

**МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-Hf, (Ti-Hf)N и (Ti-Hf-Si)N,
ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУМНО-ДУГОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ**

**Д.А. Колесников¹, В.В. Грудницкий², В.И. Гриценко², О.А. Дручинина¹,
Г.В. Кирик³, А.М. Махмуд⁴, П.В. Турбин⁵, Л.В. Маликов⁵,
М.С. Прозорова¹, И.В. Сердюк⁷, А.М. Рудюк⁶, Е.В. Береснева⁶**

¹Центр коллективного пользования “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” Белгородского государственного национального исследовательского университета

Россия

²Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
Украина

³Концерн “Укрросметалл” (Сумы)
Украина

⁴Сумской государственной университет
Украина

⁵Научный физико-технологический центр МОН МС и НАН Украины (Харьков)
Украина

⁶Испытательный центр “УкрНИИМЕТ” УкрГНТЦ “Энергосталь” (Харьков)
Украина

⁷Национальный научный центр “ХФТИ”
Украина

Поступила в редакцию 19.03.2012

Исследованы триботехнические и механические свойства защитных нанокomпозитных покрытий, синтезированных вакуумно-дуговым методом с применением ВЧ стимуляции на основе Ti, Hf, Si и N. Показано, что применение в качестве легирующего элемента кремния повышает твердость покрытий, а также совершенствует их триботехнические характеристики.

Ключевые слова: вакуумно-дуговой метод осаждения, нанокomпозитные покрытия, твердость, фрикционные свойства.

Досліджені триботехнічні та механічні властивості захисних нанокomпозитних покриттів, синтезованих вакуумно-дуговим методом із застосуванням ВЧ стимуляції на основі Ti, Hf, Si і N. Встановлено, що застосування легуючого елементу кремнію підвищує твердість покриттів, а також удосконалює їх триботехнічні характеристики.

Ключові слова: вакуумно-дуговий метод осадження, нанокomпозитні покриття, твердість, фрикційні властивості.

Tribological and mechanical properties of nanocomposite protective coatings synthesized by vacuum-arc method by application of high frequency stimulation on the basis of Ti, Hf, Si and N. It is shown that application as an alloying element silicon increases the hardness of coatings, as well as improving their tribological characteristics.

Keywords: vacuum-arc method of deposition, nanocomposite coatings, hardness, frictional properties.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации поверхностный слой различных материалов подвергается сильному механическому, тепловому и химическому воздействию. Потеря работоспособности деталей машин в большинстве случаев происходит в процессе деградации тру-

щихся поверхностей путем изнашивания, эрозии, коррозии и т.п. [1].

Для увеличения ресурса работы изделий зачастую не требуется повышение их объемных свойств, так как для эффективной защиты деталей машин от изнашивания и коррозии достаточно осуществления поверхностного

упрочнения материала за счет нанесения защитных износостойких покрытий [2].

Выбирая материал покрытия и технологические режимы нанесения, можно изменять в широких пределах основные поверхностные свойства: твердость, коэффициент трения, теплопроводность, износостойкость и коррозионную стойкость, при этом сохраняя полезные свойства материала основы. Однако с увеличением удельных нагрузок, ухудшением, в некоторых случаях, условий работы, повышением требований к надежности и долговечности изделий из конструкционных материалов, покрытия на основе простых тугоплавких соединений перестали себя оправдывать.

Современными перспективными материалами являются нанокompозитные покрытия на основе нитридов тугоплавких металлов, обладающими высокими физико-механическими свойствами [3 – 5]. Определенного защитного эффекта можно достигнуть путем легирования известных покрытий на основе нитридов и карбидов тугоплавких металлов элементами, обеспечивающими снижение коэффициента трения и схватываемости трущихся поверхностей [5, 6]. К таким материалам относятся покрытия на основе нитрида титана легированного рядом элементов: Zr, Nb, Cr, Hf, Si.

Целью настоящей работы является изучение поведения при трении нанокompозитных покрытий на основе нитрида титана легированного Hf и Si, а также определение взаимосвязи структуры покрытий с их физико-механическими свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

В качестве испаряемого материала использовались цельнолитые катоды Ti+Hf; Ti+Hf+Si, полученные методом вакуумно-дугового переплава. Покрытия осаждались методом вакуумно-дугового осаждения на диски из стали 40X, диаметром 42 мм, толщиной 3 мм. Физико-технологические параметры осаждения приведены в табл. 1. Толщина покрытий составляла 4,5 мкм.

Трибологические испытания проводились на высокотемпературной машине трения *High-temperature Tribometer, CSM Instruments*

Таблица 1
Физико-технологические параметры осаждения

Испаряемый материал	Покрытия	Ток дуги, А	Давление, Па	Напряжения смещения, В	Газ
Ti+Hf	Ti-Hf	100	0,7	100	аргон
Ti+Hf	(Ti-Hf)N	100	0,7	200	азот
Ti+Hf+Si	(Ti-Hf+Si)N	100	0,7	100±200	азот

на воздухе по схеме “шарик-диск”. В качестве контртела использовался шарик диаметром 6,0 мм, из сертифицированного материала – Al₂O₃. Испытания проводились на воздухе (температура окружающей среды 30 °С, атмосферное давление 25,4 атм., влажность 44,0%) при нагрузке 3 Н и линейной скорости 10 см/сек, радиусом кривизны износа 4,06 мм, путь трения составлял 600 метров. Оценивалась интенсивность износа образца и статистического партнера (шарика) по формуле:

$$W = V/(P \cdot l), \quad (1)$$

где W – интенсивность износа, мм³·Н⁻¹·м⁻¹; V – объем удаленного материала, мм³; P – нагрузка, Н; l – путь трения, м.

Определив диаметр износа шарика с помощью оптического инвертированного микроскопа Olympus GX 71, объем удаленного материала на шарике определялся по следующей формуле:

$$V = \pi \cdot h^2 \cdot \{r - (1/3)h\}, \quad (2)$$

где: $h = r - (r^2 - [d/2]^2)^{1/2}$, d – диаметр износа, мм; r – радиус шарика, мм; h – высота сегмента, мм.

Объем удаленного материала покрытия определялся по сечению дорожки износа на поверхности образца с помощью автоматизированного прецизионного контактного профилометра Surtronic 25 производства фирмы Taylor Hobson. Объем удаленного материала образца определялся по формуле:

$$V = s \cdot l, \quad (3)$$

где: l – длина окружности, мм; s – площадь поперечного сечения дорожки износа, мм².

Микротвердость покрытий измерялась на микротвердомере 402 MVD производства фирмы Instron по Виккерсу.

Для изучения морфологии и структуры поверхности использовался электронный ионный сканирующий микроскоп Quanta 200 3D,

оснащенный рентгенофлуоресцентным микроанализатором EDAX. Дифракционный рентгеновский анализ наноструктурных пленок проводился на двух дифрактометрах ДРОН-4 и X'Pert PANalytical (Holland), размер шага $0,05^\circ$, скорость $0,05^\circ/\text{с}$, $U = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$, катод – медь. Для исследований приготовлены поперечные сечения системы покрытие – подложка, полученные с помощью ионного пучка. На сечениях проводился анализ морфологии, структуры и элементного состава микроскопом Quanta 200 3D.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для измерения твердости применялись полированные подложки с $R_a = 0,08 \text{ мкм}$ в виде дисков из стали 45, размером: диаметр $d = 10 \text{ мм}$, высота $\delta = 3 \text{ мм}$. Толщина сформированных покрытий составила $5,0 \text{ мкм}$. В табл. 2 приведены результаты исследований механических свойств покрытий, в частности, твердости в зависимости от технологических режимов осаждения.

Таблица 2

Механические свойства покрытий, сформированных различными режимами осаждения

Покрyтия	Твердость, ГПа	P , Па	$U_{\text{эм}}$, Па	Рабочий газ
Ti-Hf	6,8	0,7	200	аргон
(Ti-Hf)N	31,0	0,7	200	азот
(Ti-Hf-Si)N	55,9	0,7	200	азот
	54,2	0,7	100	азот
	55,8	0,5	200	азот

Для исследований микроструктуры покрытий в качестве подложки применялся кремний. На рис. 1 представлен фотоснимок поверхности (а) и спектральная картина элементного состава синтезированного покрытия (Ti-Hf)N (б).

Из рис. 1 видно, что в процессе осаждения покрытий на поверхности присутствует капельная фракция, что повышает шероховатость поверхности синтезированного покрытия (Ti-Hf)N. Элементный анализ покрытия (Ti-Hf)N свидетельствует о наличии в нем азота (N) в количестве 74,29 ат.%; титана (Ti) – 20,12 ат.%; гафния (Hf) – 2,23 ат.% и железа (Fe) – 3,37 ат.%.

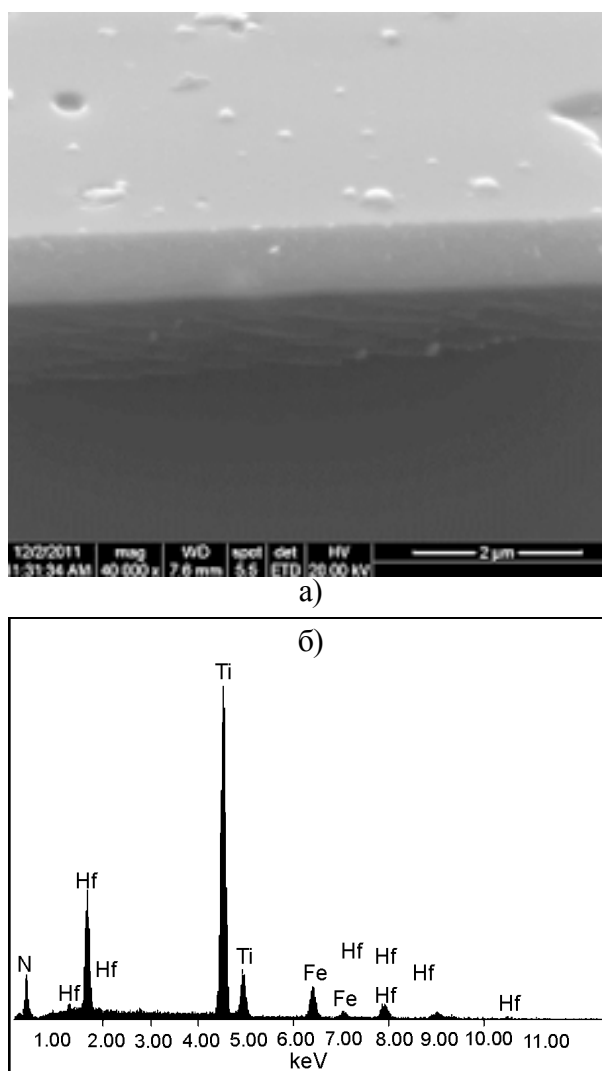


Рис. 1. Микрофотография поверхности покрытия (Ti-Hf)N (а); и спектральная картина элементного состава, полученная с помощью сканирующего электронного ионного микроскопа Quanta 200 3D (б).

Согласно [7] теплота образования в этих системах является относительно большой и отрицательной $\{\Delta H_{298}(\text{HfN}) = -369,3 \text{ кДж/моль}, \Delta H_{298}(\text{TiN}) = -336,6 \text{ кДж/моль}, \Delta H_{298}(\text{Si}_3\text{N}_4) = -738,1 \text{ кДж/моль}\}$, что свидетельствует о достаточно высокой вероятности образования таких систем на всех этапах переноса материала от мишени к подложке. При этом близость значений для TiN и HfN определяет условия для образования достаточно однородного твердого раствора (Ti, Hf)N.

Рентгеноструктурные исследования выявили формирование двухфазной системы: твердый раствор замещения (Ti, Hf)N (т. к. дифракционные пики этой фазы находятся между пиками моонитридов TiN (JCPDS

38-1420) и HfN (JCPDS 33-0592)) и размытые пики слабой интенсивности которые присутствуют на дифракционном спектре в интервале углов $2\theta = 40 \div 60$ относятся к спектру пиков второй фазы силиконитрида $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Размер нанокристаллитов из твердого раствора наноструктурного покрытия изменяется от 3,8 до 10,6 нм при толщине прослойки из силиконитрида $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в $0,8 \div 1,2$ нм, окружающей нанозерна из твердого раствора (Ti, Hf)N [8].

Значения коэффициента трения и износостойкости, полученные при трибологических испытаниях, приведены в табл. 3 и на рис. 2.

Таблица 3

Трибологические характеристики исследуемых вакуумно-дуговых покрытий на основе Ti, Hf, Si и N

Покрытия	Коэффициент трения		Фактор износа покрытия, $\text{мм}^3/\text{нм}$	Фактор износа статистического партнера (контртела), $\text{мм}^3/\text{нм}$
	Начальный	При испытаниях		
Ti-Hf	0,210	0,728	$6,21 \cdot 10^{-5}$	$9,246 \cdot 10^{-7}$
(Ti-Hf)N	0,251	0,944	$1,86 \cdot 10^{-5}$	$1,357 \cdot 10^{-7}$
Ti-Hf-Si)N	0,594	0,845	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,77 \cdot 10^{-6}$

В качестве примера на рис. 3а, б приведены зависимости изменения трибологических характеристик: коэффициента трения, а также износостойкости покрытий (Ti-Hf-Si)N и (Ti-Hf)N в процессе испытаний всухую.

Результаты трибологических исследований указывают на то, что износостойкость покрытий на основе системы (Ti-Hf-Si)N на порядок выше, чем износостойкость покрытия на основе (Ti-Hf)N. Коэффициент трения покрытий (Ti-Hf-Si)N при испытаниях в среднем оказался на 20% ниже коэффициента трения для покрытий системы (Ti-Hf)N.

Работа выполнялась авторами в рамках государственной бюджетной темы НИР № 0110U001257, финансируемой Министерством образования и науки, молодежи и спорта Украины, а также в рамках государственного контракта № 16.552 11 7004 при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации. Авторы признательны профессору Сумского государственного университета А.Д. Погребняку, профессору Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина В.М. Бересневу и профессору Национального технического уни-

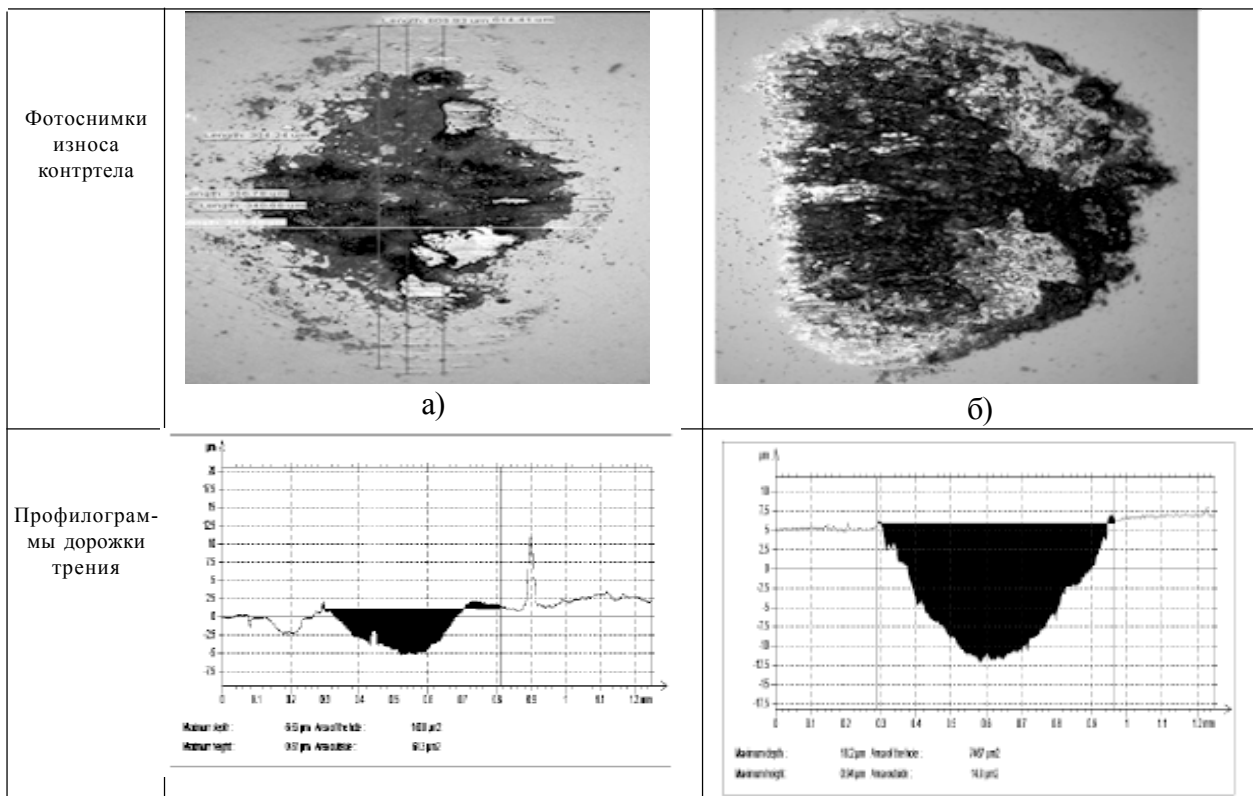


Рис. 2. Результаты трибологических испытаний: а) – дорожка трения покрытия (Ti-Hf)N; б) – дорожка трения покрытия (Ti-Hf-Si)N; износ шара Al_2O_3 – верхние фотоснимки.

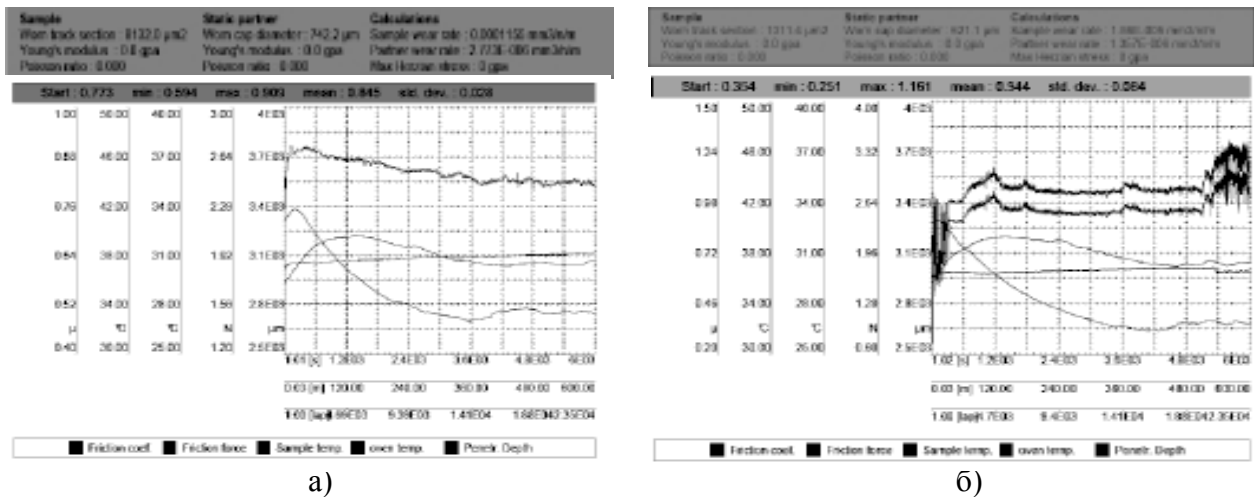


Рис. 3. Изменение трибологических характеристик: а) – системы “покрытие (Ti-Hf-Si)N – контртело (шар) Al_2O_3 ”; б) – системы “покрытия (Ti-Hf)N – контртело (шар) Al_2O_3 ” при испытаниях.

верситета “Харьковский политехнический институт” О.В. Соболю за предоставленные отписки статей и обсуждение результатов работы.

ВЫВОДЫ

1. Методом вакуумного дугового осаждения получены нанокompозитные покрытия двухфазной системы: твердый раствор замещения (Ti, Hf)N и $\alpha-Si_3N_4$. По результатам измерений средний размер кристаллитов твердого раствора (Ti, Hf)N определялся в пределах $3,8 \pm 10,6$ нм.
2. Твердость полученных покрытий (Ti-Hf-Si)N составила 55,9 ГПа.
3. Усредненный коэффициент трения покрытий системы (Ti-Hf-Si)N при трибологических испытаниях на воздухе на 20% ниже коэффициента трения покрытий системы (Ti-Hf)N.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. – М.: Физматлит, 2011. – 400 с.
2. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. и др. Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими методами // Успехи физики металлов. – 2007. – № 3. – С. 171-246.
3. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий

//Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35-64.

4. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурированные пленки // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, №5. – С. 501-509.
5. Наноструктурированные покрытия / Под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссона. – М.: Техносфера, 2011. – 752 с.
6. Азаренков Н.А., Соболю О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. – Харьков: ХНУ, 2011. – 344 с.
7. Смитлз К. Дж. Металлы. – справочник/Пер. с англ, 1980. – 447 с.
8. Погребняк А.Д., Береснев В.М., Шпак А.П. и др. Влияние параметров осаждения на сверхтвердость и стехиометрию наноструктурных пленок Ti-Hf-Si-N // Известия вузов “Физика”. – 2011. – Т. 54, № 11. – С. 38-45.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mamonova M.V., Prudnikov V.V., Prudnikova I.A. Fizika poverhnosti. Teoreticheskie modeli i eksperimentalnye metody. – M.: Fizmatlit, 2011. – 400 s.
2. Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Azarenkov N.A. i dr. Struktura, svojstva i poluchenie tverdyh nanokristallicheskih pokrytij, osazhdaemyh neskol'kimi metodami // Uspehi fiziki metallov. – 2007. – № 3. – S. 171-246.
3. Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. Struktura i svojstva tverdyh i sverhtverdyh nanokompозитnyh pokrytij // Uspehi fizicheskikh nauk. – 2009. – Т. 179, № 1. – S. 35-64.
4. Levashov E.A., Shtanskiy D.V. Mnogofunkcionalnye nanostrukturirovannye plenki // Uspehi himii. – 2007. – Т. 76, № 5. – S. 501-509.

5. Nanostrukturirovannye pokryti/Pod red. A. Kavalejro i D. de Hossona. – M.: Tehnosfera, 2011. – 752 s.
6. Azarenkov N.A., Sobol' O.V., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M. Inzheneriya vakuumno-plazmennyyh pokrytij. – Harkov: HNU, 2011. – 344 s.
7. Smitlz K. Dzh. Metally.– Spravochnik/Per. s angl, 1980. – 447 s.
8. Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Shpak A.P. i dr. Vliyanie parametrov osazhdeniya na sverhtverdost i stehiometriyu nanostrukturnyyh plenok Ti-Hf-Si-N//Izvestiya vuzov "Fizika". – 2011. – T. 54, № 11. – S. 38-45.