

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti-Al-N/Ni-Cr-B-Si-Fe

ПОГРЕБНЯК А.Д.* , КЫЛЫШКАНОВ М.К.**

Сумской институт модификации поверхности, г. Сумы*,
Восточно-Казахстанский государственный технический университет им.Д.Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск**
izvestiya@ktu.aknet.kg

Получен и исследован новый тип нанокompозитного покрытия на основе Ti-Al-N/Ni-Cr-B-Si-Fe, толщиной 70-90 мкм, созданный с помощью комбинаций двух технологий: магнетронного распыления и плазменно-детонационной технологии. Обнаружено формирование следующих фаз $Ti_3AlN+Ti_2Al_2N_2$, а также фазы, образованные в результате взаимодействия плазмы с толстым покрытием Al_3Ti+Ni_3Ti . Установлено, что фаза $TiAlN$ является нанодисперсной с размерами зерен (18424) нм, а другие фазы и соединения имеют размер зерен от 35 до 90 нм. Для покрытия из Ti-Al-N определены значения модуля упругости и твердости. По кривым Тейфеля оценена скорость коррозии данного покрытия, что, примерно на 3 порядка меньше, чем для нержавеющей стали (подложки). Исследования на стойкость к износу показали высокую стойкость, а так же высокое значение адгезии между толстым и тонким покрытиями.

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 межкристаллитная (межзеренная прослойка) составляет единицы нанометров, состоящая как правило из аморфной фазы (нитридов, оксидов, карбидов и др.) [1-5].

Условно эти материалы можно разделить на твердые (< 40 ГПа) и супертвердые (>40 ГПа), полученные с помощью CVD, PVD, магнетронного распыления и ионно-асистирующих методов осаждения [6-9].

Однако по своему составу, структуре и способу нанесения эти тонкие покрытия не являются комбинированными, и их обычные толщины от 2,5 до 6 мкм. 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 и возможно повышение стойкости к температуре до 2000 °С при формировании α -фазы Al_2O_3). Поэтому представляет определенный интерес создание нового типа комбинированных покрытий, полученных как плазменно-детонационной технологией (Ni-Cr-B-Si-Fe) так и распылением сплавной мишени магнетрона (Ti-Al-N) с наноразмерными зернами и улучшенными физико-механическими характеристиками.

Методика приготовления образцов и методы анализа

Прутки нержавеющей стали 12Х18Т прокатывали и получали образцы размерами 2х20х20 мм³, 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%; В ~2%; Fe ~ 5%. С помощью плазмотрона «Импульс-6» было нанесено покрытие толщиной от 90 до 120 мкм (с параметрами: фракция порошка ~(63-80) мкм. В качестве расходного электрода был использован W. Перед напылением поверхность образцов обрабатывалась абразивной струей 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 покрытия из Ni-Cr-B-Si-Mo толщиной 60-80 мкм, а другая часть образцов осталась не оплавленной. Затем на половине образцов был прошлифован верхний слой для уменьшения шероховатости.

Для исследования элементного состава использовали Резерфордское обратное рассеяние ионов с энергией ионов $^4\text{He}^+$ с энергией 2,035 МэВ и протонов 2,012 МэВ (Дубна, ОИЯИ). Анализ морфологии и элементного состава проводили с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА-103М с микроанализатором. Структуру и фазовый состав изучали на рентгеновской установке Advance 8, включая скользящий пучок от $0,5^\circ$ [11]. Микроанализ проводили с помощью спектрального электронного микроскопа LEO-1455R, по ширине шлифа (тонкого и толстого покрытия).

Проводились электрохимические коррозионные испытания в среде 1% NaCl с использованием PCI-4/300-потенциостат-гальваностат-ZRA, электрохимического программного обеспечения ДС-105 и коррозионной ячейки. Были получены экспериментальные зависимости и кривые Тейфеля.

Часть испытаний проходило в 2% водном растворе NaCl. При $T=18^\circ\text{C}$ определяли скорость коррозии, коррозионные потенциалы и токи, коэффициенты Тейфеля. Все потенциалы представлены относительно каломелиевого электрода сравнения.

Измерения твердости проводили трехгранным индентором Берковича на нанотвердомере NanoIndenter-II [10]. В процессе испытаний с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения вершины индентора Берковича от нагрузки. Точность измерения глубины отпечатка равна $\pm 0,04$ нм нагрузки на индентор ± 75 нН. Испытания проводились при постоянной скорости внедрения индентора, которая была равна 5 нм/с. На каждый образец наносилось по 5 отпечатков на расстоянии 30 мкм друг от друга. После испытаний твердость находилась на глубине отпечатка под нагрузкой, модуль упругости – из анализа кривой разгрузки [10,12].

На рис. 1а представлено изображение участка поверхности TiAlN. На поверхности имеются участки «капельной» фракции которые образовались из плазмы при магнетронном распылении, но количество капель значительно меньше, чем при дуговом разряде. Точками на рисунке обозначены участки, в которых проводился энергодисперсный и волновой анализ. Как видно, в поверхностном слое обнаружены Al, Ti и Ni (следы) в таблице приведены результаты количественного анализа, из которого видно, что концентрация Al меняется от 44,54 до 44,15, Ti от 52,127 до 54,3%, а концентрация Ni находится в пределах (1,055÷1,706)% (а также на рис. 1б), где представлены Рис. 1б отображает результаты интегрального и локального анализа. Результаты дают примерно одинаковую картину концентрации Si (от 0,587 до 0,564%); Ti (от 39 до 41,867%); Cr (56,797–59,390%) и, наконец Ni (от толстого покрытия) – 0,82–0,98 %.

результаты анализа с помощью EDS.

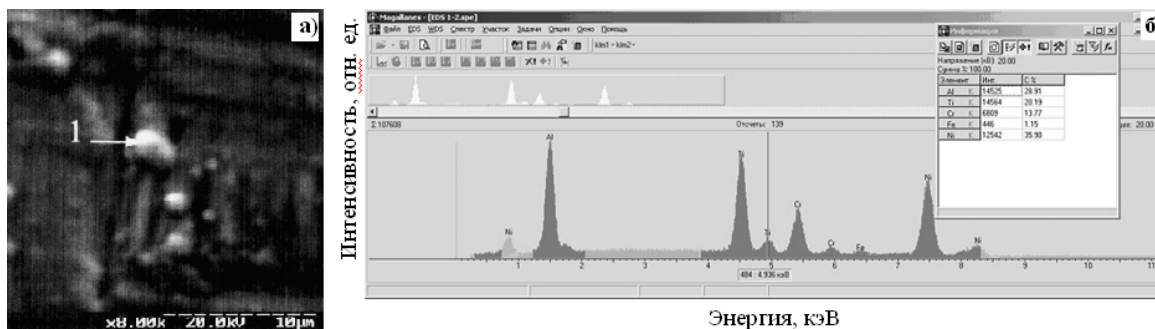


Рис.1. а – Изображение поверхности нанокompозитного, комбинированного покрытия полученного с помощью растровой электронной микроскопии; б – рентгеновский энергодисперсионный спектр, полученный из участка поверхности покрытия обозначенного на рис.1а

На рис. 2 представлены спектры обратного рассеяния ионов гелия $^4\text{He}^+$ и водорода измеренные на образцах Ti-Al-N/Ni-Cr-B-Si-Fe(Mo,W). Из рисунка видно, что в тонком покрытии имеются все элементы Al, Ti, Ni, O. Как видно из спектров POP анализа в спектре образовалась «полочка», которая свидетельствует о взаимодействии Ti и Al и об образовании соединения $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$, если следовать работе [11].

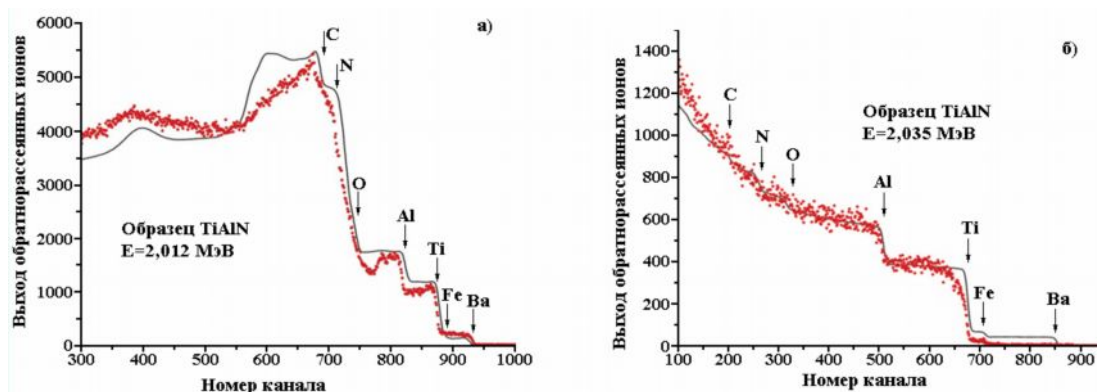


Рис. 2. Энергетические спектры Резерфордского обратного рассеяния протонов с энергией 2,012 МэВ (а) и ионов He^+ с энергией 2,035 МэВ (б) от комбинированного покрытия Ti-Al-N/Ni-Cr-B-Si-Fe(Mo,W)

Здесь согласно [11] мы пренебрегли различием торможения вдоль обратной траектории для частиц, рассеянных на атомах Ti и Al, выход рассеянных на этих элементах в соединении приближенно равен произведению амплитуды сигнала на его ширину ΔE . Вблизи поверхности и в покрытии также присутствует азот и кислород. Концентрация которого 10 и 12 ат. %

Из энергетических спектров также следует, что наряду с Ti Al, возможно, также образование таких соединений как TiN, небольшая ступенька в близи кинематической границы N. Часть кислорода взаимодействовала с Al с образованием окисла Al_2O_3 .

На рис. 3 представлено изображение поперечного шлифа тонкого из Ti-Al-N покрытия и толстого из Ni-Cr-B-Si-Fe(Mo, W). В покрытии по глубине среза с помощью EDS был проведен микроанализ. В тонком покрытии присутствует только титан и алюминий. А на межфазной границе тонкая пленка и покрытие обнаружены Ti, Al, Ni, Cr, Fe в отдельных местах Si. В толстом покрытии обнаружили Ni, Cr, Fe Si, где Ni около 45%, остальное – другие примеси, перечисленные выше.

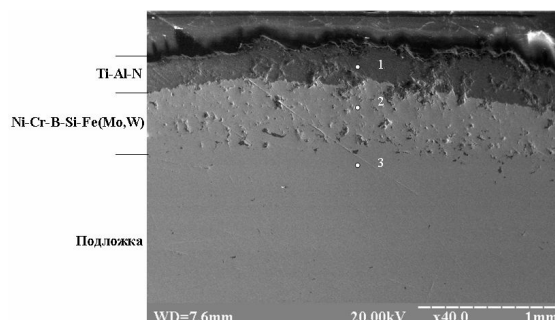


Рис. 3. Изображение сечения покрытия и подложки, полученного под углом $(12\pm 15)^\circ$ (показаны границы тонкого, толстого слоев и обозначены точки рентгеновского микроанализа)

Результаты рентгеноструктурных исследований показывают, что в покрытии формируются следующие фазы: TiAlN, $\text{Ti}_3\text{AlN}+\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$. Кроме того, обнаружены фазы, образованные в результате взаимодействия плазмы с поверхностью толстого покрытия $\text{Al}_5\text{Ti}_3+\text{Ni}_3\text{Ti}$ (они характеризуют переходной слой «тонкое покрытие – толстое покрытие»). Установлено, что фаза TiAlN является нанодисперсной со средним размером зерен (18 ± 24) нм, согласно оценки по Дебаю-Шерреру, а другие фазы и соединения имеют размер зерен от 35 до 90 нм.

Твердость H и модуль упругости E определялись с помощью нанотвердомера Nanoindenter-II по методике Оливера и Фара [12] с использованием индентора Берковича. Величина упругого восстановления W_e поверхностного слоя рассчитывалась по кривым «нагрузка-разгрузка». Было получено, что модуль упругости нанокompозитного покрытия из Ti-Al-N/Ni-Cr-B-Si-Fe имеет значение $E_{cp} \sim 342 \pm 1$ ГПа, при среднем значении твердости $H = 20,8 \pm 1,8$ ГПа. Полученные в этих экспериментах значения твердости значительно меньше, чем известные из литературы, где твердость Ti-Al-N достигает 32 ± 36 ГПа.

По-видимому, это уменьшение значений твердости связано с достаточно большим размером нанозерен $(18-24)$ и $(35-90)$ нм, а также высоким содержанием кислорода и присутствием железа. Для оценки стойкости к упругой деформации разрушения используют величину отношения твердости к модулю упругости H/E , называемую индексом пластичности материала, а для оценки со-



противления материала пластической деформации - параметр H^3/E^2 . Отсюда следует, что для повышения стойкости к упругой деформации разрушения и уменьшения пластической деформации материала должен обладать высокой твердостью при низком модуле упругости. Хорошо известно [3], что у керамических материалов и металлокерамических значения H^3/E^2 обычно не превышает 0,2 ГПа, а значение этого параметра в TiNi (из-за ЭПФ - эффектов памяти формы) на порядок меньше. Полученный в данной работе класс нанокompозитных комбинированных покрытий имеет значение параметра H^3/E^2 в интервале 0,067÷0,068. Для многих материалов высокие значения H/E указывают на то что, материал обладает высокой износостойкостью, если этот материал имеет модуль упругости близкий к модулю Юнга материала подложки, то это может свидетельствовать о высоких механических характеристиках при работе в условиях абразивного, эрозийного и ударного износа.

Коррозийные испытания (анализ по кривым Тейфеля) показали, что скорость коррозии в Ti-Al-N /Ni-Cr-B-Si-Fe составляет 84 нг/год, что на 3 порядка меньше чем нержавеющая сталь (подложка) или на 2 порядка меньше чем Ti -Cr-N покрытие.

Как видно из этих результатов и данных расчетов, полученные в этом эксперименте, покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью в растворе 2% NaCl и имеют очень низкую скорость коррозии и ток коррозии. Что говорит о очень высоких эксплуатационных характеристиках. Предварительные испытания на стойкость к износу по схеме плоскость – цилиндр показали, что покрытия на основе Ti-Al-N /Ni-Cr-B-Si-Fe обладают высокой стойкостью к износу (примерно в 25 раз выше чем материал подложки), по крайней мере, в первые 2 часа.

Адгезия между тонким и толстым покрытием значительно выше (в 2,5-3,2 раза) по сравнению с адгезией толстого покрытия к подложке.

В комбинированном, нанокompозитном покрытии обнаружено формирование таких фаз TiAlN, $Ti_3AlN+Ti_3Al_2N_2$, Al_3Ti+Ni_3Ti с размерами зерен (18÷24) нм для TiAlN, а другие фазы имеют несколько большие размеры зерен (35÷90) нм. Твердость покрытия определенная из кривых нагружения-разгрузки составила $H=20,8\pm1,8$ ГПа, при достаточно высоком значении модуля упругости $E=342\pm1$ ГПа. Обнаружено, уменьшение износа при истирании цилиндра по плоскости в нанокompозитном покрытии Ti-Al-N /Ni-Cr-B-Si-Fe, а коррозионная стойкость в солевом растворе резко возрастает (на три порядка выше, чем стойкость подложки из нержавеющей стали).

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. Е.А. Левашов, Д.В. Штанский // Успехи химии, 76(5), с.501-509. – 2007.
4. Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий / Синтез наноструктурных пленок: достижения и перспективы // Харьковская нанотехнологическая ассамблея, т.1 – Наноструктурные материалы, Харьков, с. 6-16. – 2007.
5. Д.В. Штанский, М.И. Петражик, И.А. Башкова и др. // ФТТ, т. 48, в.7, с. 1231-1238. – 2006.
6. S.Veprek //J.Vac.Sci Tech. A17 (6), – p. 2401-2420. – 1999.
7. В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Н.А. Азаренков и др. // Физическая инженерия поверхности, Харьков, №1-2, с. 4-27. – 2007.
8. А.Д.Погребняк, М.К.Кылышканов, Д.Л.Алонцева. Структура и свойства поверхностей материалов и композитных покрытий до и после воздействия концентрированными потоками энергии. – Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2008. –296 с.
9. А.Д. Погребняк, Ю.Н. Тюрин // Успехи физических наук, т. 175, с. 517-543. – 2005.
10. С.Н. Дуб, Н.В. Новиков // Сверхтвердые материалы, №6, с. 16-33. – 2004.
11. Л. Фельдман, Д. Майер / Основы анализа поверхности и тонких пленок. – М.: Мир, 1989. – 342 с.
12. W.C.Oliver, G.M. Pharr // J.Mater. Res, v.7 n.6 p.1364-1586. – 1992.

