

PACS numbers: 61.46. – w, 62.20.Qp, 62.25. – q

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe ПОЛУЧЕННЫЕ ДВУМЯ ТЕХНОЛОГИЯМИ

**Н.К. Ердыбаева**

Восточно-Казахстанский государственный технический университет,  
ул. Протазанова 69, 070004, Усть-Каменогорск, Казахстан

*Представлены первые результаты по получению и исследованию нового типа нанокompозитных, защитных покрытий, полученных комбинированным методом на основе двух технологий нанесения: плазменно-детонационного осаждения покрытия с помощью плазменных струй и вакуумно-дугового осаждения тонкого покрытия. В покрытиях толщиной (80 ÷ 90) мкм исследована структура, физико-механические свойства, морфология, а так же определены твердость, упругий модуль Юнга и коррозионная стойкость в разных средах. Размеры зерен нанокompозитного покрытия на основе твердого раствора (Ti, Cr)N, были получены (2,8 ÷ 4) нм. Обнаружено увеличение твердости нанокompозитного покрытия до  $32 \pm 1,1$  ГПа. Определено значение модуля упругости  $320 \pm 20$  ГПа, которое получено из кривых нагружения-разгрузки. Показано увеличение коррозионной стойкости защитных покрытий в кислотных и щелочных средах по сравнению с подложкой из нержавеющей стали.*

**Ключевые слова:** НАНОКОМПОЗИТЫ, ПЛАЗМЕННО-ДЕТОНАЦИОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ, ПЛАЗМЕННАЯ СТРУЯ, ВАКУУМНО-ДУГОВОЕ ОСАЖДЕНИЕ, МОДУЛЬ УПРУГОСТИ, ИНДЕКС ПЛАСТИЧНОСТИ, КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ.

(Получено 10.11.2009, в отредактированной форме – 03.12.2009)

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что область исследования наноструктурных объектов является наиболее быстроразвивающейся в современном материаловедении, поскольку сверхтонкая дисперсная структура становится причиной существенного улучшения, а в отдельных случаях – коренного изменения свойств материала [1, 2]. Исследование сверхмелкозернистых материалов показали, что уменьшение размеров кристаллов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному изменению свойств. Размерные эффекты проявляются в том случае, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, а наиболее отчетливо наблюдается, когда их размер приближается к 10 нм, а межкристаллитная (межзеренная прослойка) составляет единицы нанометров, состоящая как правило из аморфной фазы (нитридов, оксидов, карбидов и др.). С физической точки зрения переход к наносостоянию связан с появлением размерных эффектов, под которыми следует понимать комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие совпадения размера блока микроструктуры и некоторой критической длины, характеризующей явление (длины

свободного пробега электронов и фононов, толщины стенки доменов, критический радиус дислокационной петли и др.) [1-5].

В работах [6-11] было показано, что комбинированные и гибридные покрытия на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{TiN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$  до и после обработки электронным пучком изменяют (улучшают) несколько служебных характеристик, таких как износ, адгезия, стойкость к коррозии и температурную стойкость до  $950^\circ\text{C}$  при образовании  $\gamma$ -фазы возможно повышение стойкости к температуре до  $2000^\circ\text{C}$  при формировании  $\alpha$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В работах [13-14] было обнаружено, что нанесение покрытий на основе Ni-Cr (Fe, Si, B) на сталь (или изделия из стали) улучшает твердость, износ, стойкость к коррозии и адгезию не только в результате нанесения покрытия, но и его последующего оплавления электронным пучком или плазменной струей.

В настоящей работе представлены результаты исследований структуры и свойств нового типа нанокompозитных защитных покрытий на основе Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe нанесенных при помощи плазменно-детонационной технологии и вакуумно-дуговым осаждением (TiCrN толщиной  $2,4 \div 3$  мкм тонкого покрытия). Таким образом, целью данной работы было получение и исследование их структуры и физико-механических свойств нанокompозитных защитных покрытий Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe толщиной от 80 до 120 мкм.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Прутки нержавеющей стали 12X18T прокатывали и из них получали образцы размерами  $2 \times 20 \times 20$  мм электроискровой резкой, которые затем отжигали для снятия наклепа и дефектности. На образцы были нанесены покрытия из порошка ПГ-19Н-01 размером (29-68) мкм следующего состава: Ni – основа; Cr ~ 8-14 %; Si =  $2,5 \div 3,2$  %; B ~ 2 %; Fe ~ 5 %. С помощью плазмотрона «Импульс-6» было нанесено покрытие толщиной от 90 до 120 мкм (с параметрами: фракция порошка ~ (29 ÷ 68) мкм. Расход порошка ~ 22,5 г/мин. Частота следования импульсов 4 Гц. Емкость конденсаторных батарей 800 мкФ. Расстояние до образцов 60 мм, скорость перемещения образцов 380 мм/мин. В качестве расходного электрода был использован W. Перед напылением поверхность образцов обрабатывалась струйно-абразивной методикой с последующим оплавлением плазменной струей и с эродирующим электродом из W. Повторное оплавление поверхностного слоя покрытий проводилось плазменной струей без порошка. Частота следования 3 Гц, емкость 800 мкФ. Расстояние от среза сопла до образца 45 мм. Скорость перемещения 300 мм/мин). Часть образцов была оплавлена плазменной струей таким образом, чтобы оплавился слой толщиной  $60 \div 80$  мкм, а другая часть образцов осталась не оплавленной. Затем на половине образцов был шлифован верхний слой для уменьшения шероховатости.

На все образцы были нанесены тонкие покрытия TiNCr толщиной около 2,4 мкм с помощью вакуумно-дугового источника в вакууме. Поверхность толстого покрытия отжигали путем воздействия дугового разряда в течение 1 мин. ( $10^{-3}$  Па) при токе горения дуги титанового катода 100 А и опорном напряжении 1 кВ. Осаждение покрытий проводили в камере установки при давлении азота  $10^{-3}$  Па, ток горения дуги хромового и

титанового катодов составлял 100 А при опорном напряжении 120 В. Время осаждения тонкого покрытия составляло 10 мин.

Для исследования элементного состава использовали Резерфордское обратное рассеяние ионов с энергией ионов  $^4\text{He}^+$  с энергией 2,35 МэВ и протонов 2,012 МэВ (Дубна, ОИЯИ) [3]. Анализ морфологии и элементного состава проводили с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА-103М с микроанализатором (EDS – энерго-дисперсионным и WDS – волновым дисперсионным спектрами). Структуру и фазовый состав изучали на установке Advance 8 (XRD-анализ) включая скользящий пучок от  $0,5^\circ$  [6]. Проводили микроанализ с помощью спектрального электронного микроскопа LEO-1455R, по ширине шлифа (тонкого и толстого покрытия) для различных условий обработки толстого покрытия (без плавления и с плавлением плазменной струей) [6].

Были проведены электрохимические коррозионные испытания в среде 1% NaCl с использованием PCI 4/300-потенциостат-гальваностат ZRA, и электрохимического программного обеспечения ДС-105 и коррозионной ячейки. В результате были получены экспериментальные зависимости и кривые Тейфеля.

Другая часть испытаний проводилась в 2 % водном растворе NaCl при  $T = 18^\circ\text{C}$  определяли скорость коррозии, коррозионные потенциалы и токи, коэффициенты Тейфеля. Все потенциалы представлены относительно каломелиевого электрода сравнения. Кроме того, были получены циклические вольтамперо-метрические характеристики образцов в 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 1М NaOH растворе.

Испытания твердости проводились трехгранным индентором Берковича на нанотвердомере Nano Indentor-II, MTS Systems Corporation, Oak Ridge, TN USA [10].

В процессе испытаний с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения вершины индентора Берковича от нагрузки. Точность измерения глубины отпечатка равна  $\pm 0,04$  нм нагрузки на индентор –  $\pm 75$  нН. Прибор выполняет около 3 замеров нагрузки и перемещения за 1 секунду для уменьшения вибраций он установлен на виброизолирующем столе. При каждом испытании индентор нагружался/разгружался три раза, каждый раз для более высокой нагрузки, которая не превышала 5 мкН (= 0,5 G) при глубине 150 Н.

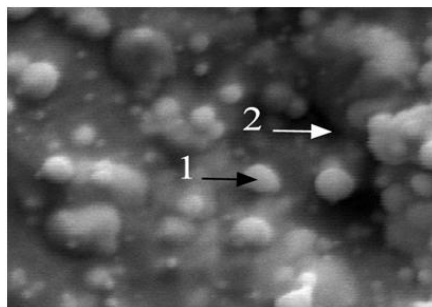
Испытания проводились при постоянной скорости внедрения индентора, которая была равна 5 нм/с. На каждом образце наносилось по 5 отпечатков на расстоянии 30 мкм друг от друга. Чтобы уменьшить различие в температуре образца и индентора, образец помещается в прибор на 12 часов до начала испытаний. Температура в помещении придерживается постоянной с точностью до  $\pm 0,5$  с. Испытания не начинаются, если скорость теплового расширения стержня индентора выше 0,05 нм/с. Во время разгрузки для каждого испытания скорость теплового расширения индентора измерялась еще раз и в результате вносилась соответствующая поправка. После испытаний твердость находилась на глубине отпечатка под нагрузкой, модуль упругости – из анализа кривой разгрузки [10, 14].

Мессбауэровские спектры (МС-спектры) снимались путем регистрации  $\gamma$ -квантов в геометрии прохождения. МС-спектры снимались на порошках, приготовленных из стружки, спиленной с поверхности тонкого

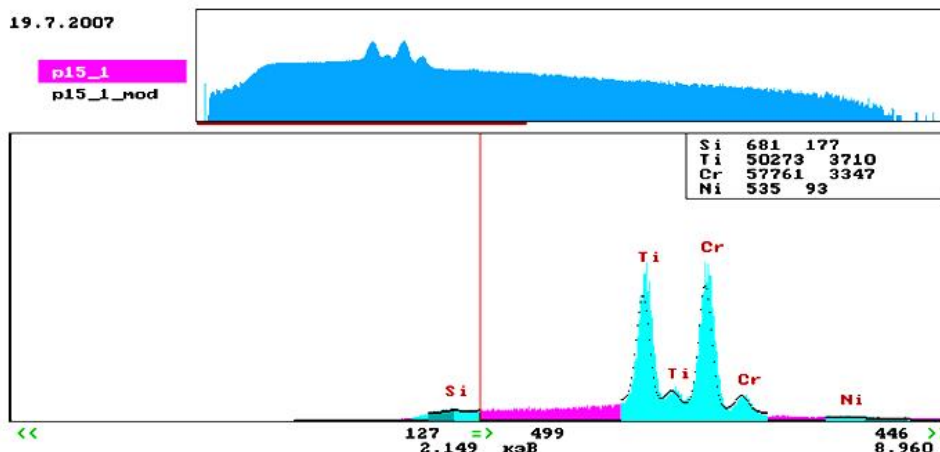
покрытия и частично толстого покрытия образцов нержавеющей стали. Все спектры обрабатывались методом восстановления функций распределения двух тонких параметров (эффективного магнитного поля  $H$ , квадрупольного смещения  $\epsilon$  и сдвига мессбауэровской линии  $\delta$ ). Относительная эффективность парциальных мессбауэровских спектров определялась исходя из предположения о неизменности динамических характеристик атомов Fe в различных позициях, по относительному содержанию фаз (в атомных единицах железа) или количеству атомов Fe в различных позициях.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено изображение участка поверхности TiN/Cr наноструктурированного композитного защитного покрытия. Видно, что на поверхности покрытия присутствуют участки капельной фракции (на них обозначены точки, в которых проводился микроанализ). Как видно из точки 1 на поверхности покрытия, в рентгеновском энергодисперсионном спектре обнаружены: Si, Ti, Cr и Ni (следы).



**Рис. 1** – Изображение поверхности покрытия Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe(Mo,W), полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). На фото показаны точки, в которых проводился микроанализ



**Рис. 2** – Энергодисперсионные рентгеновские спектр, полученные в указанной выше точке комбинированного покрытия (интегральный анализ участка размером 50 × 50 мкм, толщина около 2,5 мкм

Рис. 2 и таблица 1 отображают результаты интегрального и локального анализа. Результаты дают примерно одинаковую картину по концентрации Si (от 0,56 до 0,58 %); Ti (от 39 до 41,87 %); Cr (56,8 ÷ 59,4 %) и, наконец Ni (от толстого покрытия) – 0,82 ÷ 0,98 %.

**Таблица 1** – Распределение элементов по поверхности покрытия TiNCr

	Si	Ti	Cr	Ni	Σ
p19 int1	0,578	40,509	58,095	0,819	100,000
p19 int2	0,487	41,867	56,797	0,850	100,000
p19 2	0,564	39,073	59,390	0,973	100,000
p19 1	0,507	40,711	57,805	0,978	100,000

На рис. 3а и 3б представлены спектры Резерфордского обратного рассеяния (РОР) на протонах (рис. 2а) и ионах гелия  $^4\text{He}^+$  (рис. 3б). Как видно из этих спектров, в покрытии обнаружены все элементы, входящие в состав покрытия TiNCr/Ni-Cr (Si, B, Fe): N, O, Ti, Cr. Обращает на себя внимание наличие на спектре «полочки» почти на всю глубину анализа тонкого покрытия, что говорит о равномерном распределении азота и образовании соединения  $(\text{Ti}, \text{Cr})_x\text{N}_{1-x}$ . Стехиометрия предполагаемого соединения близка к  $\text{Ti}_{40}\text{Cr}_{40}\text{N}_{20}$  (или  $(\text{Ti}, \text{Cr})_2\text{N}$ ), если следовать соотношениям (1), (2), представленным далее по тексту [12, 13].

Известно из [7], что с помощью выражения (1):

$$\frac{N_{\text{Ti}}}{N_{\text{Cr}}} = \frac{H_{\text{Ti}} \cdot \sigma_{\text{Cr}}}{H_{\text{Cr}} \cdot \sigma_{\text{Ti}}} \cong \frac{H_{\text{Ti}}}{H_{\text{Cr}}} \cdot \left( \frac{Z_{\text{Cr}}}{Z_{\text{Ti}}} \right)^2 \quad (1)$$

можно оценить стехиометрию, где  $N_{\text{Ti}}$  и  $N_{\text{Cr}}$  – процентное отношение концентрации Ti и Cr;  $H_{\text{Ti}}$  и  $H_{\text{Cr}}$  – амплитуда сигнала от Ti и Cr соответственно;  $\sigma_{\text{Ti}}$  и  $\sigma_{\text{Cr}}$  – сечение рассеяния на атомах Ti и Cr соответственно;  $Z_{\text{Ti}}$  и  $Z_{\text{Cr}}$  – атомные номера Ti и Cr

$$\frac{N_{\text{Ti}}}{N_{\text{Cr}}} \cong \frac{H_{\text{Cr}} \cdot \Delta E_{\text{Cr}} \cdot \sigma_{\text{Ti}}}{H_{\text{Ti}} \cdot \Delta E_{\text{Ti}} \cdot \sigma_{\text{Cr}}} \quad (2)$$

Здесь мы пренебрегли различием торможения вдоль обратной траектории для частиц, рассеянных на атомах титана и алюминия.

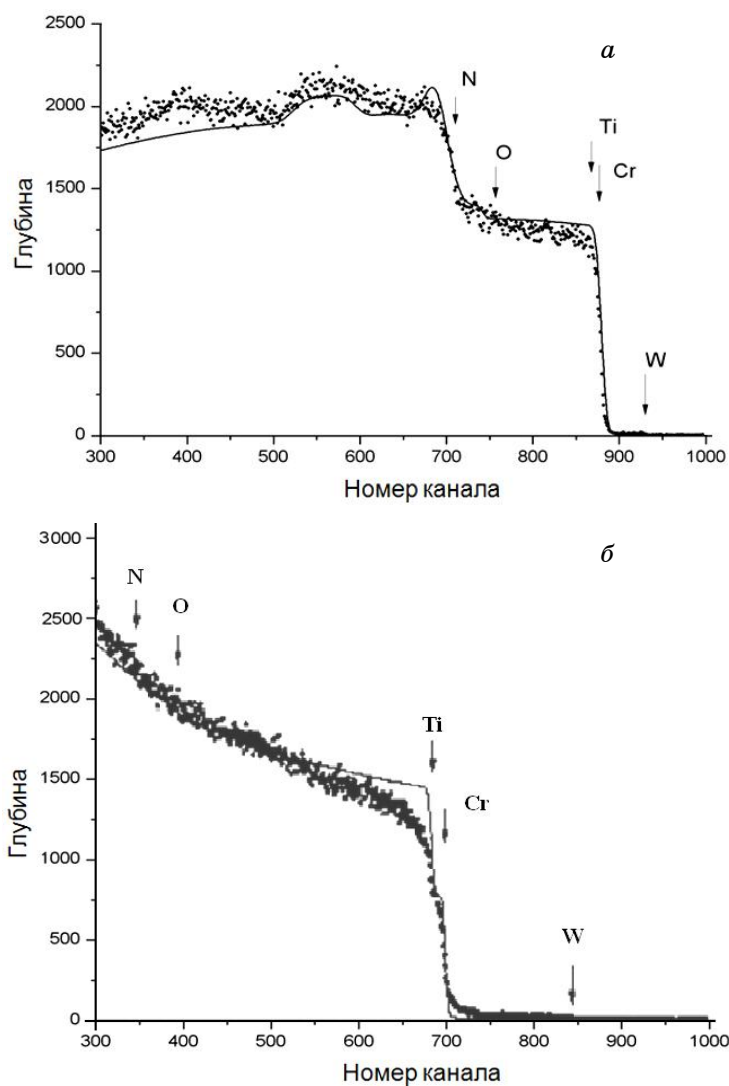
Вдоль обратной траектории для частиц рассеянных на атомах Ti и Cr выход рассеянных на этих элементах в соединении приблизительно равен произведению амплитуды сигнала на его ширину  $\Delta E$ . Тогда более точное отношение можно заменить для двух элементов равномерно распределенных внутри слоя (или пленки), задается выражением (2).

На рис. 2 б также видно, что пики титана и хрома немного смещены и образуют «ступеньку» вблизи поверхности тонкого покрытия, что также говорит об образовании соединения  $\text{Ti}_x\text{Cr}_{1-x}$  в слое толщиной порядка нескольких десятых микрометра.

В таблице 2 приведен состав покрытия, полученный из спектров РОР по стандартной программе [13]. Также видно, что наблюдается небольшая концентрация W (0,07 ат.%) в тонком покрытии, а вблизи границы раздела «тонкое покрытие – толстое покрытие» его концентрация увеличивается до 0,1 ат.%. Видимо, W попал из толстого

покрытия (из эродирующего электрода). Состав подложки из нержавеющей стали дает соотношение  $Ni_{61}Cr_{39}$  (т.е. в подложке образуется соединение близкое по составу  $Ni_3Cr_2$ ) [1].

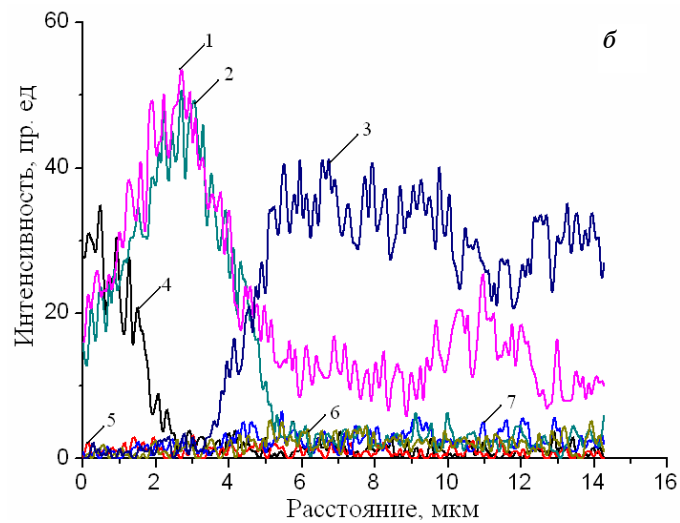
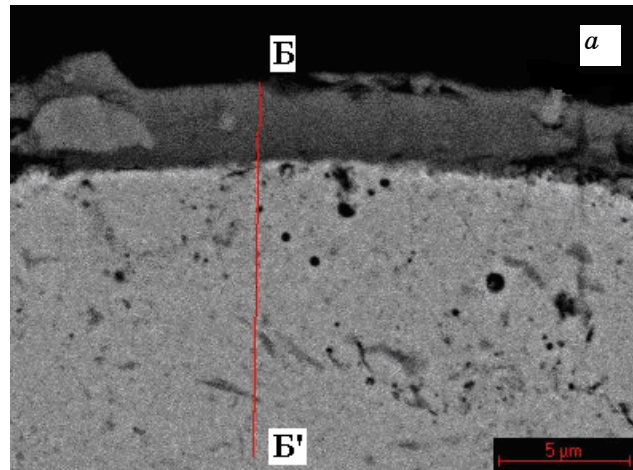
Ниже на рисунке 4 представлено изображение поперечного шлифа покрытия Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe, а справа также представлено распределение элементов по глубине шлифа (Б-Б'). Тонкое покрытие состоит из Ti, Cr (наличие N не позволяет выделить разрешение детектора).



**Рис. 3** – Энергетический спектр POF рассеяния: протонов с начальной энергией 2,012 МэВ, полученный от образца Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe(Mo,W). (стрелками указаны границы кинематических факторов для разных элементов) (a); ионов гелия с начальной энергией 2,035 МэВ, полученный от образца Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe(Mo, W)

Таблица 2 – Распределение элементов по глубине покрытия TiNCr

Глубина элемент	Концентрация (ат. %)				
	O	N	Cr	Ti	W
500,0	0,07	0,00	38,70	38,70	11,26
1000,0	0,07	0,00	38,70	38,70	9,01
1850,0	0,09	0,00	38,70	38,70	4,50
2850,0	0,09	0,00	38,70	38,70	2,25
11850,0	0,00	61,30	38,70	0,00	0,00



**Рис. 4** – Растрово-электронно микроскопические изображения сечения (а) и распределения характеристического рентгеновского излучения элементов (б) вдоль (сечения Б-Б') в покрытии на основании твердого раствора (Ti,Cr)N, тонкое покрытие нанесено на толстое покрытие на основе Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe(Mo,W) оплавлено плазменной струей (1 – Cr; 2 – Ti; 3 – Ni; 4 – C; 5 – O; 6 – Fe; 7 – W)

Если сравнить поверхности как в обычном режиме, так и в элементном контрасте (со стороны тонкого покрытия – твердого раствора (Ti, Cr) N нанесенного на оплавленное толстое покрытие плазменной струей и не оплавленное), то можно обратить внимание на различие распределения элементов на поверхности. В случае оплавленной поверхности толстого покрытия, происходит перераспределение элементов на границах зон плавления и из глубины толстого покрытия происходит массоперенос элементов.

Результаты XRD-анализа, проведенного на покрытии TiCrN/Ni-Cr, показали наличие фазы: (Ti, Cr)N (200); (Ti, Cr)N (220);  $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>, а в образцах №8 и №10 дополнительно обнаружен (Ti, Cr)N, но уже с фазой FeNi<sub>3</sub>.

Обнаружено смещение дифракционных пиков, изменение площади под пиком и соотношения интенсивностей. Измерение и анализ дифракционных линий, снятых в режиме скользящего пучка, показал размытие пиков, что указывает на аморфизацию или образование нанокристаллических фаз.

Кроме основных фаз обнаружено присутствие дополнительных: простая гексагональная Cr<sub>2</sub>Ti; Fe<sub>3</sub>Ni (Fe, Ni) и различные соединения титана с никелем (Ti<sub>2</sub>Ni; Ni<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> и др.). Формирование дополнительных фаз происходит на начальных этапах осаждения покрытия в результате протекания процессов диффузии титана, хрома, никеля и железа. Установлено, что полученный твердый раствор является мелкодисперсным (размер зерен, рассчитанный по формуле Дебая-Шерера, составляет около (2,8 ÷ 4) нм.

Сравнение рентгеновских спектров, полученных на образцах №8 и №10 (после оплавления плазменной струей покрытия из ПГ-19Н-01 с последующим осаждением тонкого покрытия из TiNCr) не выявило различий в фазовом составе (скользящий пучок под углом 0,5°).

Парциальный спектр I соответствует нержавеющей стали. Некоторая асимметрия квадрупольного дублета (разные амплитуды и ширины, но одинаковые площади резонансных линий) обусловлена неоднородностью окружения атомов Fe см. таблице 3.

**Таблица 3 – Результаты расчетов Мессбауровских спектров**

Параметры спектров	I			II			
	$\delta$ , мм/с	$\epsilon$ , мм/с	I, %	$\delta$ , мм/с	$\epsilon$ , мм/с	$H_n$ , кЭ	I, %
Подложка	1 – 0,090	1 – 0,090	100	–	–	–	–
Покрытие с подложкой	2 – 0,084	2 – 0,087	2,2 94,4	3 – 0,04	2 – 0,03	2 327	6 5,6

Парциальный спектр II соответствует частицам  $\alpha$ -Fe. Отличные от нуля значения сдвига мессбауровской линии  $\delta$  и квадрупольного смещения  $\epsilon$ , а также несколько меньшее значение сверхтонкого поля по сравнению с эталонным спектром  $\alpha$ -Fe (330,4 кЭ) свидетельствуют о наличии наноразмерных примесей  $\leq 100$  нм (локально неоднородных систем) [12-15].

Морфология поверхности и поперечных сечений покрытий дополнительно изучалась методами растровой электронной микроскопии



и рентгеноспектрального микроанализа с помощью спектрального электронного микроскопа LEO-1455R.

Из растрово-электронно микроскопических изображений сечений покрытия стало видно, что толщина наносимых тонких покрытий на основе твердого раствора (TiCr)N составляет  $(2,5 \div 3)$  мкм, а толщина покрытий на основе ПГ-19Н-01 около 70 мкм (в случае шлифовки толстого покрытия), для толстого покрытия (Ni-Cr-B-Si-Fe) без шлифовки средняя толщина составляла около 90 мкм.

Тонкое покрытие (Ti;Cr)N на основе твердого раствора полностью повторяет рельеф подложки (см. рис. 4 а,б). Образцы с покрытием (Ti, Cr)N имеет скорость коррозии 6,8 и 84 мг/год, в зависимости от состава (стехиометрии) тонкого покрытия.

Из результатов исследования циклических вольтамперных характеристик образцов с покрытием из Ti-Cr-N/Ni-Cr-B-Si-Fe(Mo, W) в разных средах а – 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, б – 3 % NaCl, в – 1М NaOH в зависимости от опорного напряжения, лучшие характеристики по коррозионной стойкости были обнаружены у покрытия близкого к стехиометрии Ti<sub>25</sub>Cr<sub>25</sub>N<sub>50</sub>.

Твердость  $H$  и модуль упругости  $E$  определялись с помощью нанотвердомера (Nanoindenter II) по методике Оливера и Фара [7-10] с использованием индентора Берковича. Величина упругого восстановления  $W_e$  поверхностного слоя рассчитывалась по кривым «нагружение-разгрузка» согласно выражения

$$W_e = \frac{h_{\max} - h_r}{h_{\max}}, \quad (3)$$

где  $h_{\max}$  – максимальная глубина проникновения;  $h_r$  – остаточная глубина после снятия нагрузки. Было получено, что модуль упругости покрытия из (Ti, Cr)N имеет значение  $E_{cp} \sim 318$  ГПа, а твердость составляет 31,6 ГПа при максимальном значении 32,7 ГПа (см. рис. 5 и таблицу 4).

Для оценки стойкости материалов к упругой деформации разрушения используют величину отношения твердости к модулю упругости  $H/E$ , называемую индексом пластичности материала, а для оценки сопротивления материала пластической деформации – например  $H^3/E^2$  [2-3].

Откуда следует, что для повышения стойкости к упругой деформации разрушения и уменьшения пластической деформации материал должен обладать высокой твердостью при низком модуле упругости. Как известно [5] у керамики и металлокерамики значение параметра  $H^3/E^2$  типично не выше 0,2 ГПа, а для примера в TiNi (из-за ЭПФ) на порядок меньше [5].

Полученные нами новые композитные комбинированные покрытия имели значения параметра  $H^3/E^2$  в интервале  $0,32 \pm 0,02$ . Для многих материалов высокие значения параметра  $H/E$  указывают на то, что материал обладает высокой износостойкостью, при этом материалы имеют модуль упругости близкий к модулю Юнга материала подложки, то это может свидетельствовать о высоких служебных характеристиках при работе в условии абразивного, эрозийного и ударного износа [14, 15].

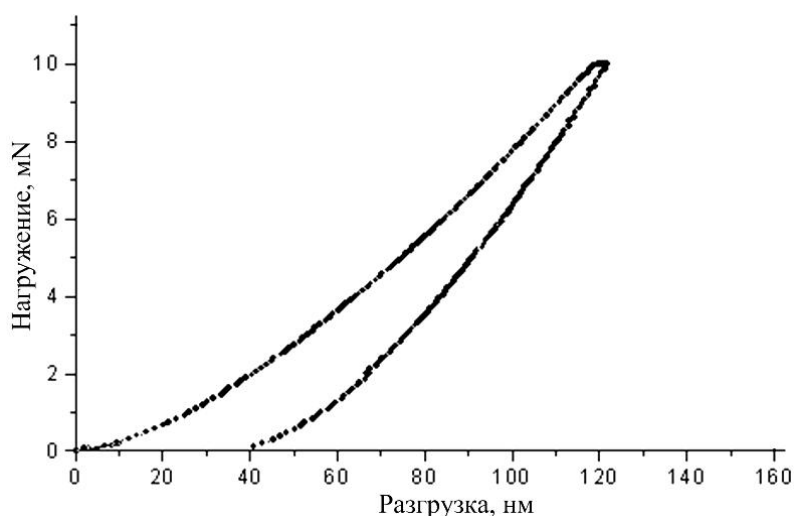


Рис. 5 – Кривые «нагружения и разгрузки» полученные для образца Ti-Al-N/Ni-Cr-B-Si-Fe(Mo, W)

Таблица 4 – Результаты расчета кривых нагрузки и разгрузки

Материал покрытия	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа
Ti-N-Cr	$319 \pm 27$	$31,6 \pm 1,1$
Ni-Cr-B-Si-Fe	$193 \pm 6$	$6,8 \pm 1,1$
Ni-Cr-B-Si-Fe (Оплавление плазменной струей)	$217 \pm 7$	$6.1 \pm 0.2$
Подложка	–	–
(Ni Cr)	$229 \pm 11$	$1.78 \pm 0.14$

#### 4. ВЫВОДЫ

Представлены первые результаты по получению нанокompозитных, комбинированных защитных покрытий на основе Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe(Mo,W). Показано, что в твердом растворе (Ti, Cr)N формируются наноразмерные зерна (2,8 ÷ 4) нм, а также фазы Cr<sub>2</sub>Ti; Fe<sub>3</sub>Ni, Ti<sub>2</sub>Ni; Ni<sub>3</sub>Ti; Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> и др.

Твердость покрытия составляет  $32,6 \pm 1,1$  ГПа, а модуль упругости  $320 \pm 20$  ГПа. Обнаружено что данное покрытие имеет высокую коррозионную стойкость к кислым и щелочным средам. Полученное покрытие обладает высокой адгезией между собой (тонкое и толстое покрытие), а так же имеет высокую стойкость при трении цилиндра по поверхности образца.

### NANOCOMPOSITE COATINGS BASED ON Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe , GAINED BY TWO TECHNOLOGIES

*N.K. Erdybayeva*

East-Kazakhstan State Technical University,  
69, A.K. Protazanov St., 070004, Ust-Kamenogorsk, The Republic of Kazakhstan

*The first results of manufacturing and investigations of a new type of nanocomposite protective coatings are presented. They were manufactured using a combination of two technologies: plasma-detonation coating deposition with the help of plasma jets and thin coating vacuum-arc deposition. We investigated structure, morphology, physical and mechanical properties of the coatings of  $80 \div 90 \mu\text{m}$  thickness, as well as defined the hardness, elastic Young modulus and their corrosion resistance in different media. Grain dimensions of the nanocomposite coatings on Ti-N-Cr base varied from 2.8 to 4 nm. The following phases and compounds formed as a result of plasma interaction with the thick coating surface were found in the coatings: Ti-N-Cr (200), (220),  $\gamma\text{-Ni}_3\text{-Fe}$ , a hexagonal  $\text{Cr}_2\text{-Ti}$ ,  $\text{Fe}_3\text{-Ni}$ ,  $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{N}$  and the following Ti-Ni compounds:  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Ti}$ , etc. We also found that the nanocomposite coating microhardness increased to  $H = 31.6 \pm 1.1 \text{ GPa}$ . The Young elastic modulus was determined to be  $E = 319 \pm 27 \text{ GPa}$  – it was derived from the loading-unloading curves. The protective coating demonstrated the increased corrosion resistance in acidic and alkaline media in comparison with that of the stainless steel substrate.*

**Keywords:** NANOCOMPOSITES, PLASMA-DETONATION COATING, PLASMA FLOW, VACUUM ARC DEPOSITION, ELASTIC MODULUS, PLASTICITY INDEX, CORROSION RESISTANCE.

### НАНОКОМПОЗИТНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe ОТРИМАНІ ДВОМА ТЕХНОЛОГІЯМИ

*Н.К. Ердубаєва*

Східно-Казахстанський державний технічний університет,  
вул. Протазанова 69, 070004, Усть-Каменогорськ, Казахстан

*Представлені перші результати по здобуттю і дослідженню нового типу нанокompозитних, захисних покриттів отриманих комбінованим методом на основі двох технологій нанесення: плазмово-детонаційного осадження покриття за допомогою плазмових струменів і вакуумно-дугового осадження тонкого покриття. У покриттях товщиною ( $80 \div 90$ ) мкм досліджена структура, физико-механические властивості, морфологія, а так само визначені твердість, пружний модуль Юнга і корозійна стійкість в різних середовищах. Розміри зерен отриманого нанокompозитного покриття на основі твердого розчину  $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{N}$ , складають від 2,8 до 4) нм. Виявлено збільшення твердості нанокompозитного покриття до  $32 \pm 1,1 \text{ ГПа}$ . Визначено значення модуля пружності  $320 \pm 20 \text{ ГПа}$ , яке отримане з кривих вантаження-розвантаження. Показано збільшення корозійної стійкості захисних покриттів в кислотних і лужних середовищах в порівнянні з підкладкою з неіржавіючої сталі.*

**Ключові слова:** НАНОКОМПОЗИТИ, ПЛАЗМОВО-ДЕТОНАЦІЙНЕ ОСАДЖЕННЯ, ПЛАЗМОВИЙ СТРУМІНЬ, ВАКУУМНО-ДУГОВЕ ОСАДЖЕННЯ, МОДУЛЬ ПРУЖНОСТІ, ШНДЕКС ПЛАСТИЧНОСТІ, КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Gavaleiro, J.T. De Hosson, *Nanostructured Coating* (Berlin: Springer-Verlag: 2006).
2. A.A. Voevodin, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, J.J. Moore, *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*, (Dordrecht: Kluwer Academic: 2004).
3. S. Verrek, *J. Vac. Sci. Tech.* **A17(5)**, 2401 (1999).
4. Р.А. Андриевский, И.И. Спивак, *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе*, 386 (Челябинск: 1983).
5. В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Н.А. Азаренков, *Успехи физ. мет.* **171**, 3 (2007).
6. В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Н.А. Азаренков, В.И. Фареник, Г.В. Кирик, *ФИП* **5** №1-2, 4 (2007).
7. К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк, *Ионно-лучевая и ионно-плазменная обработка материалов*, 640 (Москва: МГУ: 2005).
8. А.Д. Погребняк, Ю.Н. Тюрин, *УФН* **175**, 515 (2005) (A.D. Pogrebnyak, Yu.N. Tyurin, *Phys.-Usp.* **48**, 487 (2005)).
9. А.Д. Погребняк, В.В. Василюк, Ю.А. Кравченко, и др., *Трение и износ* **25**, 71 (2004).
10. А.Д. Погребняк, В.В. Василюк, Д.Л. Алонцева, Ю.А. Кравченко, Ш.М. Рuzимов, Ю.Н. Тюрин, *Письма в ЖТФ* **79**, 30 (2004) (A.D. Pogrebnyak, V.V. Vasilyuk, D.L. Alontseva, Yu.A. Kravchenko, Sh.M. Ruzimov, Yu.N. Tyurin, *Tech. Phys. Lett.* **30**, 164 (2004)).
11. A.D. Pogrebnyak, Sh.M. Ruzimov, D.L. Alontseva, P. Zukowski, C. Karwat, C. Kozak, M. Kolasik, *Vacuum* **81**, 1243 (2007).
12. Л. Фельдман, Д. Майер, *Основы анализа поверхности и тонких пленок*, 342 (Москва: Мир: 1989)
13. W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7** No6, 1564 (1992).
14. Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, *Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов*, 565 (Харьков: ХНУ: 2007).
15. А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, *УФН* **179** №1, 35 (2009) (A.D. Pogrebnyak, A.P. Shpak, N.A. Azarenkov, V.M. Beresnev, *Phys.-Usp.* **52** No1, 29 (2009)).