

11;12

## Микро- и нанокompозитные защитные покрытия на основе Ti–Al–N/Ni–Cr–B–Si–Fe, их структура и свойства

© А.Д. Погребняк,<sup>1,2</sup> А.А. Дробышевская,<sup>1,2</sup> В.М. Береснев,<sup>1,2</sup> М.К. Кылышканов,<sup>3</sup> Г.В. Кирик,<sup>2,4</sup> С.Н. Дуб,<sup>5</sup> Ф.Ф. Комаров,<sup>6</sup> А.П. Шипиленко,<sup>1,2</sup> Ю.Ж. Тулеушев<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Институт металлофизики Г.В. Курдюмова НАН Украины, 40021 Сумы, Украина

e-mail: alex@i.ua

<sup>2</sup> Сумской государственный университет, Сумской институт модификации поверхности, 40007 Сумы, Украина

e-mail: arogrebnyak@simp.sumy.ua

<sup>3</sup> Восточно-Казахстанский государственный технический университет, 070000 Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>4</sup> Концерн „Укрросметалл“,

40020 Сумы, Украина

<sup>5</sup> Институт сверхтвердых материалов НАН Украины,

04074 Киев, Украина

<sup>6</sup> Белорусский государственный университет,

220030 Минск, Белоруссия

<sup>7</sup> Институт ядерной физики республики Казахстан,

050032 Алматы, Казахстан

(Поступило в Редакцию 24 июля 2008 г. В окончательной редакции 19 июля 2010 г.)

Получен и исследован новый тип нанокompозитного покрытия на основе Ti–Al–N/Ni–Cr–B–Si–Fe толщиной 70–90 мкм, созданный с помощью комбинации магнетронного распыления и плазменно-детонационной технологии. Обнаружено формирование фаз Ti<sub>3</sub>AlN + Ti<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub> и фаз, образованных в результате взаимодействия плазмы с толстым покрытием Al<sub>3</sub>Ti + Ni<sub>3</sub>Ti. Установлено, что фаза TiAlN является нанодисперсной с размерами зерен 18–24 nm, а другие фазы имеют большой размер зерен — от 35 до 90 nm. Для покрытия из Ti–Al–N значение модуля упругости составляет около  $E = 342 \pm 1$  GPa, а среднее значение твердости  $H = 20.8 \pm 1.8$  GPa. Скорость коррозии данного покрытия очень мала и составляет 4.8 μg/year, т. е. примерно на 3 порядка меньше, чем для нержавеющей стали (подложки). Исследования износа по схеме цилиндр–поверхность показали высокую стойкость и высокое значение адгезии между толстым и тонким покрытиями.

### Введение

Область исследования наноструктурных объектов является быстроразвивающейся в современном материаловедении. Сверхтонкая дисперсная структура обеспечивает существенное улучшение, а в отдельных случаях — коренное изменение свойств материала [1,2]. Исследования 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 nm, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда он приближается к 10 nm, а межкристаллитная (межзеренная) прослойка, состоящая, как правило, из аморфной фазы (нитридов, оксидов, карбидов и др.), составляет единицы нанометров [1–5]. 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, ха-

рактеризующей эти явления (длину свободного пробега электронов и фононов, толщину стенки доменов, критического радиуса дислокационной петли и др.) [4–9].

Нанокompозитные покрытия можно разделить на твердые (< 40 GPa) и супертвердые (> 40 GPa), полученные с помощью химического парофазового осаждения (CVD), физического парофазового осаждения (PVD), магнетронного распыления и ионно-ассистирующих методов осаждения [7–13].

Однако по своему составу, структуре и способу нанесения эти покрытия, нанесенные вакуумно-дуговыми методами, не являются комбинированными, и их обычная толщина составляет от 2.5 до 6 мкм. В некоторых работах было показано, что комбинированные и гибридные покрытия на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr/TiN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN после обработки электронным пучком улучшают некоторые служебные характеристики, такие как износ, адгезия, стойкость к коррозии и жаропрочность до 950°C при образовании γ-фазы и, возможно, повышение жаропрочности до 2000°C при формировании α-фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Под гибридными покрытиями понимаются такие покрытия, которые состоят из слоев металла, керамики, метал-

локерамики, например на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr/Ti-N}$  или  $\text{Ti-N/Al}_2\text{O}_3$ . В работах [13–17] было обнаружено, что нанесение покрытий Ni–Cr (Fe, Si, B) на сталь улучшает твердость, износ, стойкость к коррозии и адгезию, особенно в результате последующего оплавления покрытия электронным пучком или плазменной струей.

Из работ [15–17] известно, что Cr в никелевых сплавах, а Mo — в никель-молибденовых сплавах тормозят растворение никелевой основы, хотя Cr обеспечивает, а Mo — затрудняет ее пассивность. Именно поэтому Ni–Cr-сплавы устойчивы в кислотных средах, даже в смеси кислот. Поэтому для толстого покрытия был выбран порошок ПГ-19Н-01, состоящий из Ni, Cr, B, Si, Fe. Получаемое при этом толстое покрытие толщиной не менее  $70\ \mu\text{m}$  обладает более высокой твердостью (до  $6.8\ \text{GPa}$ ) и заметно меньшим модулем упругости  $E = 193 \pm 6\ \text{GPa}$ , чем у подложки (стали). В качестве второго, тонкого, покрытия, сформированного путем магнетронного распыления, был выбран Ti–Al-композит, обладающий более высокими механическими характеристиками [11], чем толстое покрытие из Ni–Cr–B–Si–Fe. Поэтому представляет несомненный интерес создание нового типа комбинированных покрытий, созданных как плазменно-детонационной технологией (Ni–Cr–B–Si–Fe), так и распылением сплавной мишени магнетрона и осаждением покрытия (Ti–Al–N) с наноразмерными зёрнами и улучшенными физико-механическими характеристиками. Таким образом, целью данной работы было получение нанокompозитных защитных покрытий толщиной от  $80$  до  $90\ \mu\text{m}$  и исследование их структуры и физико-механических свойств.

## Методика приготовления образцов и методы анализа

Из прутков нержавеющей стали  $12 \times 18\text{T}$  путем прокатки получали образцы размером  $2 \times 20 \times 20\ \text{mm}$ , которые затем отжигали для снятия наклепа и дефектности. Затем на образцы были нанесены покрытия из порошка ПГ-19Н-01 с типичными размерами частиц  $29\text{--}68\ \mu\text{m}$  следующего состава: Ni — основа; Cr  $\sim 8\text{--}14\%$ ; Si  $\sim 2.5\text{--}3.2\%$ ; B  $\sim 2\%$ ; Fe  $\sim 5\%$ . С помощью плазмотрона „Импульс-6“ было нанесено покрытие толщиной от  $90$  до  $120\ \mu\text{m}$  (фракция порошка  $\sim 29\text{--}68\ \mu\text{m}$ , расход порошка  $\sim 22.5\ \text{g/min}$ ). При этом частота следования импульсов составляла  $4\ \text{Hz}$ , емкость конденсаторных батарей  $800\ \mu\text{F}$ , расстояние до образцов —  $60\ \text{mm}$ , скорость перемещения образцов —  $380\ \text{mm/min}$ . В качестве расходоуемого электрода был использован W. Перед напылением поверхность образцов обрабатывалась абразивной струей с последующим оплавлением плазменной струей. Повторное оплавление поверхностного слоя покрытий проводилось плазменной струей без порошка. Частота следования импульсов в этом случае была —  $3\ \text{Hz}$ , емкость батарей —  $800\ \mu\text{F}$ , расстояние от среза сопла до образ-

ца —  $45\ \text{mm}$ , скорость перемещения —  $300\ \text{mm/min}$ . Часть образцов была оплавлена плазменной струей таким образом, чтобы оплавился слой покрытия из Ni–Cr–B–Si–Fe толщиной  $40\text{--}60\ \mu\text{m}$ , а другая часть образцов осталась неоплавленной. Затем на половине образцов был шлифован верхний слой для уменьшения шероховатости. Осаждение тонкого покрытия из Ti–Al–N осуществлялось на установке УВН-2М, где в качестве рабочих газов были использованы азот и аргон, с предварительным вакуумом в рабочей камере  $10^{-3}\ \text{Pa}$ .

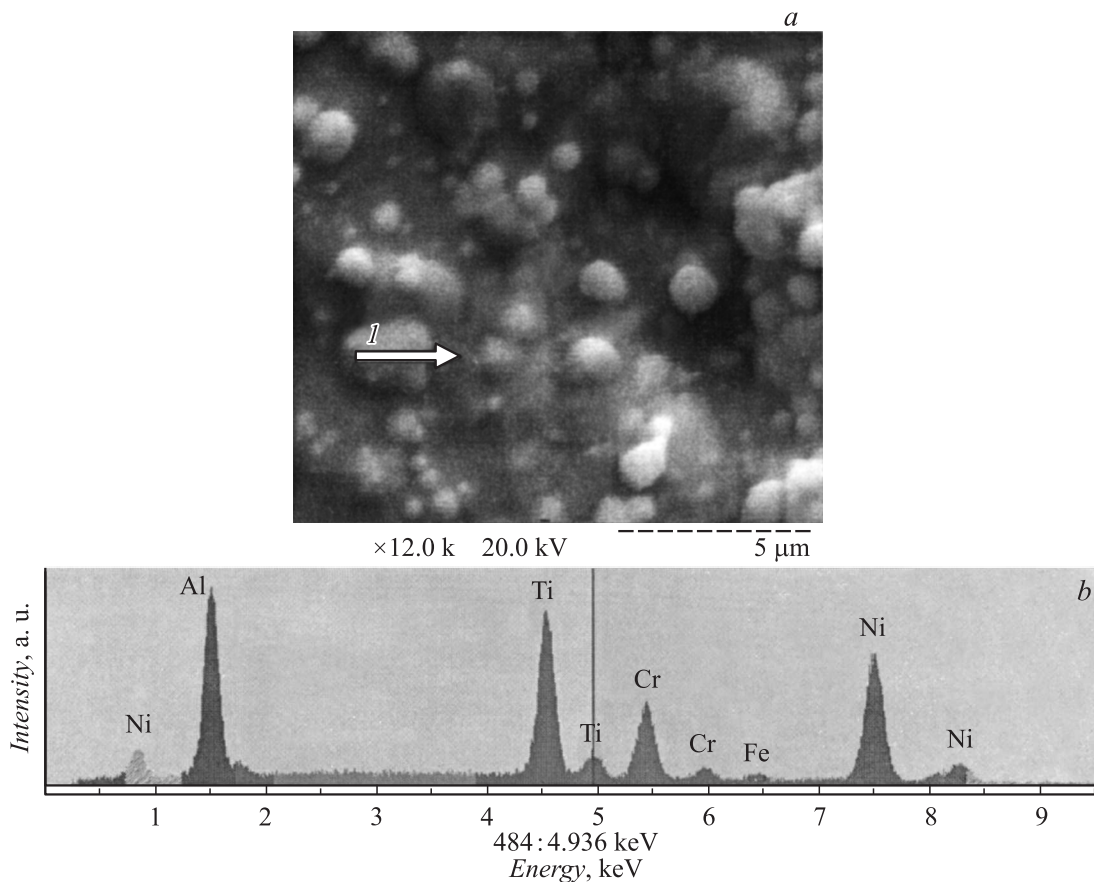
Использовалась комбинированная мишень:  $44\%$  Al,  $56\%$  Ti по площади. Мощность разряда составляла  $600\ \text{W}$ . Мишень из Ti–Al предварительно очищалась разрядом в камере в среде аргона в течение  $8\ \text{min}$ . Для исследования элементного состава использовалось резерфордское обратное рассеяние (POP) ионов с энергией ионов  ${}^4\text{He}^+$   $2.35$  и протонов  $2.012\ \text{MeV}$  (Дубна, ОИЯИ). Анализ морфологии и элементного состава проводился с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА-103М с микроанализатором (EDS — энергодисперсионным спектром и WDS — волновым дисперсионным спектром). Структура и фазовый состав исследовались на установке Advance 8 (XRD-анализ) со скользющим пучком от  $0.5^\circ$  [18]. С помощью спектрального электронного микроскопа LEO-1455R был проведен микроанализ по ширине шлифа (тонкого и толстого покрытия).

Проведены электрохимические коррозионные испытания в среде  $1\%$  NaCl с использованием PCI 4/300 — потенциостат-гальваностата ZRA, электрохимического программного обеспечения DC-105 и коррозионной ячейки. Были получены экспериментальные зависимости и кривые Тейфеля.

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

Испытания твердости проводились трехгранным индентором Берковича на наноинденторе Nano Indentor II, MTS Systems Corporation, Oak Ridge, TN USA [19]. В процессе испытаний с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения вершины индентора Берковича от нагрузки. Точность измерения глубины отпечатка составляла  $\pm 0.04\ \text{nm}$ , нагрузки на индентор —  $\pm 75\ \text{nN}$ . Испытания проводились при постоянной скорости внедрения индентора  $5\ \text{nm/s}$ . На каждом образце наносилось по 5 отпечатков на расстоянии  $30\ \mu\text{m}$  друг от друга.

Чтобы уменьшить различие в температуре образца и индентора, образец до начала испытаний помещался в прибор на  $12\ \text{h}$ . Температура в помещении поддерживалась постоянной с точностью до  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Испытания не начинались, если скорость теплового расширения стержня индентора была выше  $0.05\ \text{nm/s}$ . Во время разгрузки для каждого испытания скорость теплового расширения индентора измерялась еще раз, и в результате вносилась



**Рис. 1.** *a* — изображение поверхности нанокompозитного, комбинированного покрытия, полученного с помощью растровой электронной микроскопии. Стрелкой с цифрой обозначен участок, на котором проводили энергодисперсионный микроанализ; *b* — рентгеновский энергодисперсионный спектр, полученный из участка поверхности покрытия, обозначенного на рис. 1, *a*, где Al = 28.9, Ti = 20.19, Cr = 13.77, Fe = 1.15, Ni = 35.98 wt.%.

соответствующая поправка. После окончания испытаний твердость определялась по глубине отпечатка под нагрузкой, а модуль упругости — из анализа кривой разгрузки [19,20].

## Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* представлено изображение участка поверхности TiAlN. На поверхности имеются участки „капельной“ фракции, которые образовались при разлете плазмы при магнетронном распылении, но количество капель значительно меньше, чем при дуговом разряде. Точкой 1 на рисунке обозначен участок, в котором проводился энергодисперсионный и волновой анализ. Как видно, в поверхностном слое обнаружены Al, Ti и Ni (следы): на рис. 1, *b* (результаты анализа, полученные с помощью EDS) приведены результаты количественного анализа, из которого видно, что концентрация Al меняется от 44.15 до 44.54%, Ti — от 52.127 до 54.3%, а концентрация Ni находится в пределах 1.055–1.706%.

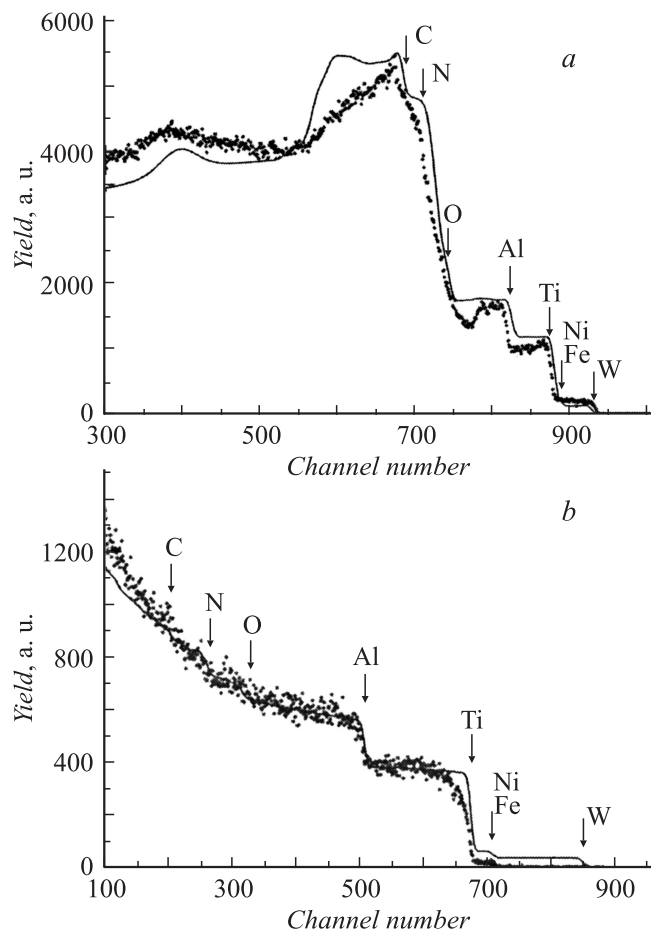
Рис. 1, *b* отображает результаты интегрального и локального анализа. Результаты дают примерно одинако-

вую картину концентрации Si (от 0.587 до 0.564%), Ti (от 39 до 41,867%), Cr (от 56.797 до 59.390%) и Ni (от толстого покрытия) — 0.82–0.98%. На рис. 2 представлены спектры обратного рассеяния ионов гелия  $^4\text{He}^+$  (рис. 2, *a*) и водорода (рис. 2, *b*), измеренные на образцах Ti–Al–N/Ni–Ce–B–Si–Fe(W). Из рисунка видно, что в тонком покрытии имеются все элементы Al, Ti, Ni, O. Как видно из анализа спектров резерфордовского обратного рассеяния, в спектре образовалась „полочка“, которая свидетельствует о взаимодействии Ti и Al и об образовании соединения  $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ ; если следовать работе [21] и формуле

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

где  $N_{\text{Ti}}$  и  $N_{\text{Al}}$  — процентное отношение концентрации Ti и Al,  $H_{\text{Ti}}$  и  $H_{\text{Al}}$  — амплитуда сигнала от Ti и Al соответственно,  $Z_{\text{Ti}}$  и  $Z_{\text{Al}}$  — атомные номера, равные 22 для Ti и 13 для Al,  $\sigma_{\text{Ti}}$  и  $\sigma_{\text{Al}}$  — сечение рассеяния на атомах Ti и Al можно оценить стехиометрию соединения.

Здесь, согласно [21], пренебрегаем различием торможения вдоль обратной траектории для частиц, рассеянных на атомах Ti и Al. Выход рассеянных частиц



**Рис. 2.** Энергетические спектры POP протонов с энергией 2.012 MeV (a) и ионов  $\text{He}^+$  с энергией 2.035 MeV (b) от комбинированного покрытия Ti–Al–N/Ni–Cr–B–Si–Fe(W). Стрелками обозначены кинематические границы элементов, сплошная линия — расчетные данные, кривая из точек — экспериментальные данные.

на этих элементах в соединениях приблизительно равен произведению амплитуды сигнала на его ширину  $\Delta E$ . Тогда можно заменить (1) для двух элементов, равномерно распределенных внутри слоя (или пленки), более точным отношением (2):

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

Погрешность определения стехиометрии будет около 5%.

Вблизи поверхности и в покрытии также присутствуют азот и кислород, концентрация которых составляет 10 и 12 at.% соответственно, однако кислород находится на поверхности.

Из анализа энергетических спектров также следует, что наряду с Ti и Al возможно также образование такого соединения, как TiN, небольшая ступенька вблизи кинематической границы N. Часть кислорода провзаимодействовала с Al с образованием окисла  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На рис. 3

представлено изображение поперечного шлифа тонкого — из Ti–Al–N и толстого — из Ni–Cr–B–Si–Fe(W) покрытия. В покрытии по глубине среза с помощью EDS был проведен микроанализ (табл. 1, 2) (результаты которого приведены на рис. 4). Из приведенных спектров следует, что в тонком покрытии присутствуют только Ti и Al. А на межфазной границе тонкая пленка–покрытие обнаружены Ti, Al, Ni, Cr, Fe и в отдельных местах Si. В толстом покрытии обнаружены Ni, Cr, Fe, Si, причем содержание Ni составляет около 45%, остальное — другие примеси, перечисленные выше.

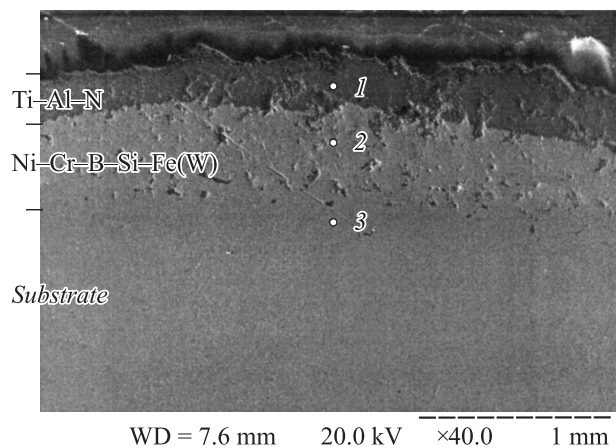
На рис. 5 представлены фрагменты рентгенограммы, снятой с поверхности наноструктурированного композитного защитного покрытия Ti–Al–N/Ni–Cr–B–Si–Fe. В табл. 2 представлены результаты расчетов, из которых следует, что в покрытии формируются следующие фазы:  $\text{TiAlN}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlN} + \text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$ . 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 переходный слой „тонкое покрытие–толстое покрытие“). Установлено, что фаза  $\text{TiAlN}$  является нанодисперсной, со средними размерами зерен 18–24 nm, согласно оценке Дебая–Шеррера, а другие фазы и соединения имеют размер зерен от 35 до 90 nm.

Твердость  $H$  и модуль упругости  $E$  определялись с помощью нанотвердомера (Nano Indentor-II) по методике Оливера и Фара [20].

Величина упругого восстановления  $W_e$  поверхностного слоя рассчитывалась по кривым „нагрузка–разгрузка“ по формуле:

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

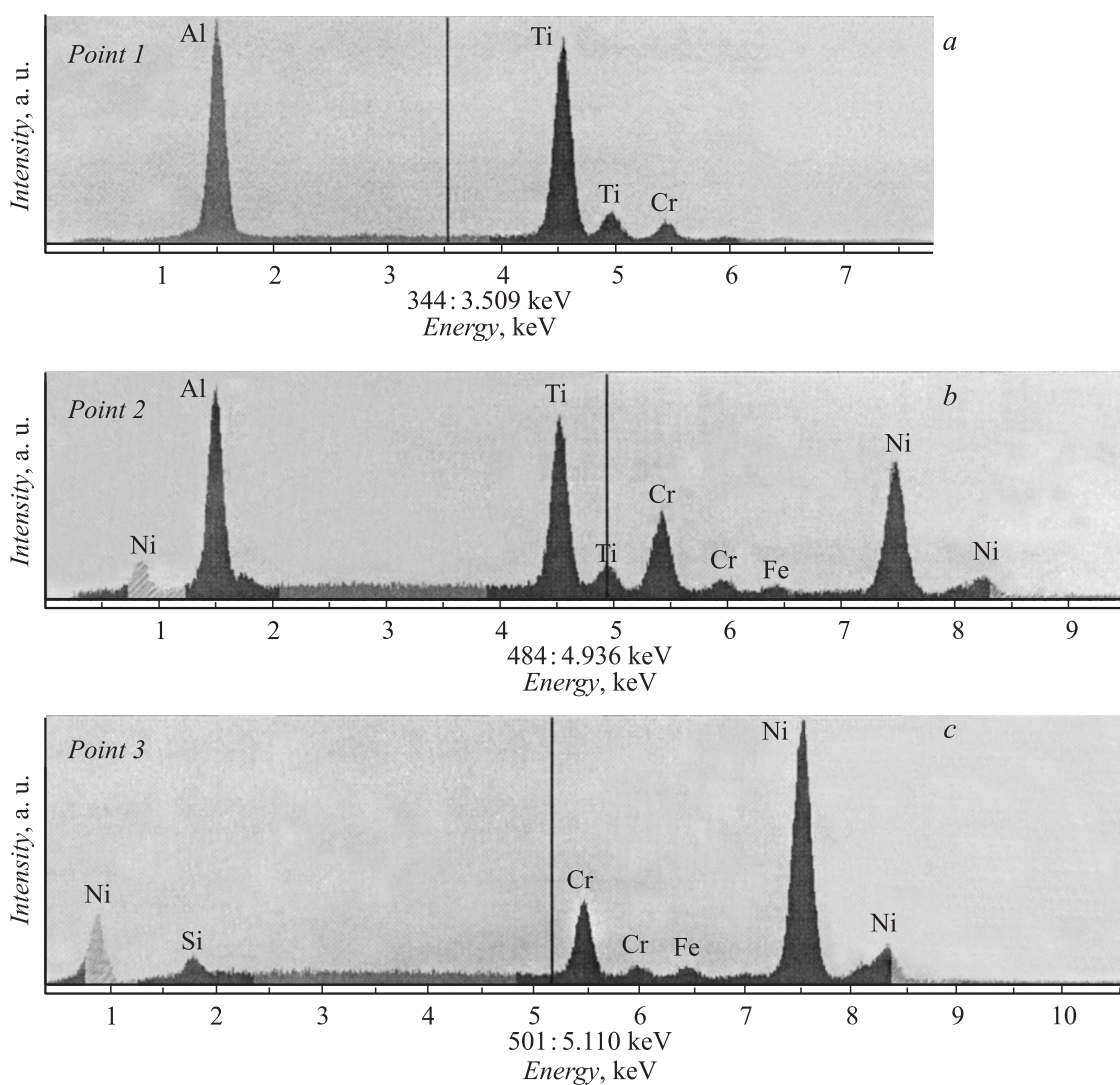
где  $h_{\text{max}}$  — максимальная глубина проникновения,  $h_r$  — остаточная глубина после снятия нагрузки.



**Рис. 3.** Изображение сечения покрытия и подложки, полученного под углом 12–15°. Показаны границы тонкого и толстого покрытий, а также обозначены точки рентгеновского микроанализа, в которых проводился интегральный анализ.

Таблица 1. Распределение элементов по глубине покрытия TiAlN

Глубина, nm	Концентрация элемента at.%						
	W	Fe(Ni)	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	29.23	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	97.51	0	0	0	0	2.15



**Рис. 4.** Результаты энергодисперсионного анализа концентрации элементов в wt.% (проведены в точках 1–3, указанных на рис. 3). *a* — Al = 43.44, Ti = 49.96, Cr = 6.60%; *b* — Al = 28.91, Ti = 20.19, Cr = 13, Fe = 1.15, Ni = 36%; *c* — Si = 3.74, Cr = 13.45, Fe = 1.91, Ni = 80.89%.



**Таблица 2.** Основные фазы: FeNi<sub>3</sub> (подложка), TiAlN или Ti<sub>3</sub>AlN + Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (основное покрытие), Al<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub> + Ni<sub>3</sub>Ti (фазы, образованные в результате взаимодействия покрытия и подложки или характеризующие переходной слой покрытие–подложка)

Угол 2Q, deg	Площадь, μm <sup>2</sup>	Интенсивность, а.у.	Полуширина, deg	Межплоскостность, Å	Относительная интенсивность, а.у.	Фаза	HKL
37.980	14.968	21	1.3800	2.3690	18.92	TiAlN + Ti <sub>3</sub> AlN	111 + 111
41.980	26.071	32	1.5782	2.1521	28.83	Ti <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	111
42.680	18.965	26	1.4000	2.1184	23.42	Ni <sub>3</sub> Ti	201
44.246	82.279	111	1.4247	2.0470	100.00	FeNi <sub>3</sub> + TiAlN + Ti <sub>3</sub> AlN	111 + 200 + 200
45.160	21.326	37	1.1250	2.0077	33.33	Al <sub>5</sub> Ti <sub>3</sub>	002
45.480	28.416	35	1.5500	1.9943	31.53	Al <sub>5</sub> Ti <sub>3</sub>	440
45.960	12.911	41	0.6071	1.9746	36.94	Al <sub>2</sub> Ti	020
46.700	22.142	37	1.1574	1.9450	33.33	Ni <sub>3</sub> Ti	202
47.760	20.934	23	1.7750	1.9043	20.72	Ni <sub>0.3</sub> Ti <sub>0.7</sub> N	101
48.640	23.613	25	1.8389	1.8719	22.52	Ni <sub>3</sub> Ti	104
50.960	14.651	23	1.2500	1.7920	20.72	Ni <sub>3</sub> (AlTi)	
51.600	31.208	33	1.8305	1.7712	29.73	FeNi <sub>3</sub>	200
52.880	5.639	14	0.7800	1.7313	12.61	Ni <sub>3</sub> Ti	203
54.160	4.663	9	0.9900	1.6934	8.11	Al <sub>5</sub> Ti <sub>3</sub>	322
54.840	1.667	11	0.3050	1.6740	9.91	Al <sub>5</sub> Ti <sub>3</sub>	611
56.160	5.384	10	1.0500	1.6377	9.01	Al <sub>5</sub> Ti <sub>3</sub>	402

**Таблица 3.** Значения твердости и модуля упругости

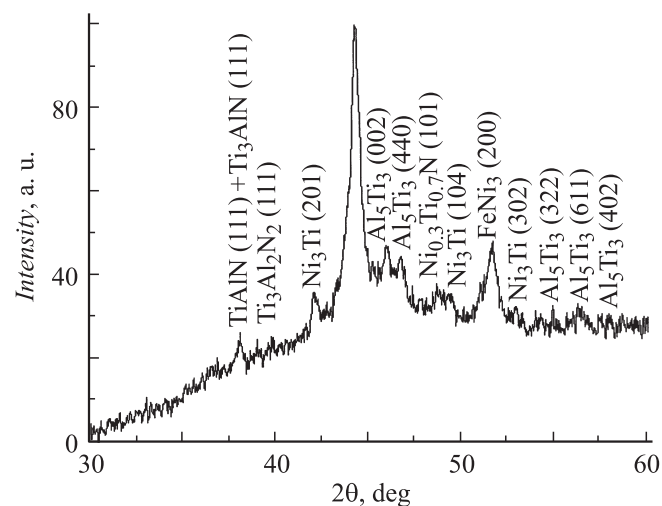
Материал покрытия	E, GPa	H, GPa
Ti–N–Al	342 ± 1	20.8 ± 1.8
Ni–Cr–B–Si–Fe	193 ± 6	6.8 ± 1.1
Ni–Cr–B–Si–Fe (оплавление плазменной струей)	217 ± 7	6.1 ± 0.2
Подложка	–	–
NiCr	229 ± 11	1.78 ± 0.14

Было получено, что модуль упругости нанокompозитного тонкого покрытия из Ti–Al–N имеет значение  $E \sim 342 \pm 1$  GPa (где  $E$  — среднее значение) при среднем значении твердости  $H = 20.8 \pm 1.8$  GPa (см. рис. 6 и табл. 3). В табл. 3 представлены также значения твердости  $H = 6.8$  GPa для толстого покрытия из Ni–Cr–B–Si–Fe после осаждения плазменной струей (без оплавления) на подложку из нержавеющей стали и модуля упругости  $E = 193 \pm 6$  GPa.

В следующей строке табл. 3 представлены результаты твердости  $H = 6.1$  GPa и модуля упругости  $E = 217 \pm 7$  GPa для толстого покрытия после оплавления плазменной струей и для подложки из нержавеющей стали:  $H = 1.78 \pm 0.14$  GPa и модуль упругости равен  $E = 228 \pm 11$  GPa.

Как видно из этих результатов, в толстом покрытии после оплавления уменьшилось значение твердости, однако оно стало более равномерным по поверхности покрытия. Полученные нами в этих экспериментах значения твердости значительно меньше, чем известные из литературы, где твердость Ti–Al–N достигает

32–36 [18]. По-видимому, это уменьшение значений твердости связано с достаточно большим размером нанозерен, 18–24 и 35–90 nm, а также высоким содержанием примесей кислорода и углерода и присутствием никеля. Для оценки стойкости к упругой деформации разрушения используют величину отношения твердости к модулю упругости  $H/E$ , называемую индексом пластичности материала, а для оценки сопротивления материала пластической деформации — параметр  $H^3/E^2$  [22]. Отсюда следует, что для повышения стойкости к упругой деформации разрушения и уменьшения пластической деформации материала должен обладать высокой твердостью при низком модуле упругости. Хорошо извест-

**Рис. 5.** Фрагменты дифрактограмм, снятых с комбинированного защитного покрытия Ti–Al–N/Ni–Cr–B–Si–Fe(W) со стороны тонкого покрытия.

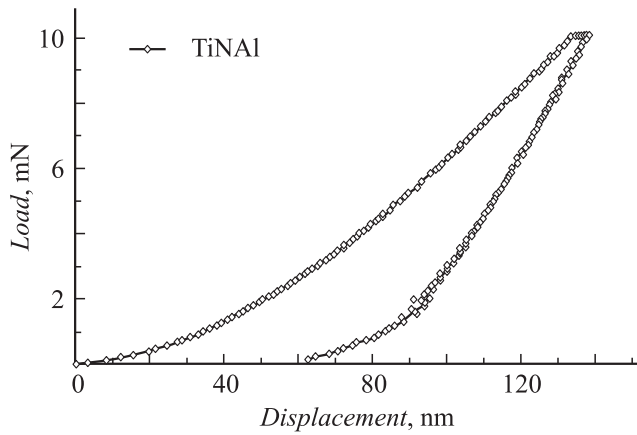


Рис. 6. Кривые нагружения–разгрузки, полученные для образца Ti–Al–N/Ni–Cr–B–Si–Fe(W).

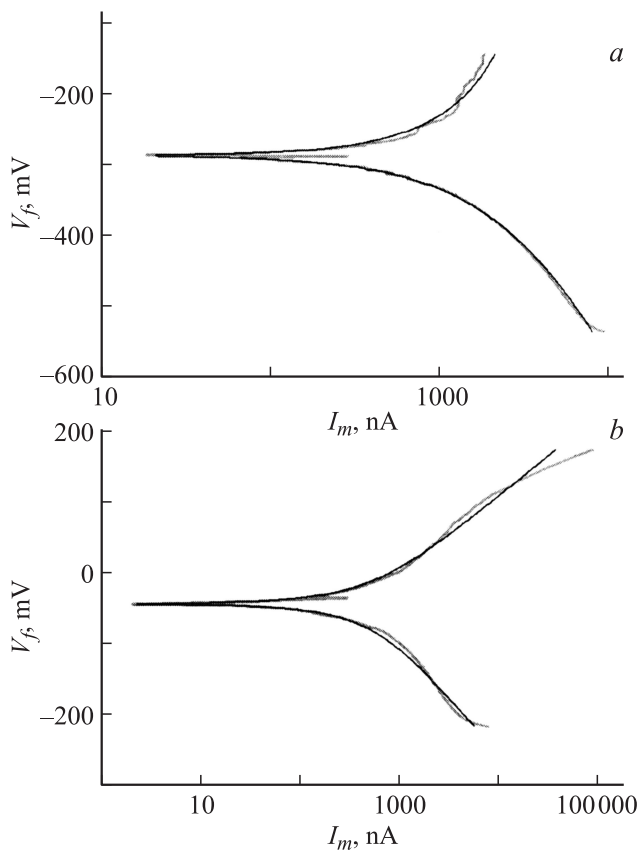


Рис. 7. Кривые Тейфеля, полученные в 2%-ном растворе NaCl для образцов с комбинированным покрытием из  $Ti_{1-x}-Al_x-N/Ni-Cr-B-Si-Fe(W)$  с разным соотношением концентрации элементов: *a* —  $Ti_{25}-Al_{25}-N_{50}$ , *b* —  $N_{40}-Al_{30}-Ti_{30}$ .

но [3], что у керамических и металлокерамических материалов значения  $H^3/E^2$  обычно не превышают 0.2 GPa, а значение этого параметра в TiNi из-за эффектов памяти формулы (ЭПФ) на порядок меньше [3]. 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 [23–25].

По-видимому, изменения механических характеристик связаны с изменением размера зерна и стехиометрией верхнего покрытия, полученного с помощью распыления магнетроном.

Коррозийные испытания показали, что скорость коррозии в Ti–Al–N/Ni–Cr–B–Si–Fe составляет  $4.8 \mu\text{g}/\text{year}$  (см. рис. 7, *a*), что на 3 порядка меньше, чем для нержавеющей стали (подложка), или на 2 порядка меньше, чем для Ti–Cr–N-покрытия.

На рис. 7 представлены результаты коррозионных испытаний и кривые Тейфеля для образцов с наноструктурированным композитным покрытием Ti–Al–N/Ni–Cr–B–Si–F (табл. 4, 5).

В системе коррозии имеют место две противостоящих реакции. Уравнение Тейфеля для анодной и катодной реакции в системе коррозии [25]:

$$I = I_{\text{corr}} \left( e^{2.303(E-E_{\text{corr}})/\beta_a} - e^{2.303(E-E_{\text{corr}})/\beta_c} \right), \quad (4)$$

где:  $I$  — взвешенный ток ячейки, А;  $I_{\text{corr}}$  — ток коррозии, А;  $E_{\text{corr}}$  — потенциал коррозии, В;  $\beta_a$  — бета-коэффициент анодной реакции, В/decade;  $\beta_c$  — бета-коэффициент катодной реакции, В/decade.

Таблица 4. Результаты расчета кривой Тейфеля, представленной на рис. 7, *a*

Параметр	Значение
$\beta_a$	$1 \cdot 10^{15}$ V/decade
$\beta_c$	$6011 \cdot 10^{-4}$ V/decade
$I_{\text{corr}}$	5.27 $\mu\text{A}$
$E_{\text{corr}}$	–260 mV
Скорость коррозии	20.90 $\mu\text{m}/\text{yr}$
$\chi^2$	2.448

Таблица 5. Результаты расчета кривой Тейфеля, представленной на рис. 7, *b*

Параметр	Значение
$\beta_a$	$1318 \cdot 10^{-4}$ V/decade
$\beta_c$	$1854 \cdot 10^{-4}$ V/decade
$I_{\text{corr}}$	1.21 $\mu\text{A}$
$E_{\text{corr}}$	–41.9 mV
Скорость коррозии	4.13 $\mu\text{m}/\text{yr}$
$\chi^2$	5.928

## Выводы

В комбинированном нанокompозитном покрытии обнаружено формирование фаз TiAlN, Ti<sub>3</sub>AlN + Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Ti + Ni<sub>3</sub>Ti с размерами зерен 18–24 nm для TiAlN; другие фазы имеют несколько большие размеры зерен — 35–90 nm. Твердость покрытия, определенная из кривых нагружения–разгрузки, составила  $H = 20.8 \pm 1.8$  GPa при достаточно высоком значении модуля упругости  $E = 342 \pm 18$  GPa. 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).

Работа финансировалась в рамках проекта МНТЦ К-1198 и проекта НАН Украины „Нанотехнологии, наноматериалы и нанопокpытия“.

Авторы благодарят за помощь в исследованиях А.П. Кобзева (Дубна, ОИЯИ), О.П. Кульментьеву (Сумской институт модификации поверхности), а также Углова В.В. (Белорусский государственный университет) за помощь в измерении фазового состава покрытия. Кроме того, авторы признательны сотрудникам института сварки О.Е. Патона НАН Украины Ю.Н. Тюрину и О.В. Колисниченко.

## Список литературы

- [1] Nanostructured Coating / Ed. by A. Gavaleiro, J.T. De Hosson. Berlin: Springer–Verlag, 2006. 648 p.
- [2] Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings / Ed. by A.A. Voevodin, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, J.J. Moore. Dordrecht: Kluger Academic, 2004. 322 p.
- [3] Левашов Е.А., Штанский Д.В. // Усп. химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 501–509.
- [4] Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. // Харьковская нанотехнологическая ассамблея. Т. 1. Наноструктурные материалы. Харьков, 2007. С. 6–16.
- [5] Штанский Д.В., Петржик М.И., Башкова И.А. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 7. С. 1231–1238.
- [6] Morris D.G. // Mat. Sci. Foundation. Vol. 2. Trans. Tech. publication LVD. 1998. 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. Субмикрoкpисталлические и нанокpисталлические металлы и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 278 с.
- [9] Yeprek S. // J. Vac. Sci. Tech. 1999. Vol. A17. N 6. P. 2401–2420.
- [10] Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Челябинск: Металлургия, 1983. 386 с.
- [11] Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. и др. // Усп. физ. металлов. 2007. Т. 8. № 3. С.171–246.

- [12] Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. и др. // Физическая инженерия поверхности. 2007. № 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. // УФН. 2005. Т. 175. С. 515–543.
- [15] Погребняк А.Д., Василюк В.В., Алонцева Д.Л. и др. // Трение и износ. 2004. Т. 25. Вып. 1. С. 71–78.
- [16] Погребняк А.Д., Рузимов Ш.М., Понарядов В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 4. С. 79–86.
- [17] Pogrebnjak A.D., Ruzimov Sh., Alontseva D.L. et al. // Vacuum. 2007. Vol. 81. N 6. P. 1241–1253.
- [18] Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов. Харьков: Харьковский национальный ун-т, 2007. 560 с.
- [19] Дуб С.Н., Новиков Н.В. // Сверхтвердые материалы. 2004. № 6. С. 16–33.
- [20] Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 1992. Vol. 7. N 6. P. 1564–1586.
- [21] Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989. 342 с.
- [22] Tsui T.Y., Pharr G.M., Oliver W.C., Bhatia C.S., White R.L., Anders S., Anders A., Brown I. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1996. Vol. 386. P. 447.
- [23] Leyland A., Matthews A. // Wear. 2000. Vol. 246. P. 1.
- [24] Погребняк А.Д., Шнак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. // УФН. 2009. Т. 179. № 1. С. 35–64.
- [25] Pogrebnjak A.D., Danilionok M.M., Uglov V.V. et al. // Vacuum. 2009. Vol. 83. P. 235–239.