

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кравченко Юлія Анатоліївна

УДК 539.23:539.216

**СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ЗАХИСНИХ ГІБРИДНИХ
ПОКРИТТІВ $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ТА $\text{TiN}/\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2007

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Сумському державному педагогічному університеті ім. А.С.Макаренка Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник - доктор фізико-математичних наук, професор
Погребняк Олександр Дмитрович,
директор Сумського інституту модифікації
поверхні.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, старший
науковий співробітник
Філатов Олександр Валентинович,
провідний науковий співробітник відділу фізики
нестационарного масоперенесення Інституту
металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України;

доктор фізико-математичних наук, доцент
Чорноус Анатолій Миколайович,
проректор з наукової роботи Сумського державного
університету.

Захист відбудеться "17" жовтня 2007 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 у Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету.

Автореферат розісланий "10" вересня 2007 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

А.С. Опанасюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток сучасної техніки характеризується рядом зростаючих вимог до фізико-механічних властивостей поверхні тонкостінних матеріалів (товщиною до 1 мм). Зокрема, значний інтерес викликають тонкі захисні покриття, які мають гарні фізико-механічні та хімічні показники (високу твердість, стійкість до зносу і дії агресивного середовища, низькі тепло- та електропровідність і т.п.). Одним з матеріалів, що відповідає цим вимогам, є оксидно-алюмінієва кераміка. Порівняно новим напрямом у галузі модифікації властивостей поверхні є плазмово-детонацій-на технологія, яка дозволяє формувати захисні покриття на основі порошків тугоплавких матеріалів з наперед заданим складом і точністю відтворення товщини в умовах серійного виробництва. Проте жорсткі умови роботи поверхні висувають низку підвищених вимог до морфології і структури захисного шару. Можливими напрямками вирішення ряду проблем є термічна активація поверхні потоками імпульсної плазми, електронними та іонними пучками або осадження на порошковий підшар тонких захисних плівок. Аналіз літературних джерел показує, що подальше удосконалення фізико-механічних властивостей доцільно проводити шляхом застосування порошкових покриттів в комбінації з металами, сплавами і матеріалами, які мають високі пасивувальні властивості (типу Cr і Ti) або фізичні властивості, подібні до матеріалу основи.

Проте механізми формування захисних покриттів *комбінованим способом* (під цим терміном ми розуміємо реалізацію процесів модифікації властивостей з використанням плазмово-детонаційного та вакуумно-дугового осадження і обробки поверхні низькоенергетичним великопотужним електронним пучком (НВЕП)) є маловивченими як в теоретичному, так і в експериментальному плані. Практично відсутні дані про результати формування покриттів із застосуванням комбінації навіть двох методів осадження: вакуумно-дугової конденсації нітридних плівок на плазмово-детонаційні порошкові покриття. Тому дослідження структури і елементного складу, фазових і морфологічних змін, що відбуваються при обробці захисного шару ($\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{TiN}/\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$) потоками високошвидкісних електронів, а також механічних і хімічних властивостей гібридних покриттів, одержаних комбінованим способом, є актуальними та важливими для забезпечення довгострокового і ефективного захисту поверхні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізики Сумського державного педагогічного університету ім. А.С.Макаренка. Вона є складовою частиною проекту науково-технічної співпраці № М/0354-2003 "Розвиток нових технологій для осадження захисних покриттів з корозійною стійкістю", який був фінансово підтриманий Міністерством освіти і науки України і НАТО (грант RST 978157 від 18.06.2003 р.).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає у встановленні загальних закономірностей формування структури та морфології поверхні покриттів $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{TiN}/\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, а також

вивчення впливу опромінювання НВЕП на процеси масоперенесення, фазових перетворень та ефективність модифікації фізико-механічних і хімічних властивостей таких систем.

Відповідно до поставленої мети вирішувалися такі задачі:

1. Вивчення впливу електронно-променевої обробки (ЕПО) на зміни морфології та елементного складу покриттів залежно від послідовності і режимів дії НВЕП.
2. Дослідження особливостей розподілу складових компонентів покриттів по глибині залежно від параметрів електронного пучка.
3. З'ясування закономірностей зміни фазового складу гібридних покриттів та проведення кількісної оцінки інтенсивності поліморфних перетворень залежно від режимів ЕПО.
4. Встановлення зв'язку між режимами обробки покриттів електронним пучком та механічними властивостями (мікро- і нанотвердість), а також здатністю покриттів протистояти дії агресивних середовищ.

Об'єкт досліджень - модифікація властивостей матеріалів методом формування захисних гібридних покриттів у поєднанні з обробкою пучками заряджених частинок та процеси структурних перетворень, масоперенесення і фазоутворення.

Предмет досліджень - морфологія поверхні, елементний і фазовий склад, механічні (мікро- і нанотвердість) та корозійні властивості захисних гібридних покриттів TiN/Al₂O₃ і TiN/Cr/Al₂O₃ на підкладці з нержавіючої сталі AISI 321 та їх зміна під впливом НВЕП.

Відповідно до поставлених завдань застосовувалися такі **методи отримання та дослідження зразків**: плазмово-детонаційне осадження (ПДО) порошку і вакуумно-дугова конденсація плівок, ЕПО матеріалу, растрова електронна мікроскопія (РЕМ) і рентгенівський мікроаналіз, резерфордівське зворотне розсіяння (РЗР), оже-електронна спектроскопія (ОЕС), рентгеноструктурний аналіз (РСА), металографічні дослідження, вимірювання мікротвердості і корозійної стійкості і, в окремих випадках, нанотвердості.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше показано, що вакуумно-дугове осадження плівок Cr і TiN на підшар Al₂O₃ у комплексі з ЕПО сприяє інтенсивному зниженню шорсткості поверхні (розмір неоднорідностей становить порядку 1 мкм) і усуненню пористості в приповерхневій області покриття TiN/Cr/Al₂O₃.
2. Отримали подальший розвиток уявлення про процеси перерозподілу компонентів у складі захисного шару під впливом НВЕП (масоперенесення атомів Ti і N вглиб керамічного покриття, а також атомів C, Al і O у напрямі поверхні плівки TiN); вперше встановлено величину ефективного коефіцієнта масоперенесення атомів Ti для системи TiN/Cr/Al₂O₃, яка складає $\sim 10^{-13}$ - 10^{-12} м²/с.
3. Вперше визначена послідовність і встановлено режими ЕПО, при яких відбувається плавлення матеріалу покриття та поверхні підкладки, що викликає дегазацію і часткове сплавлення

захисного шару зі сталлю.

4. Здійснено подальший розвиток уявлень про перебіг процесів фазових перетворень у багатофазній системі в результаті ЕПО (на прикладі покриттів TiN/Al₂O₃ і TiN/Cr/Al₂O₃) і вплив на їх послідовність та інтенсивність енергетичних параметрів НВЕП, часу його дії та швидкості охолодження матеріалу захисного шару.
5. Вперше показано, що ЕПО гібридних покриттів дозволяє збільшити мікротвердість системи від $8,3 \times 10^9$ до $14,4 \times 10^9$ Па і в 2 рази уповільнити процес розчинення матеріалу поверхні в розчині H₂SO₄.

Практичне значення отриманих результатів. Запропонований комбінований спосіб формування гібридних покриттів становить інтерес для вирішення широкого кола практичних завдань, оскільки дозволяє використовувати переваги кожного методу. Результати досліджень особливостей морфологічних змін, процесів перерозподілу по глибині складових компонентів покриття і структурно-фазових перетворень в матеріалі захисного шару можуть бути використані для накопичення експериментальних даних щодо сумісності матеріалів при цілеспрямованій модифікації фізико-механічних властивостей поверхні тонкостінних виробів ($\sim 10^{-3}$ м) та застосовані в різних галузях науки і промисловості. Фундаментальне значення отриманих результатів полягає в подальшому розвитку уявлень про процеси масоперенесення у складі захисних шарів і структурно-фазових перетворень під дією ЕПО.

Особистий внесок здобувача. Постановка мети і завдань роботи, вибір методів формування захисних шарів та дослідження їх характеристик і властивостей, а також обговорення отриманих результатів проводилися спільно з науковим керівником д.ф.-м.н., проф. О.Д. Погребняком. Безпосередньо дисертантом виконані дослідження фазового складу, мікротвердості та корозійної стійкості (ваговий метод) гібридних покриттів. Електронно-мікроскопічні дослідження і мікроаналіз виконані при консультуванні із завідувачем відділу растрової електронної мікроскопії (ВАТ "Selmi") Ю.В. Шестаковим. Здобувачу належить провідна роль в обробці та інтерпретації результатів дослідження елементного складу і перерозподілу компонентів покриття по глибині, які були отримані під керівництвом д.ф.-м.н. В.О. Пилипенка (УП "Белмікросистеми", м. Мінськ, метод ОЕС) і к.ф.-м.н. С.М. Дуванова (Інститут прикладної фізики НАН України, методи РЗР і ЗР протонів). Автор особисто підготував текст 5 статей в журнали [1,2,4,5,7], 7 статей в збірники наукових доповідей [8,10-15] і окремі розділи в роботи [3,6,9].

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та представлялися на наукових конференціях: III та IV International symposium "New electrical and electronic technologies and their industrial implementation" (Закопане, Польща, 2003, 2005 pp.); 8-й Міжнародній конференції "Фізика твердого тіла" (Алмати, Казахстан, 2004 p.); Konferencija skirta akademiko K.Baršausko 100 – osioms gimimo "Taikomoji Fizika" (Каунас, Литва, 2004 p.); 7-й та

8-й International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Томськ, Росія, 2004, 2006 pp.); V та VI International conference "Ion Implantation and other applications of Ions and Electrons (Казімеж Дольни, Польща, 2004, 2006 pp.); X Міжнародній конференції "Фізика і технологія тонких плівок" (Івано-Франківськ, Україна, 2005 p.); 6-й Міжнародній конференції "Взаємодія випромінювання з твердим тілом" (Мінськ, Білорусь, 2005 p.); Харківській нанотехнологічній асамблеї "Вакуумні технології та обладнання" (Харків, Україна, 2006 p.).

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 19 роботах (15 наведені в списку праць в авторефераті), з яких 7 статей у спеціалізованих наукових журналах, що входять до переліку ВАК України; 8 статей і 4 тези доповідей в збірниках доповідей і тез міжнародних наукових конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків і списку використаних джерел із 154 найменувань. Загальний обсяг дисертації складає 157 сторінок, містить 41 рисунки і 10 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета і задачі досліджень, розкриті наукова новизна і практичне значення отриманих результатів та особистий внесок здобувача, наведені відомості про апробацію роботи, основні публікації автора та структуру дисертації.

У **першому розділі** "Фізичні закономірності формування захисних покриттів комбінованим способом" спочатку викладено порівняльний аналіз робіт стосовно методики формування порошкових покриттів за допомогою плазмової, детонаційної і плазмово-детонаційної технології, виходячи з якого зроблений висновок про переваги застосування високошвидкісних потоків імпульсної плазми для створення захисних шарів на основі порошків тугоплавких матеріалів. Описано механізм впливу підвищення температури плазми і швидкості частинок порошку на поліпшення адгезії покриття до підкладки. Проаналізовано модель процесу взаємодії плазмово-порошкового потоку з поверхнею металевої підкладки, виходячи з припущення, що її нагрівання у момент формування покриття плазмово-детонаційним способом відбувається в умовах, аналогічних плазмовому напиленню. При цьому можна вважати, що процес кристалізації частинки проходить при температурі в області контакту T_k , яка визначається згідно співвідношення:

$$T_k = \frac{K_\epsilon (T_q - T_0)}{K_\epsilon + \Phi(\alpha)} + T_0, \quad (1)$$

де K_ε - критерій теплової активності частинки відносно підкладки; T_q і T_0 – температура матеріалу частинки і підкладки в момент формування покриття; $\Phi(\alpha)$ – інтеграл ймовірності; $\alpha=f(K_\varepsilon, K_L)$; K_L - критерій оцінки теплоти плавлення матеріалу частинки.

Розглянута схема формування порошкового покриття і варіанти можливих перетворень частинок у процесі осадження. Проаналізовані дані про фазові зміни в Al_2O_3 при газотермічному і плазово-детонаційному способах формування захисних шарів товщиною ~ 800 мкм.

У другому підрозділі описані особливості модифікації механічних властивостей поверхні з використанням плівок тугоплавких з'єднань (зокрема, нітриду титану) і умови їх осадження, необхідні для забезпечення достатнього зчеплення з поверхнею порошкового підшару.

Умови перебігу фазових перетворень в покриттях із Al_2O_3 та вплив режимів температурного відпалу на їх інтенсивність розглянуті у третьому підрозділі. На основі їх аналізу зроблено висновок про доцільність застосування НВЕП для модифікації властивостей плівково-порошкових шарів.

У **другому розділі** "Обладнання, методи формування та дослідження захисних покриттів" викладені відомості про методи отримання, обробки та дослідження характеристик і властивостей гібридних покриттів, а також обґрунтовано вибір об'єкта і методів досліджень.

Осадження порошкового підшару Al_2O_3 товщиною ~ 60 мкм проводилося в плазово-детонаційній установці "Імпульс-5". Конденсація нітриду титану (товщина 1,5-2 мкм) та хрому (товщина 0,2-0,5 мкм) здійснювалася у вакуумно-дуговому джерелі "Булат-3Т" за відомими методиками. Для термічної активації покриттів з допомогою НВЕП використовувалася електронна гармата "У-212".

Дослідження морфології поверхні та хімічного складу здійснювалося методами растрової електронної мікроскопії з мікроаналізом (прилад РЕМ-103-01). Вивчення особливостей будови області покриття/підкладка проводилося на шліфах методами РЕМ та оптичної мікроскопії (прилад Neophot-30). Перерозподіл складових компонентів покриття по поверхні і по глибині контролювався за допомогою прискорювальних комплексів "УКП-2-1" та "Сокил" (РЗР і ЗР протонів) і скануючого оже-спектрометра РНІ-660. Структура і процеси фазових перетворень досліджувалися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2, а також методом малокутового розсіяння на установці DS Advance. Механічні властивості поверхні (мікро- і нанотвердість) досліджувалися з використанням приладів ПМТ-3 і Nano INDENTOR-II. Корозійна стійкість в 0,5 М розчині H_2SO_4 оцінювалася ваговим (зважування на вагах AXIS AD 50) та електрохімічним методами.

Третій розділ "Вплив ЕПО Al_2O_3 на елементний і фазовий склад гібридних покриттів" присвячено результатам досліджень морфології поверхні, елементного і фазового складу покриттів Al_2O_3 , $TiN/Cr/Al_2O_3$ і TiN/Al_2O_3 у початковому стані та після ЕПО порошкового підшару (час впливу НВЕП $t=1,2$ с).

У результаті осадження порошку Al_2O_3 за допомогою високошвидкісних потоків імпульсної плазми на підкладці з нержавіючої сталі формується захисний шар на основі атомів алюмінію і кисню. Причиною появи у складі покриття атомів С виступають процеси перемішування порошкового потоку із складовими компонентами газової атмосфери плазмотрона (C_3H_8 , C_4H_{10}). Аналіз особливостей будови перехідної області покриття/підкладка (рис. 1) свідчить про сильне оплавлення матеріалу основи (а) у процесі формування керамічного підшару з одночасним вплавленням в підкладку порошку оксиду алюмінію. Можливість плавлення поверхні підкладки ($T_{пл}=1750$ К) під час осадження частинок Al_2O_3 підтверджується розрахунками на основі співвідношення (1) контактної температури T_k , яка становить $T \approx 1850$ К.

Проте сама технологія напилення не виключає можливості знаходження частинок порошку

Рис. 1. Косий шліф покриття $TiN/Cr/Al_2O_3$ (1, 2, 3, 4, 5 - точки локального елементного мікроаналізу): підкладка (а); підшар Al_2O_3 (б); плівка TiN (в)

в потоці в перегрітому стані, що забезпечує додатково-ве введення енергії в область локальної взаємодії. Такі умови формування покриття дозволяють покращити адгезію захисного шару до поверхні.

Подальше осадження шарів Cr та TiN (в) дозволяє частково знизити шорсткість поверхні гібридного покриття. Вміст компонентів порошкового підшару $TiN/Cr/Al_2O_3$ (рис. 1, область б) майже не змінюється по глибині. На межі між покриттям і підкладкою концентрація атомів Al становить ~ 60 , O - ~ 35 мас.% (табл. 1, т. №1), поблизу межі поділу TiN і Al_2O_3 вміст Al близько 70 мас.%, O - 20 мас.% (т. № 4). Приповерхнева ділянка містить переважно атоми Cr і Ti (табл. 1, т. №5), O та Al виступають як домішкові елементи.

Таблиця 1

Хімічний склад покриттів $TiN/Cr/Al_2O_3$

Область аналізу	Концентрація елементів, мас.%									
	Ti	O	Cr	Fe	Al	Si	S	Cl	K	Mn
т. № 1	0,3	34,7	0,2	-	60,5	1,0	0,6	1,1	0,6	0,1
т. № 4	0,7	18,8	1,7	0,1	70,7	1,9	1,7	2,4	1,4	-
т. № 5	50,9	7,8	21,1	1,4	7,3	2,7	2,4	2,9	2,5	0,2

Методом ОЕС у складі приповерхневої області покриттів $TiN/Cr/Al_2O_3$ виявлено наявність Ti (31 ат.%), N (36 ат.%), C (25 ат.%), O (5-7 ат.%) та незначний вміст Cr і Al. Розподіл атомів C має

немонотонний характер: на глибині 0,5 мкм його концентрація зменшується до 18 ат.%, на поверхні підшару Al_2O_3 досягає 25 ат.%, з просуванням углиб спостерігається її поступове зниження.

Дослідження методом РСА показали, що в процесі ПДО матеріал по-рошку (α -фаза Al_2O_3) зазнає поліморфних фазових перетворень ($\alpha \rightarrow \gamma$, $\alpha \rightarrow \beta$), внаслідок яких формується покриття на основі α - (до 70 об.%), γ - Al_2O_3 (до 30 об.%), метастабільних (~5 об.% δ -, θ -, β -) і аморфної фази оксиду алюмінію. Конденсація шару нітриду титану доповнила фазовий склад покриття кубічною і тетрагональною (ϵ -) модифікаціями TiN.

Для пояснення змін, що відбуваються внаслідок ЕПО, здійснювалась оцінка температури T , до якої нагрівався керамічний підшар, за співвідношенням:

$$T = \frac{q\sqrt{at}}{0,885\lambda}, \quad (2)$$

де q – густина потужності НВЕП; a , λ - температуро- та теплопровідність матеріалу захисного шару; $t=d/v$ - час дії ЕП на точку поверхні (d – діаметр плями від пучка електронів; v – швидкість сканування зразка НВЕП).

Застосування електронних пучків з густиною потужності $2,4 \times 10^6$ ($T \approx 800$ К) та $3,0 \times 10^6$ Вт/м² ($T \approx 1000$ К) дозволяє лише частково згладжувати розвинену морфологію поверхні порошкового підшару. Під впливом НВЕП з $q=3,6 \times 10^6$ Вт/м² ($T \approx 1200$ К) на поверхні TiN/Cr/ Al_2O_3 формуються заплавлені ділянки з розміром неоднорідностей порядку 1 мкм. Зменшення шорсткості та активація процесів дегазації матеріалу захисного шару дають змогу осаджувати більш однорідні за товщиною плівки Cr і TiN. В цих умовах формується шар TiN, склад якого змінюється по глибині.

Нагрівання матеріалу до $T \approx 2500$ К ($q=7,6 \times 10^6$ Вт/м²) приводить до його інтенсивного плавлення та дегазації і, як наслідок, до підвищення щільності порошкового підшару. За даними рентгенівського мікроаналізу, матриця приповерхневої області TiN/ Al_2O_3 складається з атомів Ti (60-75 мас.%) з домішкою Al (до 11 мас.%). Результати ОЕС (рис. 2а) свідчать про наявність у складі захисного шару також атомів N, проте стехіометрія плівки TiN змінюється по глибині: на межі з Al_2O_3 ($h \sim 1,5$ мкм) вміст атомів Ti досягає 90 ат.%, тоді як концентрація N зменшується до 3 ат.% (рис. 2б). На глибині ~ 3 мкм матриця покриття складається з атомів Al, O і C.

Збільшення густини потужності ЕП приводить до значних змін в структурі підшару Al_2O_3 . Відбувається відновлення α -фази Al_2O_3 внаслідок перетворень типу $\gamma \rightarrow \alpha$, δ -, θ -, $\beta \rightarrow \alpha$, інтенсивність яких визначається енергетичними параметрами і часом дії НВЕП. Так, перехід матеріалу з аморфного стану в кристалічний починається після ЕПО з густиною потужності $3,0 \times 10^6$ Вт/м². Застосування ЕП з $q=3,6 \times 10^6$ Вт/м² викликає повне відновлення кристалічної

структури Al_2O_3 з аморфної фази. При цьому покриття на 75 об.% складається з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, решта 25 об.% припадають на $(\text{TiN}+\varepsilon\text{-TiN}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$. Відновлення α -фази до 90 об.% з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ відбувалося

Рис. 2. Елементний склад покриттів $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ з оплавленим підшаром Al_2O_3 ($q=7,6 \times 10^6 \text{ Вт/м}^2$): результати розподілу вторинних електронів за енергіями (а) та зміна концентрації елементів покриття по глибині (б, 1- N, 2- Ti, 3 - C, 4 - O)

після ЕПО порошкового підшару з густиною потужності $7,6 \times 10^6 \text{ Вт/м}^2$.

У четвертому розділі "Процеси масоперенесення та структурно-фазових перетворень в покриттях $\text{TiN}/\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ під впливом НВЕП" наведено результати дослідження перерозподілу компонентів захисного шару по глибині і змін у фазовому складі покриттів в залежності від режимів ЕПО та товщини підкладки h.

Порядкове сканування $\text{TiN}/\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ НВЕП ($q=2,4 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$, $t=0,036 \text{ с}$) приводить до локального плавлення матеріалу захисного шару, що викликає помітне зниження шорсткості покриття в області безпосередньої дії ЕП. Внаслідок дегазації керамічного підшару на поверхні оброблених ділянок формуються кратери діаметром 2-16 мкм, які займають ~ 15 % загальної площі. Підвищення густини потужності НВЕП до $4,8 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$ ($t=0,072 \text{ с}$) викликає зменшення в 1,5 рази площі, зайнятої кратерами, при збільшенні їх діаметрів до 20 мкм. Область, що потрапила в зону теплового впливу ЕП, має більш розвинену морфологію і містить домішки матеріалу, який розпилявся в процесі абляції з оплавлених ділянок. Поверхня захисного шару містить Ti, N, Al, O і C (рис. 3). ЕПО активує процеси дифузії атомів C з порошкового підшару у напрямі поверхні захисних плівок. Внаслідок дії НВЕП відбувається також перерозподіл атомів Ti вглиб порошкового підшару, що приводить до розмиття концентраційного профілю даного компонента (рис. 4, крива 2). Проведена оцінка ефективного коефіцієнта масоперенесення титану за співвідношенням:

$$D = \frac{\sigma_i^2 - \sigma_0^2}{2t}, \quad (3)$$

Рис. 3. Енергетичний спектр ЗР протонів, Рис. 4. Ефективні профілі розподілу по глибині

одержаний для покриттів $TiN/Cr/Al_2O_3$: 1 атомів Ti: 1 - початковий стан; 2 - після ЕПО – початковий стан; 2, 3 – оброблених з $q=4,8 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$ НВЕП при швидкості сканування поверхні 15 та 30 м/год

(t - час впливу ЕП; 2σ - ширина піка кривої на половині інтенсивності) дає значення $D \sim 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. Кількісна оцінка фазового складу захисного шару свідчить про залежність механізмів і інтенсивності фазових перетворень в оксиді алюмінію (табл. 2) від режимів ЕПО та швидкості охолодження матеріалу.

Таблиця 2

Фазовий склад покриттів $TiN/Cr/Al_2O_3$

h AISI 321, м	$q \times 10^{-8}$, Вт/м ²	c (α - Al_2O_3), об. %	c (γ - Al_2O_3), об. %	Інші фази
$1,1 \times 10^{-3}$	0	60	25	15 ($\delta+\theta+\beta$ - $Al_2O_3+TiN+\epsilon$ -TiN)
3×10^{-4}	0	35	40	25 ($\delta+\theta+\beta$ - $Al_2O_3+Cr+TiN+\epsilon$ -TiN)
	2,4	60	25	15 ($\theta+\beta$ - $Al_2O_3+Cr+TiN$)
	4,8	80	10	10 (β - $Al_2O_3+Cr+TiN$)

Рівномірне нагрівання покриття TiN/Al_2O_3 НВЕП протягом 0,6 с з густиною потужності $q \leq 7,1 \times 10^6 \text{ Вт/м}^2$ ($T \leq 1730 \text{ К}$) спричиняє лише часткове зниження шорсткості поверхні в порівнянні з початковим станом. При збільшенні величини q до $7,1 \times 10^6 \text{ Вт/м}^2$ відбувається плавлення матеріалу тільки в приповерхневій області. Поблизу межі поділу покриття/підкладка порошковий підшар має характерну шарувату будову. Плавлення покриття і частково поверхні підкладки відбувається при $q=11,5 \times 10^6 \text{ Вт/м}^2$ ($T \approx 2810 \text{ К}$) і приводить до підвищення адгезії захисного шару за рахунок перемішування матеріалів в рідкій фазі. У порошковому покритті практично зникають порожнини, характерні для вихідного стану. Проте при виборі режимів ЕПО слід враховувати товщину підкладки, оскільки інтенсивний ЕП може викликати деформацію зразків, а також появу тріщин у захисному шарі.

Аналіз розподілу атомів Ti по глибині (криві 1 і 3, рис. 5) показав, що відсутність плівки Cr прискорює процес дифузії даного компонента вглиб порошкового покриття при вакуумно-дуговому осадженні шару TiN. Наступна ЕПО поверхні $TiN/Cr/Al_2O_3$ ($q=11,5 \times 10^6 \text{ Вт/м}^2$) викликає перемішування складових елементів плівки і порошкового підшару, зокрема, перерозподіл атомів Ti в напрямку підкладки (рис. 5, крива 2). На відстані $\sim 3 \text{ мкм}$ його вміст складає 15 ат.% (у

початковому стані на глибині 2,2 мкм $c(\text{Ti}) \leq 10$ ат.%). Визначений за співвідношенням (3) коефіцієнт масоперенесення атомів Ti складає $\approx 2,3 \times 10^{-13}$ м²/с. Зазначимо також, що в початковому стані Cr і Al були виявлені на відстані 1 і 2,2 мкм від поверхні, а після ЕПО вони фіксуються на глибині 2,7 та 2 мкм відповідно.

Відновлення кристалічної структури порошкового підшару за рахунок аморфної складової Al₂O₃ та активація фазового переходу $\gamma_{\text{в}} \rightarrow \theta$ -Al₂O₃ обумовлені нагріванням матеріалу

Рис. 5. Розподіл атомів Ti по глибині захисного шару:

1 – TiN/Cr/Al₂O₃ (поч. стан);

2 - TiN/Cr/Al₂O₃ (оброблено НВЕП з $q=11,5 \times 10^6$ Вт/м²);

3 - TiN/Al₂O₃ (поч. стан)

ЕП ($q=5,4 \times 10^6$ Вт/м²) до $T \approx 1340$ К. Після ЕПО покриття при $q=7,1 \times 10^6$ Вт/м² структура захисного шару подібна до системи у вихідному стані (~ 55 об.% α -фази Al₂O₃, 30 об.% γ -Al₂O₃, ≤ 5 об.% (δ -, β - і θ -) Al₂O₃, ≤ 10 об.% (TiN+ ϵ -TiN)). Повне відновлення α -фази Al₂O₃ (до 95 об.%) з його проміжних модифікацій та кубічної структури TiN із її тетрагональної складової ϵ -TiN спостерігалось після ЕПО TiN/Cr/Al₂O₃ ($h=3 \times 10^{-4}$ м) при $q=11,5 \times 10^6$ Вт/м².

Ефективним методом термоактивації, який дозволяє запобігти деформації тонкостінних зразків та появі тріщин в покритті, є двократна обробка матеріалу протягом 0,6 с. Як базові використовувалися зразки, оплавлені з густиною потужності $q_1=7,1 \times 10^6$ Вт/м². Дослідження показали, що помітне зниження шорсткості поверхні спостерігається лише після повторної ЕПО покриттів TiN/Al₂O₃ при $q_2=9,6 \times 10^6$ Вт/м² ($T \approx 2230$ К). Високошвидкісне нагрівання матеріалу ЕП до $T \approx 3000$ К ($q_2=13,4 \times 10^6$ Вт/м²) спричиняє плавлення захисного шару, значне зниження шорсткості поверхні, ущільнення матеріалу на глибину ~ 60 мкм і заплавлення межі поділу покриття/підкладка. При цьому в перехідній області відбувається перерозподіл складових елементів, що викликає зростання концентрації Fe і Cr у складі покриття до 14 і 4 мас.% відповідно (у початковому стані вона складала ~ 0,5 мас.%).

ЕПО гібридних покриттів з $q_2=(9,6 \div 13,4) \times 10^6$ Вт/м² приводить до збільшення на поверхні концентрації атомів С і Al при одночасному зниженні вмісту Ti та N. Оцінка інтенсивності процесів масоперенесення атомів Ti та N в підшар Al₂O₃ показала, що повторне нагрівання покриттів НВЕП ($q_2=13,4 \times 10^6$ Вт/м²) викликає розмиття концентраційного профілю Ti до 5 мкм. Його вміст на поверхні ~ в 2 рази нижчий, ніж після одноразової ЕПО. Вплив ЕП на процеси масоперенесення атомів N незначний: його концентрація в приповерхневій області ($h \sim 2$ мкм) зменшується на

3-5 ат.%, а профіль розподілу досягає 8,2 мкм. Відмітимо також, що повторна ЕПО приводить до знеуглецьовування керамічного підшару: на поверхні захисної плівки TiN його вміст збільшується ~ в 3 рази, а глибина виявлення від 3,8 мкм знижується до 2,5 мкм.

Зауважимо, що інтенсивних змін у фазовому складі захисного шару після поетапної ЕПО виявлено не було. Повторне нагрівання покриттів НВЕП з $q_2=7,6 \times 10^6$ Вт/м² приводить до формування θ -фази Al₂O₃ за рахунок фазових переходів типу $\gamma \rightarrow \theta$. Після ЕПО з густиною потужності $9,6 \times 10^6$ та $13,4 \times 10^6$ Вт/м² в порошковому підшарі активуються процеси поліморфних перетворень, внаслідок яких вміст α -фази підвищується до 60-65 об.%. Вважаємо, що висока швидкість охолодження матеріалу захисного шару не дозволяє завершити фазовий перехід $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

У **п'ятому розділі** "Модифікація властивостей покриттів TiN/Cr/Al₂O₃ і TiN/Al₂O₃ за допомогою НВЕП" наведені результати про дослідження механічних і корозійних властивостей сталі AISI 321 після застосування комбінованої технології.

Формування захисного шару TiN/Cr/Al₂O₃ на поверхні сталевий підкладки дозволяє збільшити її мікротвердість H від $2,1 \times 10^9$ до $(6,7-10,1) \times 10^9$ Па. Аналіз особливостей морфології поверхні, будови покриття по глибині, елементного та фазового складу матеріалу показав, що причиною локальних відмінностей твердості покриття виступають особливості формування порошкового підшару і, як наслідок, неоднорідний фазовий склад (матрицю формує α -фаза ($H(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)=20 \times 10^9$ Па) з домішкою метастабільних модифікацій Al₂O₃). Причиною появи ділянок з низькою мікротвердістю може бути наявність пор в порошковому підшарі. Активне відновлення α -фази Al₂O₃ (до 90 об. %) під час ЕПО порошкового підшару ($q=7,6 \times 10^6$ Вт/м², $t=1,2$ с) дозволяє отримати покриття з $H=14,5 \times 10^9$ Па. Підвищення щільності захисного шару TiN/Al₂O₃ за рахунок процесів плавлення і дегазації у разі поетапної ЕПО ($q_1=7,1 \times 10^6$ Вт/м², $q_2 \leq 13,4 \times 10^6$ Вт/м²) викликає зростання його мікротвердості до $10,4 \times 10^9$ Па.

Результати вимірювань нанотвердості також свідчать про вагомий роль в модифікації властивостей захисного шару часу дії ЕП і кількості теплоти, що вводиться в одиницю площі поверхні, оскільки комбінація цих параметрів дозволяє змінювати його фазовий склад: під впливом НВЕП ($q=7,6 \times 10^6$ Вт/м²) нанотвердість покриття TiN/Al₂O₃ зростає від $7,7 \times 10^9$ Па (початковий стан) до $9,1 \times 10^9$ Па. Важливим фактором виступає також щільність матеріалу: незважаючи на те, що дворазова ЕПО не дозволяла активувати інтенсивне відновлення α -фази Al₂O₃, нанотвердість системи підвищувалася до $8,5 \times 10^9$ Па.

Недостатня стійкість поверхні тонкого порошкового підшару Al₂O₃ до дії 0,5 М розчину H₂SO₄ обумовлена наявністю домішкових компонентів (електропровідних включень) і пор. Це обумовлює необхідність застосування матеріалу в комбінації з плівками на основі пасивувальних елементів.

Осадження на Al_2O_3 шару TiN призводить до зниження потенціалу корозії $E_{кор}$ в 1,5 рази, а струму корозії $i_{кор}$ - в 1,2 рази в порівнянні з матеріалом підкладки. Додаткове введення до складу плівки Cr дозволяє знизити швидкість розчинення матеріалу в пасивному стані від 20 А/м^2 (для TiN/ Al_2O_3) до 11 А/м^2 (TiN/Cr/ Al_2O_3). Покращення корозійної стійкості захисного шару можливе шляхом усунення недоліків фізичних властивостей порошкового підшару (підвищення щільності і зниження його шорсткості). ЕПО більш простої системи Al_2O_3 /AISI 321 приводить до зниження в 1,2 рази $E_{кор}$ відносно матеріалу підкладки. У пасивному стані швидкість розчинення зразків зменшилася до 10 А/м^2 , проте недоліком є вузький діапазон пасивної стабільності (0,018 В). Осадження шарів TiN і Cr в комбінації з ЕПО дозволяє збільшити його до 0,045 В при швидкості розчинення матеріалу 11 А/м^2 . Слід відзначити високу стійкість до дії розчину H_2SO_4 покриттів TiN/ Al_2O_3 після повторної обробки поверхні НВЕП (з $q_1=7,1 \times 10^6 \text{ Вт/м}^2$ і $q_2=13,4 \times 10^6 \text{ Вт/м}^2$).

ВИСНОВКИ

1. Плазмово-детонаційне осадження порошку Al_2O_3 супроводжується:
 - формуванням захисного шару на основі атомів Al (26 ат.%) та O (62 ат.%) з домішкою складових елементів атмосфери плазмотрона (C);
 - плавленням порошку і його швидким подальшим твердненням, що приводить до активації фазових переходів типу $\alpha \rightarrow \gamma$ і дозволяє отримати захисний шар на основі α - (до 70 об.%) і γ -фази (до 30 об.%) Al_2O_3 з домішкою його метастабільних δ -, θ -, β - та аморфної модифікацій.
2. Аналіз морфології поверхні гібридних покриттів показав, що:
 - конденсація плівок TiN і Cr лише частково згладжує шорсткість порошкового підшару;
 - ЕПО підшару Al_2O_3 з $q=3,6 \times 10^6 \text{ Вт/м}^2$ призводить до помітного зниження висоти мікрориступів, що дає можливість отримати однорідні за товщиною шари Cr та TiN і сформувати покриття з розміром неоднорідностей порядку 1 мкм;
 - високошвидкісне порядкове нагрівання покриттів TiN/Cr/ Al_2O_3 НВЕП ($d_{п} \approx 3 \times 10^{-4} \text{ м}$, $q=(2,4-4,8) \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$) викликає інтенсивне плавлення, часткове розпилення і дегазацію опромінених ділянок захисного шару;
 - послідовне нагрівання матеріалу TiN/ Al_2O_3 (товщина підкладки $1,1 \times 10^{-3} \text{ м}$) з густиною потужності $q_1=7,1 \times 10^6$ і $q_2=13,4 \times 10^6 \text{ Вт/м}^2$ дозволяє проплавити покриття на глибину $\sim 60 \text{ мкм}$ та сформувати щільний малощорсткий захисний шар і виключити можливість формування мікротріщин у підшарі Al_2O_3 .
3. Методами мікроаналізу, РЗР та ОЕС встановлено, що:
 - плівка Cr у складі гібридних покриттів уповільнює швидкість поширення атомів Ti вглиб підшару Al_2O_3 ;

- високошвидкісне нагрівання покриттів НВЕП ($q=11,5 \times 10^6$ Вт/м², $T \approx 2800$ К) активує процеси перерозподілу атомів Ti вглиб шару Cr/Al₂O₃ з ефективним коефіцієнтом масоперенесення $\sim 10^{-13}$ - 10^{-12} м²/с;
 - електронно-променева обробка викликає дифузію атомів С, О та Al у напрямі поверхні покриття, а повторне нагрівання матеріалу до $T \approx 3000$ К приводить до зникнення атомів вуглецю зі складу порошкового підшару і збільшення його концентрації на поверхні до 40 ат.%;
 - двократне нагрівання TiN/Al₂O₃ ($T_1 \approx 1700$ К, $T_2 \approx 3000$ К) приводить до розмиття профілів розподілу Ti і N на глибину 5 і 8,2 мкм відповідно.
4. Високошвидкісне нагрівання гібридних покриттів НВЕП супроводжується рядом структурно-фазових перетворень ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ -Al₂O₃, ϵ -TiN \rightarrow ГЦК-TiN), інтенсивність і результат яких залежать від часу обробки матеріалу та швидкості відведення тепла при визначальній ролі його енергетичних параметрів:
- фазовий склад захисного шару (початковий стан) відповідає 60 об.% α -фази Al₂O₃, 25 об.% γ -Al₂O₃ та 15 об.% ($\delta + \theta + \beta$ -Al₂O₃ + ϵ -TiN + TiN);
 - нагрівання підшару Al₂O₃ до $T = 2500$ К протягом 1,2 с формує захисний шар з фазовим складом α -Al₂O₃ (90 об.%) та γ -Al₂O₃ + ϵ -TiN + TiN (10 об.%)
 - дворазова ЕПО TiN/Al₂O₃ активує часткове відновлення θ -фази Al₂O₃ ($q_1 = 7,1 \times 10^6$ Вт/м², $t = 0,6$ с), α -фази Al₂O₃ (~ 65 об.%) і повне відновлення кубічної структури TiN (5 об.%) ($q_2 = 13,4 \times 10^6$ Вт/м², $t = 0,6$ с).
5. Застосування електронно-променевої обробки для формування щільних захисних покриттів з низькою шорсткістю і максимальним вмістом α -фази Al₂O₃ дозволяє отримати корозійностійкий матеріал з мікротвердістю $H \approx 14,5 \times 10^9$ Па.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в наукових журналах:

1. Особенности структуры и свойств гибридных покрытий TiN/Cr/Al₂O₃ и TiN/Al₂O₃, полученных в результате комбинированной обработки / А.Д. Погребняк, **Ю.А. Кравченко**, И.Д. Горлачев, Ш.М. Рузимов, Ф. Ноли, А. Хадзидимиру // Металлофиз. новейшие технол. – 2006. - Т. 28, № 7. - С. 923-945.
2. Погребняк А.Д., **Кравченко Ю.А.** Формирование гибридных покрытий TiN/Cr/Al₂O₃ и TiN/Al₂O₃ на подложках из AISI 321 // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2006. – №11. – С. 74-96.

3. TiN/Cr/Al₂O₃ and TiN/Al₂O₃ hybrid coatings structure features and properties resulting from combined treatment / A.D. Pogrebnyak, **Yu.A. Kravchenko**, S.B. Kislitsyn, Sh.M. Ruzimov, F. Noli, P. Misaelides, A. Hatzidimitriou // Surf. Coat. Technol.- 2006.- V.201.- P. 2621-2632.
4. Погребняк А.Д., **Кравченко Ю.А.** Структура и свойства защитных гибридных покрытий, нанесенных комбинированным способом // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. - 2004. - № 8 (67). – С. 49-69.
5. Погребняк А.Д., **Кравченко Ю.А.**, Кшнякин В.С. Термический отжиг с помощью электронного пучка и его влияние на структуру и фазовый состав гибридных покрытий // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. - 2004. - № 10 (69). – С. 182-196.
6. Особенности структуры и физико-механических свойств гибридных и комбинированных покрытий / А.Д. Погребняк, В.В. Понарядов, **Ю.А. Кравченко**, Ш.М. Рuzимов // Физическая инженерия поверхности.- 2003. - Т.1, № 3/4. – С. 210-236.
7. Влияние режимов оплавления поверхности пучками электронов на микротвердость и коррозионные свойства покрытий TiN/Al₂O₃ и TiN/Cr/Al₂O₃ / А.Д. Погребняк, **Ю.А. Кравченко**, В.С. Кшнякин, С.Н. Маслова // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. - 2006. - № 6 (90). – С. 136-149.

Публікації в матеріалах конференцій:

8. Pogrebnyak A.D., **Kravchenko Yu.A.** Modification of properties of hybrid TiN/Al₂O₃ coatings using electron beam melting // Изв. вузов. Физика. – 2006.- № 8. Приложение. – С. 442-445.
9. Structure and properties of hybrid coatings / A.D. Pogrebnyak, **Yu.A. Kravchenko**, V.V. Vasilyuk, Yu.N. Tyurin, D.L. Alontseva, Sh. M. Ruzimov, V.V. Ponarjadov // Труды 8-й Международной конференции "Физика твердого тела".- Алматы: ИЯФ НЯЦ РК, 2004.– С. 75-94.
10. Физико-химическое состояние гибридных покрытий, облученных сильноточным электронным пучком / А.Д. Погребняк, С.М. Дуванов, **Ю.А. Кравченко**, В.С. Кшнякин, Ю.Н. Тюрин, А.А. Бондарев // III International symposium "New electrical and electronic technologies and their industrial implementation". - Zacospane (Poland), 2003. – С. 157-159.
11. Исследование свойств гибридных покрытий и их структуры до и после облучения электронным пучком / А.Д. Погребняк, **Ю.А. Кравченко**, С.М. Дуванов, Ч. Козак // IV International conference "New electrical and electronic technologies and their industrial implementation". - Zacospane (Poland), 2005. - P. 218-220.
12. Structure and properties of hybrid coatings / A.D. Pogrebnyak, **Yu.A. Kravchenko**, V.V. Vasilyuk, Yu.N. Tyurin, D.L. Alontseva, Sh.M. Ruzimov, V.V. Ponarjadov // 7 International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2004. – P. 417-422.

13. Применение комбинированной технологии для модификации поверхности тонкостенных подложек из нержавеющей стали типа AISI 321 / А.Д. Погребняк, **Ю.А. Кравченко**, С.М. Дуванов, Ш.М. Рузимов // Материалы 6-й Международной конференции "Взаимодействие излучения с твердым телом".- Минск: Издательский центр БГУ, 2005. – С. 414-416.
14. Погребняк А.Д., **Кравченко Ю.А.** Влияние электронно-лучевого оплавления на формирование гибридных покрытий TiN/Al_2O_3 // Труды V Международной научной конференции "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах".- Томск: Изд-во ТПУ, 2006.- С. 273-277.
15. Погребняк А.Д., **Кравченко Ю.А.**, Кшнякин В.С. Особенности фазовых превращений в структуре гибридных покрытий $TiN/Cr/Al_2O_3$ и TiN/Al_2O_3 , полученных комбинированным способом // Харьковская нанотехнологическая ассамблея. - Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006.- Т.1.- С. 267-276.

АНОТАЦІЯ

Кравченко Ю.А. Структура та властивості захисних гібридних покриттів TiN/Al_2O_3 та $TiN/Cr/Al_2O_3$. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла. - Сумський державний університет. - Суми, 2007.

Дисертація присвячена встановленню закономірностей формування структури і морфології гібридних покриттів на поверхні сталі AISI 321, визначенню впливу параметрів низькоенергетичних високошвидкісних електронних пучків на процеси масоперенесення і фазових перетворень у складі захисних шарів, а також вибору оптимальних умов і режимів модифікації їх властивостей.

Осадження порошкового підшару Al_2O_3 супроводжується нагріванням поверхні підкладки вище температури плавлення, що приводить до вплавлення частинок у приповерхневу область сталі і дозволяє сформувати покриття з аморфно-кристалічною структурою на основі α - і метастабільних фаз (γ -, δ -, θ -, β -) Al_2O_3 . Подальша вакуумно-дугова конденсація плівок TiN і Cr на підшар оксиду алюмінію супроводжується частковим зниженням його шорсткості і появою ГЦК- та тетрагональної (ϵ -) модифікацій TiN .

Виконане комплексне дослідження змін у морфології, будові по глибині і фазовому складі захисного шару при термічній обробці поверхні електронним пучком. Для якісного опису результатів проведена оцінка температури поверхні залежно від часу дії і параметрів низькоенергетичного високошвидкісного електронного пучка. Встановлені умови і режими, які приводять до зменшення розмірів неоднорідностей поверхні і дозволяють активувати процеси відновлення α -фази Al_2O_3 з її метастабільних модифікацій.

Під впливом низькоенергетичного високошвидкісного електронного пучка відбувається перерозподіл атомів Ti, N і Cr вглиб порошкового підшару, а також його зневуглецювання і збільшення вмісту атомів C на поверхні покриття. Розрахунок ефективного коефіцієнта масоперенесення атомів Ti дає величину $\sim 10^{-13}$ - 10^{-12} м²/с.

Вивчення механічних властивостей покриттів свідчать про сильний вплив фазового складу на величину мікро- і нанотвердості. Осадження Cr і TiN в комбінації з електронно-променевою обробкою сприяє підвищенню корозійної стійкості поверхні.

Ключові слова: плазово-детонаційний струмінь; електронний пучок; елементний і фазовий склад, фазові перетворення, структура, властивості.

АННОТАЦИЯ

Кравченко Ю.А. Структура и свойства защитных гибридных покрытий TiN/Al₂O₃ и TiN/Cr/Al₂O₃. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. - Сумский государственный университет. - Сумы, 2007.

Диссертация посвящена установлению закономерностей формирования структуры и морфологии гибридных покрытий на поверхности стали AISI 321, определению влияния параметров низкоэнергетических сильно-точных электронных пучков на процессы массопереноса и фазовых превращений в составе защитных слоев, а также выбору оптимальных условий и режимов модификации механических и коррозионных свойств покрытий TiN/Al₂O₃ и TiN/Cr/Al₂O₃, полученных при помощи плазменно-детонационного и вакуумно-дугового методов осаждения.

Теоретический расчет и анализ особенностей строения переходной области покрытие/подложка показали, что осаждение порошкового под-слоя Al₂O₃ высокоскоростными потоками импульсной плазмы (при выбранных условиях) сопровождается нагреванием поверхности подложки выше температуры плавления, что приводит к вплавлению осаждаемых частиц в приповерхностную область стали и позволяет сформировать покрытие (толщина ~ 60 мкм) с высокой адгезией. При этом в исходном материале (α -фаза Al₂O₃) активируются фазовые превращения типа $\alpha \rightarrow \gamma$, $\alpha \rightarrow \delta$ и $\alpha \rightarrow \beta$, вследствие чего образуется аморфно-кристаллическая структура на основе α - и метастабильных фаз (γ -, δ -, θ -, β -) Al₂O₃. Последующая вакуумно-дуговая конденсация пленок TiN и Cr на подслое оксида алюминия сопровождается частичным понижением его шероховатости и дополнением фазового состава покрытия кубической (ГЦК) и тетрагональной (ϵ -) модификациями TiN. Показано, что пленка Cr в составе гибридных покрытий препятствует процессам диффузии атомов Ti в подслое оксида алюминия.

Выполнено комплексное исследование возникающих при термической обработке поверхности электронным пучком изменений в морфологии, строении по глубине и фазовом составе защитного слоя. Для качественного описания полученных результатов на основании решения задачи о нагреве полубесконечного тела проведена оценка температуры поверхности гибридного покрытия в зависимости от времени воздействия и энергетических параметров низкоэнергетических сильноточных электронных пучков.

Установлены условия и режимы электронно-лучевой обработки, которые приводят к снижению размеров неоднородностей поверхности (за счет оплавления микровыступов) и позволяют активировать процессы фазовых превращений, вследствие чего происходит восстановление α -фазы Al_2O_3 из его метастабильных модификаций. Количественный фазовый анализ пока-зал, что, варьируя время обработки и плотность мощности низкоэнергетических сильноточных электронных пучков, можно получить повышение объемной доли α - Al_2O_3 до 95 об.%. Однако использование интенсивных электронных пучков может приводить к деформации тонкостенных подложек и появлению микротрещин из-за увеличения плотности оксида алюминия при фазовом переходе $\gamma \rightarrow \alpha$. Применение поэтапного нагревания $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до $T_1 \approx 1730$ К и $T_2 \approx 3100$ К сопровождается плавлением защитного слоя на всю глубину, формированием сплавленной низкошероховатой поверхности и предотвращает возникновение трещин.

Установлено, что под влиянием низкоэнергетических сильноточных электронных пучков происходит перераспределение атомов Ti, N и Cr вглубь порошкового подслоя, а также его обезуглероживание с увеличением содержания атомов C на поверхности покрытия. Расчет эффективно-го коэффициента массопереноса атомов Ti дает величину $\sim 10^{-13} - 10^{-12}$ м²/с. Двукратная электронно-лучевая обработка $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к переносу атомов Ti и N на глубину порядка 5 и 8,2 мкм соответственно.

Для оценки эффективности выбранных режимов электронно-лучевой обработки проведено исследование механических и коррозионных свойств покрытий. Анализ данных указывает на сильное влияние фазового состава на величину микро- и нанотвердости. Показано также, что осаждение слоев Cr и TiN в комбинации с последующей электронно-лучевой обработкой приводит к значительному повышению коррозионной стойкости поверхности.

Ключевые слова: плазменно-детонационная струя, электронный пучок, элементный и фазовый состав, фазовые превращения, структура, свойства.

SUMMARY

Kravchenko Yu.A. Structure and properties of protective hybrid coatings $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{TiN}/\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$. - Manuscript.

Thesis for the degree of kandidat of physics and mathematics, speciality 01.04.07 - solid state physics. - Sumy State University.- Sumy, 2007.

The thesis is devoted to the general principles determination of the hybrid coatings structure and morphology forming on steel surfaces AISI 321, the study of the influence of the high-current electron beam parameters of the mass-transfer processes and phase transformations in composition protective layers, as well as to the exposure, of the optimum conditions and to their properties modification modes.

The powder syblayer Al_2O_3 deposition is accompanied with the surface heating that's higher than temperature of melting and it allows to form coating with an amorphouslycrystalline structure on the basis of Al_2O_3 α - and metastable phases (γ -, δ -, θ -, β -). The following vacuum-arc condensation of films TiN and Cr on Al_2O_3 is accompanied with the partial decline of its roughness and FCC- and tetragonal TiN modifications appearance. The changes in morphology and protective layer phase composition of surface heat treatment with electron beam is were complex researched executed. The surface temperature estimation, depending on the influence time and high-current electron beam power parameters, was executed for the sake of qualitative description of results. The were set fixed terms and modes of the electron beam treatment, which lead to the diminishing of surface heterogeneities dimensions and allow to activate the Al_2O_3 α -phase restore processes from its metastable modifications.

There is a Ti, N and Cr atoms redistribution in depth of powder sublayer and increase of C atoms contain on the coating surface under the influence of high-current electron beam. The calculation of Ti atoms mass-transfer effective coefficient results in the value $\sim 10^{-13} - 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

The coatings mechanical properties study shows the high influence of phase composition on a micro- and nanohardness value. The Cr and TiN deposition in combination with the electron beam treatment leads to the surface corrosion resistance.

Keywords: plasma-detonation jet; electron beam; hybrid coating, element and phase composition, phase transformations, structure, microhardness, corrosion resistance.

Підп. до друку 5.09.2007.	Формат 60×84/16.	Ум. друк арк. 1,16
Тираж 100 прим.	Папір офсетний.	Обл.-вид. арк. 1,0
Замовлення №	Друк офсетний.	

Вид-во СумДУ. Свідоцтво ДК №2365 від 08.12.2005 р.
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Друкарня СумДУ.
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.