

06

Покрyтия системы Ti–Cr–N, полученные методом вакуумно-дугового осаждения как основа для создания гибридных покрyтий

© О.И. Посылкина,¹ С.Д. Латушкина,¹ И.А. Сечко,¹ А.А. Возняковский,² Е.А. Богачева²

¹ Физико-технический институт НАН Беларуси,
220141 Минск, Беларусь

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: alexey_inform@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2024 г.

В окончательной редакции 3 октября 2024 г.

Принято к публикации 3 октября 2024 г.

Представлены результаты исследований покрyтий состава Ti–Cr–N, синтезированных на стальных подложках методом вакуумно-дугового осаждения. Установлено, что за счет увеличения концентрации хрома до 17 at.% возможно достичь роста микротвердости до 70% и снижения коэффициента трения до 50% по сравнению с моонитридными покрyтиями нитрида титана. Также экспериментально показана возможность синтеза на данном типе покрyтий из сшитых частиц малослойного графена как первого шага для создания гибридных покрyтий.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое осаждение, коэффициент трения, графен.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59719.296-24

Введение

Создание покрyтий является одним из наиболее распространенных методик поверхностной модификации материалов с целью придания материалу нужных характеристик. На данный момент существует множество методик по формированию покрyтий различного назначения, например, электроплазменное напыление [1,2], а также метод вакуумно-дугового осаждения [3]. Метод вакуумно-дугового осаждения позволяет формировать однородные металлические покрyтия, например, на основе нитрида титана и нитрида хрома, которые характеризуются высокими физико-механическими свойствами [4]. К недостаткам данного метода можно отнести относительную дороговизну оборудования, а также невозможность реставрации покрyтия без снятия детали. Поэтому все чаще исследователи используют так называемые гибридные покрyтия, которые представляют из себя два или более последовательно нанесенных покрyтия с различными функциональными задачами [5].

В качестве одного из компонентов таких гибридных покрyтий часто рассматривают покрyтия на основе графеновых наноструктур (ГНС). Причиной этому служат рекордные характеристики ГНС: такие как теплопроводность графена (до 5000 W/(m·K) [6]) и модуль Юнга (до 1 ТПа [7]) и т.д. Однако даже сами покрyтия на основе ГНС до сих пор не применяются в промышленности. Причиной этому служат как несовершенство методик синтеза таких покрyтий как путем синтеза ГНС на подложке (метод осаждения из газовой фазы (CVD) [8,9], метод термического отжига карбида кремния [10,11]),

так и путем нанесения заранее синтезированных ГНС на подложку (метод центрифугирования (Spin Coating), метод погружения (Dip Coating) и т.д. [12]). Кроме того, существующие методики синтеза ГНС как основанные на подходе „снизу–вверх“, так и на подходе „сверху–вниз“ не позволяют синтезировать большие объемы ГНС высокого качества с приемлемой себестоимостью [13].

В нашей предыдущей работе нами была разработана новая методика синтеза малослойного графена ((МГ), не более 5 слоев [14]) из биополимеров циклического строения в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [15], не содержащего дефекты Стоуна-Уэльса [16]. Важным достоинством разработанной методики является возможность синтеза больших объемов материала с низкой себестоимостью за счет дешевизны реагентов (в качестве исходного сырья могут использоваться отходы деревообрабатывающей промышленности такие как кора и лигнин), а также простоты технического оснащения. Учитывая высокие характеристики МГ вместе с достоинствами используемой методики его синтеза в условиях СВС, мы предположили, что частицы МГ, синтезированные по данному подходу, могут выступать в качестве базового материала для синтеза углеродного слоя при создании гибридных покрyтий.

Целью настоящей работы являлось получение металлических покрyтий состава Ti–Cr–N с высоким комплексом физико-прочностных свойств и оценки возможности синтеза на них покрyтий на основе МГ, как первого шага к созданию гибридных покрyтий.

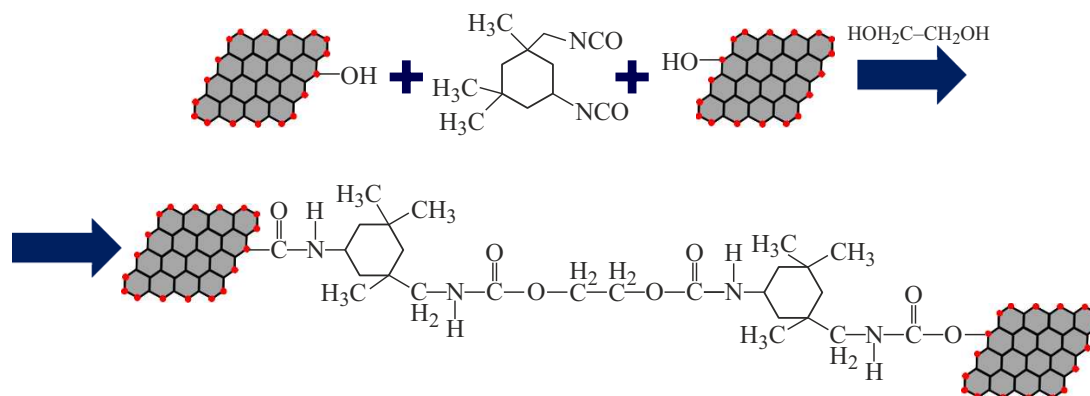


Рис. 1. Схема синтеза покрытий из частиц МГ методом химической сшивки.

1. Экспериментальная часть

1.1. Получение покрытий на основе Ti–Cr–N

Получение покрытий на основе Ti–Cr–N методом вакуумно-дугового осаждения осуществлялось с помощью модернизированной вакуумной установки, оснащенной двумя электродуговыми испарителями с Y-образной системой сепарации плазменного потока от капельной фазы посредством магнитного поля. В данной конструкции потоки плазмы от различных источников смешиваются и конденсируются на подложке синхронно, что актуально при синтезе многокомпонентных и многослойных соединений. Для получения покрытий были использованы катоды титана марки ВТ1-0 и хрома, реакционным газом являлся азот чистоты 99,98. Осаждение в различных режимах, путем регулировки силы тока на титановом (50–100 А) и хромовом катоде (0–100 А), осуществлялось на подложки из стали.

1.2. Характеризация покрытий состава Ti–Cr–N

Электронные изображения синтезированного покрытия состава Ti–Cr–N были получены методом растровой электронной микроскопии на микроскопе S-4800 (Hitachi, Япония). Для определения содержания химических элементов использовался количественный оже-анализ, который проводился на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8500F (JEOL, Норвегия). Для исключения влияния подложки для данного типа анализа использовалась кремниевая подложка. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ проводился с помощью дифрактометра ДРОН-3М (Россия, медный катод). Микротвердость покрытия определяли методом Виккерса на микротвердомере DURAMIN (Emco-Test, Австрия) при нагрузке 10 г. Измерения коэффициента трения проводили на трибометре JLTB-02 (J&L Tech Co., Корея) в отсутствии смазки, работающем по схеме „шар–диск“. Материал шарика сталь ШХ 15, твердость 58...63 HRC, нагрузка на шарик 1 N, скорость вращения диска 380 rpm, время испытаний 1 h.

1.3. Получение гибридных покрытий состава Ti–Cr–N/МГ

В качестве подложки для синтеза гибридных покрытий выступали стальные пластины с предварительно синтезированными покрытиями состава Ti–Cr–N. Для создания гибридного покрытия на поверхности покрытия состава Ti–Cr–N формировались покрытия из частиц МГ, синтезированного в условиях СВС из глюкозы [14].

Особенности получения графеновых структур в условиях процесса СВС приводят к тому, что терминальные валентности атомов углерода графеновых структур закрыты в основном кислородсодержащими группами (–ОН и –СООН)]. Эта особенность была использована нами для формирования сшитых графеновых структур в реакции с диизоцианатами. Фенолы с изоцианатами взаимодействуют по механизму согласованного электрофильного присоединения. В то же время комплексы с водородной связью фенолов со спиртами реагируют с изоцианатами по механизму согласованного нуклеофильного присоединения. Фенолы катализируют присоединение спиртов к изоцианатам. Взаимодействие комплексов с водородной связью фенолов со спиртами с изоцианатами является кинетически и термодинамически более предпочтительным, чем реакции изоцианатов с ассоциатами спиртов [17]. Исходя из этих соображений, нами для формирования сшитых графеновых структур графена (графеновых покрытий), была разработана и применена на практике тройная система: графеновые частицы/диизоцианат/диол. Схема реакции представлена на рис. 1.

1.4. Исследование стойкости к кислотам гибридного покрытия

Стойкость гибридных покрытий к кислотам исследовали по следующей схеме: синтезированное гибридное покрытие состава Ti–Cr–N/МГ приводили в контакт с концентрированной серной кислотой (95%, 3 ml) и оставляли на 24 h (25°C, влажность 40%) в чашке Петри.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлено типичное электронное изображение синтезированных покрытий состава Ti–Cr–N.

Как видно на рис. 2, отличительной особенностью покрытий является изотропность их микрорельефа и микродисперсность структуры.

Для установления фазового состава синтезированных покрытий был проведен рентгенофазовый анализ. На рис. 3 представлена типичная дифрактограмма синтезированных покрытий.

На рис. 3 видно, что полученная дифрактограмма доказывает синтез покрытий состава Ti–Cr–N.

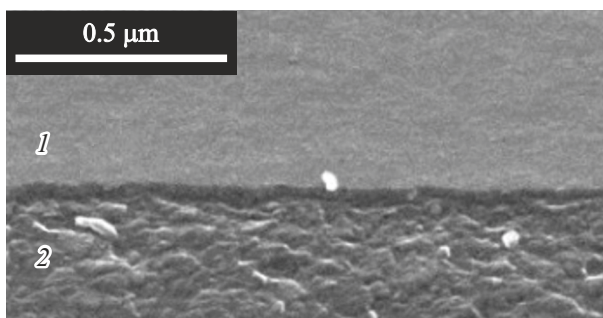


Рис. 2. Электронное изображение синтезированного покрытия состава Ti–Cr–N (17 at.% хрома), вид сверху. 1 — исходная стальная подложка; 2 — покрытие состава Ti–Cr–N.

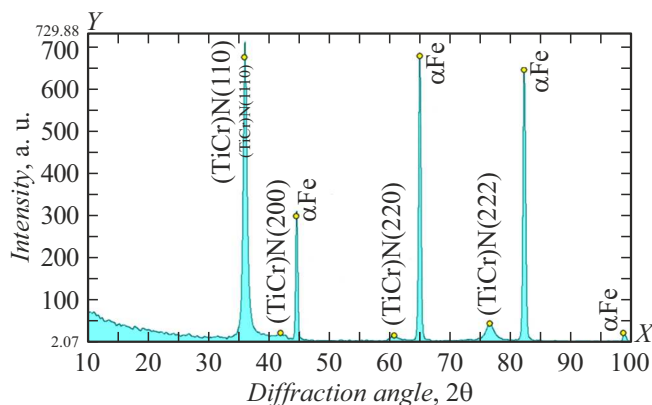


Рис. 3. Дифрактограмма синтезированного покрытия (17 at.% хрома) на стальной подложке.

Элементный анализ покрытий Ti–Cr–N

Покрытие	Содержание элементов, at.%		
	Ti	Cr	N
Ti–Cr–N	32 ± 0.3	20 ± 0.3	48 ± 0.3
	28 ± 0.3	17 ± 0.3	55 ± 0.3
	32 ± 0.3	10 ± 0.3	58 ± 0.3
	32 ± 0.3	8 ± 0.3	60 ± 0.3
	37 ± 0.3	5 ± 0.3	58 ± 0.3
	38 ± 0.3	0	62 ± 0.3

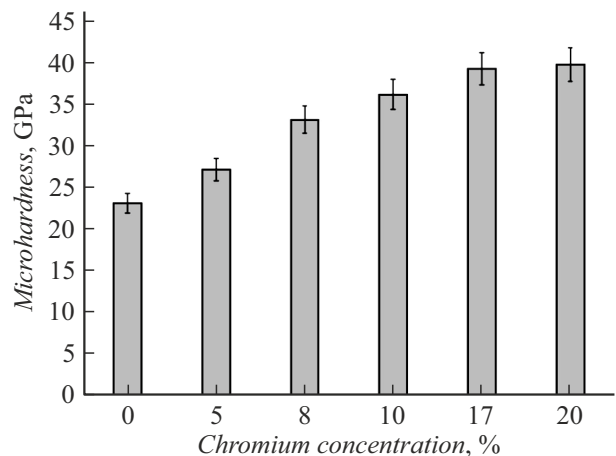


Рис. 4. Зависимость микротвердости покрытий состава Ti–Cr–N в зависимости от концентрации хрома.

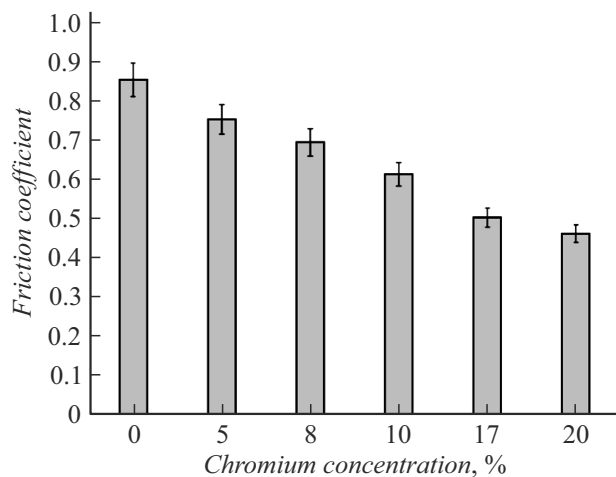


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения покрытий состава Ti–Cr–N от концентрации хрома в их составе.

В таблице представлены результаты измерения содержания элементов в синтезированных покрытиях Ti–Cr–N.

На рис. 4 представлены результаты измерения микротвердости синтезированных покрытий в зависимости от концентрации хрома.

Как видно на рис. 4, увеличение концентрации хрома приводит к росту микротвердости до 70% по сравнению с монокридными покрытиями нитрида титана, микротвердость которых не превышает 23–25 GPa [7].

На рис. 5 представлены результаты измерения коэффициента трения покрытий состава Ti–Cr–N в зависимости от концентрации хрома.

Как видно на рис. 5 с увеличением концентрации хрома происходит постепенное снижение коэффициента трения. При концентрации хрома в покрытии 17 at.% коэффициент трения снижается на 50% по сравнению с монокридными покрытиями нитрида титана. Следует отметить, что дальнейшее увеличение концентрации

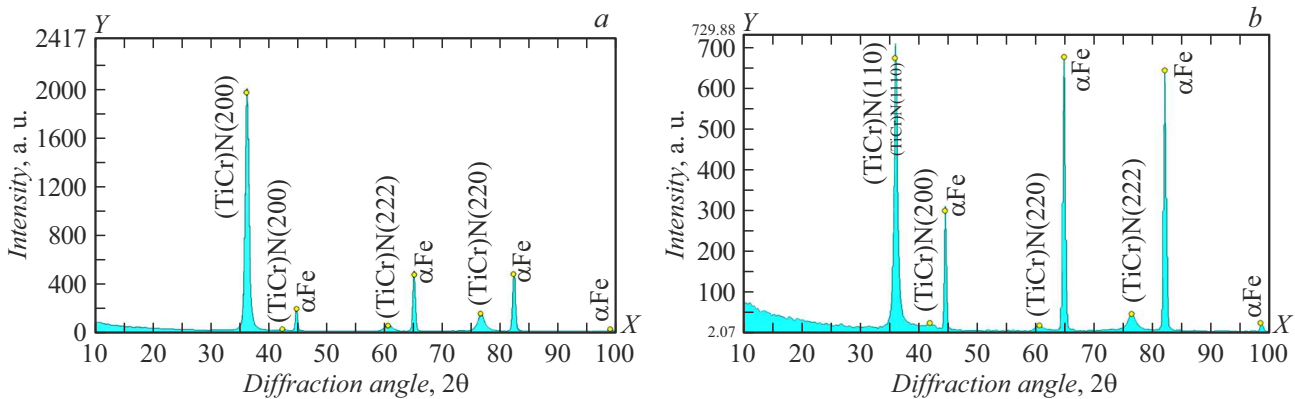


Рис. 6. Дифрактограммы покрытий состава Ti–Cr–N. *a* — 5; *b* — 17 at.% хрома.

хрома в покрытии (до 20 at.%) уже не приводит к дальнейшему уменьшению коэффициента трения.

Для исследования механизма изменения микротвердости и коэффициента трения были проведены дополнительные исследования синтезированных покрытий состава Ti–Cr–N с различной концентрацией хрома методом рентгеновской дифракции (рис. 6).

В результате рентгенографических исследований установлено, что для покрытий Ti–Cr–N характерна структура B1 NaCl. Покрытия Ti–Cr–N имеют ярко выраженную интенсивность отражения в направлении кристаллографической плоскости (111), которая значительно уменьшается с увеличением содержания хрома (рис. 6). Период кристаллической решетки системы Ti–Cr–N уменьшается с увеличением концентрации хрома (0.4313 nm при 5 at.% хрома до 0.4217 nm при 17 at.% хрома). Рост концентрации хрома в составе покрытий Ti–Cr–N приводит к формированию в покрытиях твердого раствора на основе (Ti,Cr)N с размером областей когерентного рассеяния 10 nm с более низкой интенсивностью отражения от кристаллографических плоскостей (111), что может обуславливать рост как микротвердости, так и снижения коэффициента трения.

Следующим шагом работы было выяснить возможно ли синтезировать покрытие из сшитых частиц МГ на покрытие состава Ti–Cr–N. На основе полученных данных о зависимости свойств покрытий состава Ti–Cr–N от концентрации хрома для дальнейшей работы был выбран образец Ti–Cr–N с 17 at.% хрома.

На рис. 7 представлена фотография гибридного покрытия состава Ti–Cr–N (17 at.%)/МГ с нанесенным покрытием из частиц МГ во время испытаний на стойкость к кислотам.

Как видно на рис. 7, покрытия состава Ti–Cr–N могут являться подложкой для синтеза покрытий из сшитых частиц МГ. За 24 h кислота не вступила во взаимодействие со слоем из Ti–Cr–N, что видно по отсутствию признаков химической реакции — отсутствию окислов, а также неизменности объема кислоты.

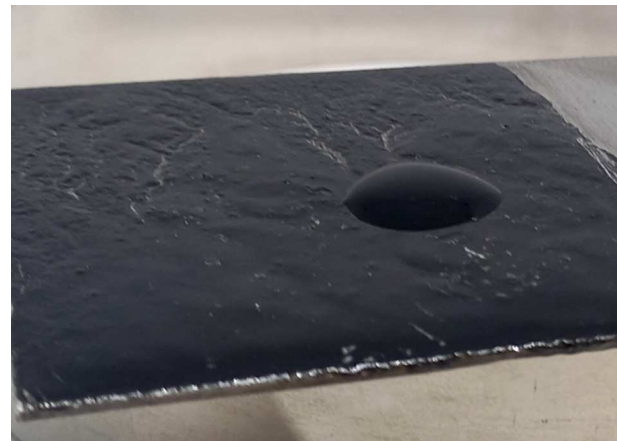


Рис. 7. Фотография покрытия состава Ti–Cr–N. (17 at.% хрома) с нанесенным покрытием из частиц МГ после контакта с серной кислотой в течение 24 h.

Заключение

Установлено, что покрытия состава Ti–Cr–N, синтезированные методом вакуумно-дугового осаждения, значительно превосходят моонитридные покрытия нитрида титана по микротвердости и коэффициенту трения за счет образования в покрытиях твердого раствора на основе (Ti,Cr)N. Также экспериментально показано, что данные покрытия пригодны в качестве подложки для формирования покрытий из сшитых частиц малослойного графена с целью формирования гибридных покрытий, что может позволить получить синергетический эффект. В будущих работах будет исследован комплекс физико-механических, электрофизических и теплофизических свойств таких гибридных покрытий.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке грантов БРФФИ № T23РНФМ и РФФ 24-49-10014.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.А. Кошуро, Г.Г. Нечаев, А.В. Лясникова. *ЖТФ*, **84** (10), 153 (2014). [V.A. Koshuro, G.G. Nechaev, A.V. Lyasnikova. *Tech. Phys.*, **59** (10), 1570 (2014). DOI: 10.1134/S106378421410020X]
- [2] А.В. Лясникова, С.Я. Пичхидзе, О.А. Дударева, О.А. Маркелова. *ЖТФ*, **85** (11), 152 (2015). [A.V. Lyasnikova, S.Y. Pichkhidze, O.A. Dudareva, O.A. Markelova. *Tech. Phys.*, **60** (11), 1725 (2015). DOI: 10.1134/S1063784215110183]
- [3] А.Д. Погребняк, И.В. Якущенко, О.В. Соболев, В.М. Береснев, А.И. Купчишин, О.В. Бондар, М.А. Лисовенко, Н. Аmekura, К. Kono, К. Oyoshi, Y. Takeda. *ЖТФ*, **85** (8), 72 (2015). [A.D. Pogrebnjak, I.V. Yakushchenko, O.V. Bondar, M.A. Lisovenko, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, A.I. Kupchishin, N. Amekura, K. Kono, K. Oyoshi, Y. Takeda. *Tech. Phys.*, **60** (8), 1176 (2015). DOI: 10.1134/S1063784215080228]
- [4] B. Fotovvati, N. Namdari, A. Dehghanghadikolaei. *J. Manuf. Mater. Process.*, **3** (1), 28 (2019). DOI: 10.3390/jmmp3010028
- [5] M.H. Nazari, Y. Zhang, A. Mahmoodi, G. Xu, J. Yu, J. Wu, X. Shi. *Prog. Org. Coat.*, **162**, 106573 (2022). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106573
- [6] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau. *Nano Lett.*, **8** (3), 902 (2008). DOI: 10.1021/nl0731872
- [7] A.R. Urade, I. Lahiri, K.S. Suresh. *Jom.*, **75** (3), 614 (2023). DOI: 10.1007/s11837-022-05505-8
- [8] Н.А. Небогатикова, И.В. Антонова, Р.А. Соотс, К.А. Кох, Е.С. Климова, В.А. Володин. *ЖТФ*, **92** (4), 261 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.02.57081.281-23
- [9] А.Б. Логинов, И.В. Божьев, С.Н. Бокова-Сирош, Е.Д. Образцова, Р.Р. Исмагилов, Б.А. Логинов, А.Н. Образцов. *ЖТФ*, **89** (11), 1756 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.11.48340.138-19 [A.B. Loginov, R.R. Ismagilov, A.N. Obratsov, I.V. Bozhev, S.N. Bokova-Sirosh, E.D. Obratsova, B.A. Loginov. *Tech. Phys.*, **64** (11), 1666 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219110185]
- [10] С.П. Лебедев, С.Ю. Приображенский, А.В. Плотников, М.Г. Мынбаева, А.А. Лебедев. *ЖТФ*, **92** (12), 1776 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.12.53743.176-22 [S.P. Lebedev, S.Iu. Priobrazhenskii, A.V. Plotnikov, M.G. Mynbaeva, A.A. Lebedev. *Tech. Phys.*, **68** (12), 648 (2022). DOI: 10.1134/S1063784223080169]
- [11] С.П. Лебедев, И.С. Бараш, И.А. Елисеев, П.А. Деметьев, А.А. Лебедев, П.В. Булат. *ЖТФ*, **89** (12), 1940 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.12.48495.217-19 [S.P. Lebedev, I.S. Barash, I.A. Eliseyev, P.A. Dementev, A.A. Lebedev, P.V. Bulat. *Tech. Phys.*, **64** (12), 1843 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219120144]
- [12] O. Kwon, Y. Choi, E. Choi, M. Kim, Y.C. Woo, D.W. Kim. *Nanomaterials*, **11** (3), 757 (2021). DOI: 10.3390/nano11030757
- [13] X. Gu, Y. Zhao, K. Sun, C.L. Vieira, Z. Jia, C. Cui, Z. Wang, A. Walsh, S. Huang. *Ultrason. Sonochem.*, **58**, 104630 (2019). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.104630
- [14] *Nanotechnologies — Structural characterization of graphene — Part 1: Graphene from powders and dispersions* ISO/TS 21356-1
- [15] A.P. Voznyakovskii, A.A. Vozniakovskii, S.V. Kidalov. *Nanomaterials*, **12** (4), 657 (2022). DOI: 10.3390/nano12040657
- [16] A.P. Voznyakovskii, A.A. Neverovskaya, A.A. Vozniakovskii, S.V. Kidalov. *Nanomaterials*, **12** (5), 883 (2022). DOI: 10.3390/nano12050883
- [17] С.В. Нестеров. *Влияние фенольных соединений на процесс образования полиуретанов и их термическую стабильность* (Автореф. дисс., 2013)