

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Механоактивированные композиционные материалы на полимерной основе / Е. В. Овчинников, [и др.] // Natural and synthetic polymers for medical and technical purposes: тезисы докладов междунар. науч. конф., Минск, 27 – 29 апреля 2022 г. – Минск: Издательство Вита, 2022. – С. 201–205.

2. Механохимический синтез дисперсных слоистых композитов на основе каолинита и ряда органических и неорганических кислот. Исследование методом ИК-спектроскопии / Т. Ф. Григорьева [и др.] // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 214–220.

3. Овчинников, Е. В. Физико-механические характеристики углеродных волокон, модифицированных поверхностно-активными веществами / Е. В. Овчинников // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. – 2019. – № 3 (66). – С. 38–47.

4. Ворсина, И. А. [и др.] Структурные особенности механоактивированной системы «полиамид ПА-6 и силикат» // Веснік ГрДУ, сер. 6. – 2013. – № 3 (158). – С. 6–11.

5. Физические основы модифицирования полимеров допинговыми добавками слоистых минералов / Г. А. Кузнецова [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2002. – № 4. – С. 54–58.

6. Механоактивированные наполнители для полимерных нанокомпозитов на основе регенерированных термопластов / Т.Ф. Григорьева [и др.] // Веснік ГрДУ, сер. 6. - 2011. - № 1 (116). - С. 25-28.

УДК 621.793:66.088

МОРФОЛОГИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РЕФРАКТОРНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Овчинников Е.В.¹, Чекал Н.М.², Хвисевич В.М.³,
Акула И.П.², Веремейчик А.И.³**

1) Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, г. Гродно, Республика Беларусь

2) Физико-технический институт НАН Республики Беларусь, г. Минск, Республика Беларусь

3) Брестский государственный технический университет, г. Брест, Республика Беларусь

Применение плазмохимических покрытий, получаемых по различным технологиям формирования, позволяет существенно увеличить эксплуатационный ресурс металлообрабатывающего инструмента, различных пар трения: металл-металл, металл-полимер, металл-керамика, керамика-керамика и т.д. В последнее время широкое применение находят плазмохимические нанокомпози-

ционные покрытия. Согласно данным работ [1–5], нанокпозиционные покрытия формируются только на оборудовании фирмы с вертикальными близкорасположенными вращающимися катодами. Структура данных покрытий представляет зерна по геометрическим размерам, находящимся в наноразмерной области. Данные зерна распределены в аморфной матрице покрытия [1–5]. Матрица формируется при одновременном распылении Ti и Al, так называемые покрытия nAlCo. Возможно формирование покрытий при распылении Al и Cr – nAlCrO. Формируемые покрытия на базе AlTiN относятся к классу сверхтвердых и характеризуются высокими внутренними напряжениями. Однако получение нанодисперсной структуры позволяет сформировать поверхностные слои, обладающие как высокой твердостью, так и высокой эластичностью. В настоящее время большой интерес представляют высокоэнтропийные покрытия. Термин «высокоэнтропийные покрытия» заимствован из определения понятия «сплав с высокой энтропией», которое было предложено Йен-Веем ЙеЙе. Определение высокоэнтропийного сплава можно разделить на две основные составляющие – это композиция, составляющая сплав и фазы обладающие высокой энтропией в данной композиции или сама композиция, обладающая высокой энтропией вследствие синергического сочетания химических элементов, входящих в сплав. Одним из распространённых определений высокоэнтропийного покрытия является следующее – это вакуумные слои, содержащие более пяти основных элементов сконцентрацией от 5 до 35 ат. % .

Для определения энтропии в данном случае применяется формула:

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (1)$$

где R – газовая постоянная, c_i – молярная доля химического элемента; n – общее количество составляющих элементов в сплаве (покрытии).

Исходя из значений энтропии предлагается следующая классификация покрытий:

- низкоэнтропийные – $\Delta S < 0,69R$;
- среднеэнтропийные – $0,69R < \Delta S < 1,61R$;
- высокоэнтропийные – $\Delta S > 1,61R$.

В случае если системы обладает значениями энтропии, относящимися к высокоэнтропийным системами, то тогда существует высокая вероятность образования твердых растворов с гранецентрированной кубической или объёмноцентрированной кубической структурой, вместо структур, которые соответствуют сложным интерметаллидам. В связи с большим разнообразием легирующих элементов в высокоэнтропийных сплавах, происходит достаточно серьезные искажения кристаллической решетки. Искажение кристаллической решетки препятствует движению дислокаций, что как и в случае дисперсионного упрочнения приводит к возрастанию прочности, твердости, износостойкости формируемых поверхностных слоев. Также определяющим фактором в процессе формирования высокоэнтропийных покрытий является подбор соответствующих элементов и регулирования концентрационной зависимости между ними. Особый состав и структура делают ВЭП (высокоэнтропийные покрытия) системы обладателями уникального соотношения высокой прочности/твердости,

исключительной стойкости к высокотемпературному окислению, износостойкостью, высокой радиационной стойкостью, коррозионной и стойкостью к окислению. Свойства ВЭП напрямую связаны с регулированием относительно содержания и равномерного распределения компонентов, что особенно важно при подготовке формирования данного типа покрытий. Одной из характеристик, которое оказывает существенное влияние на триботехнические характеристики покрытий является морфология, формируемых высокоэнтропийных слоев.

Целью исследований являлось исследование морфологии высокоэнтропийных покрытий, получаемых плазмохимическим осаждением в вакууме. В качестве объекта исследований использовали покрытия AlTiSi (C,N) покрытия. Нанесение покрытий осуществлялось в вакуумной установке УВНИПА-1-001, оборудованной катодно-дуговым испарителем с системой электромагнитной фильтрации плазмы, а также ионным источником ИИ-4-0,15. Для удаления тонкого приповерхностного слоя толщиной порядка 100 – 300 нм, содержащего загрязнения, перед нанесением покрытия образцы подвергались интенсивной обработке высокоэнергетичными ионами аргона. При этом происходит нагрев поверхностей до 450 С, разрушение окисных пленок и частичное удаление растворенных в металле газов.

Обработка проводилась при следующих параметрах: давление аргона в вакуумной камере $1,5 \times 10^{-2}$ Па; ток фокусирующего соленоида 3,0 А; ускоряющее напряжение 3500 В при токе 0,06 А. Время ионно-лучевой обработки составляло 30 мин. Для повышения эффективности ионно-лучевой очистки и увеличения глубины проникновения ионов аргона на обрабатываемые изделия подавался отрицательный электрический потенциал 800 – 1500 В. Осаждение покрытия проводилось при токе стабилизирующей катушки 1,7 А, токе управляющей катушки 2,0 А и токе дуги 90 А. Давление реакционного газа (азот) находилось в пределах $(0,87 - 5) \times 10^{-2}$ Па.

Условия формирования покрытий в зависимости от номера субстрата следующие:

покрытие на образце №1 – слой AlTiSi (ток 55 А, напряжение смещения минус 100 В);

№2 – слой AlTiSi (ток 55 А, напряжение смещения минус 100 В) + слой AlTiSiN (ток 55 А, напряжение смещения минус 50В, $P_{N_2} \sim 1,1 \cdot 10^{-2}$ Па);

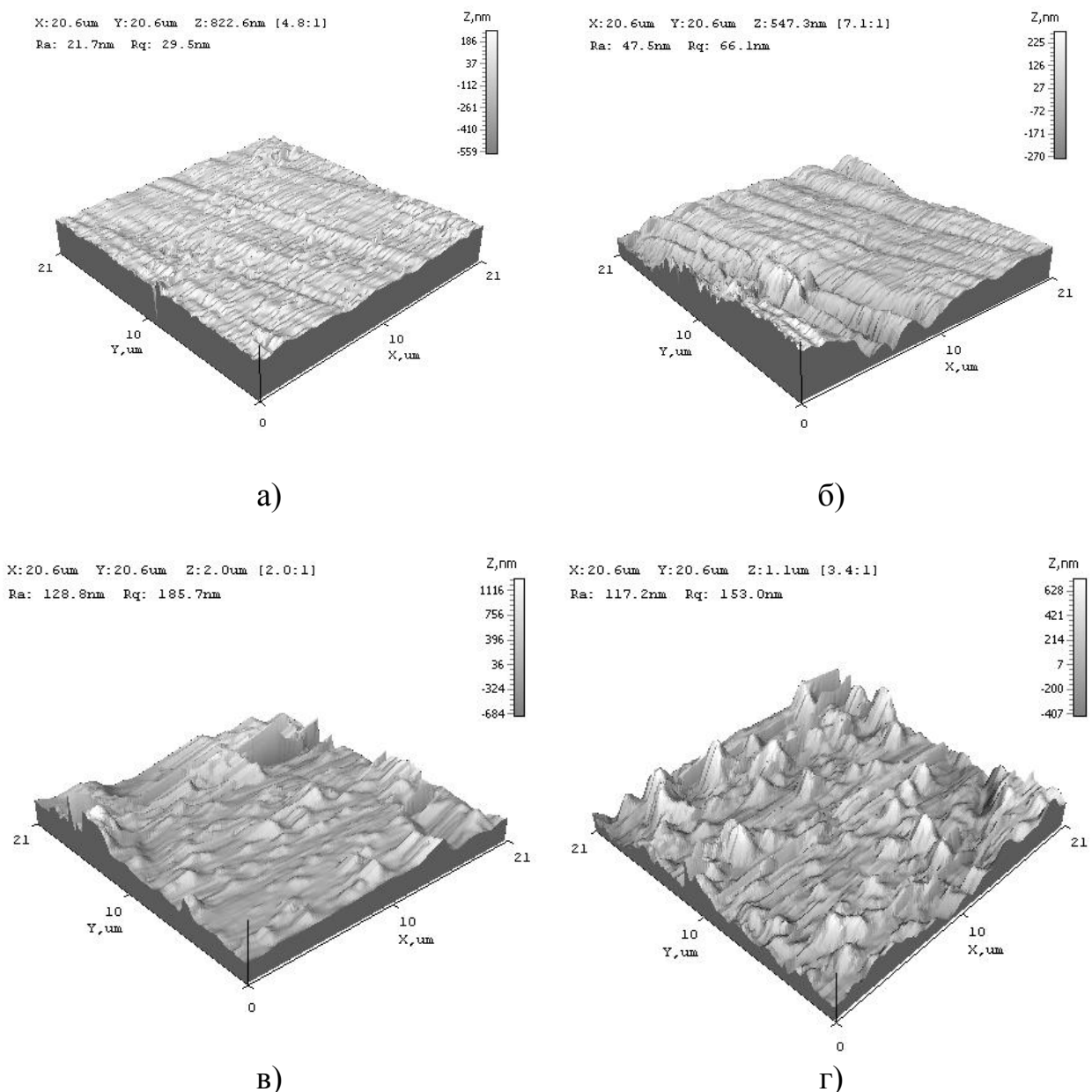
№3 – слой AlTiSi (ток 55 А, напряжение смещения минус 100 В) + слой AlTiSiN (ток 55 А, напряжение смещения минус 50В, $P_{N_2} \sim 1,8 \cdot 10^{-2}$ Па);

№4 – слой AlTiSi (ток 55 А, напряжение смещения минус 100 В) + слой AlTiSiNC (ток 55 А, напряжение смещения минус 50В, $P_{N_2} \sim 1,8 \cdot 10^{-2}$ Па, $P_{C_2H_2} \sim 0,8 - 1,0 \cdot 10^{-2}$ Па).

Изображения морфологии поверхности и профиля стальной подложки получали с помощью АСМ. Данные исследований представлены на рисунке 1. Поверхность стальной подложки имеет множество микроцарапин и микровыпуклостей со средней шероховатостью 20 – 40 нм и средней квадратичной шероховатостью 30 – 60 нм соответственно.

Чтобы получить полную информацию о топографии поверхности исследуемых образцов проводили съемку образца во взаимно перпендикулярных направлениях. Установлено, что независимо от направлений съемки образца наблюдалось наличие крупных микроцарапин шириной 5 – 20 мкм и глубиной 50 – 120 нм, как показано на рисунке 1 (а).

Наоборот, размеры зернистых структур очень малы по сравнению с микроцарапинами. Гранулированные структуры имеют размер 100 – 500 нм и глубину 5 – 50 нм. Отметим, что образцы исходной стали имеют относительно гладкую структуру поверхности с низкими параметрами шероховатости по отношению к покрытиям, сформированным на данных субстратах.



а – образец №1 с покрытием; б – образец №2 с покрытием; в – образец №3 с покрытием; г – образец №4 с покрытием. 2D-изображение получено методом АСМ. Площадь сканирования 20×20 мкм

Рисунок 1 – Морфология поверхности высокоэнтропийных покрытий на стали 45

Проведены исследования морфологии и шероховатости высокоэнтропийных сверхтвердых покрытий в зависимости от технологических условий получения. В структуре покрытий образуется достаточно большое количество образований сферической формы, латеральные размеры которых находятся в нанодиапазоне. Размеры и форма получаемых образований зависит от технологических режимов формирования покрытий. Так, морфология покрытия AlTiSi характеризуется большим количеством крупных глобулярных образований с невысокой высотной характеристикой по оси Z. Введение в вакуумную камеру азота приводит к дальнейшему укрупнению глобулярных структур с увеличением размеров по оси Z, с уменьшением концентрации в поверхностных слоях покрытия. Увеличение концентрации азота в вакуумной камере при формировании покрытия приводит (образец №3 с покрытием) к увеличению концентрации сферических образований с уменьшением латеральных размеров в плоскости XY.

В покрытиях AlTiSi(C,N) наблюдается большое количество включений, находящихся по размерам в микронной области. Данные образования являются агломератами более низкоразмерных частиц. Возможно, данные частицы являются фазами трехкомпонентных и более соединений, наподобие MAX-фаз. Проведенный анализ по определению количества данных частиц в исследуемых образцах показал зависимость концентрации данных частиц от значений удельной поверхностной энергии, которая определялась условиями формирования покрытий.

Полученные результаты могут быть использованы на металлообрабатывающих предприятиях министерства промышленности Республики Беларусь, в частности ОАО «Белкард», ОАО «Белтапаз», УП «Цветлит», для формирования износостойких, антиадгезионных покрытий для металлообрабатывающего инструмента и технологической оснастки, предназначенной для переработки полимеров и металлов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / Андреев А. А. [и др.]. – Харьков: ННЦХФТИ, 2005. – 236 с.
- 2 Овчинников, Е.В. Формирования тонкопленочных покрытий при воздействии технологических факторов / Е. В. Овчинников // Прогрессивные технологии и системы машиностроения: Международный сборник научных трудов / ДонНТУ. Донецк, 2013. – Выпуск 1, 2 (45). – С. 197–205.
- 3 Mashiki T. [et al.] TiAlN film preparation by Y-shape filtered-arc-deposition system // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 6650-6654.
- 4 Овчинников, Е. В. Особенности наноструктурированных покрытий при воздействии энергетических факторов / Е. В. Овчинников // Веснік ГрДУ, сер. 6. – 2011. – № 1 (116). – С. 5–13.
- 5 Быстров, Ю.А. Плазмохимический синтез карбидных соединений в потоке металлической плазмы вакуумно-дугового разряда / Ю. А. Быстров, Н. З. Ветров, А. А. Лисенков // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34. – Вып. 17. – С. 20–25.