

**Р.Ж. Абуова<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Казахская головная архитектурно-строительная академия,  
г. Алматы, Республика Казахстан)

## **СТРУКТУРА ХРОМОНИКЕЛЕВАНАДИЕВЫХ СТАЛЕЙ С КЕРАМИКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМ (TiN-CU) НАНОСТРУКТУРНЫМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ СНИЖЕНИЯ ШУМА**

**Аннотация.** В статье рассматривается структура керамикометаллического наноструктурного покрытия на хромоникелеванадиевую подложку с использованием комплексного спектра современных аналитических методов исследований: оптической микроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, микрорентгеноспектрального анализа.

**Ключевые слова:** наноструктура, спектрометрия, нанопокрывание, микроструктура, рентгенография.

В настоящее время весьма распространен механический шум ударного происхождения, который возникает в основном при ударе зубчатых механизмов в различных производствах. Поэтому весьма актуальным является вопрос создания сплавов на основе железа с повышенной демпфирующей способностью. В основном для уменьшения уровня шума соударений используются изменение химического состава, режимов термообработки, увеличения массы соударяющихся деталей, увеличения длительности соударения, при этом крайне редко используют изменение свойств поверхности металлического материала. Поэтому создание новых поколений покрытий с наноструктурой и многослойной архитектурой с увеличенной площадью межзерновых и межслойных границ дает возможность увеличить долговечность покрытий (время от начала до разрушения промежуточной среды в парах трения), а также сделать прогноз на существенное увеличение времени наработки на отказ изделия с покрытием. Необходимо учесть, что кроме твердости в сочетании с достаточной вязкостью, материал покрытия должен обладать высокой прочностью адгезии по отношению к материалу субстрата. Именно поэтому весьма актуально использовать наноструктурное покрытие для повышения демпфирующих свойств металлических материалов.

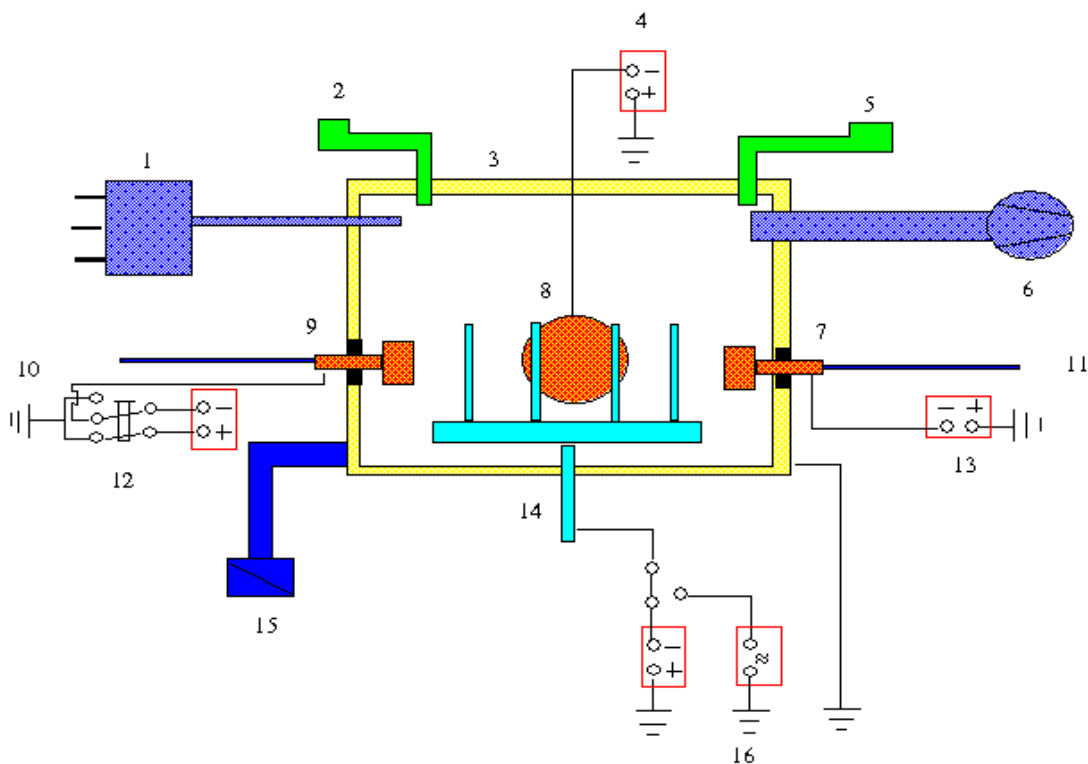
### **Методики проведения исследования**

Для реализации основных положений по формированию многофункциональных покрытий на рабочих поверхностях стали была использована специальная установка ионно-плазменного напыления в вакууме «Булат» ННВ-6.6-ИЗ (в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», Москва). Процесс создания КМНП на поверхности стальных образцов можно разделить на 4 основные этапа:

- подготовительный;
- ионная очистка и нагрев;

- нанесение покрытий;
- охлаждение изделий.

В установке использовали трехкатодную распыляющую систему, включающую катоды из титана ВТ1-0 (99,5%Ti), меди и комбинации ВТ1-0 с вставкой из меди. Ток испаряющей дуги ( $I_d$ ) составлял 120 А, отрицательное напряжение смещения ( $U_c$ ), подаваемое на подложку, изменялось от 80 до 140 В. Время напыления покрытий составляло приблизительно 90 минут. В качестве подложек использовали стали 25Х2НМФА (0,23-0,27% С; 1,30-1,60% Ni; 0,40-0,70% Mn; 0,17-0,35% Si; 0,05% V; 1,80-2,20% Cr; ост. – Fe) и ЭО5 (0,45-0,48% С; 1,0-1,2% Ni; 0,7-0,8% Mn; 0,5-1,2% Si; ,35-0,45% V; 0,9% Cr; 0,3-0,4% Со, ост. - Fe) (рис. 1).



1 – газосмеситель; 2 – вакуумметр; 3 – камера установки; 4 – источник электропитания ускорителя-сепаратора; 5 – система контроля температуры; 6 – вакуумная система; 7, 9 – дуговые испарители; 8 – источник сепарированной плазмы; 10, 11 – системы охлаждения испарителей; 12, 13 – источники электропитания испарителей; 14 – поворотный стол для размещения инструмента; 15 – система нагрева и охлаждения камеры; 16 – источник импульсной подачи напряжения смещения на инструмент.

Рис. 1. Принципиальная схема вакуумно-дуговой установки универсального назначения

Определение механических характеристик разработанных сплавов проводили стандартными методами [1]. Химический состав и профиль распределения элементов по глубине покрытий определялся методом оптического тлеющего разряда (ОЭСТР) на установке PROFILER-2 (Horiba Jobin Yvon, Франция).

Метод РФА основан на дифракции рентгеновских лучей, проходящих сквозь кристаллические вещества. Рентгеновские лучи, проходя сквозь вещество, воздействуют на электроны его атомов. Исследование характеристик структуры и фазового состава сформированных керамикометаллических наноструктурных покрытий осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4.

Изучение микроструктуры и элементного состава проводили при помощи полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM-6700F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED-2300F фирмы JEOL (Япония). Высокое разрешение и высокое качество изображения позволяют проводить количественный морфологический анализ и измерение линейных размеров микрорельефа поверхности твердотельных структур, благодаря электронной пушке с холодным катодом, сверхвысокому вакууму и усовершенствованным цифровым технологиям.

Для ряда образцов были проведены исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ [2].

Результаты и обсуждения. В статье приведены результаты исследований процессов структурного и фазообразования покрытия (TiN)-Cu, полученные методом ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления на выплавленных сталях ЭО5 в интервале концентраций меди (от 0 до 20 ат.%).

На изображениях поперечного излома показано, что покрытия обладают столбчатой структурой с поперечными размерами зерен.

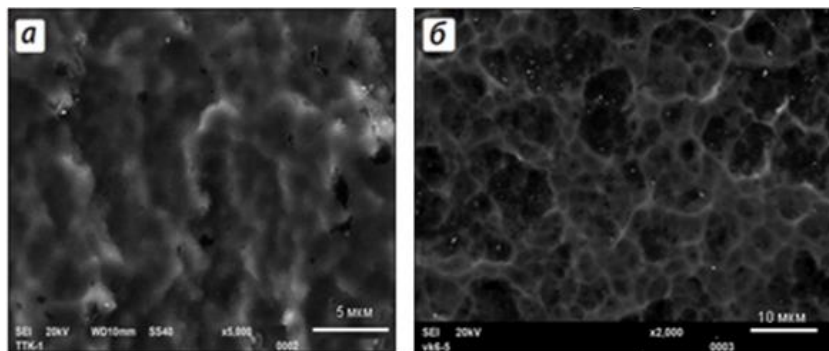


Рис. 2. Внешний вид покрытий TiN-Cu с содержанием меди:  
а) 7 ат%.; б) 14 ат%

Толщина осажденных КМНП соответствовала приблизительно 2,05 мкм и регулировалась за счет времени осаждения. Проведенное исследование структуры покрытий на торцевом шлифе на РЭМ высокого разрешения показывает, что покрытие представляет собой наноструктуру с заметно различимыми по контрасту слоями различных нитридных фаз (см. рис. 3). Оценка толщин отдельных

слоев в покрытии, проведенная по ним, свидетельствует, что их значения соответствуют размерам, определенным при анализе распределения элементов в покрытии методом РФЭС при его послойном травлении, и составляют 20-25 нм.

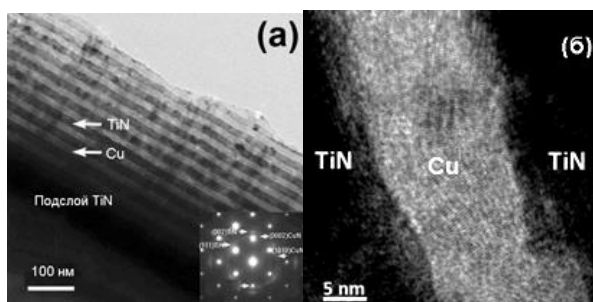


Рис. 3. РЭМ изображение поперечного сечения покрытий TiN-Cu (а и б)

По данным оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда соотношение между медью и титаном соответствует для покрытия TiN-Cu, которое показано на рисунке [3]. По-видимому, при образовании этих фаз происходит замещение атомов азота в соединении TiN медью и никелем с образованием купротитана и никелида титана, что приводит к избытку азота на поверхности растущего покрытия. Адсорбированный азот не успевает полностью выделиться в атмосферу и остается в материале покрытия, формируя макропористость. Подтверждением этого является увеличивающаяся избыточность азота в покрытии по отношению к его количеству, необходимому для формирования нитрида титана стехиометрического состава, в покрытии TiN с содержанием 14% (ат.) Cu [4].

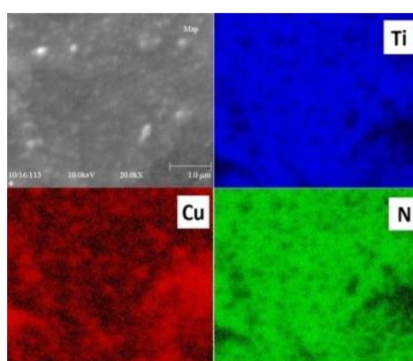


Рис. 4. Распределение элементов на участке покрытия TiN-Cu (с содержанием меди 14%)

На рисунке 5 приведены изображения, полученные ПЭМ, кристаллитов фаз покрытия TiN-Cu, содержащих различное количество меди. Средний размер, оцененный по темнопольным и светлопольным изображениям структуры покрытий, изменяется от 100 (для КМНП (TiN)) до 15 нм при увеличении содержания как меди до 15% (ат.). Покрытие состоит из случайно ориентированных относительно

друг друга кристаллитов. Об этом свидетельствуют ярко выраженные кольца дифракции на электронограммах (рис. 5 ж и з). Отсутствие заметной текстуры нитридной фазы подтверждается и данными рентгеноструктурного анализа, который свидетельствует о большей интенсивности линии рентгеновской дифракции TiN (200) по отношению к (111) (рис. 6). Уменьшение размера кристаллитов нитридной фазы с увеличением концентрации меди и никеля говорит об их блокирующем влиянии на процесс роста зерен нитридной фазы [5].

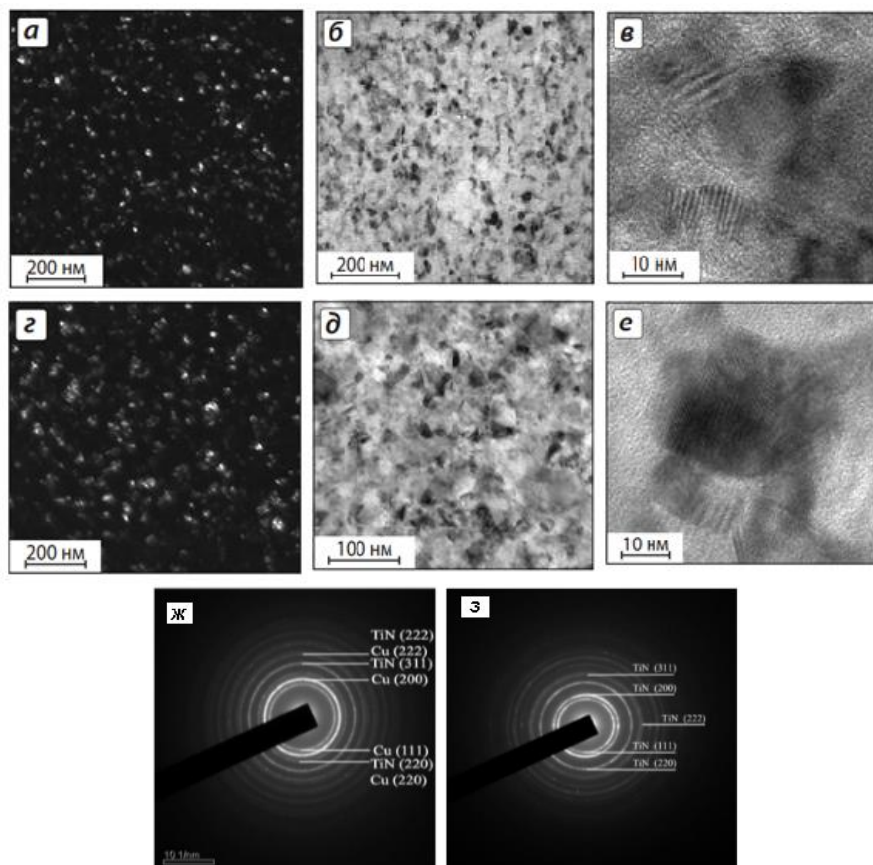


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения структуры покрытий TiN–Cu с содержанием меди: (а), (б), (в) – 14 ат.%; (г), (д), (е) – 7 ат.%; и покрытий (а), (г) – темнопольное изображение; (б), (д) – светлопольное изображение; (в), (е)– изображения высокого разрешения; (ж) и (з) – электронограмма покрытий с содержанием меди 14 ат.% и 7 ат.% соответственно

Рентгеновские дифрактограммы (рис. 6) и электронограммы (рис. 7) свидетельствуют о наличии только нитрида титана в КМНП TiN-Cu с содержанием меди 7 ат.% соответственно. Линии дифракции фаз, содержащих медь и никель, на рентгенограммах и электронограммах отсутствуют. Это говорит об их рентгеноаморфности. При количествах меди более 10 ат.%, а именно 14 ат.% на рентгенограммах покрытия TiN-Cu появляются линии рентгеновской дифракции меди, содержащей фазы.



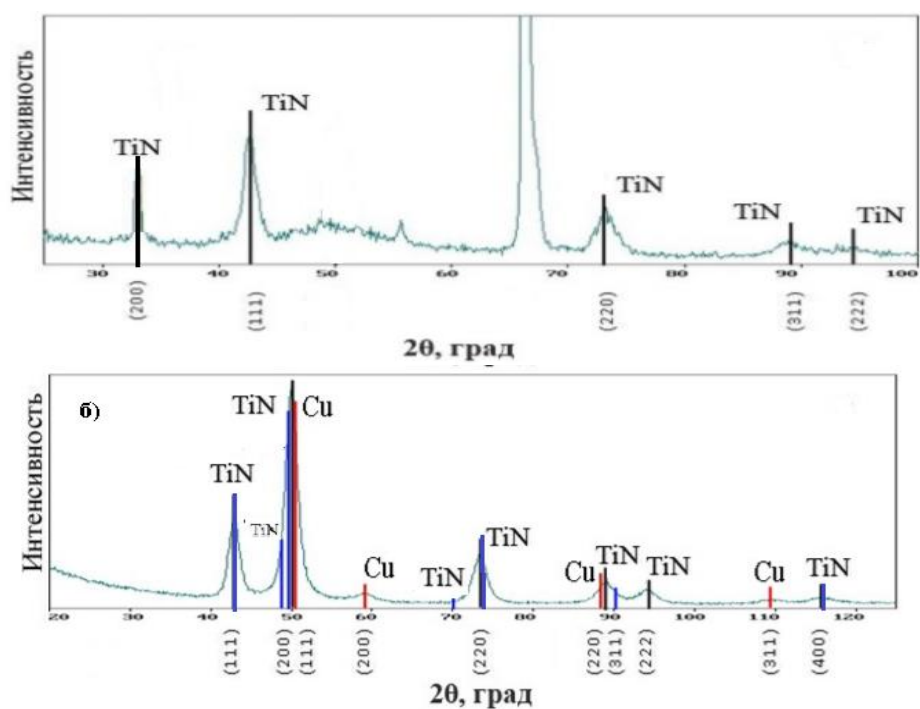


Рис. 6. Характерные рентгеновские дифрактограммы для покрытий (TiN-Cu с концентрацией меди а) 7 ат. %, б) 14 ат. %.

На всех полученных рентгенограммах покрытий TiN-Cu с содержанием меди ~ до 14 ат. % соответственно присутствуют дифракционные пики нитрида титана от плоскостей (111), (200), (220) и (222) (рис. 6). Соотношения их интенсивностей свидетельствуют о том, что это поликристаллический нитрид титана [6]. Одновременно с этим, из анализа фотоэлектронных спектров высокого разрешения электронов Cu2p (рис. 7) покрытий TiN-Cu с содержанием Cu 7 и 14 ат.% соответственно видно, что максимумы пика Cu2p<sub>3/2</sub> локализованы на энергии связи 945 эВ [7] соответственно, что соответствует энергии связи металлической меди и никеля.

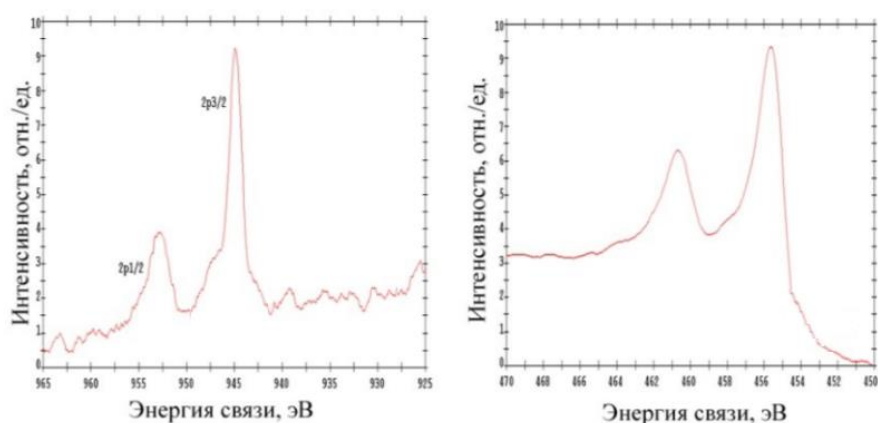


Рис. 7. Фотоэлектронные спектры высокого разрешения электронов Cu2p (а) и Ti2p (б)

Сопоставление данных РФА и РФЭС подтверждает факт рентгеноаморфности металлических фаз в покрытиях данного состава. Результаты РФЭС, свидетельствующие о локализации максимум пика электронов  $Ti2p_{3/2}$  (рис. 4 б) на энергии связи 456,0 эВ, характерной для связи  $Ti$ , показывают присутствие в составе исследуемых покрытий фазы на основе нитрида титана.

### Заключение

Керамикометаллические наноструктурные покрытия  $TiN-Cu$  осаждались методом вакуумно-дугового испарения катода с поочередным нанесением слоев  $TiN$  и  $Cu$ . Для детального анализа влияния условий осаждения и изменения толщины слоев на структурно-фазовое состояние было получено две серии покрытий. Проведенное исследование структуры покрытий показывает, что покрытие представляет собой наноструктуру с заметно различимыми по контрасту слоями различных нитридных фаз. В КМНП  $TiN-Cu$  с содержанием меди 7 ат.% рентгеновские дифрактограммы и электроннограммы свидетельствуют о наличии только нитрида титана. При рентгеноаморфности отсутствуют линии дифракции фаз, содержащих медь и никель, на рентгенограммах и электроннограммах. При количествах меди более 10 ат.%, а именно 14 ат.% на рентгенограммах покрытия  $TiN-Cu$  появляются линии рентгеновской дифракции меди, содержащей фазы.

### Литература:

1. Постников Б.С. Внутреннее трение в металлах. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
2. Купцов К.А. Разработка твердых износостойких наноструктурированных покрытий  $Ti-Cr-Si-C-N$  и  $Ti-Al-Si-C-N$  с высокой термической стабильностью и жаростойкостью: дис. канд. техн. наук. – М., 2015. – 58 с.
3. Knotek O., Löffler F., Krämer G. // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – V. 54-55. – P. 476.
4. Коваль Н.Н. Генерация низкотемпературной газоразрядной плазмы в больших вакуумных объемах для плазмохимических процессов / Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, И.В. Лопатин, Ю.Х. Ахмадеев, В.В. Шугуров, О.В. Крысина, В.В. Денисов // *Российский химический журнал*. – 2013. – Т. LVII. – № 3–4. – С. 121-133.
5. Ion beam deposition of  $TiN-Ni$  nanocomposite coatings [Текст] / A. Akbari, C. Templier, M.F. Beaufort, D. Eyidi, J.P. Riviere // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206. – P. 972-975.
6. Enhancing toughness of  $CrN$  coatings by  $Ni$  addition for safety-critical applications [Текст] / P.Ch. Wo, P.R. Munroe, Zh.T. Jiang // *Materials Science and Engineering A*. – 2014. – Vol. 596. – P. 264-274.
7. Елютин А.В. Свойства нанокристаллических Arc-PVD-покрытий  $TiN-Cu$  [Текст] А.В. Елютин, И.В. Блинков, А.О. Волхонский, Д.С. Белов; *Неорганические материалы*. – 2013. – Т. 49. – № 11. – С. 1193-1200.

Мақалада заманауи аналитикалық зерттеу әдістерінің кешенді спектрін қолдана отырып, хромоникелеванадийлі субстратқа керамикалық металл наноқұрылымдық жабынның құрылымы қарастырылады: оптикалық микроскопия, сканерлеу және мөлдір электронды микроскопия, рентгенофазалық талдау, рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия, микрорентгеноспектральды талдау.

**Түйін сөздер:** *наноқұрылым, спектрометрия, наноқұрылым, микроқұрылым, рентгенография.*

*The article deals with the structure of a ceramic-metal nanostructured coating on a chromon-ikelevanadium substrate using a complex spectrum of modern analytical research methods: optical microscopy, scanning and transmission electron microscopy, x-ray phase analysis, x-ray photoelectron spectroscopy, and microrentgenospectral analysis.*

**Key words:** *nanostructure, spectrometry, nano-coating, microstructure, x-ray.*