

О. В. СОБОЛЬ, д-р фіз.-мат. наук, проф., зав. каф., НТУ «ХПІ»;
А. О. АНДРЕЄВ, д-р техн. наук, провід. наук. співроб., ННЦ «ХФТІ», Харків;
І. В. СЕРДЮК, інженер-дослідник, ННЦ «ХФТІ», Харків;
В. Ф. ГОРБАНЬ, д-р техн. наук, провід. наук. співроб., Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Київ;
Н. В. ПІНЧУК, аспірант, НТУ «ХПІ»;
А. О. МЕЙЛЕХОВ, аспірант, НТУ «ХПІ»;
Є. О. ДУМА, студент, НТУ «ХПІ»;
Д. М. БАБЕЦ, студент, НТУ «ХПІ»

ВПЛИВ ТИСКУ РОБОЧОЇ АТМОСФЕРИ НА ФОРМУВАННЯ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ ZrN ТА (Zr-Ti-Ta-Hf-V-Nb)N

Методами рентгенівської тензометрії, електронної мікроскопії, в поєднанні з вимірюванням механічних характеристик мікроіндентуванням вивчено можливості структурної інженерії покриттів ZrN та (Zr-Ti-Ta-Hf-V-Nb)N шляхом впливу тиску робочої атмосфери при осадженні покриттів на їх структуру та властивості. Встановлені умови одержання, які призводять до формування надтвердих покриттів з твердістю понад 40 ГПа.

Ключові слова: нітрид цирконію, нітрид високоентропійного сплаву, вакуумно – дуговий випар, покриття, структура, субструктура, мікротвердість.

Вступ. Основне призначення зносостійкого покриття на лезовому інструменті – це збільшення продуктивності матеріалу основи за рахунок можливості роботи з високими швидкостями різання і подачами. Для того щоб отримати покриття з необхідними властивостями, важливим є розуміння можливості структурної інженерії шляхом варіювання параметрів при осадженні [1–5].

Мета роботи. Метою даної роботи було проаналізувати можливості структурної інженерії покриттів одно- та багатеlementних по металевим складовим нітридів на основі Zr, отриманих при різному тиску робочої атмосфери.

Умови отримання та дослідження покриттів. Зразки були отримані при використанні модернізованої вакуумно-дугової установки «Булат-6», яка була додатково забезпечена генератором високовольтних імпульсів [6 – 8]. При нанесенні на підкладки з нержавіючої сталі 12Х18Н9Т з розмірами 20x20x3 мм і мідної фольги товщиною 0,2 мм подавали від'ємний потенціал зміщення величиною U_b від 27 В до 300 В.

Фазовий склад і структурний стан покриттів досліджувався методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-4 у випромінюванні $Cu-K_{\alpha}$. Для розшифровки дифрактограм використовувалася база дифракційних даних JCPDS. Розмір кристалітів визначався по розширенню перших дифракційних ліній (для найменшого впливу мікродеформації) знятих при найменшому кроці сканування 0,02 град. із співвідношення Селякова-Шеррера [9]. Мікроіндентування проводили на установці «Мікрон-гамма» [10] при кімнатній температурі (навантаження в межах до 0,5 Н) алмазною пірамідою Берковича.

Результати дослідження та їх обговорення. Структура, субструктура та твердість ZrN покриттів. Як свідчать одержані рентгендифракційні спектри (рис. 1, а) при тиску $5 \cdot 10^{-4}$ Торр та вище формується однофазний стан ZrN з кубічною решіткою типа NaCl (JCPDS 35-0753) з переважною орієнтацією кристалітів (текстурою) [111]+[311] при $P_N = 5 \cdot 10^{-4}$ Торр (бітекстурний стан) та текстурою [111] при більш високому тиску. Ступінь текстурованості [111] з ростом тиску дещо збільшується (відносна інтенсивність текстурних піків посилюється відносно інших площин).

Повне дослідження покриттів включає в себе визначення механічних характеристик, а саме зміну твердості.

На рис. 1 (б) приведена залежність зміни твердості від тиску, з якої видно, що в кореляції зі структурними даними залежність твердості від тиску можна розділити на дві характерні ділянки. Перша ділянка до $8 \cdot 10^{-4}$ Торр з неперервним ростом твердості зі збільшенням тиску, що можна пов'язати з насиченням при цьому зв'язків азотними атомами в умовах формування бітекстурного стану, на

якому твердість зростає до 42 ГПа і друга – на котрій при більшому тиску твердість залишається практично постійною на рівні 37-38 ГПа.

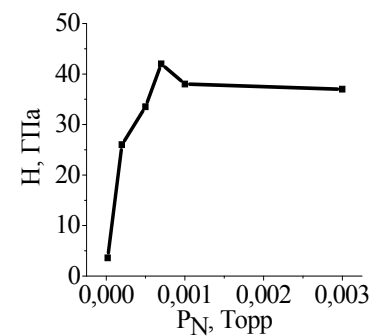
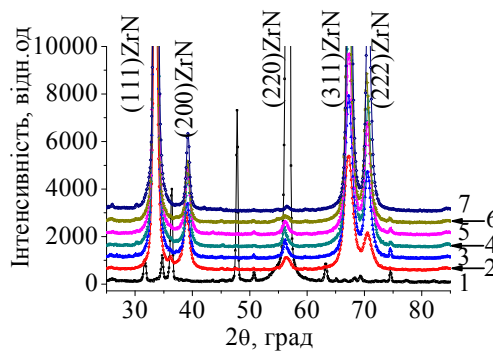


Рис. 1 – Ділянки рентгенограм та механічні властивості покриттів ZrN, отриманих при постійному від'ємному потенціалі -150 В і різному тиску азотної атмосфери (P_N), Торр: 1 – $2 \cdot 10^{-5}$; 2 – $2 \cdot 10^{-4}$; 3 – $5 \cdot 10^{-4}$; 4 – $7 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1 \cdot 10^{-3}$; 6 – $3 \cdot 10^{-3}$; 7 – $4,8 \cdot 10^{-3}$; а – дифракційні спектри, б – твердість

Аналіз субструктур них характеристик приведений на рис. 2 показав, що при низькому тиску, коли відбувається формування стану

твердого розчину Zr(N), нижчого нітриду цирконію або нітриду цирконію з кубічною решіткою та біаксальною текстурою (тобто до тиску $1 \cdot 10^{-3}$ Торр) спостерігається загальна тенденція зменшення мікродеформації (рис. 2, а) та розміру кристалітів (рис. 2, б) з ростом тиску. Це може бути зумовлене зменшенням середньої енергії часток в наслідок зменшення довжини вільного пробігу часток. Збільшення тиску в цій області значень (тобто до тиску $1 \cdot 10^{-3}$ Торр) призводить до збільшення кількості місць утворення, отже призводить к зменшенню середнього розміру кристалітів при їх планарному заповненні з утворенням суцільної плівки (рис. 2, б). Це пояснюється невисоким ступенем хімічної взаємодії в процесі осадження без додаткової імпульсної стимуляції.

Друга ділянка при тисках більше $1 \cdot 10^{-3}$ Торр характеризується виходом залежності мікродеформації на практично постійний рівень 0,50–0,55 % і значне зростання розміру кристалітів у напрямку падіння плівкоутворюючих часток. При більшому тиску, коли відбувається формування текстури з переважною орієнтацією [111] ступінь досконалості, якої зі збільшення тиску підвищується,

величина середнього розміру кристалітів підвищується. Хід залежностей субструктурних характеристик, що спостерігається при великому тиску, можна пов'язати з повним насиченням покриття, що формується, атомами азоту до стехіометричного та свехстехіометричного складу. Останнє визначає досягнення постійного значення мікродеформації решітки та підвищення стійкості більш великих розмірів кристалітів.

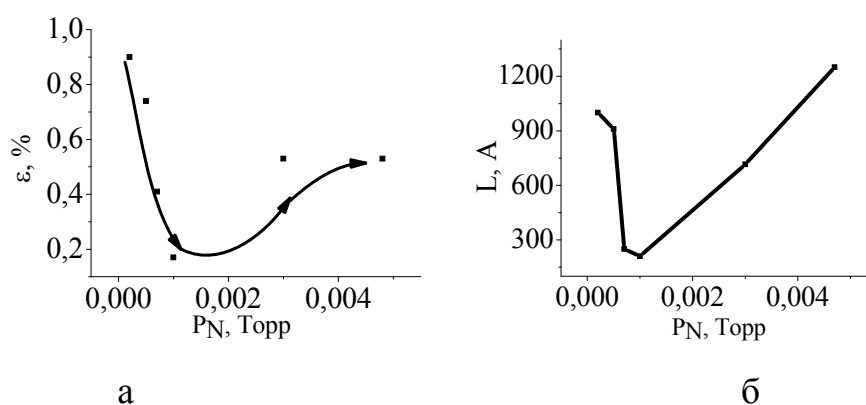


Рис. 2 – Залежність субструктурних характеристик покриттів ZrN від тиску робочої атмосфери, при отриманні покриттів у без імпульсному режимі, при $U_b = -150 \text{ В}$: а – мікродеформація, б – розмір кристалітів

Структура, субструктура та твердість високоентропійних сплавів (TiVZrNbHfTa)N. Для нітриду шестиелементного сплаву, отриманого в умовах $U_b = -200 \text{ В}$ (рис. 3) відзначимо формування при низькому тиску текстури (311) – досить стійкої до радіаційного впливу. Ця текстура зберігається до відносно високого тиску $2 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$. При більшому тиску відбувається формування бітекстурного стану з основною текстурою росту (111) – рис. 3 (спектр 5). Однак ступінь досконалості такої текстури невеликий, що можна пов'язати з розорієнтовною дією різних за розміром атомів складових шестиелементного нітриду.

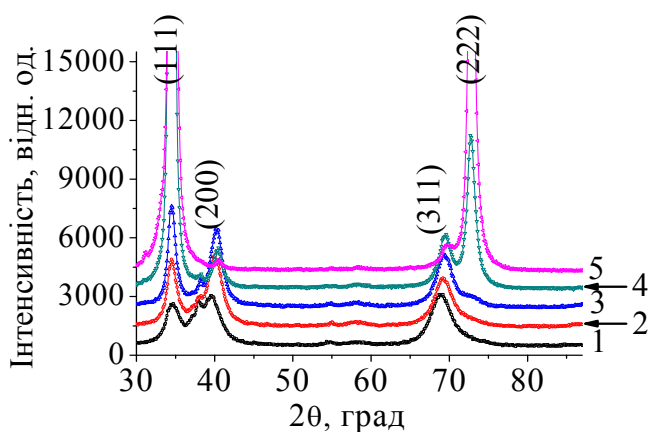


Рис. 3 – Ділянки дифракційних спектрів нітридних покриттів шестиелементного високоентропійного сплаву, отриманих при $U_b = -200 \text{ В}$ і при тиску азотної атмосфери ($p(N)$) Торр: 1 – $2,5 \cdot 10^{-4}$, 2 – $5 \cdot 10^{-4}$, 3 – $7 \cdot 10^{-4}$, 4 – $2 \cdot 10^{-3}$, 5 – $4,5 \cdot 10^{-3}$

Результати аналізу субструктурних характеристик, проведеного для покриттів, наведені на рис. 4.

Видно, що зі збільшенням тиску підвищується середній розмір кристалітів (рис. 4, а) і зменшуються мікродеформації (рис. 4, б). Причому збільшення розміру кристалітів більш виражене при меншому потенціалі -70 В , а зниження мікродеформації сильніше виявляється при потенціалі -200 В .

Отримані методом динамічного індентування фізико-механічні характеристики покриттів (модуль пружності (E) і мікротвердість (H)) залежно від тиску узагальнені на рис. 5.

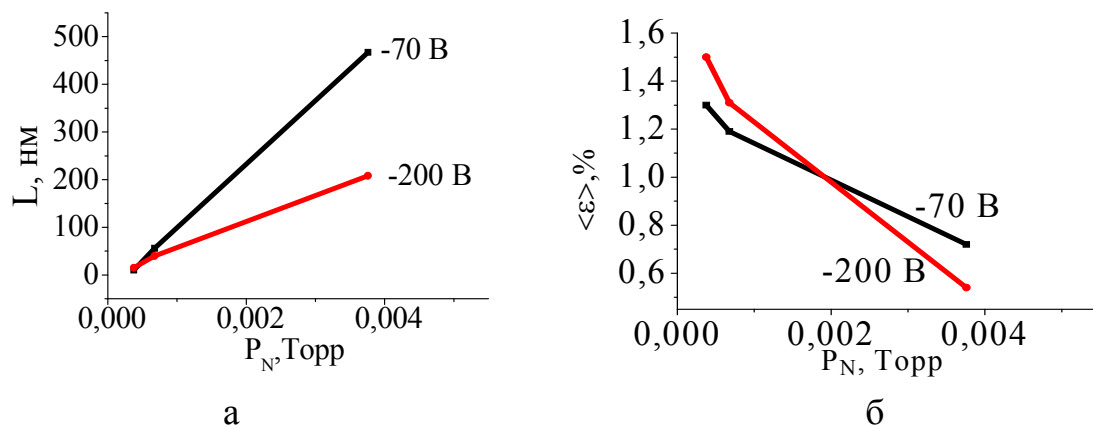


Рис. 4 – Залежність субструктурних характеристик покриттів (TiVZrNbHfTa)N від P_N : а – розмір кристалітів, б – мікродеформація

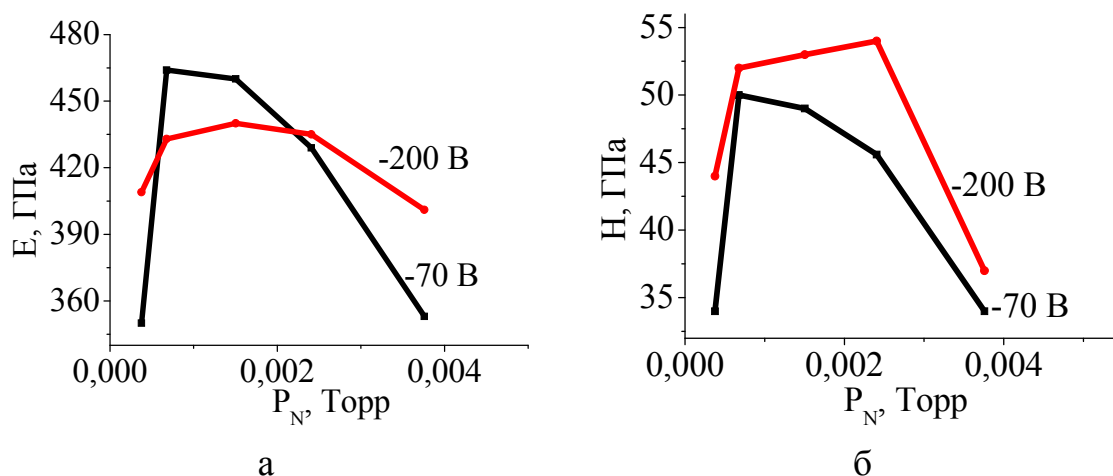


Рис. 5 – Фізико-механічні характеристики покриттів (TiVZrNbHfTa)N в залежності від тиску: а – модуль пружності (E), б – мікротвердість (H)

Найбільші значення даних характеристик отримані для порівняно невисокого тиску $0,09 \text{ Па}$ ($7 \cdot 10^{-4} \text{ Торр}$). Як відомо, для нітриду титану саме присутність 10–15 % вільних (не зайнятих азотом) октаедричних міжвузлів забезпечує найвищу твердість, в результаті процесу впорядкування і утворення стійких Me-N зв'язків.

Висновки

1. Методом вакуумно-дугового осадження були отримані однофазні покриття ZrN з кристалічною ГЦК решіткою.

2. З ростом тиску від $1 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ Торр та за умов від'ємного потенціалу зсуву -150 В спостерігаємо появу бітекстурного стану $[111] + [311]$ та текстуру росту $[111]$ при більш високому тиску.

3. Твердість зростає зі збільшенням тиску та досягає при тиску $5 \cdot 10^{-4} \text{ Торр}$ значення 42 ГПа . Таке збільшення твердості, можна пов'язати з насиченням при цьому зв'язків азотними атомами в умовах підвищення тиску азоту при осадженні та з формуванням бітекстурного стану.

4. Встановлено, що багатоелементні покриття, на основі твердого розчину (Zr, Hf, Nb, Ti, V), осаджені в азотній атмосфері є однофазними з фазою на основі кубічної ГЦК решітки (структурний тип NaCl).

5. Використання багатоелементного складу при однофазному стані з простою кубічною решіткою дозволяє досягати високих значень мікродеформації (до 1,2%) при низькому тиску осадження.

6. При тиску азотної атмосфери ($6,7 \cdot 10^{-4}$... $15 \cdot 10^{-4}$) Торр формуються наноструктурні покриття з надвисокою твердістю, які відповідають складу $\text{MeN}_{0,9}$. Найбільша твердість 54 ГПа властива покриттям з розміром кристалітів близьким до 50 нм при формуванні двохвісного текстурованого стану (111) + (311).

Список літератури: 1. *Азаренков Н. А.* Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности [Текст] / *Н. А. Азаренков, О. В. Соболев, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, С. В. Литовченко, О. Н. Иванов* // Сумы: Сумской государственной университет. – 2012. – С. 683. 2. Наноструктурные покрытия [Текст] / Под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссона. - М.: Техносфера. – 2011. – С. 792. 3. *Hua, M.* Tribological behaviours of patterned PVD TiN spot coatings on M2 steel coated with different bias voltages [Text] / *M. Hua, H. Y. Maa, J. Li, C. K. Mok* // Surf. Coat. Technol. – 2006. PP. – 3612–3625. 4. *Sobol', O. V.* Vacuum-arc multilayer nanostructured TiN-Ti coatings: structure, stress state, properties [Text] / *O. V. Sobol', A. A. Andreev, S. N. Grigoriev, M. A. Volosova, V. F. Gorban'* // Metal Science and Heat Treatment. – Vol. 54. – Nos. 1 – 2. – May 2012. – P. 28–33. 5. *Sobol', O. V.* Reproducibility of the single-phase structural state of the multielement high-entropy Ti–V–Zr–Hf system and related superhard nitrides formed by the vacuum-arc method [Text] / *O. V. Sobol', A. A. Andreev, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, V. A. Stolbovoi, I. V. Serdyuk, V. E. Fil'chikov* // Technical Physics Letters. – 2012. – Vol. 38. – No. 7. – P. 616–619. 6. *Sobol', O. V.* Effect of high-voltage pulses on the structure and properties of titanium nitride vacuum-arc coatings [Text] / *O. V. Sobol', A. A. Andreev, S. N. Grigoriev, V. F. Gorban', M. A. Volosova, S. V. Aleshin, V. A. Stolbovoi* // Metal Science and Heat Treatment July 2012, Vol. 54, Issue 3-4, PP. 195–203. 7. *Соболев, О. В.* Механические характеристики, структура и напряженное состояние вакуумно-дуговых TiN-покрытий, осажденных при подаче на подложку высоковольтных импульсов в процессе осаждения [Текст] / *О. В. Соболев, А. А. Андреев, С. Н. Григорьев, В. Ф. Горбань, М. А. Волосова, С. В. Алешин, В. А. Столбовой* // Вопросы атомной науки и техники Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2011. – №4 (98). – С. 174-177. 8. *Андреев, А. А.* Вакуумно-дуговые покрытия [Текст] / *А. А. Андреев, Л. П. Саблев, С. Н. Григорьев* // – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – С. 317. 9. *Палатник, Л. С.* Механизм образования и субструктура конденсированных пленок [Текст] / *Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич.* М.: Наука. – 1972. – С. 320. 10. *Фирстов, С. А.* Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов [Текст] / *С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский* // Композиты и наноструктуры. – 2011. – № 2. – С. 5 – 20.

Bibliography (transliterated): 1. *Azarenkov, N. A., Sobol', O. V., Beresnev, V. M., Pogrebnyak, A. D., Lytovchenko, S. V., Ivanov, O. N.* (2012). Materials Science nonequilibrium state modified surface., 683. 2. Nanostructured coatings (2011). Ed. Cavaleiro A. and D. de Hossona, 792. 3. *Hua, M., Maa, H. Y., Li, J., Mok, C. K.* (2006). Tribological behaviours of patterned PVD TiN spot coatings on M2 steel coated with different bias voltages. Surf. Coat. Technol, 3612–3625. 4. *Sobol', O. V., Andreev, A. A., Grigoriev, S. N., Volosova, M. A., Gorban', V. F.* (2012). Vacuum-arc multilayer nanostructured TiN-Ti coatings: structure, stress state, properties. Metal Science and Heat Treatment, Vol. 54, 1 – 2, 28–33. 5. *Sobol', O. V., Andreev, A. A., Gorban', V. F., Krapivka, N. A., Stolbovoi, V. A., Serdyuk, I. V., Fil'chikov, V. E.* (2012) Reproducibility of the single-phase structural state of the multielement high-entropy Ti–V–Zr–Hf system and related superhard nitrides formed by the vacuum-arc method. Technical Physics Letters, Vol. 38, № 7, 616–619. 6. *Sobol', O. V., Andreev, A. A., Grigoriev, S. N., Gorban', V. F., Volosova, M. A., Aleshin, S. V., Stolbovoi, V. A.* (2012) Effect of high-voltage pulses on the structure and properties of titanium nitride vacuum-arc coatings. Metal Science and Heat Treatment, Vol. 54, Issue 3-4, 195–203. 7. *Sobol', O. V., Andreev, A. A., Grigoriev, S. N., Gorban', V. F., Volosovo, M. A., Aleshin, S. V., Stolbovoi, V. A.* (2011) Mechanical properties and stress state of the structure of the vacuum-arc TiN-coatings deposited at high voltage pulses is applied to the substrate

during the deposition. Problems of Atomic Science and Technology, №4 (98), 174-177. **8.** Andreev, A. A., Sablev, L. P., Grigoriev, S. N. (2010). Vacuum-arc coating. Kharkov: KIPT, 317. **9.** Palatnik, L. S., Fuchs, M. J., Kosevich, V. M. (1972) The mechanism of formation and substructure condensed films, 320. **10.** Firstov, S. A., Gorban', V. F., Krapivka, N. A., Pechkovsky, E. P. (2011). Hardening and mechanical properties of high entropy cast alloys. Composites and Nanostructures, № 2, 5 – 20.

Надійшла (received) 13.12.2014

УДК 666.762

О. Б. СКОРОДУМОВА, д-р техн. наук, проф., Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков;

А. Ю. ЛОЗОВСКОЙ, ассистент, УИПА, Харьков;

Е. В. ТАРАХНО, канд. хим. наук, зав. каф., Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков;

Т. Б. ГОНТАР, ст. преп., УИПА, Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ГИБРИДНЫХ ГЕЛЯХ КРЕМНЕЗЕМА С ПОНИЖЕННОЙ СКЛОННОСТЬЮ К АГРЕГИРОВАНИЮ

1. Исследовано влияние основных технологических параметров получения на гидрофобизацию поверхности частиц гибридных гелей SiO_2 и склонность их к агрегированию. Изучено влияние технологических особенностей проведения золь-гель перехода на механизм гелеобразования в гибридных гелях системы метилтриэтоксисилан – тетраэтоксисилан, в условиях переменного pH. Установлено, что для получения тонких порошков в высокой текучестью и низкой склонностью к агрегированию необходимо проводить коагуляцию готового гидролизата МТЭОС/ТЭОС= 2/1 при pH 9 через 0,5ч. после приготовления.

Ключевые слова: метилтриэтоксисилан, тетраэтоксисилан, гидролиз, поликонденсация, механизм гелеобразования, склонность к агрегированию

Введение. Кремнеземистые порошки нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Особенно актуально использование высокодисперсных порошков SiO_2 . Такие порошки с успехом используются в фармацевтической промышленности в качестве наполнителей для таблетированных лекарственных форм и саше (различные аэросилы), сорбентов (гели поликремниевой кислоты и порошковые ксерогели SiO_2), а также наполнителей стоматологических композиционных материалов (аморфный SiO_2 , кварцевые, кристобалитовые порошки, аэросилы различных марок) [1-3].

Основными показателями качества этих порошков являются: чистота, высокие дисперсность и текучесть, пониженная электризуемость. Первое, самое важное качество – чистота – диктует выбор золь-гель технологии, позволяющей не загрязнять исходные чистые компоненты в процессе их переработки.

На сегодняшний день экономически обоснована необходимость разработки технологии кремнеземистых порошков с заданными физико-химическими и физико-механическими свойствами полифункционального назначения.

Заданный фазовый состав и высокую дисперсность наиболее легко получать из кислых гелей этилсиликата [4]. Форма частиц порошка программируется

© О. Б. СКОРОДУМОВА, А. Ю. ЛОЗОВСКОЙ, Е. В. ТАРАХНО, Т. Б. ГОНТАР, 2014