

УДК 669.716.9

## СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ КЕРАМИКО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ TiN–Ni, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

© 2014 г. **И.В. Блинков, А.О. Волхонский, Д.С. Белов, В.И. Блинков,  
Р.Л. Шаталов, В.А. Андреев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)

ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», г. Москва

Статья поступила в редакцию 03.12.13 г., доработана 27.01.14 г., подписана в печать 30.01.14 г.

Исследованы физико-механические и трибологические свойства керамико-металлических покрытий TiN–Ni, полученных ионно-плазменным вакуумно-дуговым осаждением. Установлено, что их твердость ( $H$ ) растет с 23 до 54 ГПа при содержании Ni от 0 до 12 ат.%, и это определяется влиянием наноструктурирования нитридной составляющей покрытий. При этом коэффициенты  $HE^{-1}$  и  $H^3E^{-2}$ , характеризующие сопротивление материала упругой и пластической деформациям разрушения, достигают значений 0,104 и 0,567 ГПа соответственно. Дальнейшее возрастание концентрации никеля в покрытиях до 26 ат.% приводит к уменьшению  $H$  до 23–25 ГПа, что связано с влиянием увеличивающегося количества мягкого пластичного металла и формированием заметной пористости в объеме покрытий. Коэффициент трения исследованных покрытий характеризуется значением 0,45, против 0,58 (для покрытия TiN) и 0,72 (для основы из твердого сплава). Установлен когезионный механизм разрушения наноструктурных покрытий TiN–Ni ( $C_{Ni} = 2,8 \pm 12,0$  ат.%) и определены критические нагрузки, характеризующие появление первой трещины (13,5–14,2 Н) и локальное истирание покрытия до подложки (61,9–64,4 Н). Полного истирания покрытий не происходит вплоть до нагрузки 90 Н, что говорит об их высокой адгезионной прочности. Разработанные наноструктурные керамико-металлические покрытия характеризуются высокой жаростойкостью до температуры 800 °С.

**Ключевые слова:** наноиנדентирование, твердость, модуль упругости, адгезия, когезия, жаростойкость, наноструктурирование, сопротивление упругой деформации, сопротивление пластической деформации.

There were investigated physical and mechanical, as well as tribological properties of TiN–N surface coatings, obtained by means of ion-plasma vacuum-arc deposition. There was established that hardness ( $H$ ) grow up from 23 to 54 GPa at content Ni from 0 to 12 at.%, and it is defined by influence of nanopatterning of coatings' nitride constituent. Herewith coefficients  $HE^{-1}$  and  $H^3E^{-2}$ , characterized resistance of material to elastic and large deformation of rupture, attain values of 0,104 and 0,567 GPa, correspondingly. Further increment of nickel concentration in coatings until 26 at.% leads to increasing of  $H$  to 23–25 GPa, due to influence of increasing quantity of mild plastic metal and forming of marked porosity in coating volume. Friction coefficient of investigated coatings is characterized by value of 0,45, contrast to 0,58 (for TiN coating) and 0,72 (for the base from sintered hard alloy). There was established cohesive mechanism of nanostructured coatings TiN–N's fracture ( $C_{Ni} = 2,8 \pm 12,0$  at.%) and defined critical loads, characterized occurrence of the first crack (13,5–14,2 N) and in-situ fletting until template (61,9–64,4 N). There was not observed complete flatting of coatings up to stress 90 H, that showed about its high adhesion strength. Developed nanostructured ceramic-metallic coatings are characterized by high heat-resisting quality up to temperature 800 °C.

**Keywords:** nanoindentation, hardness, modulus of elasticity, cohesion, heat-resisting, nanonopatterning, resistance to elastic deformation, resistance to large deformation.

**Блинков И.В.** – докт. техн. наук, профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 236-70-85. E-mail: biv@isis.ru.

**Волхонский А.О.** – канд. техн. наук, ассистент той же кафедры. E-mail: abvest@mail.ru.

**Белов Д.С.** – аспирант той же кафедры. E-mail: lightning4s@yandex.ru.

**Шаталов Р.Л.** – докт. техн. наук, профессор кафедры технологии и оборудования металлургических процессов МАМИ (107023, г. Москва, ул. Б. Семеновская, 38). E-mail: mromd@mail.ru.

**Блинков В.И.** – аспирант той же кафедры МАМИ. E-mail: mromd@mail.ru.

**Андреев В.А.** – канд. техн. наук, зам. ген. директора ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (117449, г. Москва, ул. Карьер, 2а, стр. 1). Тел.: (499) 236-70-85. E-mail: andreev.icmateks@gmail.com.

## ВВЕДЕНИЕ

Нитрид титана является одним из наиболее широко используемых материалов для нанесения покрытий различного функционального назначения. Монофазные ионно-плазменные вакуумно-дуговые покрытия TiN характеризуются твердостью  $H \sim 22\text{--}24$  ГПа, столбчатой микроструктурой, температурой эксплуатации до  $550$  °С. На сегодня наметились основные пути их совершенствования, связанные как с модернизацией самого способа их формирования [1], так и созданием многокомпонентных покрытий на основе нитрида титана [2–4], в том числе и введением в их состав элементов, не взаимодействующих с TiN [5]. Располагаясь по границам зародышей формирующейся нитридной фазы, они ограничивают возможность их роста и измельчают кристаллическую структуру керамической составляющей. В качестве такого компонента может быть использован никель.

В исследованиях [6–8] покрытия TiN–Ni осадились с использованием магнетронного и ионного асистируемого напыления. Авторы [9], как и мы, для нанесения покрытий применяли плазменный поток компонентов, получаемый при испарении катодов вакуумной электрической дугой. Однако следует обратить внимание на то, что напряжение смещения, подаваемое на подложку, у них составляло порядка  $-200$  и  $-500$  В, что свидетельствует о смешанном режиме осаждения покрытий и заметной скорости их травления.

Нами исследовалась возможность наноструктурирования ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий TiN на твердосплавных инструментальных режущих пластинах введением в их состав никеля в конденсационном режиме осаждения [10]. Условия их формирования (степень ионизации потока напыляемых частиц, их энергия, используемые подложки) существенно отличались от реализованных авторами [6–9], что естественно должно сказаться на их свойствах. Кроме этого, следует отметить, что толщины получаемых ими покрытий были  $\sim 0,5$  мкм. Это значительно тоньше покрытий, используемых на практике, в частности для упрочнения режущего инструмента.

Легирование ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий TiN никелем, проведенное нами в [10], сопровождалось измельчением кристаллитов нитридной фазы от  $120\text{--}100$  до  $13$  нм при варьировании концентрации металла в пределах  $C_{Ni} = 0\text{--}$

$\pm 26$  ат.%. Было установлено, что при содержании менее 12 ат.% никель в покрытии находится в рентгеноаморфном состоянии, а при его увеличении в составе покрытий формируется интерметаллид TiNi, что, в свою очередь, сопровождается появлением пористости в структуре осаждаемого слоя.

В настоящей работе продолжены исследования [10] физико-механических, трибологических свойств полученных покрытий TiN–Ni, их адгезионной/когезионной прочности с подложкой и жаростойкости. Полученные результаты дают возможность оценить вероятные области их применения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные керамико-металлические покрытия TiN–Ni на твердосплавном режущем инструменте с содержанием никеля от 0 до 26 ат.% [10] были получены методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения. Для их нанесения использовали установку с тремя испаряемыми катодами, оснащенную сепараторами капельной фазы. Осаждение покрытий осуществляли в атмосфере реакционного газа — азота ( $P_{N_2} = 3 \cdot 10^{-3}$  Па) на подложки из твердого сплава ВК6. Применяли катоды из сплава ВТ5 (5 ат.% Al + 95 ат.% Ti), сплава нитинол (50 ат.% Ti + 50 ат.% Ni) и комбинированные из сплава ВТ5 со вставкой из Ni при соотношении испаряющихся площадей 3 : 1 и 5 : 1 соответственно. Ток испаряющих дуг составлял 120 А на катоде из сплава ВТ5 и изменялся от 120 до 160 А на катодах, содержащих никель. Отрицательное напряжение смещения, подаваемое на подложку, было  $-120$  В. Толщина полученных покрытий составляла  $\sim 4$  мкм. Алюминий в сформированных покрытиях находился в количестве  $\sim 0,5$  ат.% для всех исследованных образцов, присутствуя в составе сложного нитрида (Ti,Al)N. Все результаты, связанные с влиянием Ni на свойства керамико-металлических покрытий, представлены в сравнении с покрытием (Ti,Al)N с 0,5 ат.% Al.

Твердость ( $H$ ), модуль упругости ( $E$ ), относительную работу пластической ( $W_p$ ) и упругой ( $W_e$ ) деформаций покрытий определяли путем измерительного индентирования при малых нагрузках по методу Оливера и Фарра [11] с использованием микроиндентометра Micro Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария). Индентирование проводили в динамическом режиме при постоянно возрастающей нагрузке. Результаты измерения, представленные в виде графических зависимостей твердости и

модуля упругости от глубины проникновения индентора ( $h$ ), давали возможность определить значения физико-механических характеристик на глубине  $h$ , составляющей ~10 % от толщины покрытия, согласно требованиям стандарта [12]. Для каждого образца при выбранной нагрузке было выполнено по 12 измерений.

Исследования износостойкости и коэффициента трения скольжения по схеме «стержень—диск» осуществляли на автоматизированной машине трения Tribometer («CSM Instruments») на воздухе при нагрузке 10 Н, скорости 20 см/с и длине пути трения 100 м. Диаметр пятна износа контртела (шарика из стали ШХ15 диаметром 6 мм) и ширину бороздки износа на образцах определяли при визуальном наблюдении в оптическом микроскопе Axiovert 25 («Carl Zeiss», Германия). Результаты измерений были обработаны с помощью компьютерной программы InstrumX for Tribometer [13].

Для определения адгезионной/когезионной прочности в системе покрытие—подложка использовался метод склерометрического анализа (измерительного царапания). Испытания проводили скретч-тестером Revetest («CSM Instruments»). На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм наносились царапины длиной 5 мм при непрерывно нарастающей нагрузке до 90 Н со скоростью нагружения 90 Н/мин. Одновременно осуществлялась регистрация из зоны контакта индентора и покрытия следующих параметров: акустической эмиссии ( $AE$ ), силы трения ( $F_{тр}$ ), коэффициента трения ( $\mu$ ) и глубины проникновения индентора ( $h$ ). Были определены критические нагрузки:  $L_{c1}$ , которая обозначает момент появления первой трещины, и  $L_{c3}$ , соответствующая полному истиранию покрытия до подложки. В процессе испытаний проводили микроскопические наблюдения характера разрушения материала покрытия вдоль царапины [13].

Жаростойкость оценивали по увеличению массы образца вследствие его окисления на воздухе в электропечи в алундовом тигле по ГОСТ 6130-71. Температура проведения исследований составляла 600, 700 и 800 °С, продолжительность эксперимента — 1,5 ч. Привес образцов определяли на аналитических весах GR-202 (AND, Япония) с точностью до  $10^{-4}$  г с периодичностью 1 раз каждые 3, 5 и 10 мин в течение первых 20, 40 и 60 мин соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам измерительного индентирования наноструктурных керамико-металлических покрытий TiN—Ni с разным содержанием никеля на твердосплавных сменных многогранных пластинах были получены величины твердости (рис. 1), модуля упругости, а также параметры  $HE^{-1}$  и  $H^3E^{-2}$  (табл. 1).

Величину отношения твердости к модулю упругости ( $HE^{-1}$ ) [14] применяют для оценки стойкости материала к упругой деформации разрушения, а показатель  $H^3E^{-2}$  характеризует сопротивление материала пластической деформации [15]. При преобладании того или иного типа деформации данные коэффициенты могут использоваться для оценки износостойкости. Очевидно, что покрытия с повышенной стойкостью к упругой и пластической деформациям разрушения должны обладать высокой твердостью при низком модуле упругости.

Наибольшими значениями  $H$ ,  $HE^{-1}$  и  $H^3E^{-2}$  обладают наноструктурированные покрытия TiN—Ni с концентрацией никеля, варьирующейся от 2,8

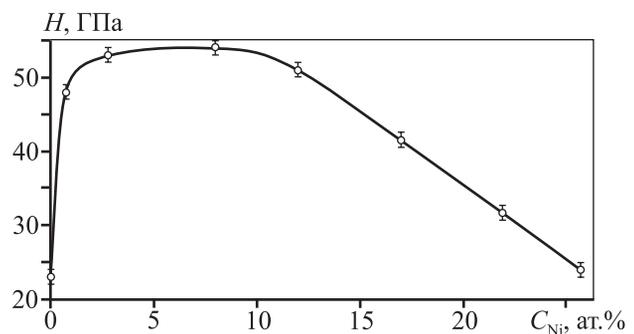


Рис. 1. Зависимость твердости наноструктурированных покрытий TiN—Ni от концентрации никеля

Таблица 1  
Физико-механические свойства  
исследуемых покрытий TiN—Ni

$C_{Ni}$ , ат.%	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$H^3E^{-2}$ , ГПа	$HE^{-1}$
0	23±1	300±12	0,14	0,08
0,8	48±2	720±30	0,21	0,07
2,8	53±2	670±26	0,33	0,08
8,0	54±2	680±27	0,34	0,08
12,0	52±2	498±20	0,57	0,10
15,0	45±2	690±28	0,21	0,06
26,0	24±1	460±19	0,06	0,05

до 12,0 ат.%. Сопоставление характера изменения их твердости (см. рис. 1) и размеров кристаллитов нитридной фазы в зависимости от  $C_{Ni}$  [10] говорит о том, что определяющим фактором в повышении  $H$  является уменьшение размера зерен керамического компонента материала покрытия. Оно связано с блокирующим влиянием никеля на их рост и определяющей ролью при формировании покрытий явления зародышеобразования. Достижимое в нанокompозитах высокотвердое состояние предполагает подавление процессов роста зародышевых трещин, генерации и распространения дислокаций при уменьшении размеров нанокристаллитов до 10 нм [16, 17].

Полученные результаты находятся в определенном соответствии с данными, приведенными в работе [6], где было установлено снижение твердости композиционных покрытий при превышении концентрации никеля более 11 ат.%. Несколько меньшие значения  $H$  (45 против 54 ГПа для наших покрытий), полученные авторами [6], возможно, связаны с малой толщиной покрытий (~0,5 мкм) и влиянием материала подложки. С другой стороны, такая малая толщина покрытия и использование небольших нагрузок для выполнения «правила 10 %» могут привести к завышенным значениям  $H$  из-за эффекта упрочнения материала под воздействием сильных градиентов напряжения (размерный эффект индентирования) [18].

При дальнейшем увеличении  $C_{Ni}$  в составе керамико-металлических покрытий, несмотря на сохраняющийся относительно малый размер зерен TiN, твердость образцов уменьшается до 24 ГПа. Одной из возможных причин этого может быть возникающая пористость покрытий [10]. Ее появление связано не только с плохой смачиваемостью никелем нитрида титана, но и с тем, что при возрастании  $C_{Ni}$  в образцах происходит замещение атомов азота в соединении TiN никелем с образованием никелида титана, что приводит к образованию избытка  $N$  на поверхности растущего покрытия. Адсорбированный азот не успевает полностью выделиться в атмосферу и остается в материале в виде пор [19]. Другая причина уменьшения  $H$  связана с увеличивающимся количеством в кермете мягкого пластичного металла.

Возможной областью применения исследуемых покрытий является их использование для упрочнения режущего твердосплавного инструмента. Поскольку в зоне контакта при резании достигаются температуры до 800 °С, была проведена оценка тер-

Таблица 2  
Зависимость физико-механических свойств покрытий TiN–Ni, содержащих 12 ат.% Ni от температуры отжига

$t_{отж},$ °С	Размеры ОКР, нм		$H,$ ГПа	$E,$ ГПа	$H^3E^{-2},$ ГПа	$HE^{-1}$
	до ТО	после ТО				
600	11,9±0,4		53±2,1	516±22	0,559	0,103
700	11,5±0,2	12,1±0,6	52±2,1	500±20	0,562	0,104
800	19,5±0,6		31±1,2	460±18	0,141	0,067

мической стабильности наноструктурированных покрытий TiN–Ni после отжига в течение 1 ч в вакууме  $10^{-2}$  Па при температурах  $t_{отж} = 600\div 800$  °С. Полученные результаты представлены в табл. 2.

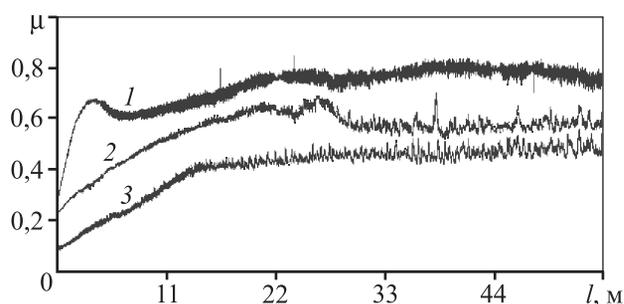
Твердость покрытий после отжига до 700 °С изменяется в пределах погрешности измерения, что говорит об их термической устойчивости при данной температуре. Дальнейшее уменьшение твердости до 31 ГПа, сопровождаемое увеличением размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), после термической обработки (ТО) при  $t_{отж} = 800$  °С, возможно, связано с началом процесса рекристаллизации.

Для изучения износа и определения коэффициента трения образцов покрытий TiN–Ni было проведено трибологическое испытание методом «стержень–диск», результаты которого представлены в табл. 3. В работах [6, 8] сообщается об улучшении трибологических свойств композиционных покрытий по сравнению с однофазными нитридными пленками. Однако эти исследования были выполнены при относительно малых приложенных нагрузках. Для получения данных, отвечающих более реальным условиям возможной эксплуатации изучаемых покрытий, испытания проводились при нагрузке 10 Н.

Уменьшение коэффициента трения покрытия TiN–Ni в 1,6 и 1,3 раза по сравнению с твердым сплавом ТТ10К8Б и TiN соответственно говорит о высокой трибологической адаптируемости керамико-металлического покрытия за счет наличия пластичного никеля, оказывающего смазывающее действие во время трения.

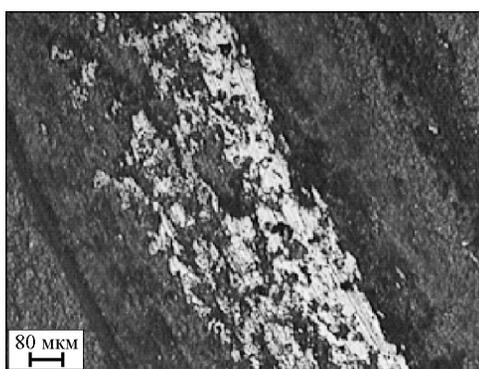
На рис. 2 представлены графические зависимости коэффициентов трения наноструктурного покрытия TiN–12ат.%Ni, покрытия TiN и подложки из твердого сплава ТТ10К8Б от длины пути трения ( $l$ ).

На фотографии области износа покрытия TiN–12ат.%Ni видно (рис. 3), что продукты изнашивания

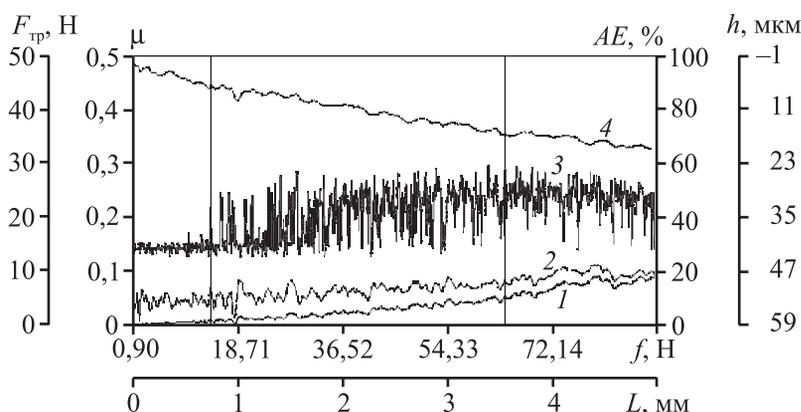


**Рис. 2.** Зависимость коэффициента трения от длины пути трения

1 – твердый сплав ТТ10К8Б, 2 – покрытие TiN, 3 – покрытие TiN–12ат.%Ni



**Рис. 3.** Фотография области износа покрытия TiN–12ат.%Ni



**Рис. 4.** Зависимости  $F_{тр}$  (1),  $\mu$  (2),  $AE$  (3) и  $h$  (4) от приложенной нагрузки на индентор и длины царапины, характеризующие адгезионную/когезионную прочность наноструктурного покрытия TiN–12ат.%Ni

распределены по дну канавки, образуя самосмазывающийся слой, который защищает от износа контртело. Это подтверждается данными табл. 3.

Одной из важных характеристик покрытий является прочность их соединения с основой, которую исследовали методом скрайбирования. При этом следует отметить, что величины  $AE$ ,  $F_{тр}$ ,  $\mu$  и  $h$  для покрытий TiN–Ni ( $C_{Ni} = 2,8 \div 12,0$  ат.%) в зависимости от приложенной нагрузки ( $f$ ) имели однотипный характер, а критические нагрузки  $L_{c1}$  и  $L_{c3}$  отличались незначительно.

На рис. 4 в качестве примера представлены изменения в ходе измерительного царапания регистрируемых параметров: силы и коэффициента трения, акустической эмиссии, глубины погружения индентора от длины царапины ( $L$ ) и увеличивающейся нагрузки на индентор ( $f$ ) для системы «наноструктурное покрытие TiN–12ат.%Ni – подложка ВК6».

Процесс разрушения покрытий при царапании алмазным индентором можно разделить на несколько стадий (см. рис. 4). Вначале происходит монотонное проникновение индентора в покрытие. При этом сигнал акустической эмиссии сохраняется практически неизменным. Первая трещина в покрытии образуется при нагрузке  $L_{c1} \sim 14,2$  Н,

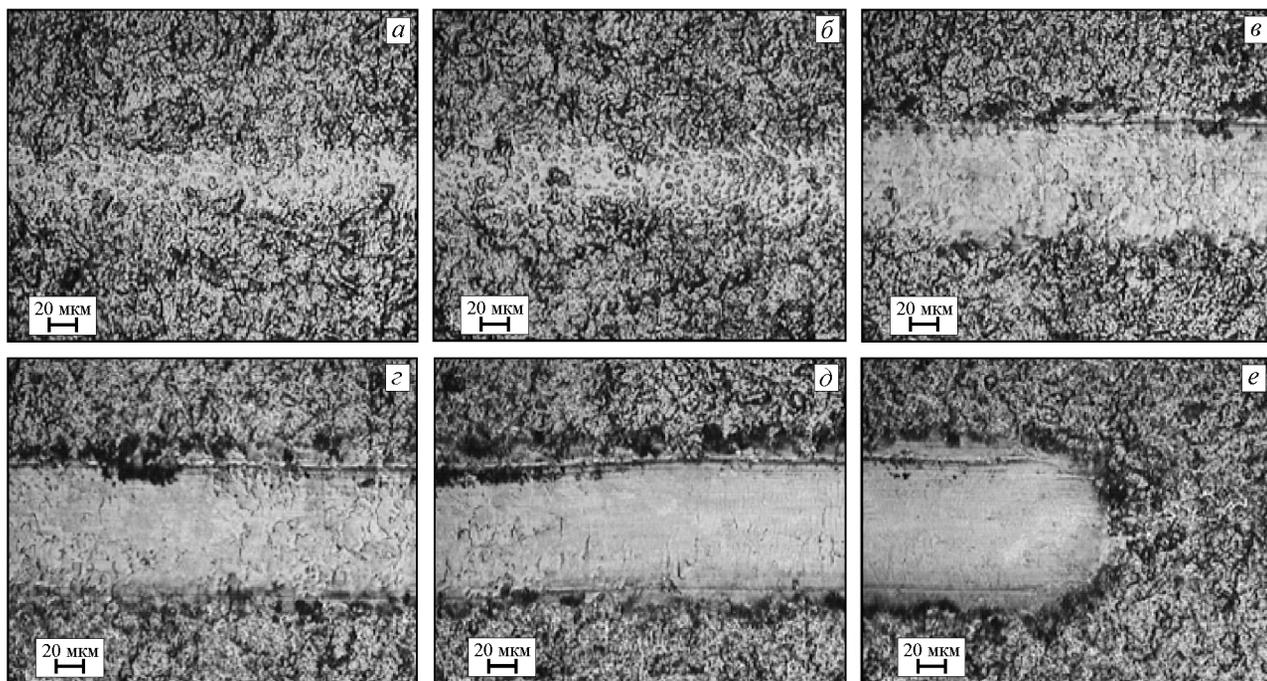
что сопровождается заметным увеличением интенсивности  $AE$ . Локальное истирание покрытия (когда на дне царапины становится виден материал подложки) отмечалось лишь после достижения нагрузки  $L_{c3} = 64,4$  Н, что свидетельствует о его высокой адгезионной/когезионной прочности. Полное истирание покрытия не наблюдалось даже при нагрузке 90 Н.

На рис. 5 приведены фотографии царапины наноструктурного покрытия TiN–8ат.%Ni при различных значениях прикладываемой нагрузки.

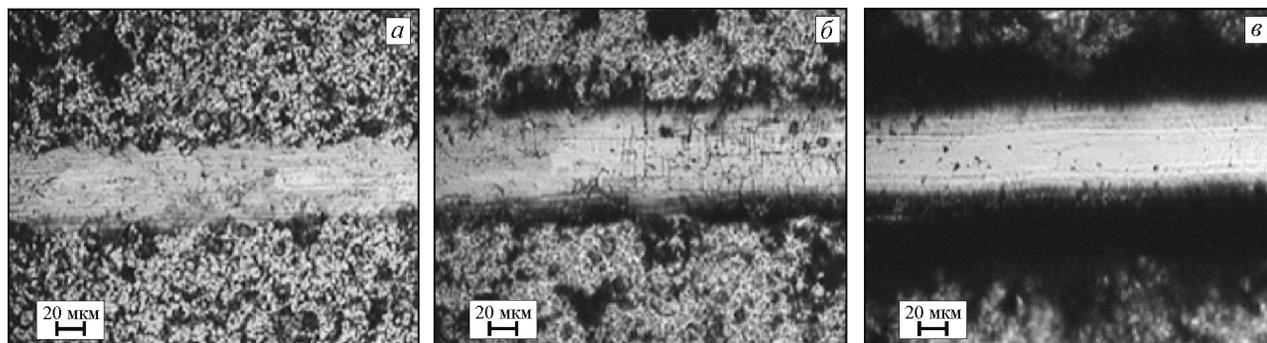
Таблица 3

**Результаты трибологических испытаний покрытий TiN, TiN–12ат.%Ni и подложки из твердого сплава ТТ10К8Б**

Образец	Износ, $10^{-6} \text{ м}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$		Коэффициент трения ( $\mu$ )			
	Контртело	Образец	Начальный	Мах	Средний	Конечный
TiN–12ат.%Ni	15,1	4,63	0,15	0,68	0,45	0,56
TiN	49,5	Налипание продуктов износа	0,24	0,73	0,58	0,61
ТТ10К8Б	39,7	То же	0,22	0,85	0,72	0,75



**Рис. 5.** Фотографии царапины после скрайбирования наноструктурного покрытия TiN—8ат.%Ni при различных нагрузках на индентор: 8,4 Н (а), 14,2 Н (б), 48,2 Н (в), 64,4 Н (г), 72,3 Н (д), 90,0 Н (е)



**Рис. 6.** Фотографии царапины после скрайбирования покрытия TiN при различных нагрузках на индентор: 21,5 Н (а), 47,5 Н (б), 63,4 Н (в)

По мере нарастания нагрузки происходит интенсивное когезионное разрушение, однако крупные сколы и отслоения покрытия от подложки отсутствуют, что объясняется их наноразмерной структурой и сдерживанием процесса зарождения и роста трещин разветвленной сетью границ зерен. Это определяет помимо высоких значений твердости сохранение вязкости материала керамики-металлических покрытий TiN—Ni, о которой судили по относительной работе сопротивления пластической деформации [20]. Для исследуемых образцов с содержанием никеля 2,8—12,0 ат.% эта величина лежит в пределах  $W_p = 65 \div 73$  %. Эти же покрытия имеют высокое значение параметра  $H^3E^{-2}$  (см. табл. 1).

Кроме этого, существенное влияние на высокую адгезионную прочность, когезионный характер разрушения исследуемых керамики-металлических покрытий TiN—Ni ( $C_{Ni} = 2,8 \div 12,0$  ат.%) оказывает, по-видимому, отсутствие заметного макронапряженного состояния [21]. Оно характеризуется растягивающими макронапряжениями от  $85 \pm 40$  до  $120 \pm 40$  МПа, определенными методом  $\sin^2\psi$ . В отличие от них покрытие TiN разрушается по другому механизму — адгезионному. Изображение царапины при его скрайбировании при различных нагрузках на индентор представлено на рис. 6.

Уже при нагрузке  $L_{c2} = 21,5$  Н (см. рис. 6, а) проявляется отслаивание покрытия от подложки, по мере

ее роста размеры отделяемых фрагментов увеличиваются, и при  $L_{c3} = 63,4$  Н (см. рис. 6, в) достигается полное истирание покрытия до материала подложки.

Адгезионный механизм разрушения в первую очередь обусловлен относительно большим размером зерен нитридной фазы (более 100 нм), и зарождающиеся трещины развиваются в объеме всего покрытия, достигая подложки с последующим отслаиванием от нее крупных фрагментов. Покрытие TiN характеризуется относительной работой сопротивления пластической деформации порядка 45–47 % и значительно меньшим значением параметра  $H^3E^{-2}$  по сравнению с покрытиями TiN–Ni с содержанием никеля 2,8–12,0 ат.% (0,14 ГПа против 0,33–0,57 ГПа, см. табл. 1), что говорит об их невысокой вязкости.

Важным фактором роста долговечности работы изделий при высоких температурах является обеспечение термической стабильности и стойкости к высокотемпературному окислению (жаростойкость). Она характеризуется некоторой критической температурой, выше которой происходят полное окисление и разрушение покрытия. Жаростойкость определялась весовым методом. Начальная масса покрытия TiN–12ат.%Ni, оцененная по объему сформированного слоя, составляла около 0,013 г. На рис. 7 показаны зависимости изменения относительной массы образцов твердого сплава ВК6 с исследуемым покрытием от времени окисления при разных температурах.

Как видно из представленных данных, при  $t = 600$  и  $700$  °С масса образцов с покрытием практически не меняется, как и при  $800$  °С в первые 22 минуты окисления. Затем она несколько возрастает,

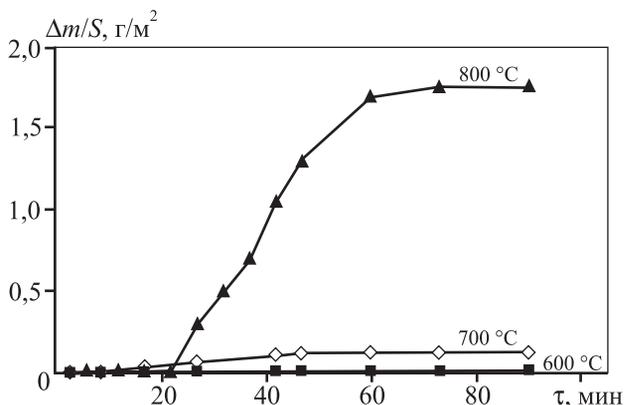


Рис. 7. Кинетика окисления на воздухе образцов из сплава ВК6 с покрытием TiN–12ат.%Ni

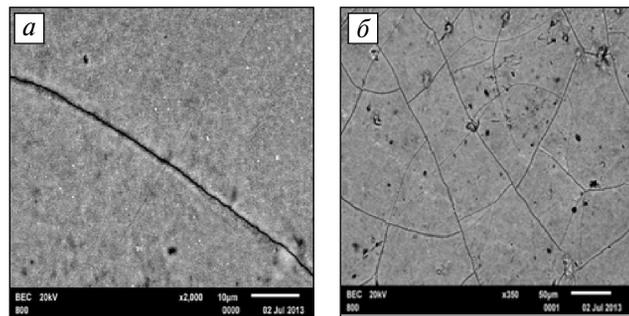


Рис. 8. Морфология поверхности покрытия TiN–12ат.%Ni после окисления при  $t = 800$  °С при увеличении изображения  $2000\times$  (а) и  $350\times$  (б)

тает, а после 1-часовой выдержки остается неизменной в течение всего последующего времени нагрева образцов. Сравнение полученных нами результатов по жаростойкости исследуемых материалов ВК6 с керамико-металлическим покрытием и литературных данных по этой характеристике для твердого сплава ВК6 [22], свидетельствующих о начале его заметного окисления уже при  $600$  °С, говорит о высокой жаростойкости разработанных покрытий TiN–Ni вплоть до  $t = 800$  °С.

Увеличение температуры окисления до  $800$  °С сопровождается появлением на поверхности покрытий сетки трещин (рис. 8), что объясняется, по видимому, их периодическим нагревом и охлаждением в процессе определения изменения массы, а следовательно, и возникновением остаточных термических напряжений из-за разницы линейных коэффициентов термического расширения подложки и покрытия. Обращает на себя внимание тот факт, что при этом не происходит отслаивания покрытия от основы, что еще раз подтверждает высказанные ранее выводы о высокой адгезионной/когезионной прочности керамико-металлических наноструктурных покрытий TiN–Ni.

## ВЫВОДЫ

1. Твердость разработанных керамико-металлических покрытий TiN–Ni возрастает от 23 до 52–54 ГПа при изменении содержания никеля от 0 до 12 ат.%, что определяется влиянием наноструктурирования нитридного компонента в их составе. При этом значения параметров  $HE^{-1}$  и  $H^3E^{-2}$  достигают значений 0,10 и 0,57 ГПа соответственно, что говорит об их значительном сопротивлении упругой и пластической деформациям. Дальнейшее возрастание концентрации Ni в покрытиях до

26 ат.% характеризуется уменьшением их твердости до 23—25 ГПа, которое связано с влиянием мягкого пластичного металла и формированием заметной пористости в объеме покрытия.

2. Полученные покрытия имеют высокие трибологические свойства: их коэффициент трения составляет 0,45 против значений 0,58 и 0,72 для покрытия TiN и подложки из твердого сплава без покрытия соответственно, что связано со снижением силы трения в зоне контакта, приводящим к возможному уменьшению изнашивания трущихся поверхностей.

3. Установлен когезионный механизм разрушения наноструктурных покрытий TiN—Ni ( $C_{Ni} = 2,8 \div 12,0$  ат.%) и определены критические нагрузки, характеризующие появление первой трещины ( $L_{c1} = 13,5 \div 14,2$  Н) и локальное истирание покрытия до подложки ( $L_{c3} = 61,9 \div 64,4$  Н). Полного истирания покрытий не происходит вплоть до нагрузки 90 Н, что говорит об их высокой адгезионной прочности.

4. Исследование термоокислительной способности образцов сплава ВК6 с разработанным керамико-металлическим покрытием свидетельствует об их высокой жаростойкости вплоть до температуры 800 °С.

*Исследования проведены при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №13-03-00619А, а также по заданию №11.1108.2014/к на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.*

*Авторы выражают благодарность сотрудникам НУЦ СВС МИСиС—ИСМАН (г. Москва) канд. техн. наук М.И. Петржику и канд. техн. наук М.Я. Бычковой за помощь в проведении трибологических и адгезионных исследований.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белоус В.А., Васильев В.В., Лучанинов А.А. и др. // Физическая инженерия поверхности. 2009. Т. 7, № 3. С. 216—222.
2. Veprék S., Veprék-Heijman M. // Surface and Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 5063—5073.
3. Mashiki T., Hikosaka H., Tanoue H. et al. // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. P. 6650—6654.
4. Блинков И.В., Царева С.Г., Зенцева А.В. и др. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2010. № 6. С. 44—49.
5. He J.L., Setsuhara Y., Shimizu I., Miyake S. // Surface and Coat. Technol. 2000. Vol. 137. P. 38—42.
6. Akbari A., Riviere J.P., Templier C., Bourhis E.L. // Surface and Coat. Technol. 2006. Vol. 200. P. 6298—6302.
7. Akbari A., Templier C., Beaufort M. // Surface and Coat. Technol. 2011. Vol. 206. P. 972—975.
8. Kumar M., Mishra S., Mitra R. // Surface and Coat. Technol. 2013. Vol. 228. P. 100—114.
9. Pagon A.M., Doyle E.D., McCulloch D.G. // Surface and Coat. Technol. 2013. Vol. 235. P. 394—400.
10. Блинков И.В., Волхонский А.О., Белов Д.С. и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. № 2. С. 43—50.
11. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007.
12. ISO/FDIS14577-1:2002. Металлические материалы — инструментальное индентирование для определения твердости и механических свойств.
13. Штанский Д.В., Петржики М.И., Башкова И.А. и др. // Физика твердого тела. 2006. Т. 48, № 7. С. 1231—1238.
14. Leyland A., Matthews A. // Wear. 2000. Vol. 246. P. 1—11.
15. Tsui T.Y., Phar G.H., Oliver W.C. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1995. Vol. 383. P. 447—452.
16. Андриевский Р.А. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 19, № 5. С. 50—56.
17. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. // Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. 1. Нанокристаллические материалы. СПб.: Янус, 2003. С. 194.
18. Nix W.D., Gao H. // J. Mech. Phys. Solid. 1998. Vol. 46. P. 411—425.
19. Кислый П.С., Боднарук М.С., Боровикова М.С. и др. // Керметы. Киев: Наук. думка, 1985. С. 272.
20. Yaomin Zhou, Reo Asaki, We-Hyo Soe et al. // Wear. 1999. Vol. 236. P. 159—164.
21. Bromark M., Larson M., Hedenqvist P., Olsson M. // Surface. Eng. 1994. Vol. 10. P. 205—214.
22. Подчерняев И.А., Панасюк А.Д., Лавренко В.А. // Порошк. металлургия. 1999. № 5/6. С. 42—47.