

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМБИНИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

А.Д. Погребняк^{*,**}, М.М. Даниленок^{***}, Ф.Ф. Комаров^{***},
Н.К. Ердывбаева^{****}, В.М. Береснев^{*****}, А.А. Дробышевская^{*****},
Г.В. Кирик^{*,*****}, С.Н. Братушка^{**,*}, П.В. Жуковский^{*****},
С.Н. Дуб^{*****}, В.В. Углов^{***}, А.П. Шипиленко^{**,*}

^{*}Институт металлофизики Г.В. Курдюмова, НАН Украины (Сумы), Украина

^{**}Сумской институт модификации поверхности, Украина

^{***}Беларусский государственный университет (Минск),

Беларусь

^{****}Восточно-Казахстанский государственный технический университет
(Усть-Каменогорск), Казахстан

^{*****}Концерн «УкрРосметалл» (Сумы), Украина

^{*****}Технологический университет (Люблин),

Польша

^{*****}Институт сверхтвердых материалов НАН Украины (Киев), Украина

^{*****}Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков), Украина

Поступила в редакцию 18.10.2007

Создан новый тип нанокompозитных защитных покрытий на основе TiAlN/NiCr(Fe, B, Si) и TiCrN/NiCr(Fe, B, Si), полученных комбинированным способом осаждения. В этих покрытиях толщиной (80 – 110) мкм была исследована структура и физико-механические свойства. Обнаружено, что наноструктурированные защитные покрытия обладают высокой твердостью и адгезией, хорошей стойкостью к износу и имеют высокую коррозионную стойкость. Для изучения свойств и структуры покрытий использовали следующие методы анализа: Резерфордского обратного рассеяния ионов (RBS), растровую электронную микроскопию с микроанализом (SEM with EDS), дифракцию рентгеновских лучей (XRD), включая скользящий пучок; исследование нано- и микротвердости, износа при трении цилиндра по плоскости; измерения силы адгезии и стойкости к коррозии в кислой среде.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что область исследования наноструктурных объектов является наиболее быстроразвивающейся в современном материаловедении, поскольку сверхтонкая дисперсная структура становится причиной существенного улучшения, а в отдельных случаях – коренного изменения свойств материала [1, 2]. Исследование сверхмелкозернистых материалов показали, что уменьшение размеров кристаллов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному изменению свойств. Размерные эффекты проявляются в том случае, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, а наиболее отчетливо наблюдается, когда их размер приближается к 10 нм, а межкристал-

литная (межзеренная прослойка) составляет единицы нанометров, состоящая как правило из аморфной фазы (нитридов, оксидов, карбидов и др.). С физической точки зрения переход к наносостоянию связан с появлением размерных эффектов, под которыми следует понимать комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие совпадения размера блока микроструктуры и некоторой критической длины, характеризующей явление (длины свободного пробега электронов и фононов, толщины стенки доменов, критический радиус дислокационной петли и др. [1 – 5])

Уникальность нанокompозитных материалов заключается в высокой объемной доли границ раздела фаз и их прочности, в отсутствии дислокаций внутри кристаллитов и воз-

возможности изменения соотношения объемных долей кристаллической и аморфной фаз и взаимной растворимости металлических и неметаллических компонентов. Так, например, наличие большой площади раздела фаз (объемная доля которых может достигать 50% в наноструктурированных пленках) позволяет существенно изменять их свойства [4 – 9] путем модификации структуры и электронных строений, а также путем легирования различными элементами.

Прочность границ раздела способствует увеличению стойкости нанокompозитных покрытий к деформации, а отсутствие дислокаций внутри кристаллитов увеличивает упругость таких покрытий. Все эти факторы (свойства) позволяют получать на основе таких покрытий наноматериалы с высокими физико-химическими и физико-механическими свойствами, а именно с высокой твердостью (более 40 ГПа), упругого восстановления ($W_c > 70\%$), прочности, термической стабильности, жаро- и коррозионной стойкости [3].

Условно эти покрытия можно разделить на условно твердые (< 40 ГПа) и супертвердые (> 40 ГПа), полученные с помощью CVD, PVD, магнетронного распыления и ионно-асистирующих методов осаждения [7 – 13].

Однако по своему составу, структуре и способу нанесения эти тонкие покрытия не являются комбинированными и, естественно, не могут решать сразу проблему улучшения нескольких свойств и характеристик материалов. В некоторых работах было показано, что комбинированные и гибридные покрытия на основе $Al_2O_3/Cr/TiN$ и Al_2O_3/TiN до и после обработки электронным пучком изменяют (улучшают) несколько служебных характеристик, таких как износ, адгезия, стойкость к коррозии и температурную стойкость до 950 °С при образовании γ -фазы возможно повышение стойкости к температуре до 2000 °С при формировании α -фазы Al_2O_3). В работах [13 – 17] было обнаружено, что нанесение покрытий на основе Ni-Cr (Fe, Si, B) на сталь (или изделия из стали) улучшает твердость, износ, стойкость к коррозии и адгезию не только в результате нанесения по-

крытия, но и его последующего оплавления электронным пучком или плазменной струей.

В настоящей работе представлено два типа нанокompозитных защитных покрытий на основе $TiCrN/NiCr(Fe, Si, B)$ и $TiAlN/NiCr(Fe, Si, B)$, нанесенных двумя различными способами: при помощи плазменно-детонационной технологии (толстое покрытие в обоих случаях) и магнетронным распылением ($TiAlN$ – тонкое покрытие толщиной около 2,2 мкм) или вакуумно-дуговым источником с ионно-асистирующим осаждением ($TiCrN$ – также тонкое покрытие). Таким образом, целью данной работы было получение нанокompозитных защитных покрытий толщиной от 80 до 110 мкм и исследование их структуры и физико-механических свойств.

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Прутки нержавеющей стали 12Х18Т прокатывали и получали образцы размерами 2×20×20 мм, которые затем отжигали для снятия наклепа и дефектности. Затем на образцы были нанесены покрытия из порошка ПГ-19Н-01 размером (29 – 68) мкм следующего состава: Ni – основа; Cr ~ 8 – 14%; Si = 2,5 – 3,2%; B ~ 2%; Fe ~ 5%. С помощью плазмотрона “Импульс-6” было нанесено покрытие толщиной от 90 до 120 мкм (с параметрами: фракция порошка ~ (63 – 80) мкм. Расход порошка ~ 22,5 г/мин. Частота следования импульсов 4 Гц. Емкость конденсаторных батарей 800 мкФ. Расстояние до образцов 60 мм, скорость перемещения образцов 380 мм/мин. В качестве расходного электрода был использован W . Перед напылением поверхность образцов обрабатывалась струйно-абразивной методикой с последующим оплавлением плазменной струей и с эродирующим электродом из W . Повторное оплавление поверхностного слоя покрытий проводилось плазменной струей без порошка. Частота следования 3 Гц, емкость 800 мкФ. Расстояние от среза сопла до образца 45 мм.. Скорость перемещения 300 мм/мин. Часть образцов была оплавлена плазменной струей таким образом, чтобы оплавился слой толщиной 60 – 80 мкм, а другая часть образцов

осталась неоплавленной. Затем на половине образцов был шлифован верхний слой для уменьшения шероховатости.

После этого на половину образцов со шлифованной и нешлифованной поверхностью с помощью магнетрона наносили тонкий слой покрытия (2,2 мкм) TiAlN (для оценки толщины покрытия использовали контрольный образец из AL – толстой фольги).

На другую половину образцов с помощью вакуумно-дугового источника в вакууме в течение 1 мин (10^{-3} Па) при токе горения дуги титанового катода 100А и опорном напряжении 1 кВ (тлеющий разряд) были нанесены тонкие покрытия TiNCr толщиной около 2,4 мкм. Осаждение проводили в камере установки при давлении азота 10^{-1} Па, ток горения дуги хромового и титанового катодов составлял 100 А при опорном напряжении 120 В. Время осаждения составляло 10 мин.

Для исследования элементного состава использовали Резерфордское обратное рассеяние ионов с энергией ионов $^4\text{He}^+$ с энергией 2,35 МэВ и протонов 2,012 МэВ (Дубна, ОИЯИ), 1,5 МэВ, ионы гелия (Минск, лаборатория элионики). Анализ морфологии и элементного состава проводили с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА-103М с микроанализатором (EDS – энергодисперсионным спектром и WDS – волновым дисперсионным спектром). Структуру и фазовый состав изучали на установке Advance 8 (XRD-анализ) включая скользящий пучок от $0,5^\circ$.

Также проводились электрохимические коррозионные испытания в среде 1% NaCl с использованием PCI 4/300-потенциостат-гальваностат ZRA, электрохимическое программное обеспечение ДС-105 и коррозионной ячейки. Были получены экспериментальные зависимости и кривые Тейфеля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено изображение участка поверхности TiNCr наноструктурированного композитного защитного покрытия. Видно, что на поверхности покрытия присутствуют участки капельной фракции (на них обозначены точки, в которых проводился микро-

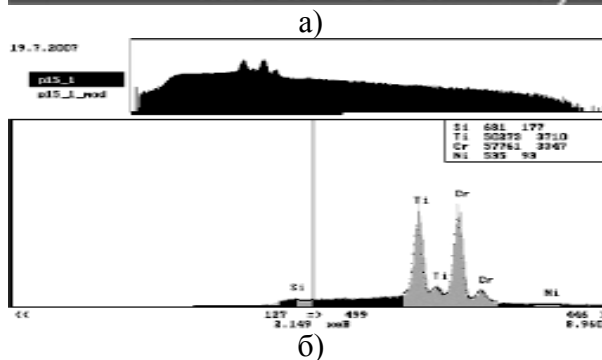
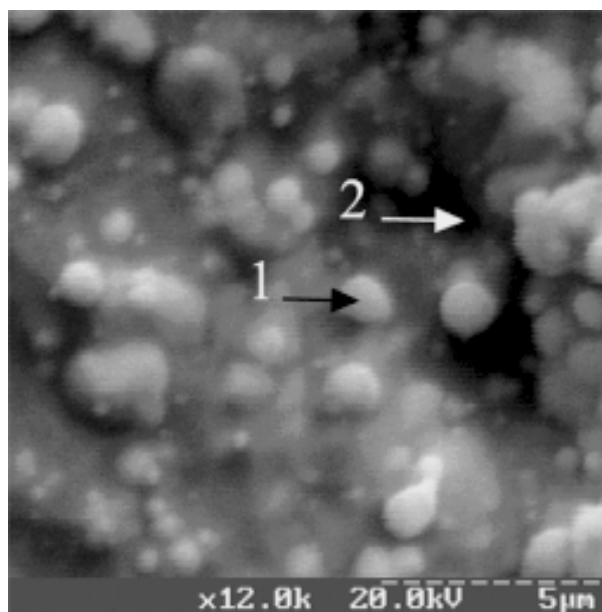


Рис. 1. Изображение поверхности покрытия TiNCr/Ni-Cr (B; Si; Fe), полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). На фото показаны точки, в которых проводился микроанализ.

анализ). Как видно из точки 1 на поверхности покрытия, в рентгеновском энергодисперсионном спектре обнаружены: Si, Ti, Cr и Ni (следы).

Рис. 1а и табл. 1 отображают результаты интегрального и локального анализа. Результаты дают примерно одинаковую картину концентрации Si (от 0,587 до 0,564%); Ti (от 39 до 41,867%)ж Cr (56,797 - 59,390%) и,

Таблица 1

Распределение элементов по поверхности покрытия TiNCr

Образец	Концентрация элементов, ат.%				
	Si	Ti	Cr	Ni	Всего
p19_int1	0,578	40,509	58,095	0,819	100,000
p19_int2	0,487	41,867	56,797	0,850	100,000
p19_2	0,564	39,073	59,390	0,973	100,000
p19_1	0,507	40,711	57,805	0,978	100,000

наконеч Ni (от толстого покрытия) – 0,819 – 0,978%.

На рис. 2 представлено изображение участка покрытия из TiAlN. Здесь, как и в первом случае (рис. 1), присутствуют участки капельной фракции, но их количество значительно меньше, а структура рельефа поверхности значительно отличается тем, что шероховатость поверхности достаточно малая (точками на рис. 2 обозначены участки, в которых проводился энергодисперсионный анализ).

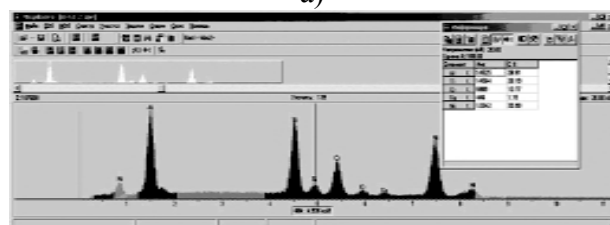
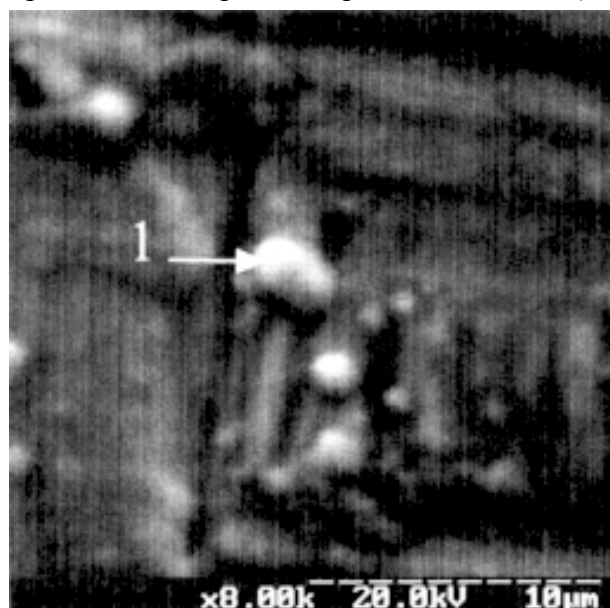


Рис. 2. Энергодисперсионный рентгеновский спектр (2б), снятый в точке 1 (рис. 2а) на поверхности защитного покрытия: участок 80×80 мкм, глубина анализа на этом участке (интегральная) свыше 2 мкм.

Как видно из рис. 2, в поверхностном слое покрытия обнаружены Al, Ti, Ni, а в табл. 2

Таблица 2
Распределение элементов по глубине покрытия TiNCr

Глубина, А	Концентрация элементов, ат.%					
	W	Ni	Cr	Ti	O	N
500,0	0,07	0,00	38,70	38,70	11,26	11,26
1000,0	0,07	0,00	38,70	38,70	9,01	13,51
1850,0	0,09	0,00	38,70	38,70	4,50	18,02
2850,0	0,09	0,00	38,70	38,70	2,25	20,27
11850,0	0,00	61,30	38,70	0,00	0,00	0,00

приведены результаты количественного анализа.

Как видно из табл. 2, концентрация алюминия меняется от 44,540 до 44,156%, титана от 52,127 до 54,307%, а концентрация никеля (1,055 – 1,706%) значительно больше, чем в другом варианте (TiCrN). Это свидетельствует о несколько меньшей толщине покрытия (около 0,2 мкм).

На рис. 3 и 4 представлены спектры Резерфордского обратного рассеяния (РОР) на

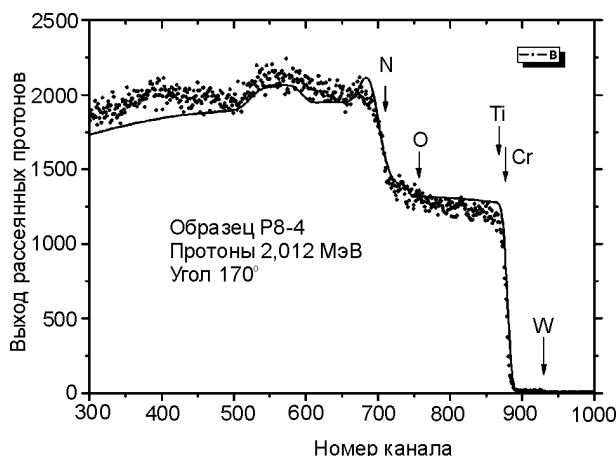


Рис. 3. Энергетический спектр РОР рассеяния протонов с начальной энергией 2,012 МэВ, полученный от образца TiNCr (NiCrSiB) (стрелками указаны границы кинематических факторов для разных элементов).

протонов (рис. 3) и ионах гелия ⁴He⁺ (рис. 4).

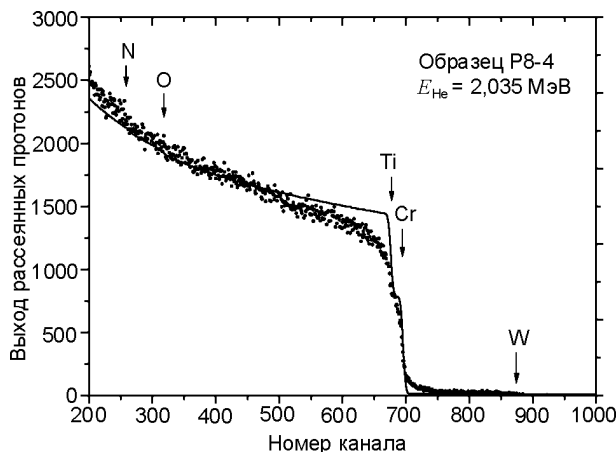


Рис. 4. Энергетический спектр РОР рассеяния ионов гелия с начальной энергией 2,035 МэВ, полученный от образца TiNCr (NiCrSiB) (стрелками указаны границы кинематических факторов для разных элементов, см. рис. 3).

Как видно из этих спектров, в покрытии обнаружены все элементы, входящие в состав покрытия TiNCr/Ni-Cr (Si, B, Fe): N, O, Ti, Cr. Обращает на себя внимание наличие на спектре “полочки” почти на всю глубину тонкого покрытия, что говорит о более или менее рав-

номерном распределении азота и образовании соединения $(Ti, Cr)_xN_{1-x}$. Стехиометрия предполагаемого соединения близка к $Ti_{40}Cr_{40}N_{20}$ (или $(Ti, Cr)_2N$), если следовать соотношениям (1), (2), представленным далее по тексту [13, 19]. На рис. 4 также видно, что пики титана и хрома немного смещены и образуют “ступеньку” вблизи поверхности тонкого покрытия, что также говорит об образовании соединения Ti_xCr_{1-x} в слое толщиной порядка нескольких десятых микрометра. В табл. 2 приведен состав покрытия, полученный из спектров РОР по стандартной программе. Также видно, что наблюдается небольшая концентрация W (0,07 ат.%) в тонком покрытии, а вблизи границы раздела “тонкое покрытие – толстое покрытие” его концентрация увеличивается до 0,1 ат.%. Видимо, W попал из толстого покрытия (из эродирующего электрода). Состав подложки из нержавеющей стали дает соотношение $Ni_{61}Cr_{39}$ (т.е. в подложке образуется соединение близкое к Ni_3Cr_2).

На рис. 5 представлены спектры обратного рассеяния ионов гелия на образце TiAlN/Ni-Cr (Mo, Fe).

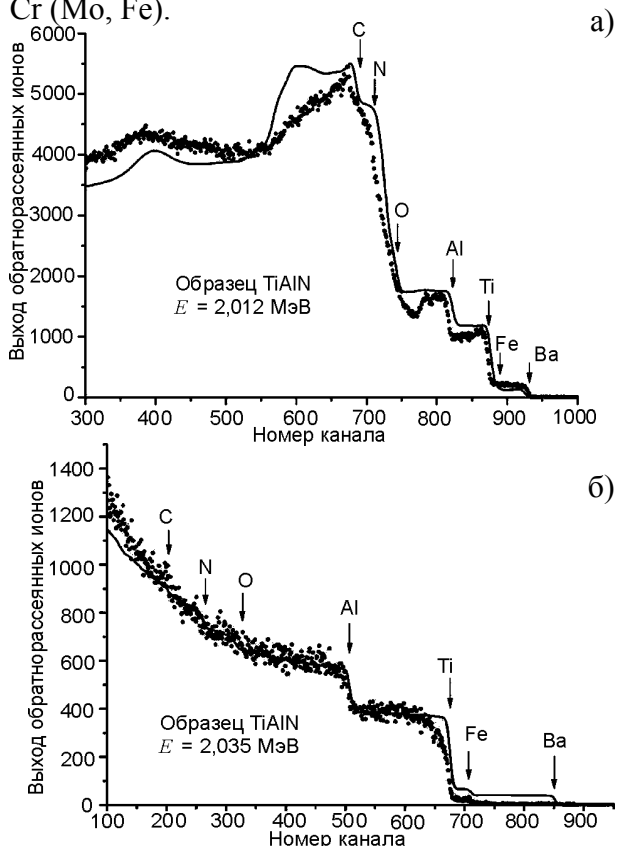


Рис. 5. Энергетические спектры Резерфордского обратного рассеяния протонов с энергией 2,012 МэВ (а) и ионов He^+ с энергией 2,035 МэВ от комбинированного покрытия TiAlN/Ni-Cr (B; Si; Fe).

Из рис. 5 видно, что в тонком покрытии обнаружены Ti, Al, Ni и O. Средняя концентрация этих элементов в комбинированном покрытии и эталоне (толстая алюминиевая фольга) приведена в табл. 3. Как видно из результатов РОР-анализа (рис. 5) в спектре обнаружена “полочка”, свидетельствующая о взаимодействии титана и алюминия, и образовании $Ti_{50}Al_{50}$, если следовать по формуле [13, 19], по которой была определена стехиометрия тонкого покрытия.

Таблица 3

Распределение элементов по глубине покрытия TiAlN

Глубина, А	Концентрация элементов, ат.%						
	Ba	Fe	Ti	Al	O	N	C
62,5	0,31	0,94	14,03	23,38	15,07	28,62	17,65
125,0	0,31	0,96	14,10	23,49	15,34	28,39	17,42
325,0	0,31	1,10	14,09	23,48	15,30	23,23	16,48
625,0	0,28	1,03	13,69	22,82	15,27	31,24	15,66
1025,0	0,27	1,01	13,72	22,86	15,21	32,16	14,77
1525,0	0,27	0,99	13,67	22,79	16,44	31,31	14,52
2025,0	0,26	0,96	13,55	22,58	19,30	28,50	14,86
2525,0	0,27	0,98	13,89	23,14	23,70	23,53	14,49
3525,0	0,28	1,02	13,71	22,84	24,37	23,69	14,09
12525,0	0,34	1,32	71,77	24,42	0,00	0,00	2,15

Известно из [9], что с помощью выражения (1):

$$\frac{N_{Ti}}{N_{Al}} = \frac{H_{Al} \cdot \sigma_{Al}}{H_{Ti} \cdot \sigma_{Ti}} \cong \frac{H_{Ti}}{H_{Al}} \cdot \left(\frac{Z_{Al}}{Z_{Ti}} \right)^2 \quad (1)$$

можно оценить стехиометрию, где N_{Ti} и N_{Al} – процентное отношение концентрации Ti и Al; H_{Ti} и H_{Al} – амплитуда сигнала от Ti и Al соответственно, σ_{Ti} и σ_{Al} сечение рассеяния на атомах Ti и Al соответственно Z_{Ti} и Z_{Al} – атомные номера Ti и Al.

Здесь мы пренебрегли различием торможения вдоль обратной траектории для частиц, рассеянных на атомах титана и алюминия

Вдоль обратной траектории для частиц рассеянных на атомах Ni и Al выход рассеянных на этих элементах в соединении приближенно равен произведению амплитуды сигнала на его ширину ΔE . Тогда более точное отношение можно заменить для двух элементов равномерно распределенных внутри слоя (или пленки), задается выражением (2):

$$\frac{N_{Ti}}{N_{Al}} \cong \frac{H_{Al} \cdot \Delta E_{Al} \cdot \sigma_{Ti}}{H_{Ti} \cdot \Delta E_{Ti} \cdot \sigma_{Al}} \quad (2)$$

Погрешность определения стехиометрии будет около 5 %.

Вблизи поверхности и в покрытии также присутствуют азот и кислород (общая концентрация этих элементов 10 и 12 ат.%). Из энергетических спектров при этом видно, что наряду с TiAl, возможно формирование фаз TiN₂; TiN; небольшая ступенька в районе кинематической границы *N*. Часть кислорода провзаимодействовала с алюминием с образованием окисла Al₂O₃.

На рис. 6 представлено изображение среза покрытий (косой шлиф) как тонкого покрытия из TiAlN, так и толстого из Ni-Cr-Fe. В покрытии по глубине среза с помощью метода EDS был проведен микроанализ, результа-

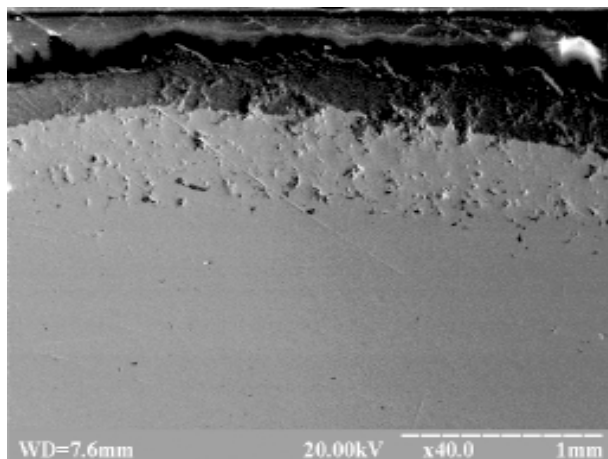
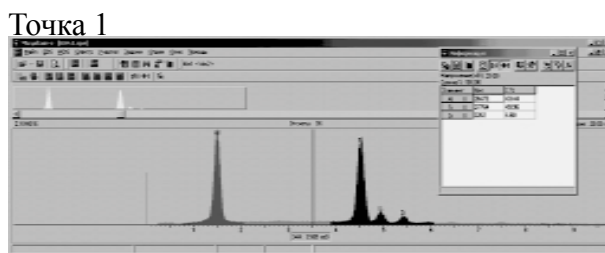
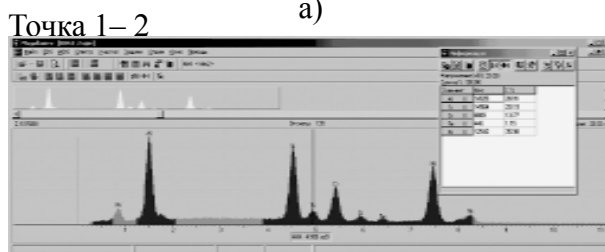


Рис. 6. Изображение косого шлифа нанокompозитного защитного покрытия, полученного комбинированным способом из TiAl/Ni-Cr. Изображение получено с помощью растрового электронного микроскопа с EDS. Анализ элементного состава проводился в середине верхнего покрытия (рис. 7а), на межфазной границе “тонкое покрытие TiAlN – толстое покрытие Ti-Cr (B; Si; Fe)”; в середине толстого покрытия Ni-Cr (B; Si; Fe).

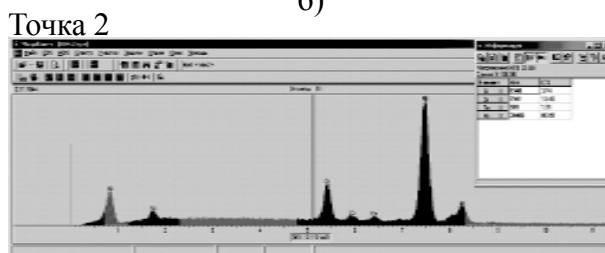
ты которого показаны на рис. 7а, б, в. Из приведенных спектров следует, что в тонком покрытии присутствуют только титан и алюминий. На межфазной границе тонкой пленки и покрытия обнаружены Al, Ti, Ni, Cr, Fe; в отдельных локальных участках обнаружили Si. В толстом покрытии обнаружили Ni, Cr, Fe, Si, а на межфазной границе “покрытие-подложка” – Fe (максимальная концентрация) Ni, Cr, т.е. состав подложки примерно такой: около 45 вес.% составляет никель, остальное – железо (в исходном состоянии).



а)



б)



в)

Рис. 7. Энергодисперсионные рентгеновские спектры, полученные в указанных выше (рис. 6) участках косого шлифа, комбинированного покрытия (интегральный анализ участка размером 50×50 мкм, толщина около 2,5 мкм).

На рис. 8 показан шлиф комбинированного нанокompозитного покрытия из другой серии образцов, а именно – с тонким верхним покрытием из TiCrN (толщиной около 2,4 мкм), нанесенного на толстое покрытие из ПГ-19Н-01 (Ni-Cr-Fe (Si, B)).

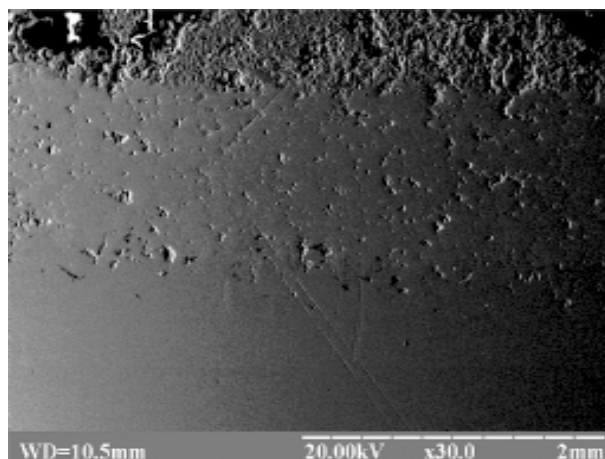
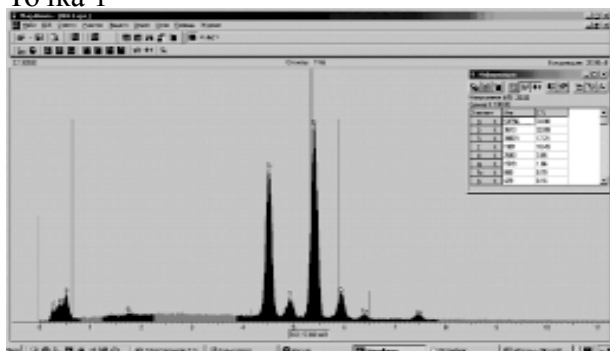


Рис. 8. Изображение косого шлифа, полученного на нанокompозитном защитном покрытии TiCrN/Ni-Cr (B; Si; Fe), полученное с помощью РЭМ с EDS (анализ элементного состава проводился в той же последовательности, что и на рис. 6).

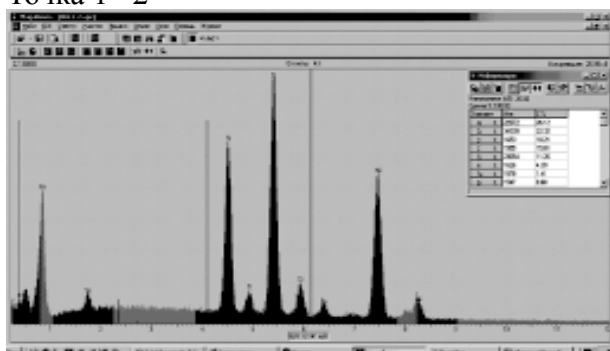
Как видно из рисунка, четко разделены два слоя покрытий с разным содержанием элементов (рис. 9) В тонком слое Cr около 66,12 вес.%, Ti около 33 ат.% и чуть меньше Fe (рис. 9а). В переходной области “тонкое покрытие – толстое покрытие” обнаружена небольшая концентрация Si (~3,39%), Ti (~37%), Fe (~2,95%), Ni (~43,37%) – рис. 9б. В середине толстого слоя обнаружена следующая концентрация элементов: Si (~3,7%), Ce (~14,23%), Fe (~2,95%), Ni (~78%). Вблизи межфазной границы “толстое покрытие – подложка 4С” обнаружено: Al ~ 1,96%; Si ~ 1,47%, Cr ~ 21,18%, Fe ~ 42,88%, Ni ~ 31,57%.

Точка 1



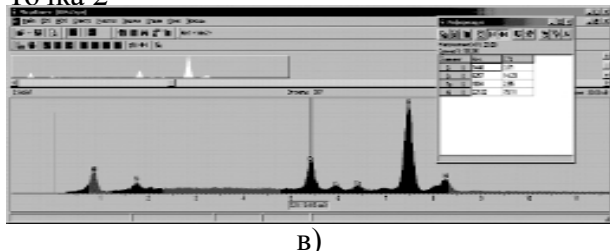
а)

Точка 1–2



б)

Точка 2



в)

Рис. 9. Энергодисперсионные рентгеновские спектры, снятые в точках косоугольного шлифа комбинированного покрытия в той же последовательности, что и на рис. 7.

В подложке из нержавеющей стали 12X18Т обнаружили Cr (24,25%), Fe(60,50%), Ni (~15,25%).

Результаты XRD-анализа, проведенного на покрытии TiCrN/Ni-Cr, показаны на рис. 10а, б, в, г.

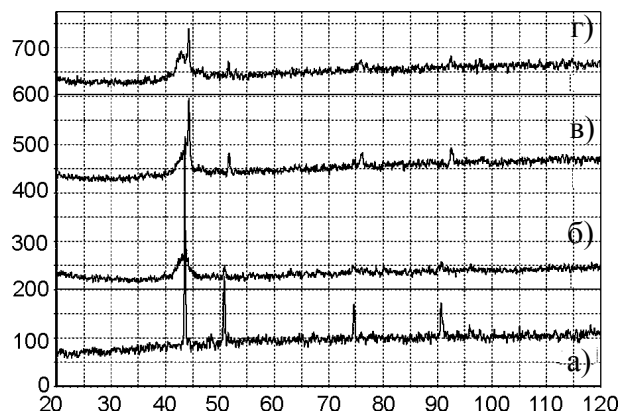


Рис. 10. Фрагменты дифрактограмм, снятые для образцов TiCrN/Ni-Cr (Ni; Cr, B, Si): а) – со стороны верхнего (тонкого покрытия); б) – подложки из нержавеющей стали; в) – толстого покрытия на основе ПГ-19Н-01; г) – и тонкого покрытия TiCrN, на подложке из нержавеющей стали.

Как видно из рис.10 и результатов обработки дифрактограмм (табл. 4 – 7), обнаружены фазы: (Ti, Cr)N (200); (Ti, Cr)N (220); γ -Fe₃Ni₃, а в образцах № 8 и № 10 дополнительно обнаружен (Ti, Cr)N, но уже с фазой FeNi₃. Обнаружено смещение дифракционных пиков, изменение площади под пиком и соотношения интенсивностей. Измерение и анализ дифракционных линий, снятых в режиме скользящего пучка, показал размытие пиков, что указывает на аморфизацию или образование нанокристаллических фаз.

На рис. 11б представлен фрагмент рентгеновского спектра, полученного на образце №8 в геометрии скольжения χ -лучей под углом 0,5°. Как видно из этого рисунка, кроме основных фаз обнаружено присутствие дополнительных: простая гексагональная Cr₂Ti; Fe₃Ni (Fe, Ni) и различные соединения титана с никелем (Ti₂Ni; Ni₃Ti, Ni₄Ti₃ и др.). Формирование дополнительных фаз происходит на начальных этапах осаждения покрытия в результате протекания процессов диффузии титана, хрома, никеля и железа. Установлено, что полученный твердый раствор является мелкодисперсным (размер зерен, рассчитанный по формуле Дебая-Шерера, составляет около 4 нм).

Сравнение рентгеновских спектров, полученных на образцах № 8 и № 10 (после оплавления плазменной струей покрытия из ПГ-19Н-01 с последующим осаждением тонкого покрытия из TiCrN) не выявило

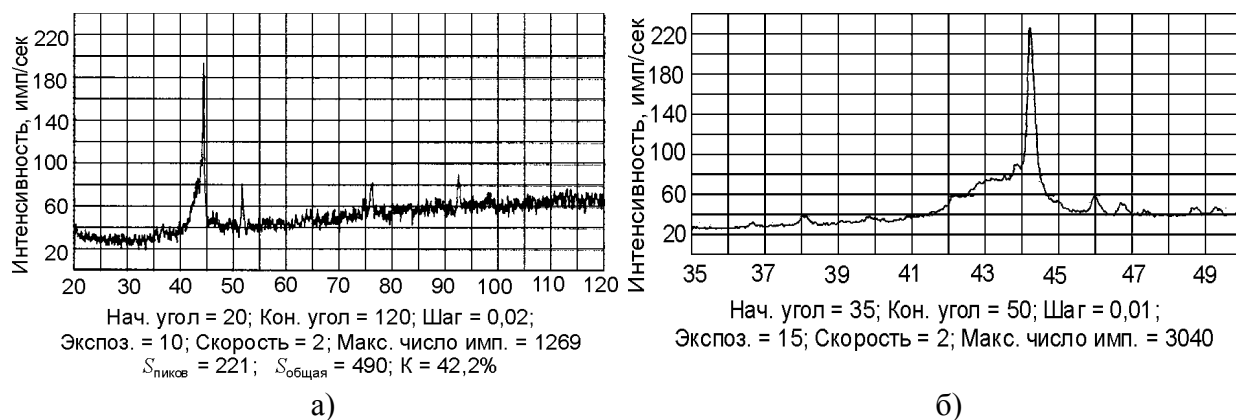


Рис. 11. Фрагменты дифрактограмм, снятых в геометрии скользящего рентгеновского луча по всему участку (а) и для выборочного пика интенсивности (б).

Таблица 4

Результаты расчета дифрактограмм и параметров решетки в покрытии TiNCr со стороны тонкого покрытия

Угол	Площадь	Интенсивн.	Полушир.	Межплоск.	Отн. интен.	Фаза	HKL
43,580	50,514	447	0,2250	2,0767	100,00	γ (Fe,Ni)	111
50,770	26,575	152	0,3450	1,7982	34,00	γ (Fe,Ni)	200
74,660	17,262	83	0,4050	1,2712	18,57	γ (Fe,Ni)	220
90,640	14,436	80	0,3550	1,0842	17,90	γ (Fe,Ni)	311
95,900	6,115	32	0,3750	1,0382	7,16	γ (Fe,Ni)	222

Таблица 6

Результаты расчета дифрактограмм и параметров решетки в покрытии TiNCr со стороны толстого покрытия на основе ГП-19Н-01

Угол	Площадь	Интенсивн.	Полушир.	Межплоск.	Отн. интен.	Фаза	HKL
43,100	16,129	42	0,7500	2,0987	25,15	(Ti,Cr)N	200
44,308	37,525	167	0,4400	2,0443	100,00	FeNi ₃	111
51,640	9,760	48	0,3950	1,7699	28,74	FeNi ₃	200
76,220	13,437	38	0,6800	1,2491	22,75	FeNi ₃	220
92,500	10,922	38	0,5550	1,0672	22,75	FeNi ₃	311

различий в фазовом составе – рис. 11б (скользящий пучок под углом 0,5°).

Морфология поверхности и поперечных сечений покрытий дополнительно изучалась методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа с помощью спектрального электронного микроскопа LEO-1455R.

Из растрово-электроннокристаллических изображений сечений покрытия стало видно, что толщина наносимых тонких покрытий на основе твердого раствора (TiCr)N составляет (2,4 – 3) мкм, а толщина покрытий на основе

Таблица 5

Результаты расчета дифрактограмм и параметров решетки в покрытии TiNCr со стороны подложки

Угол	Площадь	Интенсивн.	Полушир.	Межплоск.	Отн. интен.	Фаза	HKL
43,100	67,883	53	2,4450	2,0987	58,89	(Ti,Cr)N	200
43,640	24,025	90	0,5200	2,0740	100,00	γ (Fe,Ni)	111
50,840	6,066	27	0,4450	1,7959	30,00	γ (Fe,Ni)	200
63,020	1,693	19	0,1800	1,4750	21,11	(Ti,Cr)N	220
74,400	5,358	19	0,5500	1,2750	21,11	γ (Fe,Ni)	220
90,620	5,130	20	0,5000	1,0844	22,22	γ (Fe,Ni)	311
96,060	1,892	19	0,2000	1,0368	21,11	γ (Fe,Ni)	222

Таблица 7

Результаты расчета дифрактограмм и параметров решетки в покрытии TiNCr со стороны тонкого покрытия на подложке из нержавеющей стали

Угол	Площадь	Интенсивн.	Полушир.	Межплоск.	Отн. интен.	Фаза	HKL
42,830	53,210	65	1,5756	2,1113	60,19	(Ti,Cr)N	200
44,270	27,609	108	0,4965	2,0459	100,00	FeNi ₃	111
51,520	7,540	38	0,3850	1,7738	35,19	FeNi ₃	200
76,000	12,300	28	0,8400	1,2521	25,93	FeNi ₃	220
92,420	6,083	28	0,4200	1,0679	25,93	FeNi ₃	311
97,740	2,357	24	0,2000	1,0235	22,22	FeNi ₃	222

ГП-19Н-01 около 70 мкм (после шлифовки толстого покрытия).

Покрытия на основе твердого раствора (Ti; Cr)N – тонкое покрытие полностью повторяет рельеф подложки.

На рис. 12 представлен фрагмент рентгенограммы, снятой с поверхности наноструктурированного композитного защитного покрытия TiAlN/Ni-Cr (Si, B), а в табл. 8 представлены результаты расчетов, из которых следует, что в покрытии формируются такие



Рис. 12. Фрагменты дифрактограмм, снятых с комбинированного защитного покрытия TiAlN/Ni-Cr (Si, B, Fe) со стороны тонкого покрытия.

фазы как TiAlN или Ti₃AlN+Ti₃Al₂N₂, а также фазы, образованные в результате взаимодействия покрытия и толстого слоя Al₅Ti₃ + Ni₃Ti (т.е. они характеризуют переходный слой “покрытие – толстое покрытие”). Установлено, что фаза TiAlN является мелкодисперсной с размерами зерен (18 – 24) нм, а другие фазы имеют зерна размерами (80 – 100) нм.

Образец с покрытием (Ti, Cr)N имеет скорость коррозии 6,88 мкг/год, а скорость кор-

розии образца (Ti, Al)N составляет 84 нг/год, т.е. примерно на два порядка меньше.

Твердость *H* и модуль упругости *E* определялись с помощью нанотвердомера (Nanoindenter II) по методике Оливера и Фара [20] с использованием индентора Берковича. Величина упругого восстановления *W_e* поверхностного слоя рассчитывалась по кривым “нагружение-разгрузка” по формуле

$$W_e = \frac{h_{max} - h_r}{h_{max}}, \quad (3)$$

где *h_{max}* – максимальная глубина проникновения; *h_r* – остаточная глубина после снятия нагрузки.

Было получено, что модуль упругости покрытия из (Ti, Cr)N имеет значение *E_{ср}* ~ 318 ГПа, а твердость составляет 31,6 ГПа при максимальном значении 32,7 ГПа. Для покрытия из TiAlN значение модуля упругости около *E_{ср}* = 210 ГПа, а среднее значение твердости *H_{ср}* ~ 15,5 ГПа при максимальном значении 19,5 ГПа.

Таблица 8

Основные фазы: FeNi₃ (подложка), TiAlN или Ti₃AlN + Ti₃Al₂N₂ (основное покрытие), Al₅Ti₃ + Ni₃Ti (фазы образованные в результате взаимодействия покрытия и подложки или характеризующие переходной слой покрытие-подложка).

№Пар	Угол	Площадь	Интенс.	Полушир.	Межплоск.	% Макс.	Фаза	HKL
1	37,980	14,968	21	1,3800	2,3690	18,92	TiAlN+Ti ₃ AlN	111+111
2	41,980	26,071	32	1,5782	2,1521	28,83	Ti ₃ Al ₂ N ₂	111
3	42,680	18,965	26	1,4000	2,1184	23,42	Ni ₃ Ti	201
4	44,246	82,279	111	1,4247	2,0470	100,00	FeNi ₃ +TiAlN+Ti ₃ AlN	111+200+200
5	45,160	21,326	37	1,1250	2,0077	33,33	Al ₅ Ti ₃	002
6	45,480	28,416	35	1,5500	1,9943	31,53	Al ₅ Ti ₃	440
7	45,960	12,911	41	0,6071	1,9746	36,94	Al ₂ Ti	020
8	46,700	22,142	37	1,1574	1,9450	33,33	Ni ₃ Ti	202
9	47,760	20,934	23	1,7750	1,9043	20,72	Ni _{0,3} Ti _{0,7} N	101
10	48,640	23,613	25	1,8389	1,8719	22,52	Ni ₃ Ti	104
11	50,960	14,651	23	1,2500	1,7920	20,72	Ni ₃ (AlTi)	
12	51,600	31,208	33	1,8305	1,7712	29,73	FeNi ₃	200
13	52,880	5,639	14	0,7800	1,7313	12,61	Ni ₃ Ti	203
14	54,160	4,663	9	0,9900	1,6934	8,11	Al ₅ Ti ₃	322
15	54,840	1,667	11	0,3050	1,6740	9,91	Al ₅ Ti ₃	611
16	56,160	5,384	10	1,0500	1,6377	9,01	Al ₅ Ti ₃	402

ВЫВОДЫ

В работе были получены нанокompозитные комбинированные покрытия такого состава: Ti-N-Cr/Ni-Cr-Si-B; Ti-N-Al/Ni-Cr-Si-B разной толщины от 70 до 80 мкм. В верхнем покрытии (первая серия образцов) обнаружены фазы (Ti, Cr)N – твердый раствор, а также простые гексагональные фазы Cr₂Ti; Fe₃Ni и различные соединения с Ni (Ti₂Ni; Ni₃Ti; Ni₄Ti₃ и др.). Установлено получение наноразмерных зерен в верхнем покрытии (размером 4 – 5 нм), определенных по формуле Дебая-Шеррера в твердом растворе (Ti, Cr)N.

Во второй серии образцов с защитным комбинированным покрытием сформировались такие основные фазы: Ti₃AlN+Ti₂Al₂N₂, а также другие фазы, образованные в результате взаимодействия плазменной струи с толстым покрытием, предварительно нанесенным плазменно-детонационным методом. Анализ, проведенный с помощью методов RBS и EDS на косых шлифах образцов, полученных из нанокompозитных покрытий, показал, что верхний слой имеет зерна размером 4 – 5 нм, а толстое покрытие – зерна микронных размеров (3 – 12 мкм) с включениями из наноразмерных фаз (15 – 100 нм). Полученная структура покрытия имеет хорошее качество, о чем также свидетельствуют предварительные результаты механических испытаний – твердости (микро- и нано-), уменьшение износа при трении цилиндра по поверхности покрытия, коррозионной стойкости в кислых средах, а также высокой адгезии покрытий между собой.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа финансировалась частично по проекту МНТЦ К-1198 и по программе “Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии” и “Новые физические принципы получения нанопленок, нанопокровтий, наноматериалов с помощью ионных, плазменных и электронных методов”.

Авторы признательны Ю.Н. Тюрину, О.В. Колисниченко за помощь в приготовлении образцов, Ю.Ж. Тулеушеву и С.Б. Кислицыну за помощь в проведении коррозионных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nanostructured Coating (Eds. A. Gavaleiro, J.T. De Hosson), Springer-Verlag: Berlin, 2006.
2. Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings (Eds. A.A. Voevodin, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, J.J. Moore), Kluger Academic: Dordrecht, 2004.
3. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурированные пленки// Успехи химии.– 2007.– № 76(5). – С. 501-509.
4. Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Синтез наноструктурных пленок: достижения и перспективы//Харьковская нанотехнологическая ассамблея “Наноструктурные материалы”. – 2007. – Т. 1 – С. 6-16.
5. Штанский Д.В., Петражик М.И., Башкова И.А. и др. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca, Zr)-(C, N, O, P) для ортопедических и зубных имплантантов //ФТФ. –2006. – Т. 48, Вып.7. – С. 1231-1238.
6. Morris D.G.//Material. science foundation, Trans Tech. publication LVD, Switzerland, Germany, UK, USA.– 1998. – Vol. 2. – P. 1-84.
7. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 271 с.
8. Носкова Н.И., Мулюков А.Р. Субмикросталлические и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 278 с.
9. Veprek S. The search for novel, superhard materials//J. Vac. Sci Tech. – 1999. – Vol. A17(6). – P. 2401-2420.
10. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. – Челябинск: Metallurgia, 1983. – 386 с.
11. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. и др. Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими методами// УФМ. – 2007. – Т. 3. – С. 1-78.
12. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. и др. Нанокристаллические и нанокompозитные покрытия: структура и свойства//ФИП. – 2007. – Т. 5. – № 1-2. – С. 4-27.
13. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная обработка материалов. – М.: МГУ, 2005. – 640 с.
14. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с

- помощью плазменных струй//Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175. – С. 517-543.
15. Погребняк А.Д., Василюк В.В., Алонцева Д.Л. и др. Дуплексная обработка никелевого сплава, нанесенного на подложку ст.3 // Трение и износ. – 2004. – Т. 25, Вып. 1. – С. 71-78.
 16. Погребняк А.Д., Рuzимов Ш.М., Понарядов В.В. и др. Эффект облучения электронным пучком на структуру и свойства Ni сплава, нанесенного плазменной струей//Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, Вып. 4. – С. 79-86.
 17. Pogrebnyak A.D., Ruzimov Sh., Alontseva D.L. et al. Structure and Properties of Coating Ni base deposited using a plasma jet before and after electron beam irradiation//Vacuum. – 2007. – Vol. 81, № 6. – P.1241-1253.
 18. Дуб С.Н., Новиков Н.В. Испытание твердых тел на твердость//Сверхтвердые материалы. – 2004. – № 6. – С. 16-33.
 19. Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. – М.: Мир, 1989 – 342 с.

СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМБІНОВАНИХ НАНОКОМПОЗИТНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

**А.Д. Погрібняк, М.М. Даниленок,
Ф.Ф. Комаров, Н.К. Єрдибасва,
В.М. Береснєв, А.А. Дробишевська,
Г.В. Кирік, С.Н. Братушка,
П.В. Жуковський, С.Н. Дуб,
В.В. Углов, А.П. Шипиленко**

Створено новий тип нанокomпозитних захисних покриттів на основі TiAl/NiCr(Fe, V, Si) і TiCr/NiCr(Fe, V, Si), отриманих комбінованим способом осадження. В цих покриттях товщиною (80 – 110) мкм була досліджена структура та фізико-механічні властивості. Виявлено, що наноструктуровані захисні покриття мають високу твердість і адгезією, гарну стійкість до зносу і мають високу корозійну стійкість. Для вивчення властивостей та структури покриттів використовували наступні методи аналізу: Резерфордівського зворотного розсіювання іонів (RBS), растрову електронну мікроскопію з мікроаналізом (SEM with EDS), дифракцію рентгенівських променів (XRD), включаючи ковзний пучок; дослідження нано- і мікротвердості, зносу при терті циліндра по площині; виміру сили адгезії і стійкості до корозії в кислому середовищі.

STRUCTURE AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF COMBINED NANOCOMPOSITE PROTECTIVE COATING

**A.D. Pogrebnyak, M.M. Danilenok,
F.F. Komarov, N.K. Yerdybayeva,
V.M. Beresnev, A.A. Drobyshevskaya,
G.V. Kirik, S.N. Bratushka, P.V. Zhukovsky,
S.N. Dub, V.V. Uglov, A.P. Shipilenko**

The new type nanocomposite protective coatings on basis on TiAlN/NiCr (Fe, In, Si) and TiCrN/NiCr (Fe, In, Si), received by the combined deposition method is created. The structure and physico-mechanical properties had been investigated in these coverings that had thickness (80-110) microns. It was found, that nanostructured protective coatings have high hardness and adhesion, good wearing qualities and high corrosion resistance.

For investigating properties and structures of coverings used the following methods of the analysis: the method of Rutherford backscattering of ions; scanning electron microscopy with microanalysis (SEM with EDS); X-rays diffraction (XRD) with including of slip beam; measurements of adhesive force and corrosion resistance in acid environment.