

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 539.21

БАРКОВСКАЯ

Марина Михайловна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ
ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПРИ СОВМЕЩЕНИИ
ПОТОКОВ ТИТАНА И ХРОМА В СРЕДЕ АЗОТА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

по специальности

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Минск, 2016

Работа выполнена в Белорусском государственном университете.

Научный руководитель – **Ходасевич Валерий Васильевич**,
кандидат физико-математических наук,
доцент, директор ГП «Актив БГУ».

Официальные оппоненты: **Грабчиков Сергей Степанович**,
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
физики магнитных пленок ГНПО «Научно-
практический центр НАН Беларуси по
материаловедению»;

Поплавский Василий Владимирович,
кандидат физико-математических наук, доцент,
доцент кафедры физики УО «Белорусский
государственный технологический универ-
ситет».

Оппонирующая организация – ГНУ «Физико-технический институт НАН
Беларуси».

Защита состоится 16 декабря 2016 года в 14⁰⁰ часов на заседании совета по
защите диссертаций Д 02.01.16 при Белорусском государственном университете
по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская 8, корпус юридического
факультета, ауд. 407.

Телефон ученого секретаря (017) 209-57-09.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке
Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан « 15 » ноября 2016 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
доктор физ.-мат. наук профессор

А.К. Федотов

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач физики конденсированного состояния и материаловедения является разработка новых способов улучшения поверхностных свойств материалов, используемых в машиностроении и других отраслях промышленности. При практическом применении их поверхность подвергается интенсивным разрушающим воздействиям, к которым можно отнести трение, износ, коррозию и окисление материала. Поскольку обычно разрушение начинается с поверхности, то для увеличения срока эксплуатации соответствующих узлов и деталей достаточно их поверхностного модифицирования путем нанесения покрытий на основе соединений тугоплавких металлов. Широкое распространение получили покрытия на основе системы Ti-N, обладающие высокой (20-30 ГПа) твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью. Введение в TiN легирующих добавок, в частности, хрома, способствует дополнительному улучшению их механических характеристик, что стало новым этапом создания многоэлементных нитридных покрытий.

Значительные перспективы представляет использование метода конденсации вещества с ионной бомбардировкой, отвечающего таким требованиям, как возможность получения многоэлементных покрытий, высокая производительность, экологическая чистота процесса осаждения, энерго- и ресурсосбережение. Существенным отличием вакуумно-дугового метода осаждения от других технологий является высокая энергия и большая (до 90 %) степень ионизации компонентов плазменного потока, оказывающих сильное влияние на структуру и свойства осаждаемых покрытий.

В связи с этим, выявление особенностей формирования структуры, элементного и фазового состава многоэлементных покрытий TiCrN, сформированных вакуумно-дуговым методом при варьировании параметров осаждения, представляет как научный, так и практический интерес. Кроме того, важным аспектом работы является исследование термической и коррозионной стойкости нитридных покрытий, что до настоящего времени практически не изучено.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами

Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь согласно перечню на 2006-2010 годы, утвержденному Постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 512 от 17 мая 2005, в частности, пункту 3.3 «структура и свойства кристаллических и неупорядоченных систем, научные основы создания

новых магнитных, сегнетоэлектрических, полупроводниковых, сверхпроводящих, квантово-электронных и сверхтвердых материалов», и перечню на 2011-2015 годы, утвержденному Постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 585 от 19 апреля 2010, в частности, пункту 3.4 «новые высокоэнергетические технологии обработки материалов».

Диссертационная работа выполнялась в рамках следующих научных программ и исследовательских проектов:

- ГПКПНИ «Кристаллические и молекулярные структуры», задание 41 «Структурно-фазовое состояние многокомпонентных приповерхностных слоев металлических и полупроводниковых материалов, формируемых при воздействии концентрированных плазменных потоков» (№ гос. регистрации 20063174, 2006-2010 гг.);

- ГПОФНИ «Высокоэнергетические, ядерные и радиационные технологии», задание 1.33 «Разработка физических принципов повышения износостойкости твердых сплавов при воздействии совмещенных интенсивных ионно-плазменных потоков» (№ гос. регистрации 20063498, 2006-2010 гг.);

- гранта студентов и аспирантов БГУ «Термическая и коррозионная стойкость защитных покрытий на основе нитридов титана и хрома» (регистрационный № 48, 01.01.2008-31.12.2008);

- проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Синтез металл-углеродных и нитридных нанокompозитов методами комбинированного воздействия компрессионными плазменными потоками и вакуумно-плазменного осаждения» (№ гос. регистрации 20091949, договор № T09M-067 от 15.04.2009, 2009-2011 гг.);

- проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Структура и свойства защитных многослойных покрытий, формируемых при комбинированном вакуумно-дуговом и электрохимическом осаждении» (№ гос. регистрации 20113284, договор № Ф11М-197 от 15.04.2011, 2011-2013 гг.).

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы являлось установление закономерностей и особенностей формирования структурно-фазового состояния, изменения элементного состава и свойств покрытий на основе системы Ti-Cr-N, сформированных вакуумно-дуговым методом при совмещении плазменных потоков титана и хрома.

Для достижения поставленной цели решался ряд научных задач:

- сформировать покрытия на основе системы Ti-Cr-N на поверхности низкоуглеродистой стали Ст3 и на подслое на основе никеля, предварительно

нанесенном химическим методом на сталь Ст3, при изменении одного из параметров вакуумно-дугового осаждения (тока дуги катода или потенциала, подаваемого на подложку);

- установить закономерности распределения элементов по глубине и исследовать структурно-фазовое состояние покрытий в зависимости от условий осаждения;

- изучить термическую стабильность структурно-фазового состояния покрытий при отжиге на воздухе и выявить кинетику их окисления;

- определить механические характеристики покрытий и установить основные механизмы их упрочнения;

- определить коррозионную стойкость покрытий, осажденных на сталь Ст3 как без, так и с подслоем на основе никеля, в химически агрессивных (солевой (3%-ный раствор NaCl) и сернокислой (1 М H_2SO_4)) средах.

Объектом исследования являлись покрытия на основе системы Ti-Cr-N, сформированные вакуумно-дуговым методом при совмещении плазменных потоков титана и хрома при изменении одного из параметров осаждения (тока дуги катода или потенциала, подаваемого на подложку).

Предметом исследования являлись элементный и фазовый состав, микроструктура, твердость, коэффициент трения, термическая и коррозионная стойкость покрытий.

Научная новизна

1. Установлено, что вакуумно-дуговым методом при совмещении плазменных потоков титана и хрома в среде азота на поверхности стали Ст3 формируются нанокристаллические покрытия на основе системы Ti-Cr-N, в которых концентрация хрома изменяется от 18 до 35 ат.% при варьировании технологических параметров осаждения (тока дуги хромового катода или потенциала, подаваемого на подложку).

2. Обнаружено, что при отжиге покрытий $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,64$) на воздухе в диапазоне температур 600-800 °С образование и рост оксидных слоев происходит по параболическому закону окисления. Установлено, что нанесенные на сталь Ст3 покрытия $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,64$) обладают стойкостью к окислению до температуры 900 °С.

3. Установлены закономерности изменения механических и трибологических свойств покрытий $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,64$) в зависимости от их элементного и фазового состава. Показано, что увеличение твердости (до 1,2 раз) и уменьшение коэффициента трения (до 1,8 раз) покрытий $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,64$) по сравнению с покрытием TiN обусловлено твердорастворным, зернограницным и деформационным механизмами упрочнения.

4. Определены режимы осаждения (ток дуги хромового катода 100 А, потенциал, подаваемый на подложку, в интервале от -120 до -230 В), обеспечивающие уменьшение количества структурных дефектов (частиц капельной фазы и пор) на поверхности покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,40$), нанесение которых на сталь Ст3 приводит к повышению ее коррозионной стойкости до 1,5 раз в солевой (3%-ный раствор NaCl) и до 2,7 раз в сернокислой (1 М H_2SO_4) средах.

5. Показана возможность формирования многофункциональных покрытий, обладающих оптимальным сочетанием твердости, износостойкости, термо- и коррозионной стойкости, путем предварительного нанесения на сталь Ст3 химическим способом подслоя на основе никеля, который затем подвергается бомбардировке ионами хрома с последующим осаждением покрытия на основе системы Ti-Cr-N вакуумно-дуговым методом при совмещении плазменных потоков титана и хрома.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально установленные закономерности изменения элементного и фазового состава покрытий на основе системы Ti-Cr-N, сформированных вакуумно-дуговым методом при совмещении плазменных потоков титана и хрома при варьировании одного из параметров осаждения, заключающиеся в:

- увеличении концентрации хрома от 25 до 35 ат.% при повышении тока дуги хромового катода от 80 до 130 А; немонотонном изменении содержания хрома от 30-32 ат.% до 18-20 ат.% при повышении (по модулю) потенциала, подаваемого на подложку, от 0 до -230 В, что обусловлено различными скоростями эрозии материала в катодных пятнах, энергетическими характеристиками титана и хрома и зарядовым состоянием их ионов;

- образовании твердого раствора $(Ti,Cr)N$ с ГЦК-решеткой (структурный тип NaCl) с преимущественной ориентацией (200), в результате поэтапной эволюции структуры покрытия с ростом его толщины в процессе осаждения,

что может быть использовано для оптимизации технологического процесса осаждения многоэлементных нитридных покрытий с заданными элементным и фазовым составами.

2. Обнаруженные особенности изменения свойств покрытий на основе системы Ti-Cr-N, заключающиеся в увеличении твердости в 1,2 раза и упругого восстановления до 58-64 %; уменьшении коэффициента трения до 1,8 раз (по сравнению с TiN); увеличении стойкости к окислению до температуры 900 °С и коррозионной стойкости до 1,5 раз в солевой (3%-ный раствор NaCl) и до 2,7 раз в сернокислой (1 М H_2SO_4) средах по сравнению со сталью Ст3, что обусловлено твердорастворным, зернограничным и деформационным механизмами упрочнения, и которые могут быть рекомендованы для упрочнения рабо-

чих конструкций, узлов и механизмов, применяемых на предприятиях машиностроения, деревообрабатывающей и горнодобывающей промышленности.

3. Разработанный способ формирования защитных покрытий, включающий предварительное нанесение на сталь Ст3 химическим способом подслоя на основе никеля, который затем подвергается бомбардировке ионами Cr с последующим осаждением покрытия $Ti_{0,60}Cr_{0,40}N$ вакуумно-дуговым методом при совмещении плазменных потоков титана и хрома, обеспечивающий повышение термической стойкости к окислению покрытия $Ti_{0,60}Cr_{0,40}N$ на 100 °С и коррозионной стойкости стали Ст3 в солевой (3%-ный раствор NaCl) среде до 50 раз, важен для практического использования, где требуется повышение термической и коррозионной стойкости конструкционных сталей.

Личный вклад соискателя

Все основные результаты исследований, изложенные в диссертации, получены соискателем лично. Научный руководитель к.ф.-м.н. Ходасевич В. В. сформулировал цель и задачи исследований, принимал участие в обсуждении полученных результатов, выводов и положений. Соавторы работ д.ф.-м.н. Углов В. В., д.ф.-м.н. Анищик В. М. и к.ф.-м.н. Солодухин И. А. принимали участие в обсуждении результатов и высказали ряд ценных замечаний по содержанию публикуемых материалов. Уховым В. А. были получены спектры Оже-электронов. К.х.н. Рева О. В., д.х.н. Дроздович В. Б. и к.ф.-м.н. Чаевский В. В. наносили химическим способом подслоя на основе никеля на образцы из стали Ст3, а также оказали помощь в проведении коррозионных испытаний сформированных покрытий. Остальные соавторы работ занимались изучением вопросов, не затрагивающих тему диссертационной работы.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались на: V International Conference «Plasma Physics and Plasma Technology» (PPPT) (Minsk, Belarus, September 18–22, 2006); VI Международной научно-технической конференции «Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин» (Новополоцк, Беларусь, 24–26 апреля 2007); XIV, XV Республиканских научных конференциях студентов, магистрантов и аспирантов по физике конденсированного состояния (ФКС) (Гродно, Беларусь, 26–28 апреля 2006, 25–27 апреля 2007); VII Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (ВИТТ) (Минск, Беларусь, 26–28 сентября 2007); Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск,

Беларусь, 23–27 октября 2007); V Международной конференции «Покрывтия и обработка поверхности. Эффективность, качество, конкурентоспособность» (Москва, Россия, 9–11 апреля 2008); VI и VII International symposium «Ion Implantation and Other Application of Ions and Electrons» (Kazimierz Dolny, Poland, June 26–29, 2006, June 16–19, 2008); Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, Россия, 23–27 июня 2008); Международной конференции «Проблемы сварки, родственных процессов и технологий» (Николаев, Украина, 14–17 октября 2009); XXXVII, XXXVIII и XXXIX Международных конференциях по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, Россия, 29–31 мая 2007, 27–29 мая 2008 и 25–27 мая 2010); I International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP) (Alushta, Ukraine, September 27–30, 2011); V, XII Всероссийских с международным участием научно-технических конференциях «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, Россия, 12–13 декабря 2006, 26–27 ноября 2013); XVII, XX, XXI и XXIV Международных совещаниях «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, Украина, 9–14 июля 2007, 5–10 июля 2010, 22–27 августа 2011 и 7–12 июля 2014); IX Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Минск, Беларусь, 17–19 сентября 2014).

По результатам работы получен 1 акт внедрения (ОАО «БЭЛЗ», г. Брест).

Опубликованность результатов диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в 32 научных работах, в числе которых 6 статей в рецензируемых научных журналах в соответствии с п.18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (общим объемом 3,4 авторского листа), 3 статьи в других научных изданиях, 13 статей в сборниках трудов и материалов научных конференций, 10 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав с выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и одного приложения.

Полный объем диссертационной работы составляет 181 страницу, включая 56 рисунков на 36 страницах, 11 таблиц на 6 страницах, одного приложения на 2 страницах. Библиографический список содержит 213 наименований, включая собственные публикации соискателя (на 18 страницах).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Первая глава посвящена литературному обзору современных представлений о закономерностях формирования нитридных покрытий на основе переходных металлов. Рассмотрены методы физического осаждения покрытий в вакууме, а также описаны их физические основы и краткие характеристики. Проведен аналитический обзор опубликованных научных работ по влиянию параметров осаждения на состав, структуру и механические свойства нитридных покрытий. Сделан вывод, что в настоящее время их стойкость к окислению и коррозии изучены недостаточно полно. Кроме этого, помимо поиска перспективных составов сейчас возрастает объем исследований, направленных на разработку новых комбинированных методов нанесения покрытий. Проведенный анализ современного состояния исследований по осаждению покрытий позволил определить предмет и сформулировать цель и задачи исследования.

Во **второй главе** приводится описание материалов, экспериментального оборудования и методик исследований, применяемых в данной работе.

В качестве объектов исследования использовались покрытия на основе системы Ti-Cr-N, сформированные на поверхности стали Ст3 как без, так и с нанесенным подслоем на основе никеля. Никелевый подслоя предварительно наносился на сталь Ст3 химическим (автокаталитическим) осаждением из слабоокислого ацетатно-аминоуксусного электролита. Покрытия на основе системы Ti-Cr-N были сформированы методом вакуумно-дугового осаждения при совмещении плазменных потоков титана и хрома в среде реакционного газа – азота ($p_N = 1 \cdot 10^{-1}$ Па) на технологической установке ВУ-2МБС, которая позволяет реализовать процесс ионно-плазменной модификации поверхности материалов в едином цикле, включающем ионную очистку и напыление покрытий. Изменение технологических параметров процесса вакуумно-дугового осаждения – тока дуги хромового катода I_{Cr} от 80 до 130 А или потенциала, подаваемого на подложку, U_b от 0 до -230 В – позволит управлять составом и структурой формируемых покрытий и их свойствами.

Приведено описание комплекса современных аналитических методов исследования, которые дают наиболее полную информацию об структурно-фазовом состоянии сформированных покрытий: растровая электронная микроскопия (РЭМ, LEO1455VP), Оже-электронная спектроскопия (ОЭС, PHI-660, ионы аргона с энергией 3,5 кэВ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА, Röntec), рентгеноструктурный анализ (РСА, ДРОН-4, CuK_α), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, JEM-200CX). Стойкость покрытий к окислению изучалась с помощью изотермического (время выдержки до 21 ч при температурах 500 °С, 600 °С, 700 °С и 800 °С) и изохронного (500-1000 °С, 1 ч)

отжигов на воздухе. Твердость, модуль Юнга и упругое восстановление покрытий определялись с помощью динамического ультрамикротвердомера Shimadzu DUN-202 по методу Оливера-Фарра. Трибологические испытания проводились на машине трения ТАУ-1М по схеме «палец-плоскость» в условиях сухого трения при скорости движения 4 мм/с и нормальной нагрузке 1,0 Н. Коррозионные испытания проводились методом циклической вольтамперометрии в солевой (3% раствор NaCl) и сернокислой (1 М H_2SO_4) средах.

В третьей главе представлены основные результаты исследования элементного состава и структурно-фазового состояния покрытий на основе системы Ti-Cr-N, осажденных методом вакуумно-дугового осаждения при совмещении плазменных потоков титана и хрома на сталь Ст3 как без, так и с нанесенным подслоем на основе никеля.

Методами РСМА и ОЭС обнаружено, что в результате осаждения при совмещении плазменных потоков титана и хрома на поверхности стали Ст3 формируются покрытия TiCrN с равномерно распределенными по глубине металлическими компонентами (рисунок 1).

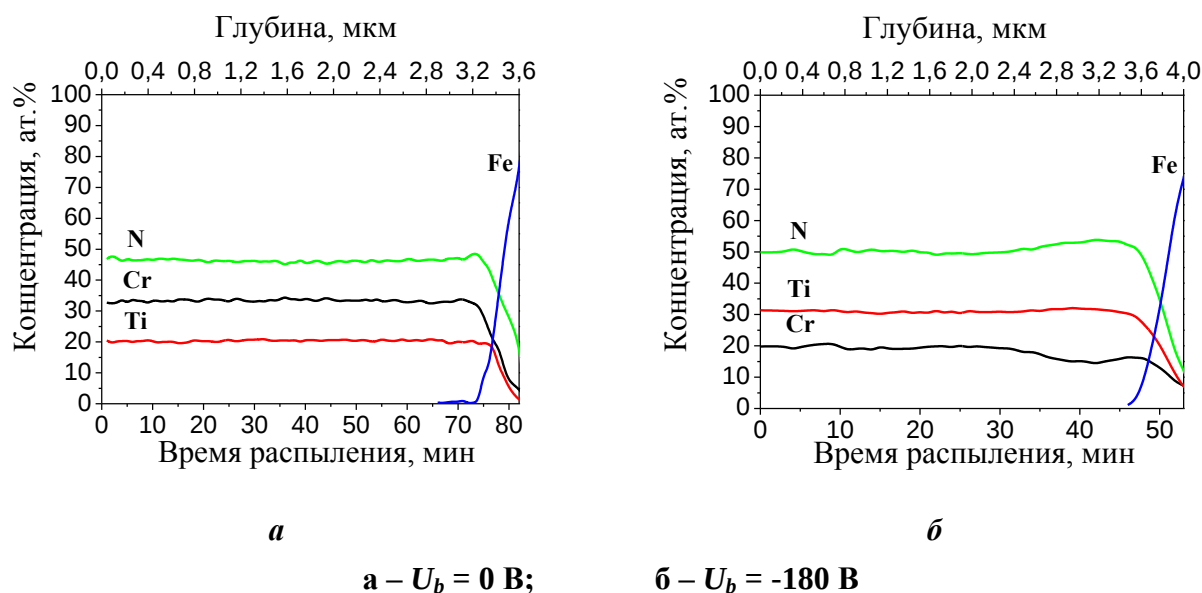


Рисунок 1. – Распределение элементов по глубине (метод ОЭС) в покрытии TiCrN, сформированном при различном потенциале, подаваемом на подложку

Обобщение полученных результатов показывает, что в покрытиях TiCrN, сформированных при подаваемом на подложку потенциале U_b от 0 до -60 В, концентрация хрома преобладает над титаном и составляет 30-32 ат.%. По мере повышения (по модулю) потенциала от -120 до -230 В происходит перераспределение соотношения металлических компонент в покрытии – содержание хрома уменьшается до 18-20 ат.% при одновременном возрастании концентрации титана до 30-32 ат.% (рисунок 1 б). Уменьшение концентрации хрома в покрытиях $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,64$) можно связать с преимущественным

распылением, обусловленным повышением потенциала на подложке.

При повышении тока дуги катода I_{Cr} в интервале 80-130 А происходит линейное увеличение концентрации хрома от 25 до 35 ат.% в покрытиях TiCrN, что обусловлено соответствующим увеличением плотности плазменного потока ионов хрома, а также столкновением и рассеянием ионов титана, находящихся в плазменном потоке меньшей плотности.

При вакуумно-дуговом осаждении, используя только один катод ($I_{Ti} = 100$ А, $U_b = -120$ В), формируется однофазное покрытие TiN с кубической ГЦК-решеткой в отличие от покрытия CrN, в котором образуются кубическая CrN и гексагональная β -Cr₂N фазы и содержание хрома достигает 82 ат.%, что обусловлено его меньшим (в 3 раза) химическим сродством к азоту по сравнению с титаном.

Анализ дифракционных спектров покрытий Ti_{1-x}Cr_xN (0,36 < x < 0,70) показывает, что во всем исследуемом концентрационном диапазоне угловое положение их дифракционных линий находится между значениями для TiN (JC PDS № 38-1420) и CrN (JC PDS № 11-0065), что свидетельствует о формировании твердого раствора (Ti,Cr)N с ГЦК-решеткой (структурный тип NaCl), образованного на базе кристаллической решетки TiN, в которой часть атомов Ti замещено атомами Cr (рисунок 2). Обнаружено, что покрытия Ti_{1-x}Cr_xN (0,36 < x < 0,70)

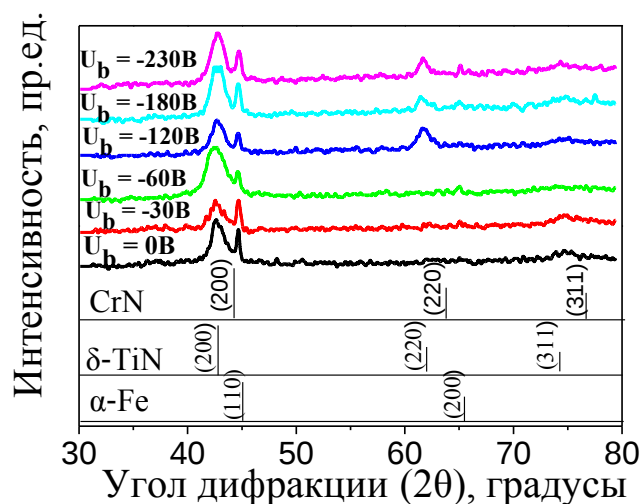


Рисунок 2. – Дифракционные спектры покрытий TiCrN, сформированных при различном потенциале, подаваемом на подложку. Внизу указаны положения дифракционных максимумов δ -TiN (JC PDS № 38-1420), CrN (JC PDS № 11-0065) и α -Fe (JC PDS № 06-0696)

покрытия ионно-плазменными потоками титана и хрома. При определяющем

формируются с преимущественной ориентацией плоскости (200), параллельной поверхности подложки и обладающей наибольшей ретикулярной плотностью (для кристаллической решетки типа NaCl равной $4/a^2$, где a – период решетки), что отвечает минимуму поверхностной энергии. Этот критерий является определяющим при зарождении ориентации кристаллитов при относительно высокой поверхностной энергии, но невысоком действии деформационного фактора в результате бомбардировки ионами хрома и конденсации

влиянии последнего – образуются зерна с преимущественной ориентацией (111), что было обнаружено для покрытия TiN. При увеличении (по модулю) потенциала U_b от -120 до -230 В сохраняется преимущественная ориентация (200) в покрытиях $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,40$), однако наблюдается тенденция к возрастанию интенсивности дифракционной линии твердого раствора (Ti,Cr)N (220), что обусловлено радиационно-стимулированным перераспределением кристаллитов в процессе осаждения покрытия (рисунок 2).

Анализ субструктурных характеристик покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$) позволил установить, что замещение атомов Ti атомами Cr в нитриде титана TiN в зависимости от параметров осаждения приводит к изменению параметра кристаллической решетки твердого раствора (Ti,Cr)N; возникновению высоких (-4,0-(-6,2) ГПа) остаточных сжимающих напряжений; формированию нанокристаллической (6-8 нм) столбчатой структуры, что подтверждается просвечивающей электронной микроскопией.

Обнаружено, что на поверхности покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$, для которых $0,50 < x < 0,70$, содержание и размер частиц капельной фазы возрастает по мере увеличения тока дуги хромового катода от 80 до 130 А. С повышением содержания капельной фазы увеличивается количество структурных микродефектов в формируемом покрытии, создается дополнительная шероховатость, что в итоге приводит к снижению качества формируемого покрытия. Поэтому дальнейшие исследования диссертации были посвящены покрытиям $Ti_{1-x}Cr_xN$, для которых $0,36 < x < 0,64$, характеризующихся наименьшим количеством частиц капельной фазы на поверхности.

Обнаружено, что в химически осажденном никелевом подслое присутствует фосфор с концентрацией 10 ат.%, равномерно распределенный по всей его толщине. Фазовый состав образованного подслоя $Ni_{0,9}P_{0,1}$ представляет собой смесь аморфной и кристаллической составляющих Ni фазы, а также слабо упорядоченный твердый раствор фосфора в никеле. Показано, что последующие высокоэнергетическая (-1 кэВ) обработка ионами хрома и вакуумно-дуговое осаждение покрытия $Ti_{0,60}Cr_{0,40}N$ способствует нагреву и кристаллизации аморфной составляющей Ni фазы. В результате этого в подслое $Ni_{0,9}P_{0,1}$ образуется фосфид никеля Ni_3P , являющийся упрочняющей фазой, и наблюдается увеличение его адгезионного сцепления со сталью Ст3. Таким образом, предложен способ формирования комбинированных покрытий, который является альтернативой длительной термической обработке.

В четвертой главе содержатся результаты по исследованию стойкости покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$) к окислению на воздухе, а также выявлены основные механизмы окисления покрытий.

Исследование кинетики роста оксидных слоев на поверхности покрытий

проводилось методом периодического взвешивания образца с определением Δm после заданного времени t (каждые 5 ч) при изотермическом отжиге на воздухе в следующих диапазонах температур: 600-800 °С (для $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,64$) и $\text{Cr}_{0,82}\text{N}_{0,18}$) и 500-600 °С (для TiN). Обнаружено, что прирост массы, а следовательно, и толщина оксидного слоя уменьшается по мере понижения концентрации хрома в покрытии $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,64$), что обусловлено формированием более плотной нанокристаллической структуры. Установлено, что скорость окисления определяется диффузионными процессами через оксидные слои, образование и рост которых происходит по параболическому временному закону окисления:

$$\Delta m^2 = k_p t,$$

где k_p – параболическая константа скорости окисления, $\text{мг}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{ч})$.

Таким образом, формируемые на поверхности изучаемых покрытий оксидные слои имеют защитный характер и оказывают сопротивление проникновению кислорода из атмосферы вглубь покрытие.

В результате проведенного изохронного отжига в течение 1 часа методами РЭМ, РСМА, ОЭС и РСА обнаружено, что при низких (500-600 °С) температурах отжига на поверхности покрытий $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,40$) образуются одиночные наноразмерные кристаллиты оксида титана TiO_2 (структура рутил) и оксида хрома Cr_2O_3 . При повышении температуры до 700-800 °С из-за разницы в скорости роста оксидов и их коэффициентов объемного расширения оксид титана TiO_2 начинает превалировать над оксидом хрома Cr_2O_3 , и внешняя часть оксидного слоя охватывается оксидом титана TiO_2 (структура рутил) (рисунок 3).

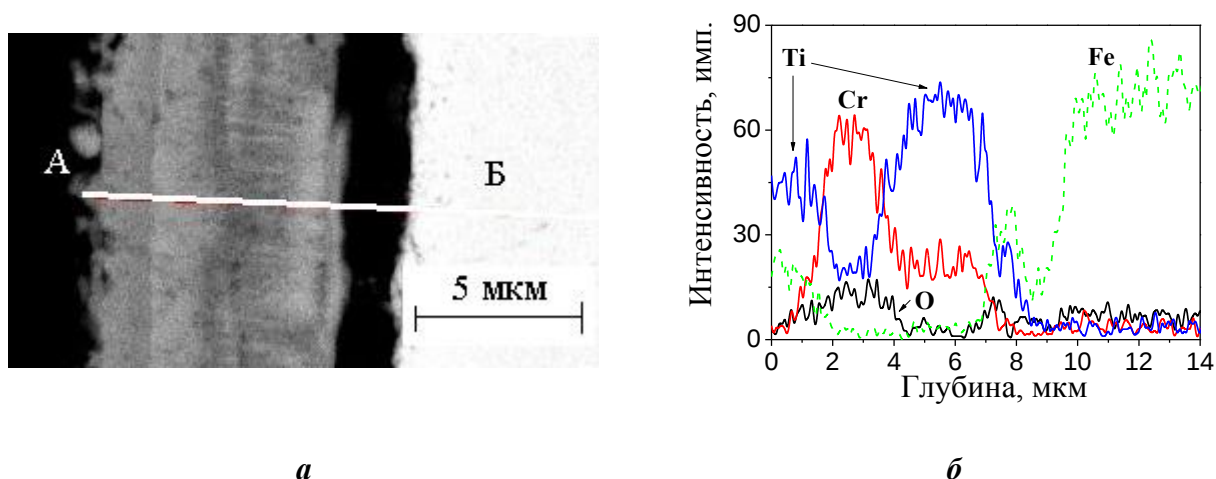


Рисунок 3. – РЭМ-изображение поперечного сечения покрытия $\text{Ti}_{0,64}\text{Cr}_{0,36}\text{N}$ (а) и распределения интенсивностей линий ХРИ $K_{\alpha 1}$ железа, титана, хрома и кислорода (б), измеренные вдоль линии АБ (на а), после отжига при температуре 900 °С

Одновременно с этим происходит обеднение атомами титана нижележащей части слоя оксида титана TiO_2 (структура рутил) и продвижение формирования оксида хрома Cr_2O_3 в результате чего ниже образуется внутренний смешанный оксидный слой ($\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$), толщина которого ограничена конкурентным зародышеобразованием и ростом кристаллитов оксида хрома Cr_2O_3 и оксида титана TiO_2 . В результате при температуре отжига 900°C происходит четкое разделение образуемых оксидных слоев: внешнего слоя оксида титана TiO_2 (структура рутил) и внутреннего смешанного оксидного слоя ($\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$), обогащенного оксидом хрома Cr_2O_3 и обедненного оксидом титана TiO_2 (рисунки 3 и 4 *a*). Одновременно с этим, в той части покрытия TiCrN , которая граничит с образованными оксидными слоями, наблюдается уменьшение концентрации титана и хрома, что свидетельствует об их преимущественной диффузии наружу (рисунок 4 *a*). Согласно данным РСА твердый раствор $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{N}$ с ГЦК-решеткой является термодинамически стабильным до температуры 900°C , т. е. распада фазы твердого раствора $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{N}$ не происходит.

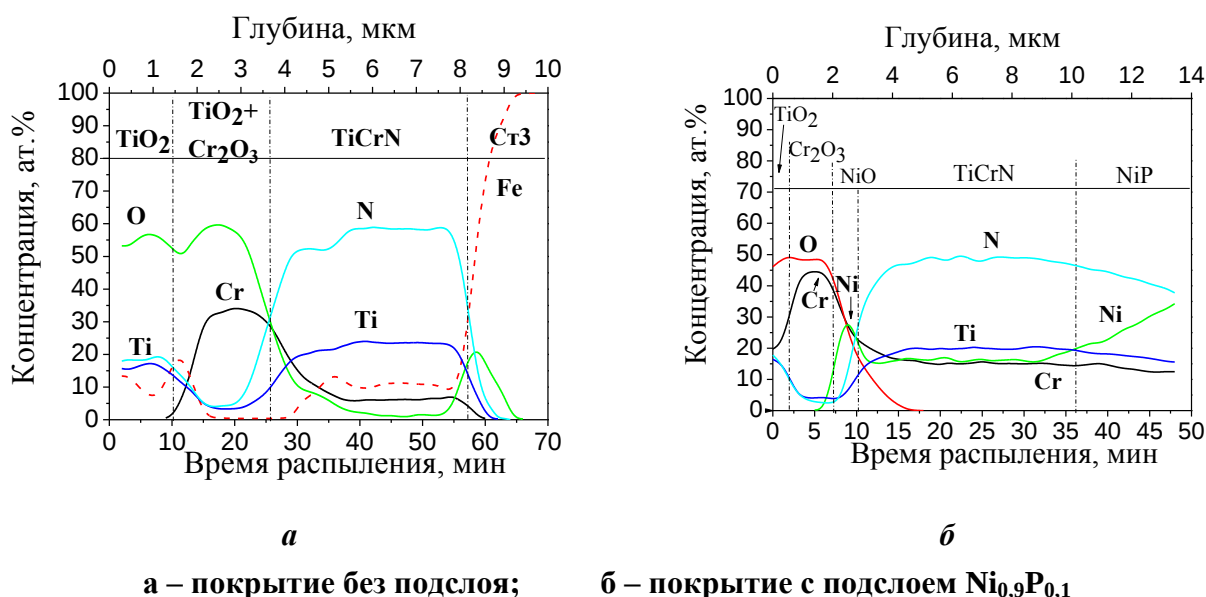


Рисунок 4. – Распределение элементов (метод ОЭС) по глубине в покрытии $\text{Ti}_{0,60}\text{Cr}_{0,40}\text{N}$ после отжига при температуре 900 °С

Обобщение полученных результатов позволило предположить, что в покрытиях $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,40$) формирование и рост внешнего слоя оксида титана TiO_2 (структура рутил) управляется диффузией атомов титана, направленной наружу, а внутреннего смешанного слоя оксидов ($\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) – диффузией атомов кислорода вглубь.

Нанесение промежуточного никелевого подслоя $\text{Ni}_{0,9}\text{P}_{0,1}$ увеличивает стойкость к окислению покрытия $\text{Ti}_{0,60}\text{Cr}_{0,40}\text{N}$ до температуры 1000 °С в результате формирования между оксидным слоем Cr_2O_3 и покрытием $\text{Ti}_{0,60}\text{Cr}_{0,40}\text{N}$ до-

полнительного оксидного слоя NiO, образованного вследствие диффузии никеля через всю толщину вакуумно-дугового покрытия к поверхности и препятствующего миграции кислорода вглубь (рисунок 4 б).

Пятая глава диссертации посвящена изучению механических, трибологических свойств покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$), осажденных на сталь Ст3, и коррозионных свойств покрытий, осажденных на сталь Ст3 как без, так и с подслоем $Ni_{0,9}P_{0,1}$.

Показано, что применение метода Оливера-Фарра для анализа $P-h$ диаграмм, полученных методом непрерывного индентирования, в сочетании с методикой определения истинной твердости (метод экстраполяции на нулевую глубину проникновения индентора) позволяет определить твердость покрытий, исключая влияние подложки (сталь Ст3) (таблица 1).

Таблица 1. – Механические характеристики вакуумно-дуговых покрытий

Покрытие	Твердость системы «покрытие-подложка» H_c , ГПа, при нагрузке, мН			Истинная твердость H_μ^0 , ГПа
	30	50	100	
TiN	27,5	27,1	26,7	30,8
$Cr_{0,82}N_{0,18}$	13,1	10,4	7,4	19,8
$Ti_{0,36}Cr_{0,64}N$	28,4	26,9	21,6	32,5
$Ti_{0,60}Cr_{0,40}N$	27,3	24,1	21,8	35,9
$Ti_{0,64}Cr_{0,36}N$	24,3	18,4	17,3	34,8

Обнаружено, что в покрытиях $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$) твердость составляет 32,5-35,9 ГПа (в 1,2 раза выше по сравнению с покрытием TiN); значение модуля Юнга находится в диапазоне от 330 до 470 ГПа; упругое восстановление составляет ~ 58-64 %. Упрочнение покрытий обусловлено твердорастворным, деформационным и зернограничным механизмами упрочнения, при этом наибольший вклад в эффект упрочнения вносит твердорастворный механизм. Показано, что модуль Юнга покрытия $Ti_{0,60}Cr_{0,40}N$ имеет значение ($E = 330$ ГПа) наиболее близкое к модулю упругости стали Ст3 ($E = 178$ ГПа), что приводит к минимизации упругих напряжений на границе «покрытие-подложка» и внутренних остаточных напряжений в системе.

Обнаружено уменьшение коэффициента трения покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$) в 1,3-1,8 раз (по сравнению с TiN), что коррелирует с наибольшей величиной их упрочнения. Установлено, что основным механизмом износа покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$) является износ в результате упругопластического деформирования, интенсивность которого уменьшается по мере убывания концентрации хрома в покрытии, в отличие от покрытия $Cr_{0,82}N_{0,18}$, где основной вклад в его разрушение вносит абразивный механизм износа.

Нанесение покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$) приводит к повышению коррозионной стойкости стали Ст3 до 1,5 раз в солевой (3%-ный раствор NaCl) и до 2,7 раз в сернокислой (1 М H_2SO_4) средах, о чем свидетельствует снижение анодных токов растворения. Показано, что защитная способность покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$), являющихся катодными относительно стальной подложки, определяется их составом, микроструктурой, состоянием поверхности и количеством микроструктурных дефектов (частиц капельной фазы, пор).

Многokратное увеличение коррозионной стойкости стали Ст3 достигается путем нанесения дополнительного подслоя $Ni_{0,9}P_{0,1}$. Обнаружено, что введение промежуточного подслоя $Ni_{0,9}P_{0,1}$ в систему $Ti_{0,60}Cr_{0,40}N/Ст3$ увеличивает коррозионную стойкость стали в солевом (3%-ный раствор NaCl) растворе до 50 раз, что подтверждается уменьшением анодных токов растворения на порядок ($1-5 \text{ мА/см}^2$) и обусловлено созданием дополнительного барьера, обладающего защитными свойствами и препятствующего проникновению коррозионной среды к стальной основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Вакуумно-дуговым методом при совмещении плазменных потоков титана и хрома в среде реакционного газа – азота ($p_N = 1 \cdot 10^{-1}$ Па), изменяя один из параметров осаждения (ток дуги хромового катода I_{Cr} или потенциал, подаваемый на подложку, U_b) на стали Ст3 сформированы покрытия на основе системы Ti-Cr-N. Методами рентгеноспектрального микроанализа и Оже-электронной спектроскопии обнаружено, что при повышении тока дуги катода I_{Cr} от 80 до 130 А ($I_{Ti} = 80$ А, $U_b = -120$ В) концентрация хрома увеличивается от 25 до 35 ат.%; при повышении (по модулю) потенциала U_b от 0 до -60 В ($I_{Ti} = 100$ А, $I_{Cr} = 100$ А) его содержание находится в пределах 30-32 ат.%; при дальнейшем росте потенциала U_b от -120 до -230 В концентрация хрома уменьшается до 18-20 ат.%. Увеличение концентрации хрома в покрытии $TiCrN$ при повышении тока дуги хромового катода связано с различными скоростями эрозии материала в катодных пятнах и энергетическими характеристиками титана и хрома. В то время как уменьшение хрома при росте потенциала, подаваемого на подложку, обусловлено преимущественно распылением, а также понижением среднего заряда ионов и уменьшением их энергии за счет перезарядки двух- и трехкратных ионов хрома на молекулах азота [1, 4, 6, 8, 11-13, 20, 25].

2. Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено формирование в покрытиях $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$) однофазного кристаллического состояния –

твердого раствора (Ti,Cr)N с ГЦК-решеткой (структурный тип NaCl), образованного на базе кристаллической решетки TiN, с преимущественной ориентацией (200). Установлено, что при осаждении покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$) преимущественный рост кристаллитов обусловлен определяющим влиянием поверхностной энергии, в отличие от покрытия моноситрида TiN, в котором определяющим фактором при формировании преимущественной ориентации (111) является энергия деформации. В случае повышения (по модулю) потенциала U_b от -120 до -230 В в покрытиях $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,40$) появляется дополнительная ориентация (220), что обусловлено радиационно-стимулированной термической активацией процессов формирования покрытий [6-8, 11, 13, 25, 30, 32].

3. Разработан способ формирования защитных покрытий, включающий предварительное нанесение мелкодисперсного никелевого подслоя, содержащего 10 ат.% фосфора, на поверхность стали Ст3 химическим методом, который затем подвергается бомбардировке высокоэнергетическими ионами Cr с последующим осаждением покрытия $Ti_{0,60}Cr_{0,40}N$ вакуумно-дуговым методом при совмещении плазменных потоков титана и хрома. Данный способ позволяет упрочнить подслой $Ni_{0,9}P_{0,1}$ за счет образования фосфида никеля Ni_3P в результате кристаллизации аморфной составляющей Ni фазы в процессе вакуумно-дугового осаждения покрытия $Ti_{0,60}Cr_{0,40}N$, что является альтернативой длительной (30-60 минут) высокотемпературной (400-450 °C) обработке никель-фосфорного подслоя [3, 9, 27].

4. Показано, что при отжиге на воздухе в диапазоне температур 500-600 °C (для TiN) и 600-800 °C (для $Cr_{0,82}N_{0,18}$ и $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$)) образующиеся оксидные слои носят защитный характер, уменьшая проникновение кислорода из воздушной среды в покрытие, а процесс окисления подчиняется параболическому временному закону. Методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, Оже-электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа обнаружено сохранение стойкости к окислению покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$) до температуры 900 °C. Нанесение промежуточного подслоя $Ni_{0,9}P_{0,1}$ увеличивает стойкость к окислению покрытия $Ti_{0,60}Cr_{0,40}N$ на 100 °C за счет формирования между покрытием и оксидным слоем Cr_2O_3 дополнительного оксидного слоя NiO, препятствующего дальнейшему проникновению кислорода вглубь, что обусловлено диффузией никеля через покрытие к поверхности и увеличением его концентрации до 25 ат.% [1, 3, 4, 10, 15, 18, 19, 24, 28, 29].

5. Методом непрерывного индентирования на основании диаграмм вдавливания индентора ($P-h$ кривые) изучены механические характеристики покрытий. Обнаружено, что добавление хрома с концентрацией 18-32 ат.% в

покрытие TiN обеспечивает увеличение упругого восстановления до 58-64 %, твердости до 1,2 раз и уменьшение коэффициента трения в 1,3-1,8 раз (по сравнению с покрытием TiN). Улучшение механических характеристик обусловлено твердорастворным, деформационным и зернограничным механизмами упрочнения, при этом максимальный вклад в эффект упрочнения вносит твердорастворный механизм [2, 5, 12, 20-23, 30].

6. Нанесение покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$) на поверхность стали Ст3 увеличивает ее коррозионную стойкость до 1,5 раз в солевой (3%-ный раствор NaCl) и до 2,7 раз в сернокислой (1 М H_2SO_4) средах. Введение дополнительного промежуточного подслоя $Ni_{0,9}P_{0,1}$ между покрытием $Ti_{0,60}Cr_{0,40}N$ и сталью Ст3 повышает ее коррозионную стойкость до 50 раз в солевой среде, что обусловлено возникновением барьера для проникновения коррозионной среды к поверхности стали через покрытие и способствует повышению сроков ее эксплуатации, что важно для практического применения в химически агрессивных средах [6, 7, 14, 16, 17, 26, 31, 32].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, рекомендуется использовать при формировании покрытий на основе системы Ti-Cr-N с заранее заданными элементным и фазовым составами, обеспечивающими повышение твердости, износо-, термо- и коррозионностойкости рабочих поверхностей узлов, деталей и инструментов. Данные покрытия являются перспективными для применения в машиностроении, металлургии, деревообрабатывающей и горнодобывающей промышленности Республики Беларусь, что подтверждается актом внедрения на ОАО «БЭЛЗ» (г. Брест).

На основе результатов экспериментальных исследований предложен способ формирования комбинированных защитных покрытий, который позволяет многократно повысить коррозионную и термическую стойкость поверхности стальных изделий, подвергающихся воздействию химически агрессивных сред. Данный способ также может быть положен в основу разработки энерго- и ресурсосберегающих технологий упрочнения никель-фосфорных покрытий, нанесенных на стальных изделиях химическими методами.

Полученные результаты могут использоваться при чтении дисциплин «Физика защитных покрытий» и «Материаловедение» в высших учебных заведениях.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных изданиях в соответствии с п.18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь

1. Thermal stability of nitride coatings formed by ion-plasma deposition / V. V. Uglov, V. M. Anischik, M. M. Danilionak (Barkovskaya), V. V. Khodasevich, D. P. Rusalsky, V. A. Ukhov // *Vacuum*. – 2007. – Vol. 81. – P. 1345–1347.
2. Структура и механические свойства покрытий на основе нитридов циркония, молибдена, титана и хрома с включениями металлов, полученных вакуумно-дуговым осаждением на твердом сплаве Т15К6 / В. В. Углов, А. К. Кулешов, В. М. Анищик, С. В. Злоцкий, М. М. Даниленок (Барковская) // *Вакуумная техника и технология*. – 2007. – Т. 17, № 4. – С. 281–284.
3. Влияние подслоя никеля на термическую устойчивость вакуумно-плазменных покрытий на основе нитридов титана и хрома / В. В. Углов, М. М. Даниленок (Барковская), В. В. Ходасевич, И.А. Солодухин, А. В. Калинин, В. И. Шиманский, В. А. Ухов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2008. – № 5. – С. 34–39.
4. Термостабильность поверхностных слоев нитридов титана и хрома, сформированных конденсацией с ионной бомбардировкой на твердом сплаве Т5К10 / А. К. Кулешов, В. В. Ходасевич, В. В. Углов, В. М. Анищик, М. М. Даниленок (Барковская) // *Перспективные материалы*. – 2009. – № 2. – С. 68–73.
5. Nanocomposite protective coatings based on Ti-N-Cr/Ni- Cr-B-Si-Fe, their structure and properties / A. D. Pogrebnjak, M. M. Danilionak (Barkovskaya), V. V. Uglov, N. K. Erdybaeva, G. V. Kirik, S. N. Dub, V. S. Rusakov, A. P. Shypylenko, P. V. Zukovski, Y. Zh. Tuleushev. // *Vacuum*. – 2009. – Vol. 83. – P. 235–239.
6. Барковская, М. М. Состав и коррозионная стойкость покрытий на основе нитридов титана и хрома / М. М. Барковская, В. В. Углов, В. В. Ходасевич // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2011. – № 4. – С. 1–6.

Статьи в других научных изданиях

7. Исследование коррозионных и электрокаталитических свойств ионно-плазменных нитридных покрытий в кислых средах / В. В. Чаевский, В. В. Углов, В. Б. Дроздович, П. Б. Кубрак, М. М. Даниленок (Барковская) // *Труды Бел. гос. техн. ун-та. Сер. 6*. – 2007. – Вып. 15. – С. 71–74.

8. Барковская, М. М. Влияние величины тока горения хромового катода на элементный и фазовый состав покрытий на основе системы Ti-Cr-N / М. М. Барковская, В. В. Ходасевич // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : в 3 кн. / ФТИ НАН Беларуси ; редкол.: С. А. Астапчик (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2014. – Кн. 2 : Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки. – С. 55–64.

9. Барковская, М. М. Элементный и фазовый состав комбинированных покрытий на основе системы Ti-Cr-N, осажденных на никелевый слой / М. М. Барковская, В. В. Ходасевич, О. В. Рева // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : в 3 кн. / ФТИ НАН Беларуси ; редкол.: С. А. Астапчик (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2014. – Кн. 2 : Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки. – С. 64–72.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

10. Thermal stability of vacuum arc deposited chromium nitride coatings / V. V. Uglov, V. V. Khodasevich, M. M. Danilionak (Barkovskaya), D. P. Rusalsky, V. A. Ukhov // Plasma Physics and Plasma Technology : contributed papers of V Internat. Conf., Minsk, September 18–22, 2006 : in 2 vol. / Institute of Molec. And Atom. Phys. NAS Belarus. – Minsk, 2006. – Vol. 2. – P. 571–574.

11. Углов, В. В. Состав и структура вакуумно-плазменных нитридных покрытий с повышенным содержанием хрома / В. В. Углов, М. М. Даниленок (Барковская), В. В. Ходасевич // Быстрозакаленные материалы и покрытия : сб. трудов пятой Всероссийской с междунар. участием научн.-техн. конф., Москва, Россия, 12–13 декабря 2006 г. / Моск. авиа-техн. ин-т ; редкол.: А. П. Петров (пред.) [и др.]. – Москва, 2006. – С. 231–235.

12. Углов, В. В. Трибологические свойства покрытий, сформированных при совмещении плазменных потоков хрома и титана в атмосфере азота / В. В. Углов, В. В. Ходасевич, М. М. Даниленок (Барковская) // Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин : сб. науч. трудов VI междунар. научн.-техн. конф., Новополоцк, 24–26 апреля 2007 г. : в 3 т. / Пол. гос. ун-т. ; под общ. ред. П. А. Витязя, С. А. Астапчика. – Новополоцк, 2007. – Т. 1. – С. 180–182.

13. Влияние опорного напряжения на элементный и фазовый состав покрытий на основе нитридов хрома и титана / В. В. Углов, М. М. Даниленок (Барковская), В. В. Ходасевич, В. М. Анищик // Радиационная физика твердого тела : труды XVII междунар. совещания, Севастополь, Украина, 9–14 июля 2007 г. / ФГБНУ «НИИ ПМТ»; редкол.: Г. Г. Бондаренко (отв. ред.) [и др.]. – Москва, 2007. – С. 324–330.

14. Электрохимические свойства вакуумно-плазменных покрытий, сформированных на основе систем Ti-N и Cr-N / М. М. Даниленок (Барковская), В. В. Ходасевич, В. Б. Дроздович, В. В. Чаевский // Взаимодействие излучения с твердым телом : материалы VII междунар. конф., Минск, 26–28 сентября 2007 г. / Бел. гос. ун-т ; редкол.: В. М. Анищик (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2007. – С. 298–300.

15. Влияние отжига на элементный и фазовый состав покрытий на основе твердого раствора (Ti,Cr)N / М. М. Даниленок (Барковская), В. В. Ходасевич, И. А. Солодухин, В. А. Ухов // Взаимодействие излучения с твердым телом : материалы VII междунар. конф., Минск, 26–28 сентября 2007 г. / Бел. гос. ун-т ; редкол.: В. М. Анищик (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2007. – С. 301–303.

16. Электрохимические свойства покрытий на основе системы Ti-Cr-N / В. В. Углов, В. В. Ходасевич, М. М. Даниленок (Барковская), Д. П. Русальский, В. Б. Дроздович, В. В. Чаевский // Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ 2007) : сб. докладов междунар. научн. конф., Минск, 23–26 октября 2007 г. : в 3 т. / Изд. центр БГУ ; редкол.: Н. М. Олехнович (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2007. – Т. 3. – С. 407–409.

17. Синтез коррозионностойких вакуумно-плазменных покрытий на основе твердых растворов нитридов титана и хрома / В. В. Углов, М. М. Даниленок (Барковская), И. А. Солодухин, В. В. Ходасевич // Проблемы сварки, родственных процессов и технологий : материалы междунар. научн.-тех. конф., Николаев, Украина, 14–17 октября 2009 г. / НУК. – Николаев, 2009. – С. 110.

18. Влияние температуры на элементный состав вакуумно-плазменных покрытий на основе системы Ti-Cr-N / В. В. Углов, М. М. Барковская, В. В. Ходасевич, В. А. Ухов // Радиационная физика твердого тела : труды XX междунар. совещания, Севастополь, Украина, 5–10 июля 2010 г. : в 2 т. / ФГБНУ «НИИ ПМТ» ; редкол.: Г. Г. Бондаренко (отв. ред.) [и др.]. – Москва, 2010. – Т. 2. – С. 548–555.

19. Барковская, М. М. Высокотемпературное окисление покрытий на основе системы Ti-Cr-N / М. М. Барковская, В. В. Ходасевич // Радиационная физика твердого тела : труды XXI междунар. совещания, Севастополь, Украина, 22–27 августа 2011 г. : в 2 т. / ФГБНУ «НИИ ПМТ» ; редкол.: Г. Г. Бондаренко (отв. ред.) [и др.]. – Москва, 2011. – Т. 2. – С. 613–622.

20. Influence of bias voltage on composition and tribological properties Ti-Cr-N coatings formed by ion-plasma deposition / V. V. Uglov, M. M. Barkovskaya, V. V. Khodasevich, V. A. Ukhov // Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2011) : Proceedings 1-st Internat. Conf., Alushta, Crimea, September 27–30, 2011. / edit. A. Pogrebnjak, T. Lyuty, S. Protsenko. – Sumy, 2011. – Vol. 1, part II. – P. 373–377.

21. Барковская, М. М. Механические характеристики вакуумно-дуговых покрытий на основе системы Ti-Cr-N / М. М. Барковская // Быстрозакаленные материалы и покрытия : сб. трудов 12-ой Всероссийской с междунар. участием научн.-техн. конф., Москва, Россия, 26–27 ноября 2013 г. : в 2 т. / Моск. авиа-техн. ин-т ; редкол.: А. П. Петров (пред.) [и др.]. – Москва, 2013. – Т. 1. – С. 238–243.

22. Прочностные характеристики вакуумно-дуговых покрытий на основе нитридов титана и хрома / В. В. Углов, М. М. Барковская, В. В. Ходасевич, В. В. Понарядов // Радиационная физика твердого тела : труды XXIV междунар. конф., Севастополь, Россия, 7–12 июля 2014 г. / ФГБНУ «НИИ ПМТ» ; редкол.: Г. Г. Бондаренко (отв. ред.) [и др.]. – Москва, 2014. – С. 438–448.

Тезисы докладов на научных конференциях

23. Даниленок (Барковская), М. М. Определение микротвердости покрытий TiN, сформированных вакуумно-дуговым осаждением / М. М. Даниленок (Барковская) // Физика конденсированного состояния : тезисы докл. XIV респ. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 26–28 апреля 2006 г. / Гродн. гос. ун-т ; редкол.: В. А. Лиопо (отв. ред.) [и др.]. – Гродно, 2006. – С. 347–349.

24. Thermal stability of nitride coatings formed by ion-plasma deposition / V. V. Uglov, V. M. Anischik, V. V. Khodasevich, M. M. Danilionak (Barkovskaya), D. P. Rusalsky, V. A. Ukhov // Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons : Abstracts of VI-th Internat. Conf., Kazimierz Dolny, Poland, June 26–29, 2006. / Maria Curie-Skłodowska University ; edit.: J. Żuk and J. Filiks. – Kazimierz Dolny, 2006. – P. 49.

25. Даниленок (Барковская), М. М. Элементный и фазовый состав покрытий Cr-Ti-N, сформированных вакуумно-дуговым осаждением / М. М. Даниленок (Барковская) // Физика конденсированного состояния : тезисы докл. XV респ. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 25–27 апреля 2007 г. : в 2 ч. / Гродн. гос. ун-т ; редкол.: В. А. Лиопо (отв. ред.) [и др.]. – Гродно, 2007. – Ч. 2. – С. 136–140.

26. Структура и коррозионная стойкость нитридных покрытий на основе хрома и титана / В. В. Углов, В. В. Ходасевич, М. М. Даниленок (Барковская), В. В. Чаевский // Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами : тезисы докл. XXXVII междунар. конф., Москва, Россия, 29–31 мая 2007 г. / Моск. гос. ун-т. ; редкол.: В. С. Куликаускас (гл. ред.) [и др.]. – Москва, 2007. – С. 139.

27. Получение и свойства комбинированных Ni-(Ti, Cr)N и Ti-Cr-N покрытий на стали / В. В. Чаевский, В. Б. Дроздович, П. Б. Кубрак, В. В. Углов, М. М. Даниленок (Барковская) // Покрытия и обработка поверхности. Эффективность, качество, конкурентноспособность : сб. тезисов докл. пятой междунар. конф., Москва, Россия, 9–11 апреля 2008 г. / Рос. хим.-техн. ун-т им. Д. И. Менделеева. – Москва, 2008. – С. 151–153.

28. Влияние температуры отжига на элементный и фазовый состав покрытий на основе нитридов титана и хрома / В. В. Углов, М. М. Даниленок (Барковская), В. В. Ходасевич, А. В. Калинин, В. И. Шиманский, В. А. Ухов // Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами : тезисы докл. XXXVIII междунар. конф., Москва, Россия, 27–29 мая 2008 г. / Моск. гос. ун-т. ; редкол.: В. С. Куликаускас (гл. ред.) [и др.]. – Москва, 2008. – С. 155.

29. Термостабильность поверхностных слоев нитридов титана и хрома, сформированных методом конденсации с ионной бомбардировкой на твердом сплаве Т5К10 / А. К. Кулешов, В. В. Ходасевич, В. В. Углов, В. М. Анищик, М. М. Даниленок (Барковская) // Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами : тезисы докл. XXXVIII междунар. конф., Москва, Россия, 27–29 мая 2008 г. / Моск. гос. ун-т. редкол.: В. С. Куликаускас (гл. ред.) [и др.]. – Москва, 2008. – С. 156.

30. Influence of bias voltage on composition and tribological properties of (Ti,Cr)N coatings formed by ion-plasma deposition / V. V. Uglov, V. M. Anishchik, M. M. Danilionak (Barkovskaya), V. V. Khodasevich, V. A. Ukhov // Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons : Abstracts of VII-th Internat. Conf., Kazimierz Dolny, Poland, June 16–19, 2008. / Maria Curie-Skłodowska University ; edit.: J. Żuk and J. Filiks. – Kazimierz Dolny, 2008. – P. 170.

31. Синтез, исследование состава и электрохимических свойств ионно-плазменных TiN и Mo-N покрытий на титане / В. Б. Дроздович, В. В. Чаевский, П. Б. Кубрак, В. В. Углов, М. М. Даниленок (Барковская) // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии : тезисы докл. первой междунар. науч. конф., Плес, Ивановская обл., Россия, 23–27 июня 2008 г. / Иваново : Изд-во ИГХТУ. – 2008. – С. 106.

32. Барковская, М. М. Состав и коррозионная стойкость покрытий на основе нитридов титана и хрома / М. М. Барковская, В. В. Углов, В. В. Ходасевич // Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами : тезисы докл. XXXX междунар. конф., Москва, Россия, 25–27 мая 2010 г. / Моск. гос. ун-т. редкол.: В. С. Куликаускас (гл. ред.) [и др.]. – Москва, 2010. – С. 186.

Структура и свойства покрытий, сформированных вакуумно-дуговым осаждением при совмещении потоков титана и хрома в среде азота

Ключевые слова: покрытия TiCrN, подслои NiP, вакуумно-дуговой метод, элементный состав, фазовый состав, термический отжиг, механические свойства, стойкость к окислению, коррозионная стойкость.

Цель работы: установление закономерностей и особенностей формирования структурно-фазового состояния, изменения элементного состава и свойств покрытий на основе системы Ti-Cr-N, сформированных вакуумно-дуговым методом при совмещении плазменных потоков титана и хрома.

Методы исследования: растровая электронная микроскопия, рентгено-спектральный микроанализ, Оже-электронная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, отжиг, измерение твердости методом непрерывного индентирования, определение коэффициента трения, коррозионные испытания.

Полученные результаты и их новизна: вакуумно-дуговым методом при совмещении плазменных потоков Ti и Cr, варьируя ток дуги хромового катода или потенциал, подаваемый на подложку, сформированы покрытия $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,70$). Выявлено, что во всем изученном концентрационном диапазоне покрытия представляют собой твердый раствор (Ti,Cr)N на основе ГЦК-решетки TiN (структурный тип NaCl). Показано, что добавление хрома с концентрацией 18-32 ат.% в покрытие TiN приводит к повышению прочностных (до 1,2 раз), трибологических (до 1,8 раз) и коррозионных (до 1,5 раз в 3%-ном растворе NaCl и до 2,7 раз в 1 М H_2SO_4 среде) свойств, а также стойкости к окислению до температуры 900 °C, что обусловлено формированием твердого раствора и плотной нанокристаллической структуры. Показано, что нанесение химическим способом дополнительного подслоя $Ni_{0,9}P_{0,1}$ на сталь Ст3 с последующим осаждением на него вакуумно-дугового покрытия $Ti_{0,60}Cr_{0,40}N$ увеличивает стойкость к окислению покрытия $Ti_{0,60}Cr_{0,40}N$ на 100 °C, а также коррозионную стойкость изделия из стали Ст3 в солевой (3%-ном растворе NaCl) среде до 50 раз.

Область применения: отрасли металлургии, машиностроения и другие, где требуется нанесение покрытий с улучшенными механическими характеристиками и повышенными термической и коррозионной стойкостями. Результаты работы внедрены на ОАО «БЭЛЗ» (г. Брест).

Структура і ўласцівасці пакрыццяў, сфарміраваных вакуумна-дугавым асаджэннем пры сумяшчэнні струменяў цітана і хрома ў асяроддзі азоту

Ключавыя словы: пакрыцці TiCrN , падпласт NiP , вакуумна-дугавы метады, элементны склад, фазавы склад, тэрмічны адпал, механічныя ўласцівасці, тэрмічная ўстойлівасць, каразійная ўстойлівасць.

Мэта работы: выяўленне законамернасцей і асаблівасцей фарміравання структурна-фазавога стану, змены элементнага складу і ўласцівасцяў пакрыццяў на аснове сістэмы Ti-Cr-N , якія фармаваліся вакуумна-дугавым метадам пры сумяшчэнні плазмавых струменяў цітана і хрома.

Метады даследавання: растрвая электронная мікраскапія, рэнтгенаспектральны мікрааналіз, Ажэ-электронная спектраскапія, рэнтгена-структурны аналіз, прасвечваючая электронная мікраскапія, адпал, вымярэнне цвёрдасці метадам бесперапыннага індэнціравання, вызначэнне каэфіцыента трэння, каразійныя выпрабаванні.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: вакуумна-дугавым метадам пры сумяшчэнні плазмавых струменяў Ti і Cr , вар'іруючы ток дугі хромавага катода ці патэнцыял, што падаецца на падкладку, сфармаваны пакрыцці складу $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,70$). Выяўлена, што ва ўсім вывучаным канцэнтрацыйным дыяпазоне пакрыцці ўяўляюць сабою цвёрды раствор $(\text{Ti,Cr})\text{N}$ на аснове ГЦК-рашоткі TiN (структурны тып NaCl). Паказана, што дабаўленне хрому з канцэнтрацыяй 18-32 ат.% у пакрыццё TiN прыводзіць да павышэння трываласных (да 1,2 разоў), трыбалагічных (да 1,8 разоў) і каразійных (да 1,5 разоў у 3%-ном раствору NaCl і да 2,7 разоў у 1 М H_2SO_4 асяроддзі) уласцівасцяў, устойлівасці да акіслення да тэмпературы 900 °С, што абумоўлена фармаваннем цвёрдага раствору і шчыльнай нанакрысталічнай структуры. Паказана, што нанясенне хімічным спосабам дадатковага падпласта $\text{Ni}_{0,9}\text{P}_{0,1}$ на сталь Ст3 з наступным асаджэннем на яго вакуумна-дугавога пакрыцця $\text{Ti}_{0,60}\text{Cr}_{0,40}\text{N}$ павялічвае тэрмічную ўстойлівасць пакрыцця $\text{Ti}_{0,60}\text{Cr}_{0,40}\text{N}$ на 100 °С, а таксама каразійную ўстойлівасць сталі Ст3 у 3%-ным раствору NaCl да 50 разоў.

Галіна прымянення: галіны металургіі, машынабудавання і іншыя, дзе патрабуецца нанясенне пакрыццяў з палепшанымі механічнымі характарыстыкамі і павышанымі тэрмічнай і каразійнай стойкасцямі. Вынікі працы ўкаранёныя на ААТ «БЭЛЗ» (г. Брэст).

SUMMARY

Marina M. Barkovskaya

Structure and properties of coatings, formed by vacuum arc deposition by combining titanium and chromium plasma flows in nitrogen medium

Keywords: TiCrN coatings, intermediate NiP layer, vacuum arc deposition, elemental composition, phase composition, thermal annealing, mechanical properties, thermal resistance, corrosion resistance.

Objective of the research: determination of the regularities and peculiarities of the structure-phase state formation, elemental composition changes and properties of coatings on the basis of Ti-Cr-N system, formed by a vacuum arc deposition in combining titanium and chromium plasma flows.

Methods of investigation: scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray analysis, Auger electron spectroscopy, X-ray diffraction analysis, Transmission electron microscopy, annealing, hardness measurement by dynamic indentation method, friction coefficient determination, corrosion tests.

The obtained results and their novelty. $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,70$) coatings were formed by vacuum arc method in combining Ti and Cr plasma flows varying Cr cathode current or the bias voltage. It is found that coatings have the structure of (Ti,Cr)N solid solution on the basis of TiN crystal lattice (structural type NaCl) in all studied concentration range. It is shown that addition of chromium with concentration 18-32 at.% in TiN coating leads to increase of mechanical (up to 1,2 times), tribological (up to 1,8 times) properties and corrosion resistance (up to 1,5 times in 3 % solution NaCl and up to 2,7 times in 1 M H_2SO_4 medium), as well as to the growth of resistance to thermal oxidation (up to the temperature of 900 °C) that is caused by formation of a solid solution and dense fine-dispersed structure. It is shown that deposition of additional intermediate $\text{Ni}_{0,9}\text{P}_{0,1}$ layer by chemical method with the subsequent deposition of vacuum arc $\text{Ti}_{0,60}\text{Cr}_{0,40}\text{N}$ coating increase the thermal stability of $\text{Ti}_{0,60}\text{Cr}_{0,40}\text{N}$ coating (by 100 °C), corrosion stability of St3 steel (in 50 times in 3 % solution NaCl).

Recommendation for application: metallurgy, machine-building and other branches of industry, where formation of coatings with improved mechanical characteristics and increased thermal and corrosion resistance is required. Results of the work were put to use in Open Society "BELS" (Brest, Belarus).