

СЕКЦИЯ 3

**Современные научные исследования в области
физико-математических и технических дисциплин****ФОРМИРОВАНИЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ
ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

М. М. Барковская, О. Ф. Савчук, Р. А. Пуляшко

*Учреждение образования «Брестский государственный
технический университет», г. Брест, Республика Беларусь*

Как известно, в создании покрытий, обладающих самой разнообразной структурой и уникальными прочностными свойствами, достигнуты значительные успехи. Кроме этого их функциональные характеристики в значительной степени определяются структурой, составом и методами получения. Однако к покрытиям, эксплуатируемым в экстремальных условиях (при высоких температурах и/или в химически агрессивных средах), предъявляются особые требования. В настоящее время активно ведется поиск оптимальных режимов их осаждения либо создаются многослойные покрытия комбинированными методами, позволяющими за счет введения дополнительного слоя придавать покрытиям в целом совершенно новые свойства. Целью работы являлось установление закономерностей и особенностей формирования структурно-фазового состояния, изменения элементного состава и свойств покрытий на основе системы Ti-Cr-N, сформированных вакуумно-дуговым методом при совмещении потоков титана и хрома.

Покрытия TiCrN наносились на сталь Ст3 на технологической установке ВУ-2МБС, которая позволяет реализовать процесс ионно-плазменной модификации поверхности материалов в едином цикле, включающем ионную очистку и напыление покрытий [1]. В результате ионной очистки происходит разогрев образцов до температуры 400–500 °С, активация поверхностного слоя и его очистка, обеспечивающая улучшение адгезии наносимого покрытия к подложке. Стадия осаждения осуществлялась сразу же после стадии «ионной очистки» путем уменьшения значения потенциала, подаваемого на основу. Изменение технологических параметров вакуумно-дугового осаждения – тока дуги хромового катода и потенциала, подаваемого на подложку, позволило сформировать две серии образцов.

Для первой серии образцов методом Оже-электронной спектроскопией было обнаружено, что в процессе вакуумно-дугового осаждения формируются покрытия TiCrN, в которых металлические компоненты (Ti и Cr), а также азот равномерно распределены по глубине. При росте тока дуги хромового катода от 80 до 130 А концентрация хрома увеличивается от 25 до 35 ат. %, что обусловлено изменением характеристик плазменных потоков: происходит увеличение потока однозарядных ионов Cr⁺, сопровождаемое снижением доли двух-

зарядных ионов Cr^{2+} в плазме, за счет их перезарядки на молекулах азота по следующей схеме.

В случае вариации потенциала, подаваемого на подложку, от 0 до -60 В в покрытиях TiCrN концентрация хрома преобладает над титаном и составляет 30–32 ат. %. Дальнейший рост потенциала от -120 до -230 В приводит к перераспределению соотношения металлических компонентов в покрытии – содержание хрома уменьшается до 18–20 ат. % при одновременном возрастании концентрации титана до 30–32 ат. %. Уменьшение концентрации хрома в покрытиях $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,64$) обусловлено увеличением средней кинетической энергии осаждаемых ионов Ti и Cr, влияющей на процессы осаждения и распыления на поверхности.

Проведенные рентгеноструктурные исследования выявили, что во всем исследуемом концентрационном диапазоне в покрытиях $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,70$) образуется однофазное состояние – твердый раствор $(\text{Ti,Cr})\text{N}$ с ГЦК-решеткой (структурный тип NaCl), образованный на базе кристаллической решетки TiN , в которой часть атомов Ti замещено атомами Cr [2, 3]. Установлено, что в покрытиях TiCrN формируется преимущественная ориентация плоскости (200), параллельно поверхности стальной основы и обладающей наибольшей ретикулярной плотностью, что отвечает минимуму поверхностной энергии. Этот критерий является определяющим при зарождении ориентации кристаллитов при относительно высокой поверхностной энергии, но невысоком действии деформационного фактора в результате осаждения покрытий.

Следует отметить, что разработка новых составов защитных покрытий может осуществляться только на основе анализа их механических характеристик. Применение метода Оливера-Фарра для анализа кривых «нагрузка-глубина» ($P-h$ диаграмм), полученных методом непрерывного индентирования, в сочетании с методикой определения истинной твердости позволяет определить твердость покрытий, исключая влияние стальной основы. Обнаружено, что в покрытиях $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,64$) твердость составляет 32,5–35,9 ГПа. Упрочнение покрытий обусловлено суммарным воздействием нескольких факторов: (1) формированием твердого раствора, (2) уменьшением размеров кристаллитов (6–8 нм), (3) наличием сжимающих остаточных напряжений, величина которых достигает $-4,0$ – $(-6,2)$ ГПа в зависимости от условий осаждения, а также (4) изменением характера химических связей системы из-за увеличения содержания атомов хрома. Все механизмы действуют одновременно, при этом наибольший вклад в эффект упрочнения вносит твердорастворный механизм.

Исследование трибологических свойств покрытий показало, что добавление в покрытие TiN хрома с концентрацией 18–32 ат. % приводит к уменьшению коэффициента трения до 1,3–1,8 раз, причем наиболее низкие значения наблюдаются для покрытий $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$, в которых концентрация хрома составляет 18–20 ат. %. Основным видом изнашивания покрытий $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0,36 < x < 0,64$) является изнашивание в результате упругопластического деформирования, сопровождаемое окислительным и абразивным износами. Таким образом, наилучшими трибомеханическими характеристиками с точки зрения практического применения обладают покрытия TiCrN с концентрацией

хрома 18-20 ат. %, имеющие высокую твердость, износостойкость, а также низкий коэффициент трения.

Поскольку механизмы работают не только в обычных условиях, но и в различных химически агрессивных средах, необходимо чтобы наносимые покрытия обладали повышенной стойкостью к окислению и коррозии. В результате изотермических отжигов выявлено, что в интервале температур 600–800 °С рост сплошных оксидных слоев на поверхности покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$) происходит по параболическому временному закону. Это свидетельствует о том, что образующиеся оксидные слои несут защитный характер и оказывают сопротивление проникновению кислорода вглубь покрытия, а скорость окисления определяется диффузионными процессами через них.

Совокупность экспериментальных данных [3, 4], полученных в результате изохронных отжигов, свидетельствует о стойкости покрытий $TiCrN$ к окислению в диапазоне температур 500–900 °С. Кроме этого, при низких температурах (500–600 °С) на поверхности покрытий формируются одиночные наноразмерные кристаллиты оксидов титана (структура рутил) и хрома, которые с ростом температуры (до 900 °С) образуют плотный защитный оксидный слой, представляющего собой слоистую структуру, состоящую из (1) внешнеповерхностного рыхлого слоя рутила, образованного вследствие диффузии титана, направленной наружу, (2) под которым находится внутренний смешанный оксидный ($TiO_2 + Cr_2O_3$) слой, формирование которого происходит за счет диффузии кислорода вглубь, а его толщина ограничена конкурентным зародышеобразованием и ростом кристаллитов рутила и оксида хрома. Следует отметить, что расслоение формируемых оксидов титана и хрома происходит из-за их разницы в коэффициентах объемного расширения и более высокой скорости роста рутила.

Нанесение покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$) на стальную основу способствует увеличению ее коррозионной стойкости до 1,5 раз в солевой и до 2,7 раз в сернокислой средах, о чем свидетельствует снижение плотности анодных токов растворения [5]. Следует отметить, что вакуумно-дуговые покрытия защищают от коррозии поверхность стали Ст3 только механически, а увеличение коррозионной стойкости связано с изменением микроструктуры покрытий и со снижением их пористости.

Проведенные микроскопические исследования морфологии покрытий $Ti_{1-x}Cr_xN$ ($0,36 < x < 0,64$) после коррозионных испытаний показали, что образуемые очаги коррозии представляют собой язвы, которые частично закупорены нерастворимыми соединениями железа. Формирование очагов коррозии связано с дефектами покрытия (крошечные отверстия, поры и трещины), которые действуют как прямые сквозные каналы и способствуют проникновению солевого раствора к стальной основе и активному ее растворению.

Таким образом, обобщение полученных результатов позволило сформулировать особенности изменения свойств покрытий на основе системы $Ti-Cr-N$, заключающиеся в увеличении твердости в 1,2 раза и упругого восстановления до 58–64 %; уменьшении коэффициента трения до 1,8 раз (по сравнению с TiN); увеличении стойкости к окислению до температуры 900 °С и коррозионной

стойкости до 1,5 раз в солевой (3 %-ный раствор NaCl) и до 2,7 раз в сернокислой (1 М H₂SO₄) средах по сравнению со сталью Ст3, что обусловлено твердо-растворным, зернограничным и деформационным механизмами упрочнения, и которые могут быть рекомендованы для упрочнения рабочих конструкций, узлов и механизмов, применяемых на предприятиях машиностроения, деревообрабатывающей и горнодобывающей промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Combined Vacuum-Arc Deposition of Protective Coatings on Basis of Transition Metals Nitrides Solid Solution / V. V. Uglov [et al.] // Proceedings of 9th Internat. Conf. on modification of materials with particle beams and plasma flows, Tomsk, Russia, 21–26 September 2008. – Tomsk, 2008. – P. 491–494.

2. Барковская, М. М. Влияние величины тока горения хромового катода на элементный и фазовый состав покрытий на основе системы Ti-Cr-N / М. М. Барковская, В. В. Ходасевич // Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки: в 3 кн. / редкол.: С. А. Астапчик (гл. ред.) [и др.]. – Минск: ФТИ НАН Беларуси 2014. – Кн. 2. – С. 55–64.

3. Thermal stability of nitride coatings formed by ion-plasma deposition / V. V. Uglov [et al.] // Vacuum. – 2007. – Vol. 81. – P. 1345–1347.

4. Термостабильность поверхностных слоев нитридов титана и хрома, сформированных конденсацией с ионной бомбардировкой на твердом сплаве Т5К10 / А. К. Кулешов [и др.]. // Перспективные материалы. – 2009. – № 2. – С. 68–73.

5. Барковская, М. М. Состав и коррозионная стойкость покрытий на основе нитридов титана и хрома / М. М. Барковская, В. В. Углов, В. В. Ходасевич // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 4. – С. 104–109.

ФУНКЦИИ ГРИНА РЕЛЯТИВИСТСКИХ ДВУХЧАСТИЧНЫХ КВАЗИПОТЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В СЛУЧАЕ КОМПЛЕКСНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНЕРГИИ

А. В. Бужан, В. Н. Капшай

*Учреждение образования «Гомельский государственный университет
имени Ф. Скорины», г. Гомель, Республика Беларусь*

Двухчастичная система может быть описана в рамках квазипотенциального подхода квантовой теории поля. Релятивистские уравнения для сферически симметричных волновых функций, описывающие состояния рассеяния системы двух частиц равной массы m в импульсном представлении могут быть записаны в виде [1]: