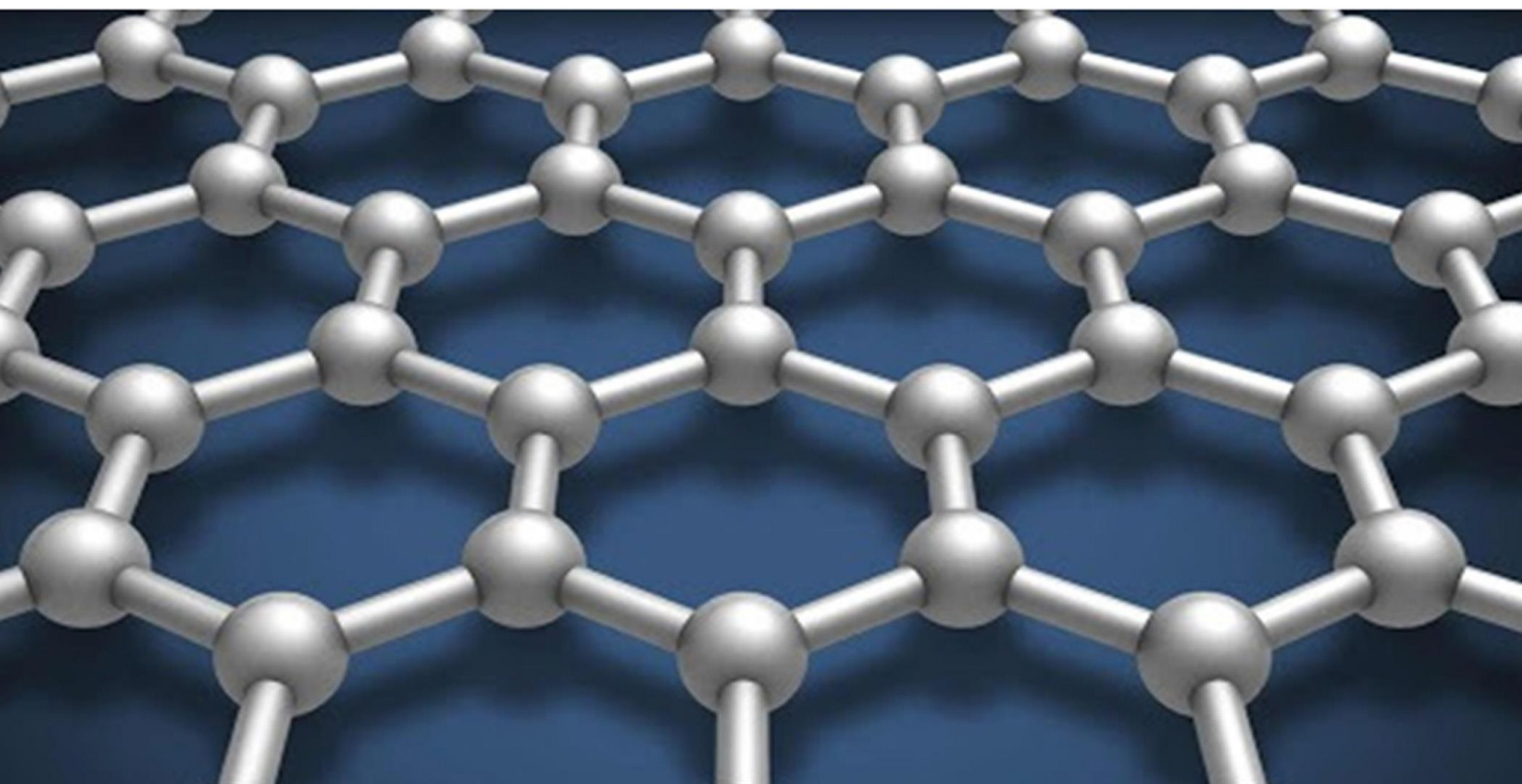


O'zbekiston

*K*ompozitsion *M*ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ

К.К. Кадырбекова

Введение. Функциональные покрытия на поверхности изделий, формируемые ионно-плазменным методом, являются высокоэффективным способом повышения физико-механических и эксплуатационных свойств материалов. Благодаря совершенным механическим свойствам и термической стабильности, защитный слой может поддерживать функциональность инструментов и деталей машин в тяжелых условиях эксплуатации в течение длительного времени.

В настоящее время нитриды и карбиды переходных металлов широко используются в качестве защитных покрытий для промышленного применения. Для улучшения физико-механических свойств покрытий применяют методы легирования нитрида титана другими элементами, в частности элементами IV-VI групп Периодической системы элементов. Переход от двухэлементных покрытий (TiN, TiC, ZrN, CrN) к более сложным за счет легирования соответствующими элементами нитридов переходных металлов является эффективным способом в значительной степени, позволяющий изменить свойства покрытий. Необходимо отметить, что элементы IV-VI групп Периодической системы элементов друг с другом образуют взаимные непрерывные твердые растворы, что позволяет в широких интервалах варьировать физико-механическими и физико-химическими свойствами получаемых покрытий.

В данной работе исследована взаимосвязь состава, структуры и свойств на основе диаграмм состояния сплавов. Предложены составы многокомпонентных покрытий на основе переходных металлов IV-VI групп Периодической системы элементов. Исследовано влияние нестехиометрии на состав и свойства покрытий на основе нитридов, карбидов титана и циркония.

Рассмотрены результаты исследований влияния нестехиометрии на фазовый, химический состав, а также на свойства ионно-плазменных покрытий. Для экспериментального определения фазового и химического состава использованы рентгеноструктурный, микрорентгеноспектральный методы и Оже-спектроскопия. Определено влияние состава на микротвердость, коррозионную стойкость и

на фрикционные свойства покрытий. Исследованы остаточные напряжения в ионно-плазменных покрытиях. В работе рассчитаны остаточные напряжения в покрытиях стехиометрического и нестехиометрического состава. Методика расчета учитывает различные сочетания материалов как подложки, так и защитных слоев. Учитываются механические характеристики материалов с учетом нестехиометрии (модуль упругости и коэффициент Пуассона) и теплофизические свойства (коэффициент линейного расширения). При расчете может задаваться в широких пределах толщина каждого слоя, его температура и физико-механические свойства. Для экспериментального определения напряжений в покрытиях был использован рентгенографический метод, который основан на измерении деформации решетки. Удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных данных по характеру напряженного состояния получена на образцах с покрытиями на основе Zr, ZrN и TiN.

Применение новых материалов в машиностроении требует прогрессивных способов их обработки, что ведет к повышению качества и долговечности обрабатываемых инструментов. Задача повышения стойкости режущих инструментов и долговечности деталей может быть решена, благодаря созданию на трущихся поверхностях защитных покрытий на основе нитридов и карбидов переходных металлов. Нитриды переходных металлов характеризуются оптимальным сочетанием значений ряда свойств: твердости, коэффициента термического расширения, модуля упругости, теплопроводности и др. Спектр свойств покрытий на основе нитридов и карбидов переходных металлов значительно расширяется, благодаря большим областям их гомогенности. Сверхстехиометрические нитриды возникают при использовании неравновесных методов синтеза, к которым также относится и ионно-плазменный метод. Поскольку сверхстехиометрические нитриды образуются в тонких пленках и в ультрадисперсных порошках (размер частиц от 10 до 100 нм – нанокристаллическое состояние), то влияние поверхностной энергии на структуру материала может быть заметным [1,2]. Когда размер частиц становится

соизмеримым с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления или характерной длиной процесса (например, длина свободного пробега электронов, длина когерентности в сверхпроводниках, длина волны упругих колебаний, размер экситона в полупроводниках, размер магнитного домена в ферромагнетиках и т.д.), то на таких частицах реализуется разнообразные размерные эффекты [3]. Интерес к нанокристаллическому состоянию твердого тела связан прежде всего с ожиданием различных размерных эффектов на свойствах наночастиц и нанокристаллов. Для многих нитридов переход в нанокристаллическое состояние сопровождается расширением областей гомогенности. Так, если для нитрида титана обычные формулы имеют вид $TiN_{0,4-1,2}$, то в наноструктурных пленках наблюдаются сверхстехиометрические нитриды $TiN_{1,4-1,5}$.

Функциональные характеристики определяются составом (достехиометрический, стехиометрический, сверхстехиометрический) покрытий и как следствие режимами формирования ионно-плазменного процесса. Поэтому значительным является изучение влияния состава покрытия, а также влияния технологических параметров процесса на свойства нитридных покрытий, формируемых ионно-плазменным методом. Весьма целесообразным является определение состава и свойств покрытий заранее, с целью формирования покрытий заданного состава и свойств. Для прогнозирования состава покрытий применяли термодинамический метод фазовых равновесий, который основан на использовании принципа максимума энтропии изолированной термодинамической системы [4]. В расчете задавались содержание химических элементов в рабочем теле и численные значения двух термодинамических параметров - давления реакционного газа, и температура подложки. Содержание химических элементов (массовые потоки металла и газа) определяются в зависимости от технологических параметров ионно-плазменной установки - давления реакционного газа и скорости осаждения. В результате исследований было выявлено, что экспериментальное значение периода кристаллической решетки уменьшается с уменьшением остаточного давления в камере (рис.1). Влияние нестехиометрии на микротвердость покрытий показано на рис.2.

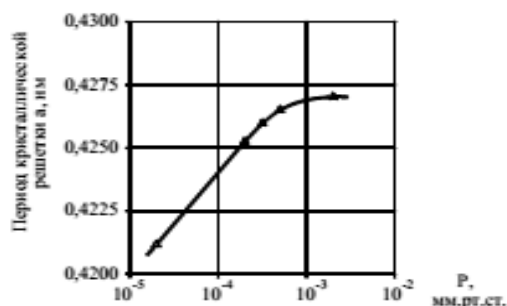


Рис.1. Зависимость периода кристаллической решетки нитрида титана от технологических параметров процесса

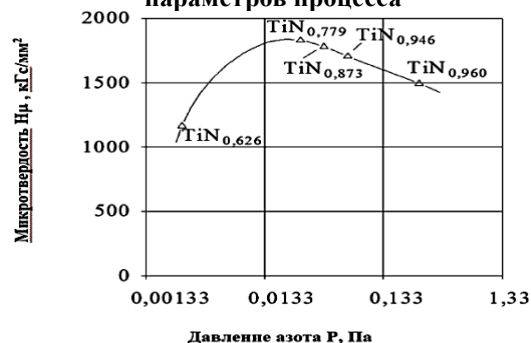


Рис.2. Влияние нестехиометрии на микротвердость покрытий

Экспериментально установлено, что максимальная твердость покрытия соответствует давлению азота в вакуумной камере - 0,04Па.

Исследована коррозионная стойкость стали Р6М5К5 с TiN_x покрытиями. В качестве агрессивной среды использовался раствор следующего состава: $HCl:HNO_3:H_2O$. Результаты испытаний образцов с покрытием на основе нитрида титана показали, что коррозионная стойкость покрытий зависит от нестехиометрического состава (рис.3). Высокой коррозионной стойкостью обладает сталь с покрытием $TiN_{0,626}$.

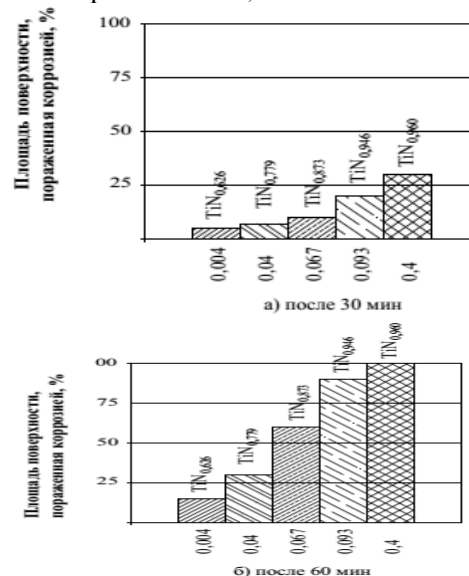


Рис.3. Влияние нестехиометрии на коррозионную стойкость покрытий

Важной областью является изучение остаточных напряжений в многокомпонентных и многослойных покрытиях, а также в покрытиях нестехиометрического состава.

Последнее позволит расширить области их применения, в том числе, благодаря возможности варьирования напряженным состоянием в системе «покрытие-подложка».

В работе рассмотрены результаты исследований влияния нестехиометрии на фазовый, химический состав, а также на свойства ионно-плазменных покрытий и напряжения, возникающие в них. Для прогнозирования фазового и химического состава покрытий был использован термодинамический метод фазовых равновесий. Для экспериментального определения фазового и химического состава использованы рентгеноструктурный, микрорентгеноспектральный методы и Оже-спектроскопия [5].

При исследовании химического состава поверхности образцов методом Оже-спектроскопии чувствительность достигает 0.001 монослоя при их исследовании в точке [6].

Точность анализа в данном исследовании составляла порядка 0.05 ат. % или 5% от измеряемой концентрации.

Исследовано влияние состава на микротвердость, коррозионную стойкость и на трение свойства покрытий. На основе расчета и эксперимента разработаны р-Т диаграммы, что позволяет задавать технологические параметры процесса формирования покрытий через давление и температуру. В работе рассчитаны остаточные напряжения в покрытиях стехиометрического и нестехиометрического состава. Методика расчета учитывает различные сочетания материалов, как подложки, так и защитных слоев. Учитываются механические характеристики материалов с учетом нестехиометрии (модуль упругости и коэффициент Пуассона) и теплофизические свойства (коэффициент линейного расширения). При расчете может задаваться в широких пределах толщина каждого слоя, его температура и физико-механические свойства. Для экспериментального определения напряжений в покрытиях был использован рентгенографический метод, который основан на измерении деформации решетки. Во всех рассмотренных покрытиях остаточные напряжения как расчетные, так и экспериментальные являются сжимающими. Удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных данных по характеру

напряженного состояния получена на образцах с покрытиями на основе Zr, ZrN, Nb и TiN.

Весьма целесообразным является определение состава и свойств покрытий заранее, с целью формирования покрытий заданного состава и свойств. Прогнозируя составы покрытий, применяли термодинамический метод фазовых равновесий, который основан на использовании принципа максимума энтропии изолированной термодинамической системы. В расчете задавались содержание химических элементов в рабочем теле и численные значения двух термодинамических параметров - давление реакционного газа, и температура подложки. Содержание химических элементов (массовые потоки металла и газа) определяются в зависимости от технологических параметров ионно-плазменной установки - давления реакционного газа и скорости осаждения. Для проведения расчета фазового состава покрытий использовались термодинамические свойства TiN_x в широком интервале температур.

Исследовались влияние температуры подложки, давления азота и скорость осаждения на фазовый и химический состав ионно-плазменного покрытия. Давление азота изменялось в пределах от 0,004 до 1,06Па, температура подложки - от 200 до 1700 С.

Экспериментальное значение периода кристаллической решетки уменьшается с уменьшением остаточного давления в камере. Экспериментально установлено, что максимальная твердость покрытия соответствует давлению азота в вакуумной камере - 0,04Па. Исследована коррозионная стойкость стали Р6М5К5 с TiN_x покрытиями. Результаты испытаний образцов с покрытием на основе нитрида титана показали, что коррозионная стойкость покрытий зависит от нестехиометрического состава. Высокой коррозионной стойкостью обладает сталь с покрытием $TiN_{0,626}$. Коррозионная стойкость стали с покрытием тем выше, чем больше отклонение состава покрытия от стехиометрии.

Используя разработанные р-Т диаграммы, можно предварительно определить универсальные технологические параметры ионно-плазменного процесса формирования покрытий и заранее прогнозировать фазовый и химический составы покрытий с заданными свойствами. Расчетный и экспериментальный фазовые составы покрытий на основе нитридов титана при ионно-плазменном напылении имеют качественно и

ИЮНЬ	№ 2(95)	2023
------	---------	------

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокмпозитов

А.С. Менглиев, Г.А. Ихтиярова. Определение физико-химических свойств хитозана полученного из <i>Apis mellifera</i>	3
К.С. Негматова, Х.Ю. Рахимов, Ж.Н. Негматов, С.С. Негматов, Н.Г. Халматова. Исследование физико-химических и технологических свойств нефтеэмульсионного бурового раствора с композиционным химическим реагентом – эмульгатором.....	5
С.Ё. Иноғомов, Г.Г. Тожибаев, Ф.Ж. Абед. Куритилган тиканли ковул « <i>Capparis spinosa L.</i> » доривор ўсимлиги мевасини кимёвий таркибини ўрганиш.....	7
Ш.Ш. Шадиева, О.У. Нурова, М.Р. Амонов. Оҳорловчи полимер композицияларни ИҚ-спектроскопия ёрдамида ўрганиш.....	13
H.G'. Qurbonov, M.K. Rustamov, S.S. Mirzaolimova, S.S. Abdullayeva, D.A. Gafurova. Poliakrilonitril asosida polifunksional ion almashinuvchi material sintezi.....	16
Н.А. Максудова, Ю.А. Ахмеджанов. Нанотехнологии в производстве сверхпрочной стали.....	18
Р.Х. Сайдахмедов, А.Ф. Жаббаров, Г.Р. Саидахмедова. Изучение влияния карбида титана нестехиометрического состава в двухкарбидных сплавах на структуру, состав и свойства WC-TiC-Co.....	20
Д.М. Тиллаева, М.С. Шарипов. Исследование совместимости компонентов клеевых полимерных композиций предназначенные для производство гофрированных картонов.....	22
A. Hasanov, S. Negmatov, Sh. Munosibov, O. Usmankulov, Sh. Hojiyev. Texnologik oqova gazlarni ishqoriy eritmada absorbsiyalash jarayonini tadqiq qilish.....	26
Ш.Н. Киёмов, А.Т. Джалилов. Синтез олигомера, содержащего уретановых групп на основе этиленгликоля.....	30
A.S. Axmedov, N. Umirov. Akrlamid asosidagi gidrogellarning fizik-kimyoviy tadqiqi.....	33

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

Г.Ш. Жураева. Сравнение коррозионной стойкости слоистых материалов на основе меди и композитного медного сплава, полученных методом плазменной наплавки.....	36
М.И. Мамасалиева. Исследование антикоррозионных покрытий машиностроительного назначения.....	38
A.A. Allanazarov, Ch.A. Tursunov, A.N. To'rayev. WC kukuni donadorligini WC+CO qattiq qotishma namunalarining kaliyli tuz jinslarini kesishda yeyilishga bardoshligiga ta'sirini tadqiq qilish.....	40
Sh.T. Hojiyev, B.T. Berdiyarov, O.U. Nuraliyev. Temir kuyindilarini vorodotermik qayta ishlashning ba'zi termodinamik jihatlarini o'rganish.....	43
G.Sh. Jo'raeva, M.M. Djabbarova. Detallarning yuzasini tayyorlash va metallash usullari.....	46
P.T. Ruiziev, A.A. Raхmonkulov, F.N. Nurkulov, A.T. Djaliylov. Akрил-стирол таркибли қопламани иссиқликка чидамли сополимерни термик хусусиятларини тадқиқ этиш.....	48
Г.Т. Камилова, З.Б. Мирзарахимова, К.В. Гузашвили, З.Л. Алимбабаева. Определение адгезии твердосплавного покрытия со стальным основанием.....	51
N.J. Xamzayev, X.X. Turayev, A.S. Mukimov. "XANDIZA" qayta ishlash zavodining flotatsiya chiqindisi qo'shilgan sementning mexanik xususiyatlarini o'rganish.....	54
К.С. Негматова, Д.Х. Мусабеков, Д.Н. Раупова, Ю.К. Рахимов, Х.Ю. Рахимов. Исследование деэмульгирующих и поверхностных свойств разработанных композиционных реагентов для нефтепромыслов.....	57
Т.Р. Юлдашев. Моделирование процесса очистки углеводородных газов от кислых компонентов.....	59
С.С. Негматов, Ш.А. Шаабидов, Б.А. Иргашев. Износостойкость зубьев шестерен закрытых зубчатых передач.....	62
С.С. Негматов, Ш.А. Шаабидов, Б.А. Иргашев. Изменение скорости изнашивания зубьев шестерен в зависимости от модуля зацепления и вида упрочняющей обработки поверхности.....	65
Д.Я. Юлдашов, Д.А. Раимкулов, Ф.С. Дунназарова, И.С. Хайдаров, Х.Ф. Умаров. Влияние золь отходов новоанренской теплоэлектростанции на свойства девулканизаторов.....	67
К.К. Кадырбекова. Ионно-плазменные покрытия на основе нитридов переходных металлов с регулируемыми свойствами.....	70
У.Р. Бойназаров, Ш.М. Тураев, Ж.С. Ибрагимов. Некоторые свойства нитрид-оксидных диффузионных покрытий.....	73
Ш.А. Бозорбоев, Ж.Н. Негматов, Н.О. Умирова, Н.С. Абед, К.С. Негматова, Б.И. Хотамкулов. Исследование физико-механических свойств композиционных поливинилхлоридных полимерных материалов с использованием механоактивированного волластонитового наполнителя для применения в производстве линолеумов.....	77

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

С.В. Быстров, Д.Б. Мирзалиев. Получение и использование селена высокой чистоты.....	80
З.Д. Эрматов, Н.С. Дунашин, Л.В. Гальперин, Б.Д. Юсупов, А.С. Саидахматов, М.М. Абдурахмонов. К вопросу исследования процесса раскисления металла при дуговой сварке низкоуглеродистых и низколегированных сталей.....	83
Ф.М. Наврузов, С.С. Негматов, Б.И. Мухамедова, А.У. Назаров, Ж.Н. Тоджиев. Эпоксид полимерлар ва полиуретан асосидаги ўзаро тикилувчи полимер тизимларнинг термодинамик мувофиқлиги ва структуравий хусусиятлари.....	85
J.A. Khalilov, S.S. Shukurov, F.N. Nurqulov, A.T. Djalilov. Analysis and study of a newly developed corrosion inhibitor from the recycling of organochlorine waste.....	88
Э.Н. Нуркулов. Акрил-стирол сополимер эмульсияси асосида олинган композитнинг каварикланиш коэффициенти ўрганиш.....	90