

УДК 669.716.9

СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ TiN–Ni, ИХ ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

© 2014 г. **И. В. Блинков, А. О. Волхонский, Д. С. Белов, Н. Ю. Табачкова, М. И. Воронова, В. А. Андреев, М. Н. Сорокин**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва
ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», г. Москва

Статья поступила в редакцию 23.07.13 г., доработана 24.10.13 г., подписана в печать 28.10.13 г.

И. В. Блинков – докт. техн. наук, профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4), Тел.: (499) 236-70-85. E-mail: biv@misis.ru.

А. О. Волхонский – канд. техн. наук, ассистент той же кафедры. E-mail: abvest@mail.ru.

Д. С. Белов – аспирант той же кафедры. E-mail: lightning4s@yandex.ru.

Н. Ю. Табачкова – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник

Центра коллективного пользования «Металлургия и материаловедение» НИТУ «МИСиС». E-mail: ntabachkova@gmail.com.

М. И. Воронова – научный сотр. кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС».

Тел.: (495) 638-45-46. E-mail: mvoron@bk.ru.

М. Н. Сорокин – ст. науч. сотр. НИЛ сверхтвердых материалов НИТУ «МИСиС». Тел.: (495) 638-44-67.

В. А. Андреев – канд. техн. наук, зам. ген. директора ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

(117449, г. Москва, ул. Карьер, 2а, стр. 1). E-mail: andreev.icmateks@gmail.com.

Проведены исследования процессов структуро- и фазообразования при получении композиционных ионно-плазменных вакуумно-дуговых нанокристаллических покрытий TiN–Ni в широком интервале концентраций никеля (от 0 до 26 ат.%). Установлено, что введение Ni в состав покрытия приводит к измельчению кристаллитов нитридной фазы. Среднеарифметический размер зерен TiN уменьшается от 100–120 до 15–18 нм при изменении концентрации Ni от 0 до 12 ат.% и нормальном распределении частиц по размерам. Дальнейшее повышение содержания Ni сопровождается переходом к полимодальному распределению частиц с увеличением их среднеарифметического диаметра до 27 нм для третьей моды. При концентрации никеля до 12–13 ат.% он в покрытии находится в рентгеноаморфном состоянии. При ее увеличении свыше 13 ат.% в составе покрытий формируется интерметаллид TiNi. Это, в свою очередь, обуславливает появление пористости в структуре осаждаемого слоя. Одновременно с образованием интерметаллида снижается блокирующая роль никеля, что проявляется в росте отдельных зерен TiN до 30–35 нм. Покрытия TiN–Ni характеризуются термической устойчивостью структуры и состава при нагреве до 800 °С.

Ключевые слова: ионно-плазменное осаждение, структурообразование, фазообразование, система Ti–Ni–N, наноструктурирование, кристаллиты, микродеформации, зародышеобразование, коалесценция, коагуляция, рекристаллизация, распределение размеров.

There were carrying out investigations of processes of structuring and phase formation during receiving of composite ionic-plasma vacuum-arc nano crystal coatings TiN–Ni in broad interval of concentrations of nickel (from 0 to 26 at.%). There was defined that introduction of Ni into composition of coating leads to milling of crystallites of nitride phase. Average grain size of TiN reduced from 100–120 to 15–18 nm under alteration of concentration Ni from 0 to 12 at.% and normal distribution of grain size. Further increasing of Ni composition accompanied with transition to polymodal distribution of particles with increasing of average diameter up to 27 nm for tertiary mode. At concentration of Ni up to 12–13 at.% nickel in coating is in X-ray amorphous state. Under it increasing more than 13 at.% in the composition of coating is formed intermetallide TiNi. This, in turn, stipulated appearance of porosity in the structure of deposited layer. Simultaneously with formation of intermetallide decreasing blocking role of nickel, and this is appeared in the growth of single grains of TiN up to 30–35 nm. Coatings TiN–Ni are characterized by thermal stability of structure and composition at heating up to 800 °C.

Key words: ionic-plasma deposition, structuring, phase formation, system Ti–Ni–N, nan patterning, crystallite, micro deformation, nucleation, coalescence, coagulation, recrystallization, size distribution.

ВВЕДЕНИЕ

Нитриды переходных металлов (Ti, Zr, Cr) характеризуются повышенной твердостью, антикоррозионными свойствами и относительно высокой трещиностойкостью. Поэтому покрытия, синтезируемые на их основе, применяются

для улучшения эксплуатационных характеристик обрабатываемого инструмента, узлов трения машин и механизмов, работающих в условиях высоких температур, давлений и агрессивных сред [1, 2]. Управление структурой, а значит, и свойствами, в процессе формирования однокомпонентных нитридных покрытий, в том чис-

ле их наноструктурирование, затруднено из-за ограниченной возможности протекания в таких системах фазовых превращений, сдерживающих рост зерен.

Возможность измельчения зеренной структуры для нитридных покрытий расширяется при введении дополнительных элементов [3, 4]. Формирование многофазных структур на их основе способствует подавлению роста зародышей отдельных фаз, сдерживанию процессов рекристаллизации кристаллитов первичных нитридов. Так, в системе Ti–Cr–Al–N такими вторичными фазами могут быть CrN и Cr₂N, выделяющиеся из твердого раствора (Ti, Cr, Al)N. Появление нитридных фаз хрома сопровождается измельчением кристаллитов TiN в структуре покрытия, размер которых уменьшается со 100 до 10 нм.

В последнее время были предложены нанокомпозитные сверхтвердые покрытия, разделенные тонкой прослойкой аморфной фазы. В них подавлены деформационные процессы, дислокационная активность, скольжение границ зерен и микротрещины. К таким системам относятся покрытия nc-TiN/a-Si₃N₄, nc-TiC/a-C, имеющие твердость более 80 ГПа.

Один из методов наноструктурирования покрытий на основе нитрида титана – это введение в их состав элементов, не образующих нитриды и не взаимодействующих с TiN. Располагаясь по границам зародышей формирующейся нитридной фазы, они ограничивают возможность их роста. В качестве таких компонентов могут быть использованы медь [5–7] и никель [8]. Однако введение металла в покрытие может существенно повлиять на его теплопроводность, трибологические характеристики, что существенно изменит эксплуатационные свойства композита покрытие–основа, в частности износостойкость [5].

Таким образом, актуальным представляется создание высокотвердых термически стабильных многокомпонентных наноструктурных покрытий TiN–Ni, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, с заданными свойствами, определяемыми характеристиками структуры и составом. Настоящая работа посвящена изучению процессов структуро- и фазообразования покрытий TiN–Ni и исследованию их термической стабильности.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для нанесения покрытий использовали установку ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления с тремя испаряемыми катодами, оснащенную сепараторами капельной фазы. Осаждение покрытий осуществляли в атмосфере реакционного газа азота ($P_{N_2} = 3 \cdot 10^{-3}$ Па) на подложки из твердого сплава ВК6. Применяли катоды из сплава VT5 (5ат.%Al–95ат.%Ti), сплава с памятью формы на основе никелида титана марки ТН1 производства ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», г. Москва (нитинол состава 50ат.%Ti–50ат.%Ni) и комбинированные из сплава VT5 со вставкой из Ni.

Ток испаряющих дуг (I_d) составлял 120 А на катоде из сплава VT5 и варьировался от 120 до 160 А на катодах, содержащих никель. Отрицательное напряжение смещения (U_c), подаваемое на подложку, изменялось от –80 до –160 В. Время напыления покрытий составляло 90 мин, их толщина была в пределах 3,9–4,1 мкм.

Изучение морфологии и состава покрытий осуществлялось с применением полевого растрового электронного микроскопа JSM-7600F и JSM-6700F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED-2300F («JEOL», Япония).

Для определения фазового состава покрытия проводилась съемка на дифрактометрах Ultima 4 («Rigaku», Япония) и D8 Discover («Bruker-AXS», Германия).

Рентгеновские исследования на дифрактометре Ultima 4 осуществлялись с использованием CoK_{α} -излучения и графитового монохроматора на дифрагированном пучке в асимметричной геометрии (угол между падающим лучом и поверхностью образца составлял $\alpha = 5^\circ$) [9]. Количественный фазовый анализ выполнялся с помощью метода Ритвельда [10]. Для определения областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины микродеформаций решетки (ϵ) нитрида титана велась съемка двух отражений (111) и (222) в симметричной геометрии.

Выделение физического уширения проводилось совместной аппроксимацией двух порядков отражений эталона и образца псевдофункциями Фойгта [11]. В качестве эталона использовался порошок мелкозернистого германия (10–20 мкм).

Измерения на дифрактометре D8 Discover проводили в геометрии параллельного пучка.

Источником излучения CuK_α являлась рентгеновская трубка с медным анодом. Фокус – линейчатый; щель после трубки и зеркала – 1 мм; режим съемки – 40 кВ / 40 мА. Для увеличения интенсивности первичного пучка и его частичной монохроматизации и коллимации в плоскости дифракции применяли зеркало Гебеля. На дифрагированном пучке после образца использовали вертикальную щель Соллера. Горизонтальная расходимость пучка (в плоскости дифракции) составляла $0,03^\circ$. Ширина падающего пучка ограничивалась щелью размером 1 мм. Вторичный монохроматор не применялся. Режим измерения: 2θ -сканирование при фиксированном угле падения $\theta = 10^\circ$.

Качественный фазовый анализ выполняли с помощью программы EVA («Bruker-AXS») и базы данных ICDD в формате PDF-2. Используя программу TOPAS из ПО к дифрактометру D8 Discover, так же как и при исследовании дифрактометром Ultima 4, были определены значения параметра решетки нитрида титана, размера ОКР и величины микродеформаций кристаллитов TiN с учетом аппаратной функции прибора, которая была определена из дифрактограммы от LiNbO_3 (внутрилабораторный тестовый образец).

Результаты рентгеновских исследований, полученные с использованием двух разных дифрактометров, показали совпадение определяемых характеристик в пределах погрешностей соответствующих методик.

Химический состав и энергия связи элементов фаз покрытия были исследованы на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (РФЭС) PHI 5500 ESCA («Perkin-Elmer», США). Возбуждение фотоэмиссии производилось на AlK_α -излучении ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 300 Вт. При этом давление остаточных газов в камере анализа составляло $(4\div 5)\cdot 10^{-10}$ Тор. Методом факторов относительной чувствительности определялись атомные концентрации элементов по обзорным спектрам. При энергии пропускания анализатора 11,75 эВ и плотности сбора данных 0,1 эВ/шаг были сняты спектры высокого разрешения.

Структурные исследования покрытий проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 2100 высокого разрешения (JEOL, Япония). Съемка велась при уско-

рящем напряжении 200 кВ, в качестве источника электронов использовался катод LaB_6 . Для утонения образца применялось ионное травление аргоном на установке Precision Ion Polishing System («Gatan», США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные по элементному составу синтезированных покрытий свидетельствуют о том, что в ходе ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения удалось их сформировать в широком интервале концентраций никеля ($C_{\text{Ni}} = 0\div 26$ ат.%) за счет изменения тока дуги, испаряющей **Ni-содержащий катод, и использования различных катодных систем.** При одном его значении при работе с одной испаряемой катодной системой (катоды из сплавов VT5 и никелида титана TN1) изменение напряжения смещения от -80 до -140 В приводило к уменьшению содержания Ni в покрытии примерно на 10–15 %.

Отношение содержаний N/Ti во всех образцах оставалось примерно постоянным – около 0,85, независимо от количества никеля при варьировании U_c от -80 до -110 В, однако при увеличении U_c до -140 В оно уменьшалось до 0,78. Таким образом, можно предположить, что кристаллическая фаза TiN в сформированном покрытии находится в нестехиометрическом состоянии и при повышении U_c дефектность кристаллической решетки нитрида титана по азоту возрастает.

Морфологические исследования поверхности покрытий и их торцевых изломов показали, что для образцов с содержанием никеля до $C_{\text{Ni}} \sim 12\div 13$ ат.% характерна плотная структура ячеистого строения, которая во многом объясняется повторением покрытием рельефа поверхности подложки, на которой после предварительной газоабразивной обработки образуется заметная шероховатость ($R_a \sim 0,1$ мкм). В структуре покрытия отсутствует капельная фаза, что обеспечивается наличием в испарительной системе каплеуловителей. Снимки поверхности образцов представлены на рис. 1.

Поверхность образцов с большим содержанием никеля ($> 12\div 13$ ат.%) характеризуется довольно рыхлой структурой. Одной из причин перехода от ячеистой плотной структуры к более рыхлой, вероятно, является плохая смачиваемость TiN ни-

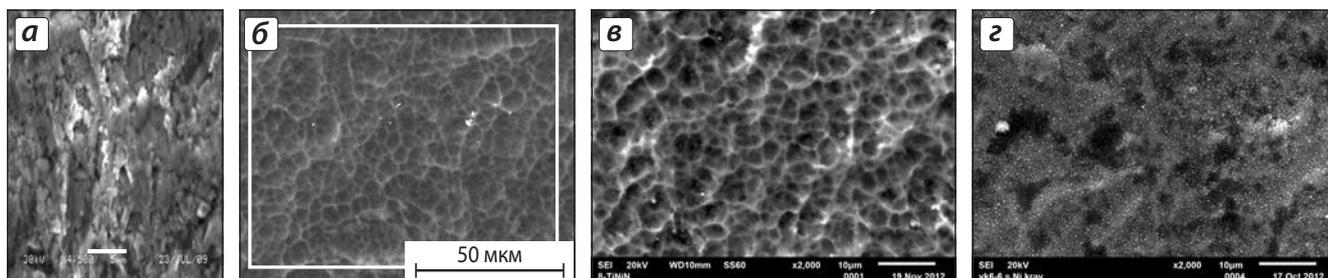


Рис. 1. Изображения поверхности исходного твердого сплава ВК6 (а) и покрытия TiN-Ni с концентрацией C_{Ni} = 0,8 ат.% (б), 12 ат.% (в) и 22 ат.% (г)

кем (угол $\Theta \sim 130^\circ$ для стехиометрического TiN). На рис. 1, г показана поверхность покрытий при $C_{Ni} \sim 22$ ат.%. Видно, что в структуре появляется дополнительная составляющая – сферические частицы диаметром около 100 нм. По данным РФА можно предположить, что это частицы интерметаллида $Ni_{(1-x)}Ti_x$.

Изучение изломов покрытий с содержанием никеля до 12–13 ат.% показало, что на границе раздела подложка–покрытие отсутствуют поры, трещины и другие несплошности. Сами покрытия имеют плотную структуру (рис. 2, а).

При увеличении концентрации Ni выше 13 ат.% в объеме покрытия наблюдаются внутренние изолированные поры (см. рис. 2, б). Их появление, вероятно, связано не только с плохой смачиваемостью никелем нитрида титана, как упоминалось выше, но и с тем, что при возрастании C_{Ni} в образцах происходит замещение атомов азота в соединении TiN никелем с образованием никелида титана [12], что приводит к избытку азота на поверхности растущего покрытия. Пузырьки адсорбированного азота не успевают полностью выделиться в атмосферу и остаются в материале покрытия в виде пор.

Рентгеновские исследования фазового состава покрытий с $C_{Ni} = 0 \div 12$ ат.% показали, что они однофазны и в пределах чувствительности метода состоят из TiN. На всех полученных рентгенограммах присутствуют дифракционные пики от плоскостей (111), (200), (220) и (222). Соотношения их интенсивностей свидетельствуют о том, что это поликристаллический нитрид титана. Отсутствие пиков рентгеновской дифракции никеля или других Ni-содержащих фаз показывает, что они находятся в рентгеноаморфном состоянии.

В свою очередь, исследования с помощью РФЭС покрытий, содержащих менее 12 ат.% Ni,

свидетельствуют о наличии в них никеля. Энергия связи $Ni2p$ электронов, равная 850 эВ, говорит о его присутствии в состоянии металлической фазы. Анализ фазового состава образцов с концентрацией никеля от 14–15 до 25–26 ат.% обнаружил в них соединения TiN и TiNi. Двухфазность покрытий можно объяснить тем, что при увеличении C_{Ni} происходит замещение атомов азота в нитриде титана никелем, т. е. образуются связи Ti–Ni. Линии рентгеновской дифракции для покрытий TiN–Ni при $C_{Ni} > 13$ ат.% приведены на рис. 3.

Размеры структурных элементов, определенные методами просвечивающей электронной микро-

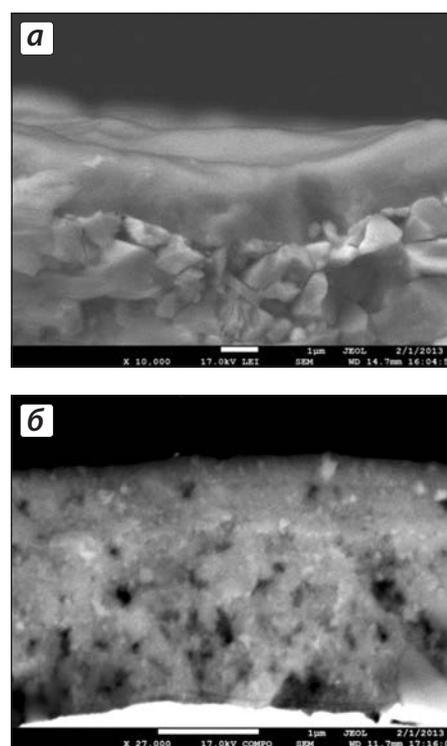


Рис. 2. Изображения характерных торцевых изломов твердого сплава ВК6 с покрытием TiN
а – концентрация Ni менее 13 ат.%, б – более 13 ат.%

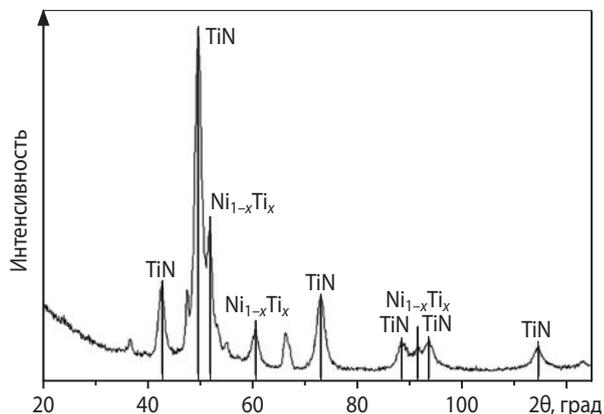


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма для покрытий TiN-Ni с концентрацией никеля 20 ат.%

Таблица 1. Характеристики субструктуры нитридной фазы покрытий TiN-Ni

C_{Ni} , ат.%	ОКР, нм	e , %
0	25	1,30
0,8	21	1,16
2,8	18	1,08
8,5	16	0,25
12,0	12	0,22
22,1	14	0,44
25,7	17	0,61

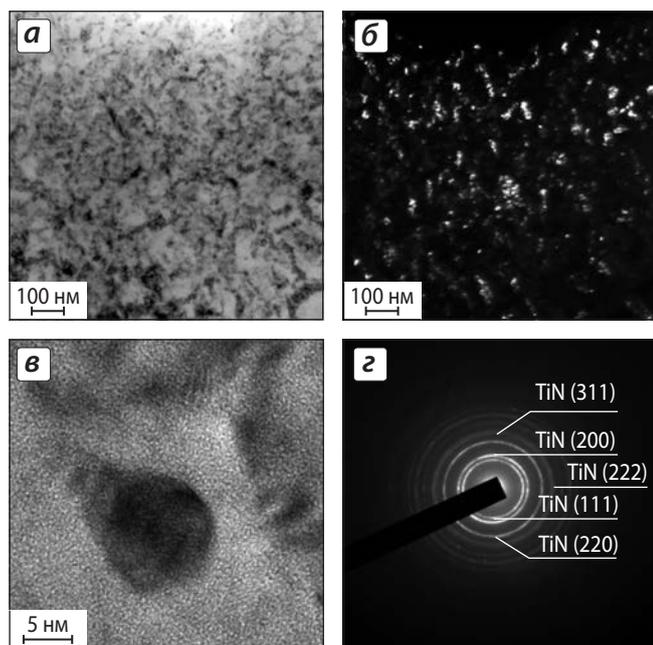


Рис. 4. ПЭМ-изображения зеренной структуры покрытия TiN-2,8ат.%Ni: светлопольное (а), темнопольное (б) и высокого разрешения (в), а также его электроннограмма (г)

скопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА) в нанокристаллических материалах, зависят от особенностей их тонкого строения и используемых методик. Поэтому на современном уровне развития технологий для количественной оценки размерных характеристик наноструктурных материалов целесообразно комплексное исследование с применением различных способов.

При достаточно малых размерах кристаллитов (~ 10 нм) результаты их определения методами ПЭМ и РСА совпадают на вполне удовлетворительном уровне. Однако в наноматериалах с относительно большими структурными элементами размеры зерен, найденные по данным электронной микроскопии, могут заметно превышать значения, определенные с помощью рентгеноструктурного анализа. Это может быть связано с фрагментированием относительно крупных структурных элементов на более дисперсные (например, формирование внутри нанокристаллита субзерен), которые могут быть разориентированы на достаточно малые углы (< 3÷5°), что усложняет их выявление с помощью ПЭМ.

Методом РФА были измерены величины областей когерентного рассеяния и микродеформаций в исследуемых образцах. Полученные результаты сведены в табл. 1.

Микродеформации решетки нитридной фазы в объеме кристаллита достаточно велики. При сравнительно малом среднем размере ОКР ≈ 12÷21 нм наличие подобных высоких микродеформаций свидетельствует о значительном вкладе в этот эффект концентрационных неоднородностей. Уменьшение их значений с ростом C_{Ni} в покрытии, возможно, связано с тем, что пластичный никель релаксирует напряжения в объеме зерна.

Размеры зерен и структура покрытий TiN-Ni оценивались с использованием ПЭМ по светло- и темнопольным изображениям (рис. 4).

Было установлено, что средняя величина зерен (d) нитридной фазы в покрытии TiN-Ni по сравнению с образцом на основе TiN с увеличением концентрации никеля уменьшается, что, по-видимому, связано с его блокирующим влиянием на их рост и определяющей ролью при формировании покрытий процесса зародышеобразования. На рис. 5 представлен график зависимости размера зерна нитридной фазы от содержания никеля в покрытии.

Сравнение данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 5, показывает, что значения ОКР нитрида титана примерно соответствуют размеру его зерна в покрытии TiN–Ni. В то же время в покрытии TiN зерна нитридной фазы размером 100–120 нм фрагментированы на субзерна величиной ~ 25 нм.

С увеличением концентрации никеля в покрытии выше 12–13 ат.% размер зерна нитридной фазы несколько возрастает. Это, вероятно, связано с тем, что при $C_{Ni} \geq 13 \div 14$ ат.% часть Ni расходуется на формирование интерметаллида, что, в свою очередь, влияет на роль этого металла в процессе ограничения роста зерен TiN.

Для количественного описания дисперсности зеренной структуры покрытий TiN–Ni с разным содержанием модифицирующего металла (никеля) с помощью статистической обработки данных ПЭМ были построены функции распределения кристаллитов TiN по размерам, представленные на рис. 6. Зависимости имеют вид, характерный для нормального распределения частиц.

По полученным данным были определены среднеарифметический размер зерен (\bar{d}) и их стандартное отклонение от средней величины (σ). По этим значениям был рассчитан коэффициент вариации размеров частиц:

$$\gamma[d] = \frac{\sigma[d]}{\bar{d}}.$$

Если показатель γ мал ($\sim 10^{-2}$), то систему можно считать монодисперсной [13]. Из табл. 2 видно, что коэффициент вариации размеров зерен нитрида титана в исследуемых покрытиях TiN–Ni соответствует данным значениям, а это говорит о достаточно высокой их однородности, особенно в образце с $C_{Ni} = 12 \div 13$ ат.%.

По виду функции распределения частиц по размерам можно судить о преобладающем механизме формирования конечной дисперсности наносистем [14]. Нормальное, как в нашем случае, их распределение возникает, когда на конечную дисперсность влияет множество факторов (коагуляция и коалесценция, конденсационный рост и др.), ни один из которых не является преобладающим. В этом случае принято считать, что размер определяется процессами зародышеобразования частиц. Данный факт подтверждает наше предположение о том, что введение никеля подавляет рост зерен нитрида титана.

При концентрации никеля в покрытии выше 13 ат.% кривая распределения частиц по размерам,

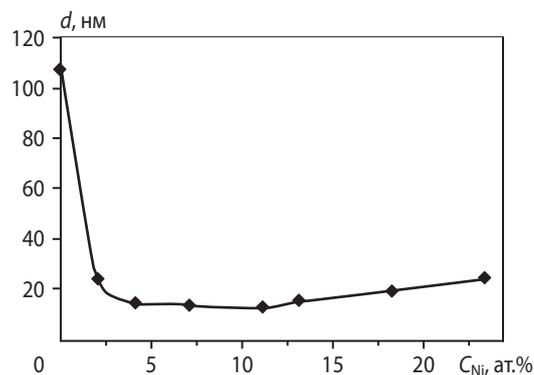


Рис. 5. Зависимость величины размера зерна TiN от содержания никеля в покрытии

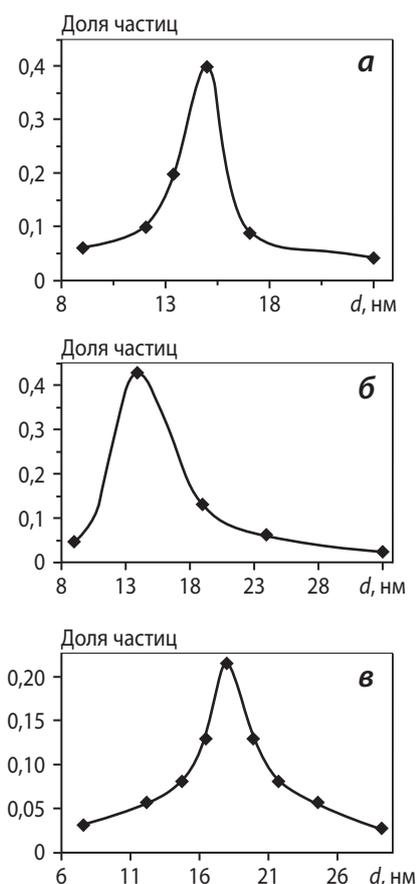


Рис. 6. Распределение размеров зерен TiN для покрытий TiN–Ni с различным содержанием никеля
а – $C_{Ni} = 0,8$ ат.%, б – 2,8 ат.%, в – 12 ат.%

Таблица 2. Параметры распределения размеров зерен TiN для покрытий TiN–Ni с различным содержанием никеля

Состав покрытия, ат.%	\bar{d} , нм	σ , нм	γ
TiN–0,8Ni	16,4	0,91	0,06
TiN–2,8Ni	14,7	0,88	0,06
TiN–12,0Ni	18,0	0,74	0,04

приведенная на рис. 7, является полимодальной, имеет 3 четко выраженных максимума, которые, по нашему мнению, соответствуют моночастицам, агрегатным и агломератным образованиям.

Можно предположить, что при повышенном значении C_{Ni} на формирование покрытий существенное влияние оказывают процессы коалесценции и коагуляции, развивающиеся в системе TiN–Ni из-за уменьшения блокирующего влияния никеля вследствие образования никелида титана.

Одним из самых проблемных свойств нанокристаллических материалов является термическая стабильность. По причине неравновесного состояния при нагреве, в силовых полях или других видах воздействия могут происходить эволюционные процессы в наноструктуре, приводящие к ее деградации и изменению свойств материала.

Для оценки термической стабильности полученных наноструктурных покрытий осуществлялся отжиг образцов в вакууме 10^{-3} Па при $t_{отж} = 600$ °С, 700 °С, 800 °С в течение 1 ч. Рентгенофазовый анализ показал, что состав материала покрытия остался неизменным и соответствует исходному состоянию.

Результаты исследования структуры покрытий приведены в табл. 3. Характерным изменением является понижение микродеформаций при температуре отжига образцов выше 700 °С, что свидетельствует об уменьшении концентрационных неоднородности и дефектности решетки.

Период решетки (a) нитрида титана не изменяется до 700 °С, а при дальнейшем росте температуры наблюдается его незначительное увеличение. Неизменным в пределах погрешности измерений остается и размер зерна нитридной фазы покрытия.

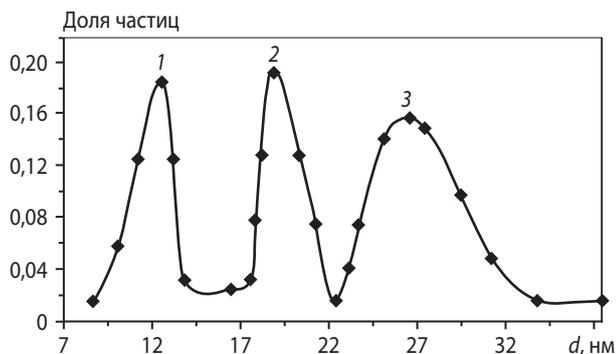


Рис. 7. Распределение размеров зерен TiN для покрытий TiN–20 ат.% Ni
1 – моночастицы, 2 – агрегатные образования, 3 – агломераты

Таблица 3. Изменение параметров субструктуры покрытий TiN–12 ат.% Ni при высокотемпературном отжиге

$t_{отж}$, °С	a , Å	ОКР, нм	e , %
–	$4,2388 \pm 0,0007$	$11,5 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,01$
600	$4,2392 \pm 0,0005$	$11,9 \pm 0,4$	$0,17 \pm 0,01$
700	$4,2380 \pm 0,0003$	$12,1 \pm 0,6$	$0,15 \pm 0,04$
800	$4,2420 \pm 0,0005$	$19,5 \pm 0,6$	$0,08 \pm 0,01$

Это связано, по-видимому, с тем, что никель, введенный в его состав, капсулирует зерно, затрудняя тем самым процессы рекристаллизации. Структура данных покрытий при отжиге вплоть до 700 °С является термостабильной. При $t_{отж} = 800$ °С размеры зерна несколько увеличиваются, что свидетельствует о начале рекристаллизационных процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения получены нанокпозиционные покрытия TiN–Ni на твердом сплаве ВК6, содержащие от 0 до 26 ат.% Ni. Установлено, что введение в состав покрытия никеля приводит к измельчению кристаллитов нитридной фазы. Среднеарифметический размер зерен TiN уменьшается от 100 – 120 до 15 – 18 нм при изменении C_{Ni} от 0 до 12 ат. % при нормальном распределении размеров частиц. Дальнейшее увеличение содержания Ni сопровождается переходом к полимодальному распределению частиц с ростом их среднеарифметического диаметра до 27 нм для третьей моды распределения.

При $C_{Ni} < 13$ ат.% никель в покрытии находится в рентгеноаморфном состоянии. При увеличении его количества в составе покрытий формируется интерметаллид TiNi, что, в свою очередь, сопровождается появлением пористости в структуре осаждаемого слоя. Одновременно с этим образование интерметаллида, по-видимому, уменьшает блокирующую роль никеля, что проявляется в росте отдельных зерен TiN до 30 – 35 нм.

Выявлено, что покрытия TiN–Ni характеризуются термической устойчивостью структуры и состава при нагреве до 800 °С.

Исследования выполнены частично на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №13-03-00619А и Минобрнауки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sundgren J.-E. // Thin Solid Films. 1985. Vol. 128. P. 128.
2. Veprek S., Reiprich S. // Thin Solid Films. 1995. Vol. 268. P. 64–71.
3. Блинков И. В., Волхонский А. О., Юдин А. Г. // Физика и химия обраб. матер. 2011. № 6. С. 18.
4. Veprek S., Veprek-Heijman M. G. J., Karvankova P., Prochazka J. // Thin Solid Films. 2005. Vol. 476. P. 1–9.
5. Блинков И. В., Волхонский А. О., Лаптев А. И. и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. № 2. С. 54–59.
6. Ivanov Yu. F., Koval N. N., Kryzina O. V. et al. // Surface and Coat. Technol. 2012. Vol. 207. P. 430–434.
7. Li Z. G., Miyake S., Kumagai M. et al. // Surface and Coat. Technol. 2004. Vol. 183. P. 62–68.
8. Akbari A., Riviere J. P., Templier C., Le Bourhis E. // Surface and Coat. Technol. 2006. Vol. 200. P. 6298–6302.
9. Шелехов Е. В., Иванов А. Н., Фомичева Е. И. // Завод. лаб. 1989. № 12. С. 41–45.
10. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. // МиТОМ. 2000. № 8. С. 16–19.
11. Иванов А. Н., Шелехов Е. В., Кузьмина Е. Н. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2004. Т. 70, № 11. С. 29–33.
12. Кислый П. С., Боднарук М. С., Боровикова М. С. и др. // Керметы. Киев: Наук. думка, 1985. С. 272.
13. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1974.
14. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.

УДК 621.793

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ КАРБИДОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2014 г. **В. А. Васин, М. В. Прожега, О. В. Сомов**

ОАО «НПП «Полигон-МТ», Московская обл.

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова (ИМАШ) РАН, г. Москва

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 29.08.13 г., доработана 19.02.14 г., подписана в печать 26.02.14 г.

В. А. Васин – докт. техн. наук, ген. директор ОАО «НПП «Полигон-МТ»

(142322, Московская обл., Чеховский р-н, с. Новый Быт, ул. НАТИ, 13). Тел.: (495) 996-07-33. E-mail: vasin-mt@yandex.ru.

М. В. Прожега – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИМАШ РАН (101990, г. Москва, М. Харитоньевский пер, 4).

Тел.: (495) 628-87-30. E-mail: info@imash.ru.

О. В. Сомов – канд. техн. наук, докторант кафедры порошкового материаловедения и наноматериалов ПНИПУ

(614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: ovsomov@mail.ru.

На модернизированной машине трения СМТ-1 проведены исследования трибологических свойств опытных стальных образцов с пиролитическим карбидохромовым покрытием. Показано, что применение таких покрытий на стали 40Х позволит улучшить фрикционные свойства стальных дисков гидромеханической коробки передачи (ГМКП), а это приведет к увеличению их износостойкости, сокращению времени взаимного буксования, снижению температуры в контакте рабочих поверхностей дисков трения и уменьшению риска их коробления, приводящего к ухудшению работоспособности ГМКП в целом.

Ключевые слова: пиролитическое карбидохромовое покрытие, фрикционная пара, трибологические свойства, коэффициент трения, износостойкость, интенсивность изнашивания.

There were presented results of investigations of tribological properties of trial steel prototype with pyrolytic chromium carbide (CrC) with the use of upgrade friction machine SMT-1. There was demonstrated that application of such coatings on the steel 40X allows improve frictional properties of steel disc's of hydromechanics transmission (HMT), that will be lead to increasing of its abrasion resistance, cutting time of mutual skid, decreasing of temperature in the contact of working surface of friction disc and decreasing of warp of disc's risk, which leads to degradation of HMT operating capacity.

Key words: pyrolytic chromium carbide coating, friction couple, tribological properties, friction factor, abrasion resistance, wear rate.