



УДК 538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ $\text{Fe}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ¹²⁾

*И.М. Трегубов, **М.Ю. Смолякова, **Д.Н. Клименко, **С.С. Манохин

*Воронежский государственный технический университет,
Московский пр., 14, Воронеж, 394026, Россия, e-mail: ilia.tregybov@mail.ru

**НОиИЦ «Наноструктурные материалы и нанотехнологии»,
ул. Королева, 2а, Белгород, 308034, Россия,
e-mail: SmolaykovaMarina@mail.ru, klimenko@bsu.edu.ru, manohin@bsu.edu.ru

Аннотация. Проведены исследования микротвердости и адгезионной прочности тонкопленочных наноконпозиционных покрытий $\text{Fe}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ в широком интервале концентраций металлической фазы ($50 \leq x$, ат.% ≤ 95). Установлено, что максимальное значение микротвердости наноконпозитов (до 11 ГПа) достигается при концентрации металлической фазы 80 ат % в исходном состоянии и после отжига в вакууме при 550°C. Показано, что адгезионная прочность наноконпозитного покрытия $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ на поверхности стали прямо пропорциональна концентрации металлической фазы (x).

Ключевые слова: композиционные покрытия, адгезия, ПЭМ.

1. Введение. Проблема прочности материалов — одна из важнейших в физике конденсированного состояния. Интенсивные разработки в области наноструктурного материаловедения, начавшиеся 15-20 лет назад, сопровождались обширными исследованиями прочности наноматериалов, поскольку было обнаружено, что при значительном повышении прочности происходит уменьшение пластичности [1].

Выяснению закономерностей и механизмов влияния наноструктуры на параметры прочности и пластичности были посвящены обширные исследования, результаты которых отражены в обзорах и монографиях [2, 3]. В настоящее время большой интерес вызывает создание многокомпонентных наноконпозитных покрытий с характерным размером зерна менее 100 нм. Наличие в такой структуре зерен нанометрового размера позволяет получить новые, уникальные свойства. Улучшение механических свойств находит широкое применение в области упрочняющих покрытий.

Ранее было показано, что покрытия из композитных материалов $\text{Fe}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ действительно характеризуются высокими значениями микротвердости (до 13 ГПа) и низким фактором износа ($\sim 10^{-5}$ мм³ Н⁻¹м⁻¹ на стальной подложке) [4, 5]. Вместе с тем, была обнаружена зависимость микротвердости покрытий от количества керамической фазы. Причем, стоит отметить, что увеличение значений микротвердости H_v наблюдается при уменьшении концентрации оксида алюминия. Было также установлено наличие максимума прочности в районе 80 – 85 ат. % металлической фазы.

¹²⁾Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» грант 14.А18.21.0243.



Таким образом, целью данной работы было изучить термическую стабильность покрытий из композитов $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ в широком интервале составов $50 \leq x \text{ ат.}\% \leq 95$, а также изучения влияния концентрации диэлектрической и металлической фаз на величину адгезионной прочности композитов.

2. Эксперимент. Образцы нанокompозитных покрытий были получены методом ионно-лучевого распыления составных мишеней. Совместное осаждение компонент материала производилось на ситалловые (СТ-50) и стальные (12Х18Н10Т) подложки, на поверхности которых, в результате процессов самоорганизации, происходило формирование двухфазной структуры. Химический состав образцов контролировался рентгеновским электронно-зондовым микроанализом. Толщина полученных покрытий составляла $\sim 6 \div 8$ мкм.

Исследование параметров наноструктуры композитов более тонких образцов (600 – 800 Å), напыленных на монокристаллы NaCl, производилось с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Tecnai G2 20F S TWIN. Изучение особенностей морфологии осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG.

Измерение микротвердости нанокompозитов осуществлялось по методу Кнупа с помощью прибора PMT-3М при нагрузке 0,245 Н и 0,49 Н для образцов композитов нанесенных на ситалловые подложки.

Шероховатость образцов исследовалась на автоматизированном прецизионном контактном профилометре SURTRONIC 25. Исследования адгезионной прочности покрытий из композита $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ производилось на приборе скретч-тестер фирмы CSM Instruments.

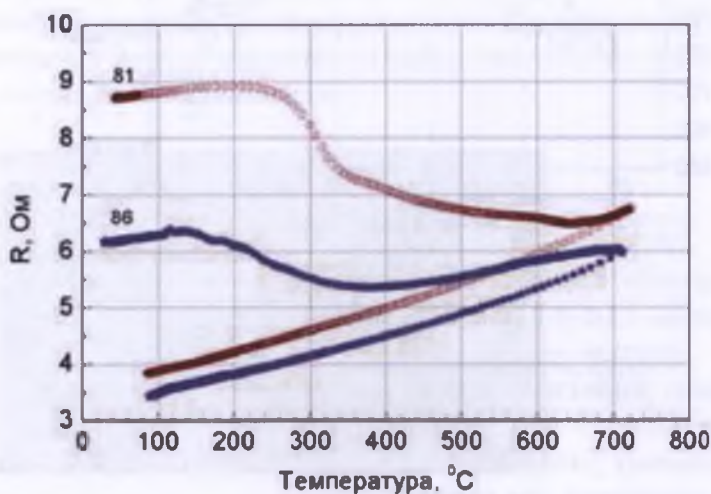


Рис. 1. Температурная зависимость электрического сопротивления композитов $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ с большим содержанием металлической фазы (81 и 86 ат. % Fe).

При работе любого упрочняющего или защитного покрытия происходит выделение тепловой энергии и материал нагревается. В зависимости от режимов эксплуатации



и интенсивности воздействия нагрев защитных покрытий может достигать нескольких сотен градусов. В связи с этим достаточно актуальным можно считать вопрос о термической устойчивости (стабильности) механических свойств нанокompозитов. Для изучения этого аспекта были проведены исследования влияния термического отжига на микротвердость нанокompозитов $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$. Прежде всего, необходимо было определить температуры, при которых следовало проводить изотермические отжиги образцов. Значения температур выбирались на основе анализа температурных зависимостей электрического сопротивления композитов с большим содержанием металлической фазы (рис. 1).

Как следует из полученных результатов (рис. 1) при $300^\circ C$ в композитах начинаются процессы, приводящие к резкому уменьшению сопротивления. Характер этих процессов в данном случае не важен, важно, что во всех образцах при температурах порядка $500 - 600^\circ C$ устанавливается равновесная структура. Это следует из того, что в большинстве образцов прямой и обратный ход (нагрев и охлаждение) сопротивления при более высоких температурах (более $600^\circ C$) совпадает, или близок по величине. Исходя из этого композитные образцы отжигались в вакууме при температуре $550^\circ C$ после чего производились измерения микротвердости.

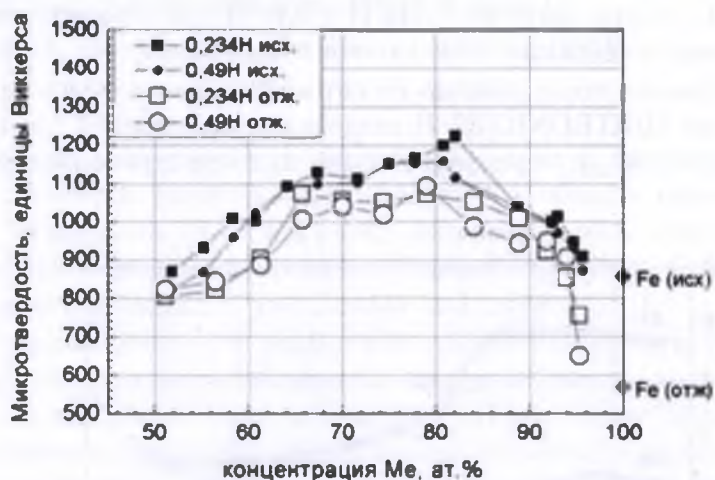


Рис. 2. Концентрационная зависимость микротвердости нанокompозитов $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ при нагрузке на индентор 0,245 Н и 0,49 Н в исходном состоянии и после отжига при $550^\circ C$.

На рис. 2 приведены значения микротвердости композитов $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$, измеренные в исходном состоянии и после отжига. Для композитов $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ отжижки приводят к незначительному уменьшению микротвердости. Такое поведение, возможно, связано с эволюцией структуры при нагреве.

Действительно, ПЭМ исследования после термической обработки показали, что при нагреве до $300^\circ C$ включительно, не происходит увеличения размера частиц металлической фазы и сколь-нибудь заметного изменения морфологии (рис. 3) для композитов $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$. Темнопольный анализ (рис. 3а) композита $Fe_{70}(Al_2O_3)_{30}$ не свидетельствует о увеличении размеров кристаллитов железа, при нагреве до $300^\circ C$. При анализе



электронограмм композита $Fe_{70}(Al_2O_3)_{30}$ (рис. 3в) не было обнаружено появления новых, в сравнении с исходным состоянием, фаз [5]. На данной электроннограмме присутствуют только кольца железа и оксида алюминия, который является аморфным, что подтверждается наличием широкого гало малого диаметра, средний радиус которого для Al_2O_3 соответствует межплоскостному расстоянию $2,753 \text{ \AA}$, что близко к межплоскостному расстоянию $2,795 \text{ \AA}$ для плоскостей семейства $[220]$ в Al_2O_3 .

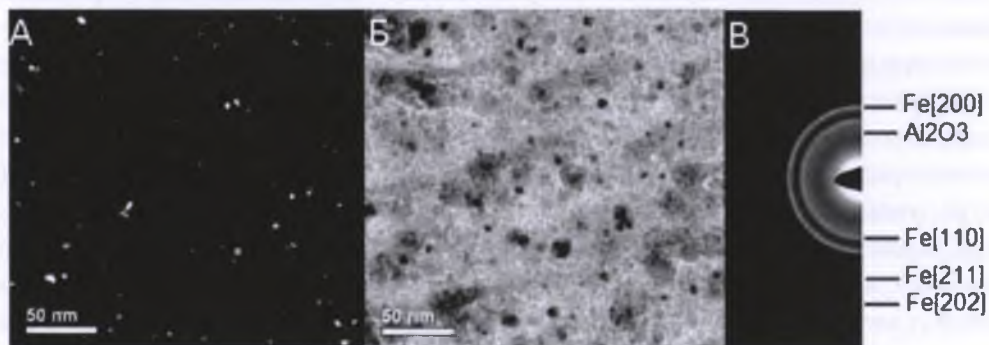


Рис. 3. Микрофотографии (А – темное поле, Б – светлое поле) и электронная дифракция (В) композита $Fe_{70}(Al_2O_3)_{30}$, после отжига при температуре $300^\circ C$.

Отжиг композитов $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ до $550^\circ C$ не приводит к исчезновению гранулированности (рис. 4а), однако следует отметить, что происходит укрупнение гранул. Темнопольный анализ свидетельствует о наличии в структуре достаточно крупных кристаллитов железа (рис. 5), размер которых достигает десятки нанометров. Помимо железа на электроннограммах (рис. 4б) обнаруживается две оксидные фазы, соответствующие кристаллическому оксиду алюминия и оксиду железа, т.е. произошла кристаллизация аморфной составляющей композита.

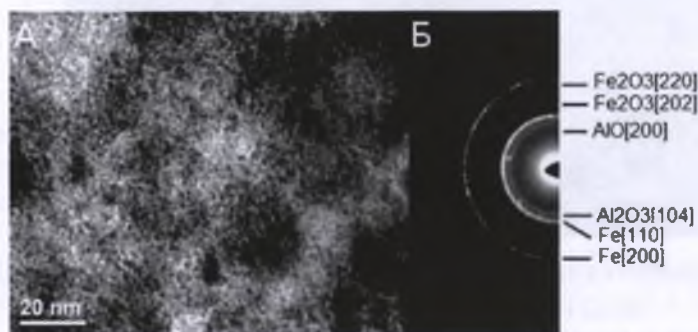


Рис. 4. Микрофотография (А) и электронная дифракция (Б) композита $Fe_{78}(Al_2O_3)_{22}$ после отжига при температуре $550^\circ C$.

Очевидно, что схожесть концентрационных зависимостей твердости композитов $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ в исходном состоянии и после отжига обусловлена схожестью их микроструктуры. Структура композитов $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ с концентрацией металлической



фазы 65 ат. % и выше (вероятно до 85 ат. %) может быть представлена, как трехмерная оксидная «сеть», в ячейках которой расположены металлические нанобласти (рис. 5а). В силу наноразмерности металлических гранул обычные механизмы пластического деформирования этой фазы затруднены. При механической нагрузке такой материал может релаксировать лишь путем проскальзывания зерен по границе [3] (т.е. путем движения единичных недеформированных нанокристаллитов железа один относительно другого). Подобный процесс требует больше энергии, нежели деформация путем движения дислокаций, которая приводит к увеличению твердости такого материала. Поскольку в композитах рассматриваемого концентрационного диапазона металлические гранулы изолированы друг относительно друга диэлектрическими прослойками, то именно толщина прослойки будет влиять на оптимальные прочностные характеристики материала. При большом содержании оксида алюминия среднее расстояние между гранулами становится достаточным для возникновения и развития трещин. Можно предположить, что там, где наблюдается максимум твердости на концентрационной зависимости (рис. 2) существует морфология, отвечающее оптимальному расстоянию между гранулами, чтобы препятствовать зарождению и развитию трещин. Резкое снижение значений микротвердости, наблюдаемое при превышении концентрации металлической фазы 85 ат. % (рис. 2) вероятно вызвано тем, что диэлектрической фазы настолько мало, что она перестает препятствовать деформированию металлической фазы. Области металлической матрицы, не содержащие армирующих оксидных областей, имеют достаточно большой размер такой, что в них начинается обычное пластическое деформирование, приводящее к снижению микротвердости. Таким образом, именно особенности морфологии дают значительное увеличение микротвердости композитов металл-оксид относительно обычного металлического сплава.

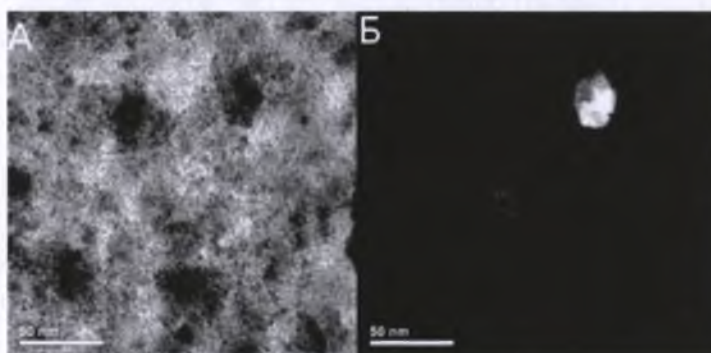


Рис. 5. Микрофотография (А) и электронная дифракция (Б) композита $Fe_{78}(Al_2O_3)_{22}$ после отжига при температуре $550^{\circ}C$.

Еще одним важным параметром характеристики покрытий, является адгезия покрытия к защищаемой поверхности. Поэтому было проведено исследование адгезионной прочности композиционных покрытий $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ к поверхности стали и механизмов разрушения покрытия в зависимости от концентрации металлической фазы. Адгезионная прочность покрытий была определена по изменению характера сигнала акустической эмиссии и имела значение до 40 Н.



Покрyтия с различной концентрацией металлической фазы при царапании истираются, но не отслаиваются, то есть разрушаются по когезионному механизму, связанному с пластической деформацией и образованием усталостных трещин в материале покрyтия (рис. 7 а, б, в). Процесс разрушения покрyтий при царапании алмазным индентором можно разделить на несколько стадий (рис. 6). В начале процесса (стадия А) происходит монотонное проникновение индентора в покрyтие при этом покрyтие оказывает существенное сопротивление проникновению индентора, коэффициент трения (1) немонотонно увеличивается, за счет шероховатости покрyтия, сигнал акустической эмиссии сохраняется неизменным. Затем, при увеличении нагрузки (стадия Б), уровень амплитуды акустической эмиссии начинает изменяться, незначительно изменяется значение коэффициента трения, в тоже время глубина проникновения индентора практически остается постоянной. На стадии В и Г (см. рис. 6) с увеличением нагрузки происходит небольшое увеличение коэффициента трения и глубины проникновения индентора с образованием сплошных сколов по всему краю царапины. В дальнейшем с ростом нагрузки, наблюдается катастрофическое разрушение покрyтия, связанное с резким увеличением коэффициента трения и акустической эмиссии, при этом также увеличивается глубина проникновения индентора (рис. 6, стадия Д).

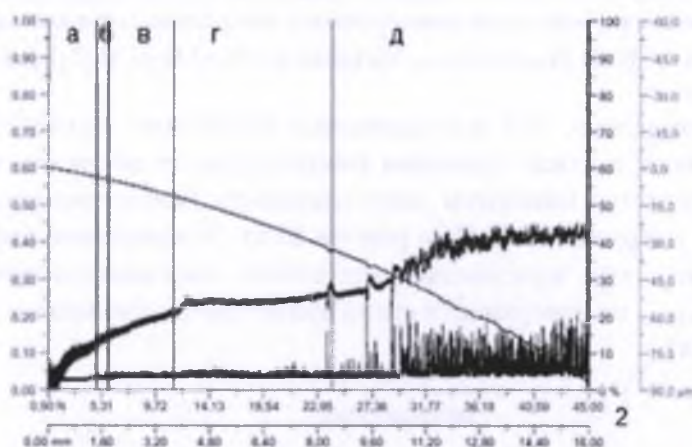


Рис. 6. Результаты адгезионных испытаний системы покрyтие $Fe_{60}(Al_2O_3)_{40}$ — сталь 12X18H10T:

- 1 — значение коэффициента трения; 2 — величина нормальной нагрузки;
- 3 — значение акустической эмиссии; 4 — глубина проникновения индентора.

Сравнительный анализ царапин покрyтий $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ свидетельствует, что уже при небольшой нагрузке $P = 4$ Н происходит появление трещин и сколов (рис. 7 а,б,в), что подтверждается ростом амплитуды акустической эмиссии и коэффициента трения (рис. 6). С увеличением нагрузки, наблюдается появление отдельных сколов покрyтий по краям царапины (рис. 7б) с резким увеличением коэффициента трения, при этом также увеличивается глубина проникновения индентора (рис. 6). Покрyтие с концентрацией металлической фазы 50 ат. % (рис. 7а) при испытаниях на адгезионную прочность характеризуется сравнительно слабым межфазным взаимодействием в объеме композиционного покрyтия, и уже при небольшой нагрузке появляются сколы большой пло-



щади, которые делают дальнейшее использование покрытия не возможным. Покрытие с более высоким содержанием металлической фазы (60 ат.% Fe) разрушается также по когезионному механизму, но менее интенсивно (рис. 7б). При высокой концентрации металлической фазы (80 ат. % Fe, рис. 7 в) наблюдаются лишь незначительные сколы на поверхности покрытия, и их образование происходит при значительно более высокой нагрузке (14,5 Н). Таким образом, можно с уверенностью считать, чем больше в композиционном покрытии металлической фазы, тем более значительное воздействие требуется для начала разрушения пленки.



Рис. 7. Фотографии поверхности композиционных покрытий $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$, нанесенных на металлические подложки и подвергнутых механическому воздействию сферическим контртелом: а) $Fe_{50}(Al_2O_3)_{50}$, нагрузка 4,8 Н, б) $Fe_{60}(Al_2O_3)_{40}$, нагрузка 6,5 Н, в) $Fe_{78}(Al_2O_3)_{22}$, нагрузка 14,5 Н.

Заключение. Установлено, что исследованные композиты являются термически устойчивыми и сохраняют высокие значения микротвердости после отжигов при температуре $550^{\circ}C$. Наблюдается максимум микротвердости нанокompозитов измеренной по Кнупу (11 ГПа при нагрузке 0,245 Н) в районе 80 ат. % металлической фазы.

Установлено также, что адгезионная прочность нанокompозитного покрытия $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{100-x}$ на поверхности стали прямо пропорциональна концентрации металлической фазы (x).

Литература

1. Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Моогс J.J. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок // ФТТ. – 2003. – 4;6. – С.1122-1129.
2. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурные пленки // Успехи химии. – 2007. – 76;5. – С.501-509.
3. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозиционных покрытий // УФН. – 2009. – 179;1. – С.35-64.
4. Стогней О.В., Валухов С.Г., Трегубов И.М., Каширин М.А. Упрочняющие нанокompозиционные покрытия $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{100-x}$ // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. – 9. – С.57-61.
5. Трегубов И.М., Каширин М.А., Стогней О.В. Исследование механических свойств наноструктурных покрытий из гранулированного композита $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012. – 8;9. – С.83-87.



STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF THIN-FILM COATINGS
OF NANOGRANULAR $\text{Fe}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ COMPOSITES

*I.M. Tregubov, **M.U. Smolyakova, **D.N. Klimenko, **S.S. Manoxin

*Voronezh State Technical University,
Moskovsky Av., 14, Voronezh, 394026, Russia, e-mail: ilia.tregybov@mail.ru

**Centre of nanostructural materials and nanotechnologies,
■ Koroleva St., 2a, Belgorod, 308034, Russia,
e-mail: SmolaykovaMarina@mail.ru, klimenko@bsu.edu.ru, manohin@bsu.edu.ru

Abstract. Mechanical properties of thin-film coatings of nanogranular $\text{Fe}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ composites has been investigated in the wide range of concentrations ($50 \leq x \text{ at.}\% \leq 95$). It has been established that maximum hardness (up to 11 GPa) is observed in composites having the metal phase concentration of 80-82 at.% at baseline and after annealing in vacuum at 550°C. It has been established also that the adhesive strength of the nanocomposite coating on the steel surface is directly proportional to the concentration of metallic phase (x).

Key words: composite coatings, adherence, transmission electron microscopy.