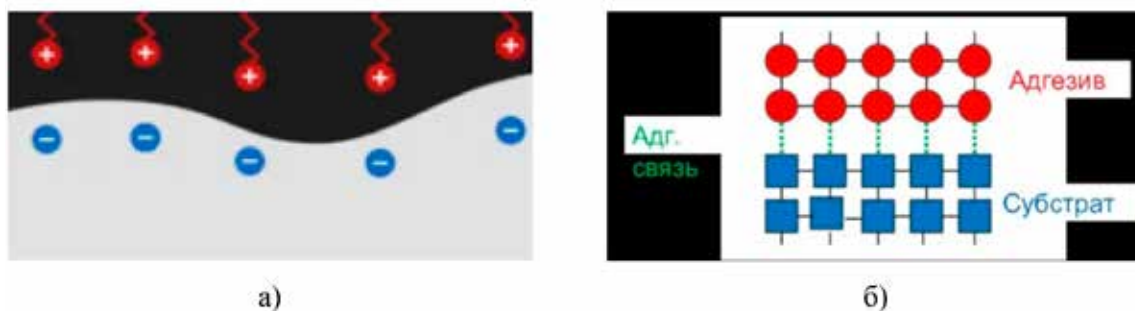


Рис. 6. Электронная (а) и релаксационная (б) теории адгезии [8]

Электронная теория адгезии была создана Дерягиным и Кротовой. В ее основе лежит электрический конденсатор, обкладки которого представляют адгезив и субстрат (рис. 6, а). В нашем случае мы имеем покрытие TiN, нанесенное на сталь 20X13, которое также можно рассматривать как конденсатор с различными обкладками, внутри которого находится поверхностный слой. Затронем также релаксационную теорию адгезии, которая рассматривает процессы деформации, обусловленные внутренними напряжениями (рис. 6, б). Релаксационная теория адгезии занимает в нашем рассмотрении ведущую роль.

В настоящей статье обоснован новый подход к адгезии покрытий на металл, связанный с наноструктурой поверхностного слоя и первичными трещинами, возникающими от внутренних напряжений в переходном слое из-за эффекта релаксации поверхности.

Адгезионная прочность различных покрытий и соединений продолжает оставаться предметом различных способов определения [13] и дискуссий [14].

### Заключение

Имеются стандарты – ГОСТ 9.302-88 и другие. Большинство из этих ГОСТ (методов) не включают структуру поверхностного слоя, который возникает за счет диффузионных процессов при нанесении

покрытий. В настоящей статье впервые предложена структура поверхностного слоя, обусловленная первичными трещинами, через которые и происходит диффузия осаждаемых компонент. Первичные нанотрещины металла отображают его атомную структуру, и через 100 нс они превращаются в мезотрещины, формируя поверхностный слой. Чтобы разрушить этот слой, необходимо совершить работу адгезии. Окончательно адгезионную прочность покрытия можно определить теоретически, используя предложенные в статье формулы и экспериментально определяемые свойства покрытий и основы, на которую осаждаются покрытия.

*Данная научная статья опубликована в рамках выполнения научной программы программно-целевого финансирования на 2021–2023 гг. ИРН № BR1090150221 «Разработка технологии защитных покрытий поверхностей вооружения и военной техники для защиты от агрессивных факторов окружающей среды и условий эксплуатации» (исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан).*

### Список литературы

1. Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г. Эволюция микроскопических трещин и пор в нагруженных твердых телах // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 801–807.
2. Скиба Н.В. Взаимодействие мод пластической деформации и их влияние на зарождение и рост трещин в на-

нокристаллических твердых телах: дис. ... докт. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург, 2014. 193 с.

3. Веттегрень В.И., Кадомцев А.Г., Щербаков И.П., Мамалимов Р.И. Фракто- и фотолуминесценция кварца при разрушении // ФТТ. 2021. Т. 63. Вып. 8. С. 1120–1125.

4. Юров В.М., Гончаренко В.И., Олешко В.С. Исследование первичных нанотрещин атомарно-гладких металлов // Письма в ЖТФ. 2023. Т. 49. Вып. 8. С. 35–38.

5. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Кармокова Р.Ю. К расчету постоянной Толмена // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 2. С. 1–7.

6. Юров В.М. Толщина поверхностного слоя атомарно-гладких кристаллов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Вып. 11. С. 389–397.

7. Yurov V.M., Goncharenko V.I., Oleshko V.S., Sha Mingun. Anisotropy of the surface of carbon materials // Eurasian Physical Technical Journal. 2021. Vol. 18, Is. 3 (37). P. 15–24.

8. Бойко Ю.М. Аутогезия и адгезия стеклообразных полимеров: дис. ... докт. хим. наук. Санкт-Петербург, 2016. 415 с.

9. Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х. РФЭС – исследо-

вания пленок нитрида титана, сформированных электродуговым методом // Поверхность. 2015. № 7. С. 61–65.

10. Коробов Ю.С. Анализ свойств газотермических покрытий. Ч. 2. Оценка параметров покрытий. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2016. 92 с.

11. Леванцевич М.А., Максимченко Н.Н., Белый А.Н., Дема Р.Р., Кадошников В.И., Нефедьев С.П., Харчяш М.В. Адгезионная прочность покрытий, сформированных деформационным плакированием гибким инструментом // Упрочняющие технологии и покрытия. 2016. № 6. С. 12–18.

12. Погребняк А.Д., Береснев В.М., Демьяненко А.А., Байдак В.С., Комаров Ф.Ф., Каверин М.В., Махмудов Н.А., Колесников Д.А. Адгезионная прочность и сверхтвердость, фазовый и элементный состав наноструктурных покрытий, сформированных на основе Ti–Hf–Si–N // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 9. С. 1764–1771.

13. Мингажев А.Д., Криони Н.К., Мингажева А.А., Давлеткулов Р.К., Сафин Э.В., Гайфуллин М.Р. Способ оценки адгезионной прочности многослойного покрытия. Патент РФ 2717142. Опубликовано: 18.03.2020. Бюл. № 8.

14. Кудрявцев П.Г. Прогнозирование прочности адгезионных соединений в дисперсных системах // Scientific collection «Interconf». 2021. № 46. С. 353–394.