

# МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ, НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Ti-Si-N, ИХ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

А.Д. Погребняк<sup>\*,\*\*</sup>, В.М. Береснев<sup>\*\*\*</sup>, Ф.Ф. Комаров<sup>\*</sup>, М.В. Ильяшенко<sup>\*,\*\*</sup>,  
Н.К. Ердыбаева<sup>\*\*\*\*</sup>, Г.В. Кирик<sup>\*\*\*\*\*</sup>, Ю.Н. Тюрин<sup>\*\*\*\*\*</sup>,  
О.В. Колисниченко<sup>\*\*\*\*\*</sup>, А.П. Шипиленко<sup>\*,\*\*</sup>, В.В. Углов<sup>\*\*\*\*</sup>,  
Ю.Ж. Тулеушев<sup>\*\*\*\*\*</sup>, П.В. Турбин<sup>\*\*\*</sup>

*\*Сумской институт модификации поверхности  
Украина*

*\*\*Сумской национальный аграрный университет  
Украина*

*\*\*\*Научный физико-технический центр МОН и НАН Украины (Харьков)  
Украина*

*\*\*\*\*Белорусский государственный университет (Минск)  
Беларусь*

*\*\*\*\*\*Восточно-Казахстанский государственный технический университет  
(Усть-Каменогорск) Казахстан.*

*\*\*\*\*\*Концерн "Укрросметалл" (Сумы)  
Украина*

*\*\*\*\*\*Е.О. Патона институт электросварки НАН Украины (Киев)  
Украина*

*\*\*\*\*\*Институт ядерной физики, НЯЦ (Алматы)  
Казахстан*

Поступила в редакцию 24.03.2009

Были получены, с помощью двух технологий, вакуумно-дуговым осаждением с ВЧ разрядом и плазменно-детонационной технологией нанокompозитные многокомпонентные покрытия толщиной (160÷320) нм на основе Ti-Si-N/WC-Co-Cr; Ti-Si-N/(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Ni)<sub>75</sub> – (NiCr)<sub>25</sub>; Ti-Si-N/steel. Исследования физико-механических характеристик проводились с помощью методов рентгенофазового анализа (XRD), резерфордского обратного рассеяния ионов <sup>4</sup>He<sup>+</sup> (RBS), растровой электронной микроскопии (SEM с EDS) микроанализом, измерения твердости и модуля упругости, стойкости к коррозии в среде 2% NaCl.

Дополнительно проводился микроанализ по поперечному и косому шлифу. Покрытия состоящие из Ti ~ 60 at. %; N ~ 30 at. %; Si от 7 до 10 at. %; WC ~ 86 %; Co ~ 10 %; Cr ~ 4 %; и (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub>. В комбинированном покрытии обнаружены следующие фазы: (Ti, Si)N; TiN; WC W<sub>2</sub>C; Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; Cr<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>; CrC. Покрытие из Ti-Si-N/WC-Co-Cr имеет твердость 35 GPa, а модуль упругости 286 ± 18 GPa. В покрытии, осажденном только на сталь твердость составляет от 38 до 42 GPa, а в толстом покрытии из WC-Co-Cr заметно ниже и составляет от H = 17,3 до 11,8 GPa. Коррозионная стойкость в среде 2 % NaCl возросла по сравнению с подложкой из стали на (2,5 ÷ 3) порядка. Стойкость образцов к износу при трении цилиндра на поверхности также возросла в несколько раз, по сравнению с толстым покрытием, и в 12 раз выше по сравнению с подложкой. Размер зерен в комбинированном нанокompозитном покрытии составлял 25 нм (при твердости до 35 GPa), размер зерен в тонком покрытии осажденном на сталь (12 ÷ 15) nm (при твердости от 37 до 42 GPa).

В комбинированном нанокompозитном покрытии, состоящем из Ti-Si-N/(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub> обнаружены следующие фазы: в толстом покрытии Cr<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> (нижнее); (Ti; Si)N и TiN (верхнее покрытие). Обнаружены дополнительные фазы: чистых Ni и Cr, а также, в очень малых количествах, присутствует фаза Ti<sub>9</sub>O<sub>17</sub>.

## ВВЕДЕНИЕ

Нанокompозиты как класс наноматериалов характеризуются гетерогенной структурой образований практически невзаимодействующими фазами со средними размерами, в ин-

тервале (5 ÷ 35) nm [1 – 3]. Как правило, такими структурными элементами являются аморфная матрица и включения нанокристаллической фазы. При этом, аморфная составляющая наилучшим образом согласовы-

ваются с поверхностью нано кристаллитов и обеспечивать хорошее сцепление, что приводит к значительному увеличению прочности, а высокие механические свойства такого композита обеспечиваются малым размером второй фазы в сочетании с хорошей прочностью межзеренных границ. На сегодняшний день принято делить нанокompозитные материалы на 3 класса по величине твердости: твердые нанокompозиты с твердостью  $\geq 20$  до 40 GPa, сверх твердые, которые находятся в интервале  $\geq 40$  до 80 GPa, и ультратвердые нанокompозитные покрытия с очень высокой твердостью  $\geq 80$  GPa [3 – 4].

Кроме того, хорошо известно, что для выполнения ряда задач в химической, машиностроительной и других отраслях необходимо также кроме выполнения прямых защитных функций покрытия восстановления размера деталей (уже работающих в производстве). Поэтому с этой целью для получения размера изделия из материала наносится достаточно толстое покрытие по своему составу имеет физико-механические свойства выше, чем у основного металла. Обычно, в таких покрытиях используются сплавы (порошки) из Ni-Cr-Mo [5] твердые сплавы WC-Co-Cr; [8] Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni; оксидная керамика, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5, 7]. Таким образом, если создать комбинацию покрытия по меньшей мере из 2-х слоев покрытий, например, из твердого сплава на основе WC-Co-Cr; толщиной свыше 100  $\mu\text{m}$  (плазменно-детонационным или детонационным способом), а верхнее тонкое нанокompозитное покрытие толщиной в единицы микрон (около 3  $\mu\text{m}$ ), например из Ti-Si-N, которое при этом имеет более высокие физико-механические характеристики, такие как твердость  $H$ , модуль упругости  $E$ , величина упругого восстановления  $We$ , сопротивление материала пластической деформации  $H/E$  и индекс пластичности  $H^2/E^3$ , в результате у нас получится комбинированное покрытие обладающее высокими защитными функциями и позволяющие восстанавливать размер изношенных участков поверхности.

Таким образом, целью настоящей работы было создание нанокompозитных заиных (тонких) покрытий на основе Ti-Si-N с высокой твердостью и комбинированных нано-

композитных покрытий на основе Ti-Si-N/WC-Co-Cr; Ti-Si-N/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-NiCr, исследование их физико-химических и механических свойств.

## МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЯ

На полированные образцы Si толщиной 400  $\mu\text{m}$ , осаждали покрытия вакуумно-дуговым источником с высокочастотным разрядом (ВЧ) с антенной, использовали сплавной спеченный катод из Ti с содержанием Si ( $5 \div 10$ ) at.%. Использовалась установка “Булат-3Т” с вакуумом  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa, ток катода 100 А. на другую серию образцов из стали 3 (0,3% – С) круглых размером 20 mm в диаметре и толщиной ( $5 \div 7$ ) mm, наносили покрытие с помощью плазменно-детонационной установки “Импульс-6” [17] с параметрами: расстояние от среза сопла 65 mm. Скорость перемещения 14 mm/s, количество проходов 5, частота следования импульсов  $V = 12$  Hz (для WC-Co-Cr) толщина толстого покрытия составила ( $160 \div 320$ )  $\mu\text{m}$ , причем после нанесения покрытия, покрытие оплавливали плазменной струей (без порошка) с эродирующим электродом из W, толщина оплавленного слоя составила ( $45 \div 60$ )  $\mu\text{m}$ . Затем на толстое покрытие, в той же установке “Булат-3Т”, осаждали тонкое покрытие толщиной около 3  $\mu\text{m}$  из Ti-Si-N.

Для покрытия из порошка (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni)–75% – NiCr-25%, основная фракция порошка 37,8  $\mu\text{m}$ . Расстояние от среза сопла 70 mm, скорость перемещения ствола 4 mm/s, количество проходов 4, частота следования импульсов и емкость конденсаторных батарей  $C = 200$   $\mu\text{F}$ , напряжение на конденсаторных батареях 3,2 kV.

Для анализа элементного состава использовали методы: резерфордское обратное рассеяние ионов (РОР) <sup>4</sup>He<sup>+</sup> с энергией 1,76 MeV растровую электронную микроскопию (РЭМ) с (EDS) на установке РЭММА – 103М (Selmi, Украина), дифракцию рентгеновских лучей на установке ДРОН-3 и Advantage 8 (USA).

Измерение твердости и модуля упругости проводили на нанотвердомере Nanoindenter

II, MIS System Corporation, Oak Ridge TN (USA) с пирамидкой Берковича. Модуль упругости определяли из кривых “нагрузка-разгрузка” по методике Оливера-Фарра [15]. Для исследования морфологии поверхности тонкого покрытия, использовали сканирующий туннельный микроскоп (STM) с разрешением 1 nm.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В последующих работах S. Нао с соавторами [12] и Verpek S. с соавторами [13] было показано с помощью моделирования структуры Ti-Si-N в виде решетки TiN и SiN, влияния границ раздела и примесей (в первую очередь кислорода) на значительное изменение твердости в этих этапах покрытия. На рис. 1а, б, в представлены кристаллические решетки фаз TiN и SiN и возможные варианты встраивания в решетке атомов примесей, которые взяты из этих работ [12 – 14].

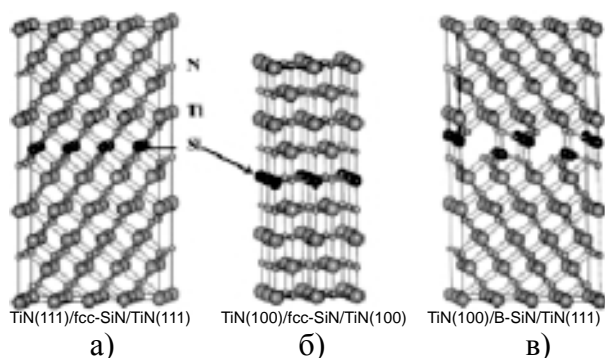
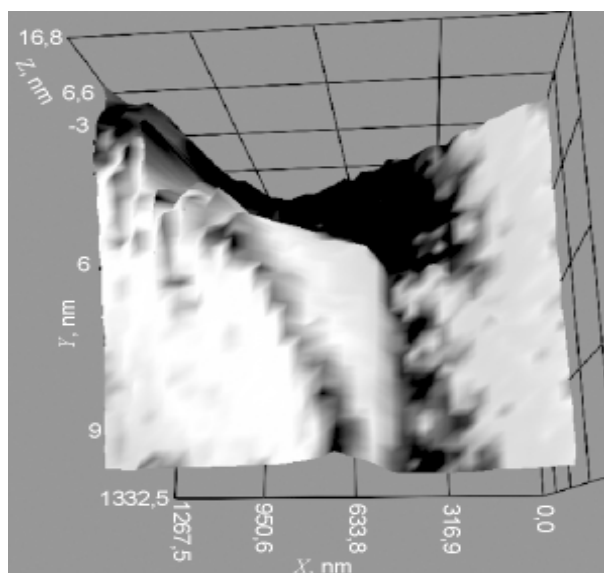
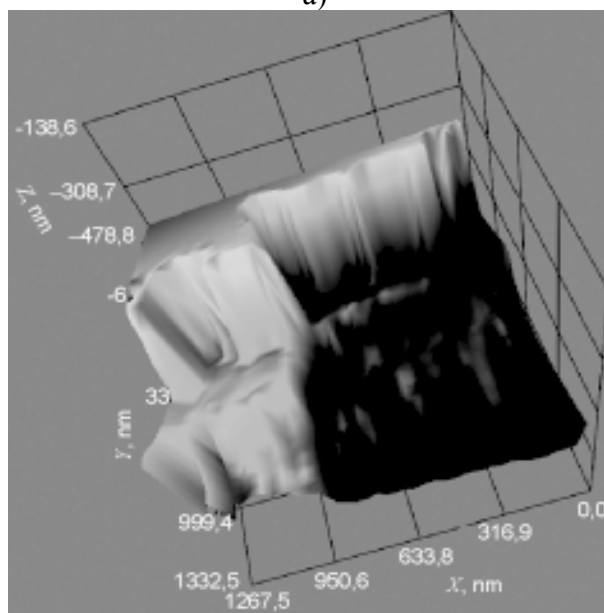


Рис. 1. Расчетные параметры решетки покрытий из TiN/SiN (разные плоскости с участием примесных атомов) взяты из работы [12].

На рис. 2а. представлено изображение поверхности покрытия из Ti-Si-N участка размером (1332,5×1267,5) nm, полученное с помощью (СТМ). Как видно из изображения наблюдается неоднородная поверхность с выступами размером до 16,8 nm и впадинами глубиной до 9 nm. Обращает на себя внимание “строчечное” строение выступа “по-видимому” связанному с особенностями строения зонной структуры Ti-Si-N покрытия. На следующем изображении рис. 2б показано строение участка около этого покрытия, как видно из изображения, пленка сформирована колоннами, переходящими в плоскости, размером до 300 nm, т.е. наблюдается переход



а)



б)

Рис. 2. Изображения поверхности образцов с твердым нанокompозитным покрытием из Ti-Si-N, полученные с помощью СТМ (сканирующего туннельного микроскопа) для разных участков покрытия.

колоннарной структуры в нормальную нанокompозитную (рис. 3).

Возвращаясь к изображению поверхности покрытия, с помощью РЭМ, видим, что капельная фракция превращается в процессе осаждения в плоские участки, которые разбиты (или разделены) тонкими прослойками, разделенными на более мелкие участки размерами 300 – 500 nm. По-видимому, эти видимые “трещинки” образуются за счет релаксации высоких внутренних напряжений.

На рис. 4а представлено изображение поверхности нанокompозитного комбинирован-

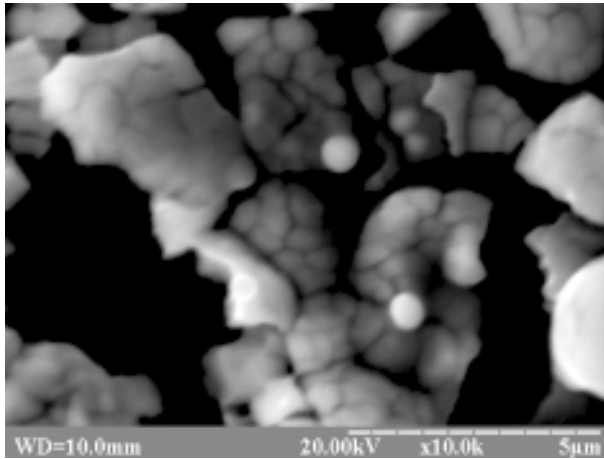
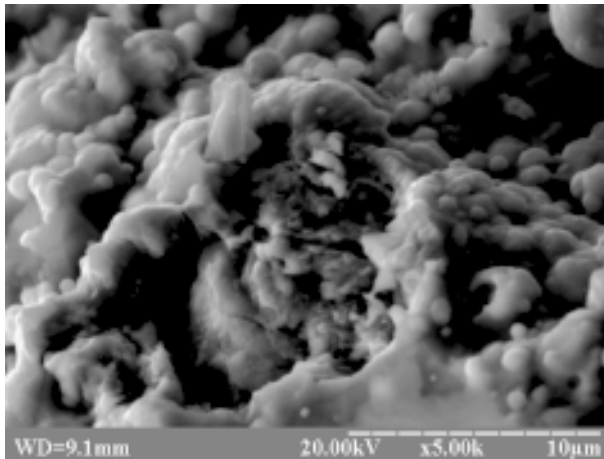
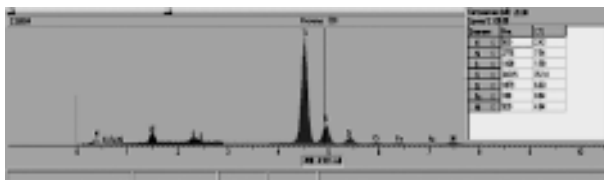


Рис. 3. Изображение участка покрытия Ti-Si-N/steel поверхности, полученного с помощью SEM.

ного покрытия из Ti-Si-N/WC-Co-Cr/ЧС-43 (43%Ni). Тонкое покрытие, полученное с помощью вакуумно-дугового источника, повторяет рельеф поверхности покрытия, нанесенного с помощью плазменно-детонационной технологии. Со средними размерами шероховатости от 14 до 22  $\mu\text{m}$  (после оплавления и после дугового нанесения тонкого покрытия). Ниже представлено изображение рентгеновского энергодисперсного спектра, из которого следует, от концентрации N  $\sim 3,16\%$ ; Si  $\sim$



а)

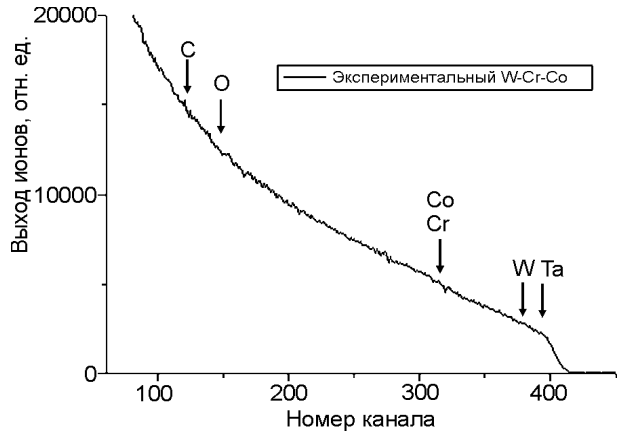


б)

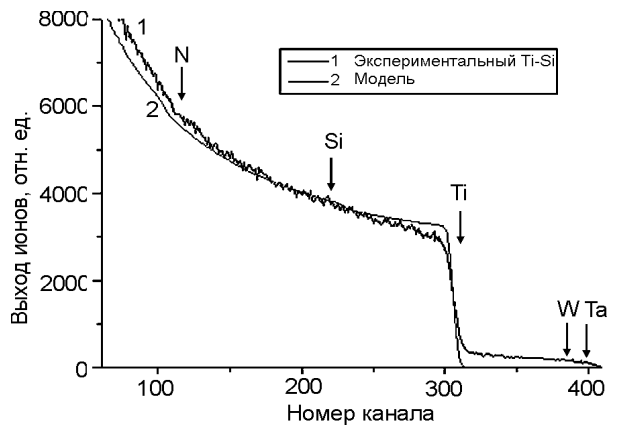
Рис. 4. а) – изображения участка поверхности нанокompозитного комбинированного покрытия Ti-Si-N/(Cr<sub>3</sub>C<sub>3</sub>-Ni)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>35</sub>; б) – элементный состав покрытия полученный с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа с участка поверхности комбинированного покрытия.

1,56%; Ti  $\sim 91,39\%$ ; Cr  $\sim 2,44$  и Ni  $\sim 1,03\%$  и Fe  $\sim 0,5$  вес.%, Ni, Cr, Fe из толстого покрытия (рис. 4б).

На рис. 5а представлены результаты РОР анализа для толстого покрытия из WC-Co-Cr (без тонкого покрытия из Ti-Si-N), а ниже представлены результаты, полученные с комбинированного покрытия (рис. 5б).



а)



б)

Рис. 5. а) – энергетические спектры обратного резерфордского рассеяния ионов (RBS), полученного из толстого покрытия WC-Co-Cr; б) – энергетические спектры обратного резерфордского рассеяния ионов (RBS), полученных со стороны верхнего тонкого покрытия из Ti-Si-N/WC-Co-Cr.

Как видно из результатов расчетов (распределения элементов) по стандартной программе [5], оценки концентрации показывают, что N<sub>2</sub> = 30%; Si  $\approx 5 \div 6$  at.%, а Ti  $\approx (94 \div 95)$  at%. Из спектра, полученного на толстом покрытии трудно оценить концентрацию элементов из-за высокой шероховатости поверхности покрытия полученного плазменно-детонационным методом.

Рентгенофазовый анализ, полученный на комбинированном нанокompозитном покры-

тии, показал см. рис. 6.

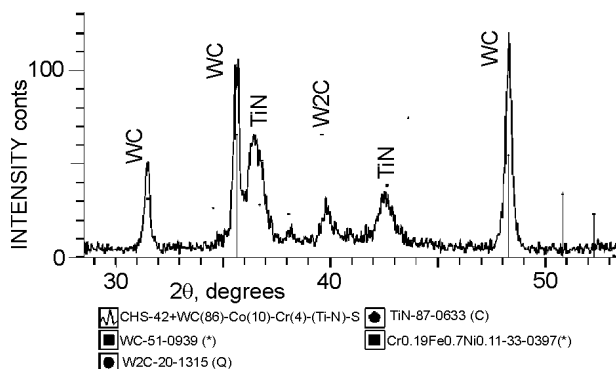


Рис. 6. Фрагменты дифрактограммы полученные с участка поверхности нанокompозитного комбинированного покрытия Ti-Si-N/WC-Co-Cr нанесенного на подложку из стали ЧС-42.

Из рис. 6 видно, что в покрытии сформированы следующие фазы (Ti,Si)N; TiN; WC; W<sub>2</sub>C: (последние фазы, сформировались в толстом покрытии). Для измерения твердости были приготовлены специальные образцы, поверхность которых шлифовалась, а затем полировалась (после нанесения толстого покрытия из WC-Co-Cr 120 μm), при этом толщина покрытия в среднем уменьшается до (85 ± 80) μm, и на эту полированную поверхность конденсировалась пленка из Ti-Si-N толщиной около 3 μm). В результате исследований оказалось, что твердость в различных участках поверхности значительно изменяется 29 ± 4 GPa до 32 ± 6 GPa. Возможно, это связано с тем, что покрытие, полученное плазменно-детонационным методом неоднородно по поверхности и так же имеет разброс значений от 17,3 GPa до 10,8 GPa, и это соотношение значений твердости, сохраняется после конденсации тонкого покрытия из Ti-Si-N. При этом модуль упругости так же ведет себя не ординарным способом.

Твердость тонкого покрытия, нанесенного на полированную поверхность СТ.3, имеет максимальное значение 38GPa, а среднее значение  $H_{cp} = 35$  GPa, при этом разброс величины твердости значительно меньше, чем в комбинированном покрытии.

На рис. 7 представлены зависимости “нагружения-разгрузки” для различных глубин продавливания индентора. Как видно из этих зависимостей и расчетов, проведенных согласно методике Оливера и Фара [15] твер-

дость покрытий из Ti-Si-N нанесенных на толстое покрытие из (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub> составляет 37,0 ± 4,0 GPa, при E = 483 GPa.

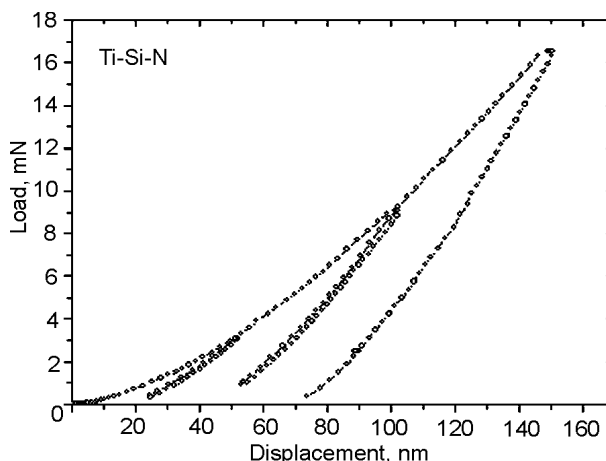


Рис. 7. Кривые “нагрузки-разгрузки” для разной глубины вдавливания индентора Берковича в нанокompозитном покрытии из Ti-Si-N/WC-Co-Cr.

На рис. 8 представлены фрагменты дифрактограмм, полученные на нанокompозитном, комбинированном покрытии Ti-Si-N/(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub>.

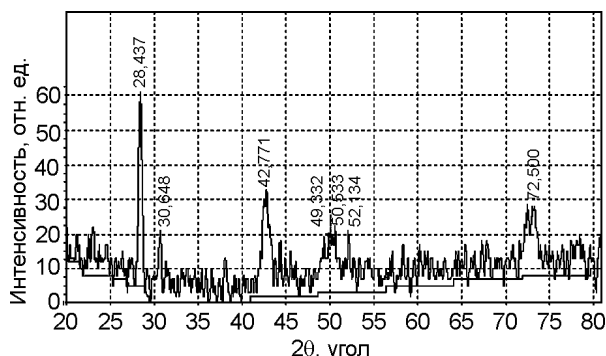


Рис. 8. Участок дифрактограммы комбинированного нанокompозитного покрытия из Ti-Si-N/(Cr<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ni)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub>.

Как видно из дифрактограмм и результатов расчетов параметров структуры покрытий в табл. 1. В покрытии основными фазами являются Cr<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> (нижнее – толстое покрытие) и (Ti,Si)N и TiN (тонкое покрытие верхние покрытие). Съемка проходила в кобальтовом излучении. Кроме того, есть дополнительные фазы чистого Cr и присутствует в небольшой концентрации оксид титана Ti<sub>9</sub>O<sub>17</sub>. Ввиду малого содержания Si происходит наложение фазы Ti-Si-N и TiN. (Ti,Si)N представляет из себя твердый раствор на основе TiN (внедрение Si). Данная фазы хорошо разделяются на угле 72 – 73°.

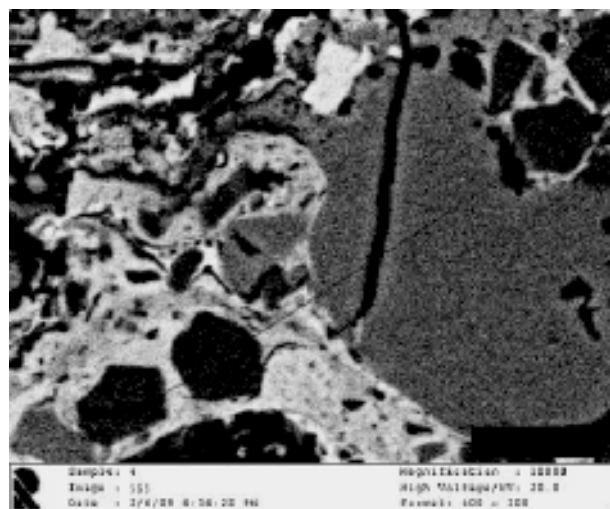
Таблица 1

Результаты расчетов параметров и структуры покрытий

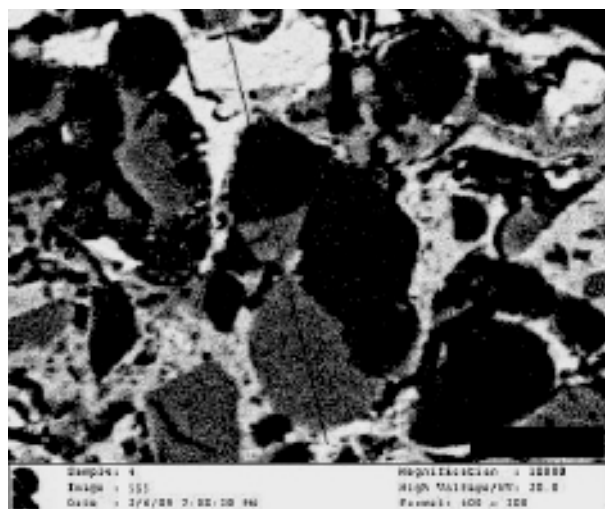
№ пар	Угол	Площадь	Интенс.	Полушир.	Межполск.	% макс.	Фаза	hkl
1	28,437	8,511	37	0,4512	3,6416	100,00	Ti <sub>9</sub> O <sub>17</sub>	106 004
2	30,648	3,083	13	0,4518	3,3845	36,84	Ti <sub>9</sub> O <sub>17</sub>	0210 123
3	42,771	10,885	20	1,0490	2,4530	65,79	Ti-Si-N+TiN	111 111
4	49,332	13,862	13	1,9890	2,1413	34,21	Cr <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> Ti-Si-N	321 200
5	49,993	17,418	15	2,2322	2,1168	34,47	TiN Ti <sub>9</sub> O <sub>17</sub>	200 1223 110
6	50,533	6,528	12	1,0335	2,0956	44,74	Cr <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>	330
7	52,134	2,782	15	0,3553	2,0355	39,47	Cr <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> Cr Ni	202 110 111
8	72,500	18,056	18	1,8950	1,5127	47,37	Ti <sub>9</sub> O <sub>17</sub> Ti-Si-N	3130 220
9	73,040	11,106	13	1,5950	1,5030	52,63	TiN	220

На рис. 9 – 11 представлены участки покрытия из (Cr<sub>3</sub>C-Ni)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub> толстого (нижнего покрытия) и распределения интенсивностей рентгеновского излучения основных элементов. Основной состав этого покрытия: никель и хром (Ni ~ 36% и Cr ~ 64%), присутствует также С (углерод) и кислород и Si. Из-за того, что тонкое (верхнее) покрытие очень малой толщины, трудно на поперечных шлифах его выделить. Присутствуют области, отвечающие чистому никелю и хрому. В матрице никеля (белая область) присутствует большое количество включений (зерна) хро-

ма с размером (мелкие – <1 μm, средние – (4 ÷ 5) μm и крупные – (15 ÷ 20) μm). Белая область – область богатая Ni (до 90%at.%). Серая область – область Cr (до 92 at.%). Из-за маленькой толщины Ti-Si-N в этом эксперименте не удалось определить состав и толщину. Однако, при получении косых шлифов под углом 7°, удалось получить содержание тонкого покрытия из Ti-Si-N и содержание нижнего толстого покрытия из (Cr<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>-Ni)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub> по 10 ÷ 12 точкам косого шлифа под углом 7°.



а)



б)

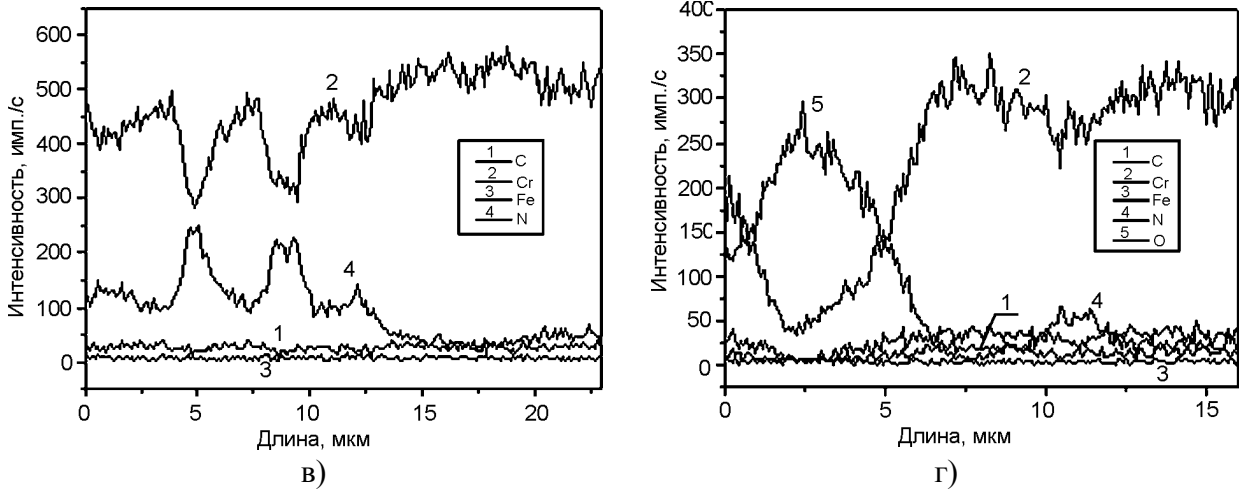
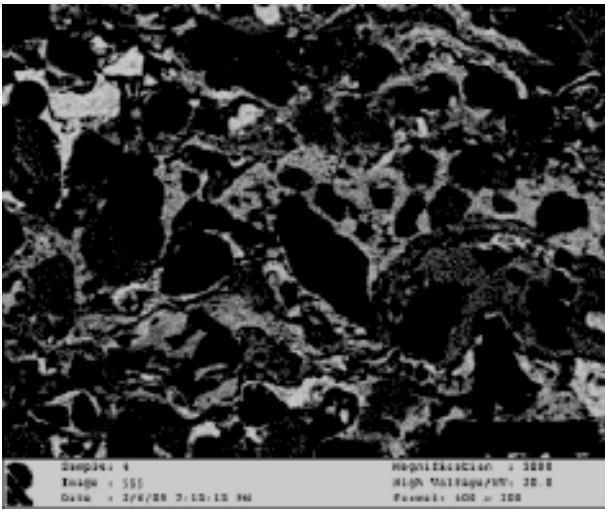
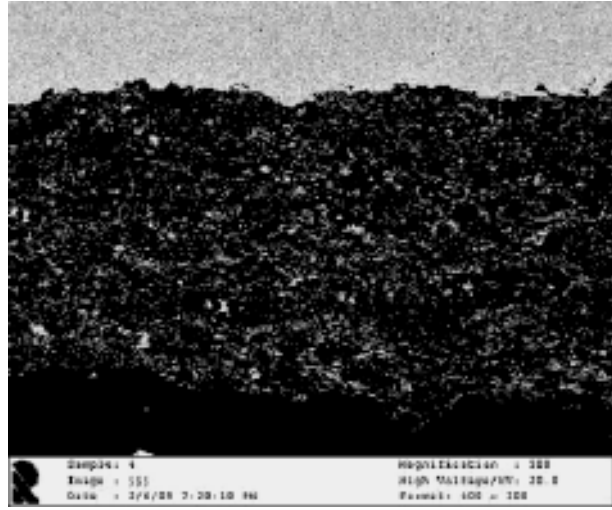


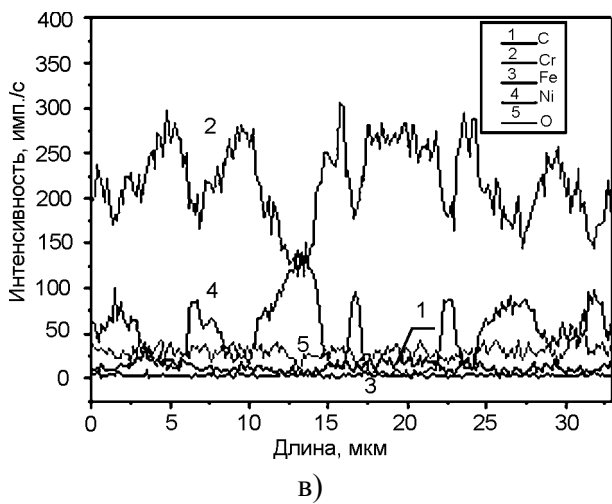
Рис. 9. а), б) – участки поперечного сечения комбинированных покрытий полученные с помощью SEM на них показаны линии элементного анализа полученные с EDS; в), г) – распределение элементов по глубине комбинированного покрытия из  $Ti-Si-N(Cr_3C_2-Ni)-(NiCr)_{25}$  на участках показанных на рис. а), б).



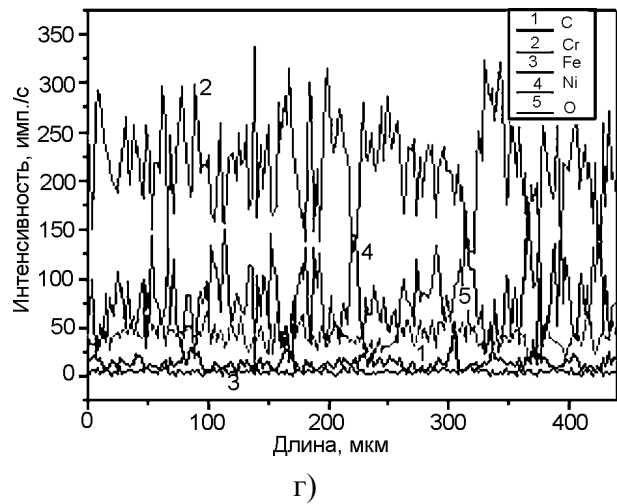
а)



б)



в)



г)

Рис. 10. а), б) – участки поперечного сечения комбинированных покрытий (на них показаны линии элементного анализа) полученные с помощью SEM; в), г) – распределение элементов по глубине комбинированного покрытия из  $Ti-Si-N(Cr_3C_2-Ni)-(NiCr)_{25}$  на участках показанных на рис. а), б).

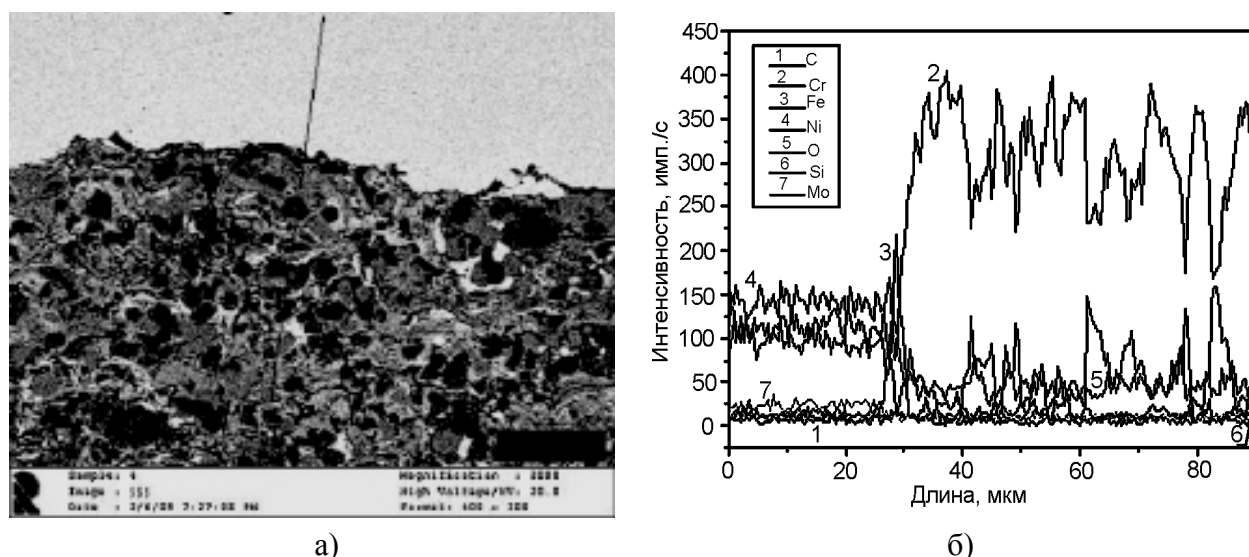


Рис. 11. а) – участок поперечного сечения комбинированного покрытия полученные с помощью SEM; б) – распределение элементов по глубине комбинированного покрытия из Ti-Si-N(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni)-(NiCr)<sub>25</sub> на участках показанных на рис. а).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнялась в рамках проекта МНТЦ К-1198 и проекта НАН Украины “Наносистемы, нанопокрyтия и наноматериалы”.

### ЛИТЕРАТУРА

- Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructures Acta/Mater. – 2000. – Vol. 48. – P. 1-29.
- Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka S. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476. – P. 1-29.
- Musil J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron Sputtering//Invited Chapter-10 in the book “Nanostructured Hard Coatings”. – 2005, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA 2007.
- Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М.//Успехи физических наук. – 2009. – № 179, П.1. – P. 35-64.
- Кардыжанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. – М.: МГУ, 2005. – 640 с.
- Nanostructured Coating/Eds. A.Gavaleiro, J.T. De Hosson. – Springer-Verlag: Berlin, 2006.
- Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах, Сообщение I//Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88, № 1. – С. 50-73.
- Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев. – Харьков: ХНУ, 2007. – 560 с.
- Штанский Д.В., Петржик М.И., Башкова И.А. и др. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca,Zr)-(C,N,O,P) для ортопедических и зубных имплантов//ФТТ. – 2006. – Т. 48, Вып. 7. – С. 1231-1238.
- Вакуумные нанотехнологии и оборудование. Т.1/Под ред. И.М. Наклюдова, В.М. Шулаева. – Харьков, 2006.
- Левашов Е.А., Штанский Д.В. многофункциональные наноструктурированные пленки// Успехи химии.– 2007. – № 76(5). – С. 501-509.
- Hao Sh., Delley B., Veprek S., Cath. Stampf Superhard Nitride-Based Nanocomposites: Role of Interfaces and Effect of Imputing//Phys. Rev. Lett. – 2006. – № 97, 086102 p 086102. – P. 1-4.
- Veprek S., Argon A.S., Zhang R.F. Origin of the hardness enhancement in superhard nc-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ultrahard nc-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiSi<sub>2</sub>//Philosophical Magazine Letters. – 2007. – № 12. – P. 955-966.
- Plasma Surfaces Engineering and its Practical Applications edit R.Wei. Chapter 1. Hard nanocomposite coatings. Present status and trends 2007 J. Musil, P Barozh, P. Zeman.
- Дуб С.Н., Новиков Н.В. Испытание твердых тел на твердость//Сверхтвердые материалы. – 2004. – С. 1-23.



16. Погребняк А.Д., Кравченко Ю.А. Формирование гибридных покрытий TiN/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на подложку из стали AISI 32/4// Поверхность. Рентг. Синхр. и фотонные ис- следов. – 2006. – № 11. – С. 1-23.

17. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью плазменных струй//УФН. – 2005. – Т. 175, № 5. – С. 514-543.

**БАГАТОКОМПОНЕНТНІ,  
НАНОКОМПЗИТНІ ПОКРИТТЯ НА  
ОСНОВІ Ti-Si-N, ЇХ СТРУКТУРА ТА  
ВЛАСТИВОСТІ**

**А.Д. Погребняк, В.М. Береснев,  
Ф.Ф. Комаров, М.В. Ілляшенко,  
Н.К. Ердібасва, Г.В. Кірик, Ю.Н. Тюрін,  
О.В. Колісниченко, А.П. Шипіленко,  
В.В. Углов, Ю.Ж. Тулеушев, П.В. Турбін**

Були отримані, за допомогою двох технологій, вакуумно-дуговим осадженням із ВЧ розрядом і плазмово-детонаційною технологією, нанокон- позитні багатоконпонентні покриття товщиною (160 ÷ 320) μm на основі Ti-Si-N/WC-Co-Cr; Ti-Si-N/(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Ni)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub>; Ti-Si-N/steel. Дос- лідження фізико-механічних характеристик про- водилися за допомогою методів рентгенофазо- вого аналізу (XRD), резерфордівського зворотного розсіювання іонів <sup>4</sup>He<sup>+</sup> (RBS), растрової елек- тронної мікроскопії (SEM з EDS) мікроаналізом, вимірювання твердості та модуля пружності, стійкості до корозії в середовищі 2% NaCl. До- датково здійснювався мікроаналіз за поперечним і косим шліфами. Покриття складаються з Ti ~ 60 at.%; N ~ 30 at.%; Si от 7 до 10 at.%; WC ~ 86%; Co ~ 10 %; Cr ~ 4 %; и (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub>. У комбінованому покритті виявлено такі фази (Ti, Si)N; TiN; WC W<sub>2</sub>C; Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; Cr<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>; CrC. По- криття з Ti-Si-N/WC-Co-Cr має твердість 35 GPa, а модуль пружності 286 ± 18 GPa. У покритті на- несеному лише на сталь твердість становить від 38 до 42 GPa, а в товстому покритті з WC-Co-Cr помітно нижче – від H = 17,3 до 11,8 GPa. Ко- розійна стійкість у середовищі 2% NaCl зросла у порівнянні з підкладкою зі сталі на (2,5 ÷ 3) порядки. Стійкість зразків до зношування при терті циліндра на поверхні також зросла у кілька разів при порівнянні з товстим покриттям, і в 12 разів вище у порівнянні з підкладкою. Розмір зерен у комбінованому наноконпозитному по- критті становив 25 nm (при твердості до 35 GPa), розмір зерен у тонкому покритті, осадженому на сталь (12÷15) nm (при твердості від 37 до 42 GPa). У комбінованому, наноконпозитному покритті, що складається з Ti-Si-N/(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub>, виявлені такі фази: у товстому покритті Cr<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> (нижнє); (Ti; Si)N і TiN (верхнє покриття). Вияв- лені додаткові фази: чистого Ni і Cr, а також, в дуже малих кількостях, присутня фаза Ti<sub>9</sub>O<sub>17</sub>.

**MULTI-COMPONENT, NANO COMPOSITE  
COATINGS ON Ti-Si-N BASE, THEIR  
STRUCTURE AND PROPERTIES**

**A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, F.F. Komarov,  
M.V. Ilyashenko, N.K. Erdybaeva, G.V. Kirik,  
Yu.N. Tyurin, O.V. Kolisnichenko,  
A.P. Shypylenko, V.V. Uglov,  
Yu.Zh. Tuleushev, P.V. Turbin**

Three types of nano composite coatings of 160 to 320 μm thickness on Ti-Si-N base were formed as the following compositions: Ti-Si-N/WC-Co-Cr; Ti-Si-N(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni)<sub>75</sub>(NiCr)<sub>25</sub>; Ti-Si-N/substrate. Their physical, mechanical, and che- mical properties were investigated using the metho- ds: X-ray diffraction, X-ray phase analysis (XRD), Rutherford back-scattering of helium ions <sup>4</sup>He<sup>+</sup> (RBS), scanning electron microscopy (SEM) with micro analysis (EDS), measurements of hardness, elastic modulus, and corrosion resistance in a salt solution 2% NaCl. Also we performed an additional micro analysis over transversal and cross-section of the obtained coatings. A top nanocomposite coating has the following content: Ti about 60%, N about 30% and Si about 10at.%. A bottom thick one had the following content: WC about 86%, Co about 10%, Cr about 4%, (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni) about 75% and (NiCr) about 25 at.%. We found the following phases: (Ti, Si)N, TiN, WC, W<sub>2</sub>C, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, Cr, etc. Hardness of Ti-Si-N/WC-Co-Cr coating reached 35 GPa (mean), an elastic modulus reached 286 ± 18 GPa. A coating deposited only to a steel (67KN) demonstra- ted essentially higher hardness from 38 to 42GPa, the thick one containing a hard alloy indicated lower hardness from 11.9 to 17.3 GPa (WC-Co-Cr). A grain size of a combined coating (the top Ti-Si-N coating) was 25 nm under 35 GPa hardness, an a crystallite size of the coating, which was deposited to the steel, was 12 to 15 nm under 38 to 42 GPa (mean), reaching in some cases 46 to 47 GPa. In comparison with the substrate the coating wear resistance increased by a factor of 12, its cor- rosion resistance in 2%NaCl – by a factor of 2 to 3.