

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС»

На правах рукописи

Сергевнин Виктор Сергеевич

Разработка наноструктурных износостойких покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N,
адаптируемых к меняющимся условиям трения

2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Блинков И.В.

Москва – 2022

Оглавление

Введение.....	5
1 Аналитический обзор литературы.....	11
1.1 Классификация видов изнашивания.....	11
1.2 Методики повышения износостойкости материалов.....	15
1.2.1 Методы химического осаждения покрытий (CVD).....	17
1.2.2 Методы физического осаждения покрытий (PVD)	18
1.3 Виды износостойких покрытий	21
1.3.1 Твердые и сверхтвердые покрытия.....	22
1.3.1.1 Покрытия на основе карбидов и нитридов переходных металлов	23
1.3.1.2 Многослойные покрытия	27
1.3.1.3 Наноструктурные покрытия	31
1.3.2 Триботехнические покрытия	34
1.3.2.1 Влияние структуры на трибологические свойства покрытий	35
1.3.2.2 Модифицирование состава покрытий для улучшения трибологических свойств	36
1.3.2.3 Трибоадаптивные покрытия	40
1.4 Заключение по литературному обзору	45
Глава 2. Материалы и методики исследования.....	48
2.1 Получение многослойных наноструктурных покрытий.....	48
2.2 Изучение состава и структуры покрытий	50
2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия.....	50
2.2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	50
2.2.3 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ	51
2.2.4 Просвечивающая электронная микроскопия	52
2.3 Исследование физико-механических свойств покрытий	53
2.4 Исследование трибологических характеристик покрытий	55
2.5 Определение адгезионной прочности покрытий и исследование стойкости к абразивному изнашиванию	57
2.6 Исследование гидроабразивной стойкости.....	58

2.7 Исследование стойкости в условиях многоциклового ударного нагружения.....	60
2.8 Исследование термической стабильности структуры покрытий.....	61
2.9 Исследование жаростойкости покрытий.....	61
2.10 Исследование коррозионной стойкости покрытий.....	62
2.11 Стойкостные испытания по резанию.....	63
Глава 3 Структуро- и фазообразование в системах покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N при осаднении методом arc-PVD.....	65
3.1 Закономерности формирования элементного состава покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N при осаднении методом arc-PVD.....	65
3.2 Характеристики субструктуры и фазовый состав формируемых покрытий.....	66
3.3 Исследование макронапряженного состояния полученных покрытий.....	74
3.4 Моделирование процесса роста покрытий в реализуемых условиях осаднения	75
3.5 Термическая стабильность структуры покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N	80
Глава 4. Функциональные характеристики наноструктурных покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N.....	84
4.1 Физико-механические характеристики покрытий Ti-Al-Mo-N	84
4.2 Адгезионная прочность и характер разрушения покрытий Ti-Al-Mo-N	85
4.3 Трибологические характеристики покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N, исследование функционального отклика адаптации покрытий в условиях трения.....	89
4.4 Жаростойкость покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N.....	94
4.5 Стойкость покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N к знакопеременным нагрузкам.....	98
4.6 Стойкость Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N в условиях гидроабразивного изнашивания	102
4.7 Электрохимическое поведение покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N	105
Заключение	118
Список использованных источников	120
ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТ ИСПЫТАНИЙ ПОКРЫТИЙ Ti-Al-Mo-N НА ЭРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПРИ ГИДРОАБРАЗИВНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ.....	136
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИСПЫТАНИЙ РЕЖУЩИХ ВОЙСТВ ТВЕРДОСПЛАНЫХ ПЛАСТИН С ПОКРЫТИЯМИ	138

ПРИЛОЖЕНИЕ В. ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ «СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЕ АДАПТИВНОГО ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ Ti-Al-Mo-N ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ИЗНАШИВАНИЯ В МЕНЯЮЩИХСЯ УСЛОВИЯХ ТРЕНИЯ»	140
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ ХАУ.....	141
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ ПРОГРАММЫ ЭВМ.....	142
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. ДОКУМЕНТАЦИЯ. ТЕХНИЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ ПЛАСТИНЫ С ПОКРЫТИЕМ Ti-Al-Mo-N	143
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. ДОКУМЕНТАЦИЯ. ТЕХНИЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ ПЛАСТИНЫ С ПОКРЫТИЕМ Ti-Al-Mo-Ni-N.....	144
ПРИЛОЖЕНИЕ З. ТЕХНОЛГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС НАНЕСЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ Ti-Al-Mo-N.....	145
ПРИЛОЖЕНИЕ И. ТЕХНОЛГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС НАНЕСЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ Ti-Al-Mo-Ni-N	146

Введение

Актуальность работы

Известно, что изнашивание является причиной выхода из строя большинства современных механизмов. При этом представленные в открытом доступе сведения показывают, что приблизительно 20 % энергии, потребляемой в мире, теряется за счет трения и еще 3 % тратится на техническое обслуживание механизмов и работы, связанные с перевыпуском деталей взамен изношенных. Потери от износа механических систем оборудования оцениваются в 1,3-1,6 % ВВП развитых стран [1-2]. Таким образом, повышение износостойкости, а также необходимость снижения общего энергопотребления за счет трения и на изготовление новых деталей взамен изношенных, является актуальной задачей на сегодняшний день. Использование путей, позволяющих улучшить трибологические характеристики используемых материалов (в частности, коэффициента трения и износа), по оценкам аналитиков, в долгосрочной перспективе (15 лет) позволит снизить мировые энергопотери на 40 % [2]. Одним из таких подходов является модификация поверхности за счет применения упрочняющих покрытий, улучшающих трибологические свойства и снижающих износ.

Сложность решения проблемы повышения износостойкости за счет нанесения на поверхность защитных покрытий во многом связана с тем, что износ материала в конкретных условиях работы является многопараметрической величиной, которая определяется видом изнашивания (молекулярно-механическое, коррозионно-механическое и др.); характеристиками среды (температурой, химической агрессивностью); наличием в зоне контакта трущихся деталей абразивных частиц или смазывающих материалов; реализуемой нагрузкой (как ее величиной, так и условиями приложения – будет ли она постоянна или знакопеременна). Все эти обстоятельства необходимо учитывать при разработке упрочняющих износостойких покрытий.

На сегодняшний день в подавляющем большинстве случаев для каждого конкретного применения создаются и применяются отдельные составы и способы нанесения покрытий, способные эффективно работать в конкретных условиях трения. Так, например, при работе в условиях трения скольжения использование известных покрытий на основе сульфидов или селенидов вольфрама и молибдена (или композитов, содержащих эти соединения) приводит к снижению коэффициента трения, однако их область применения крайне узка: они неэффективны при работе в средах, содержащих пары воды, при нагреве выше 300 °С, при абразивном воздействии. В условиях абразивного воздействия на поверхность изделия в качестве материалов для изготовления защитных покрытий используются высокотвердые соединения, которые, в свою очередь, неэффективны в случае ударных нагрузок. Сопротивляемость изнашиванию того или иного материала покрытия определяется также температурными условиями воздействия

окружающей среды и другими факторами. В условиях ускоряющегося технологического прогресса требования к используемым материалам продолжают возрастать, таким образом, проблема создания покрытий, способных эффективно защищать материал от изнашивания в нестабильных и меняющихся условиях трения, остается открытой и актуальной. Анализ литературных данных в области получения адаптивных покрытий показывает, что на сегодняшний день не реализовано комплексных подходов, позволяющих получать покрытия, способные успешно сопротивляться изнашиванию в меняющихся условиях внешнего воздействия. Одним из таких подходов может быть формирование покрытий на основе систем Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N, обладающих набором характеристик, повышающих их стойкость в различных условиях: твердая основа TiN обеспечит высокую твердость и износостойкость материала; введение Al в нитрид титана дополнительно повысит его твердость и коррозионную стойкость; добавление Mo-содержащих фаз обеспечит высокие трибологические характеристики за счет формирования в процессе трения фаз Магнели, функционирующих в роли твердой смазки; добавление никеля приведет к наноструктурированию нитридной фазы покрытия и, как следствие, повышению его физико-механических характеристик. Формирование мультислойной архитектуры при этом должно наделить покрытие высокими показателями вязкости разрушения и трещиностойкости и, как следствие, стойкости в условиях знакопеременных нагрузок.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами НИР НИТУ «МИСиС» в рамках проектов РФФИ №16-33-00905 “Структуро- и фазообразование в многокомпонентной нитридной системе Ti-Al-Mo-Ni-N, определяющее контролируемый функциональный отклик адаптации покрытий к меняющимся условиям трения”; №18-03-00321 А «Термическая стабильность, сверхтвердость и вязкость разрушения в периодических и однородных нитридных наноструктурах с полной и ограниченной растворимостью компонентов»; проекта РНФ №19-19-00555 “Сверхтвёрдые наноструктурные покрытия с повышенной усталостной прочностью и регулируемым уровнем макронапряжений на основ керамикометаллических систем с ограниченной растворимостью компонентов”.

Цели и задачи исследования

Целью данной работы является изучение контролируемого функционального отклика свойств покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N на различные виды внешнего воздействия для разработки на его основе покрытий, адаптируемых к меняющимся условиям трения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- анализ известных подходов к созданию адаптивных износостойких покрытий, выбор и обоснование состава разрабатываемых покрытий;

- изучение влияния параметров осаждения покрытий на формируемый состав и их структуру;
- исследование функциональных характеристик покрытий (твердости, вязкости разрушения, трибологических свойств, коррозионной стойкости и термической стабильности структуры);
- исследование стойкости и особенностей разрушения покрытий в условиях, имитирующих меняющиеся виды внешнего нагружения;
- установление взаимосвязей между формируемым составом, структурой и функциональными характеристиками покрытий;
- проведение стойкостных испытаний сформированных покрытий для конкретных возможных областей применения;
- разработка нормативно-технической документации на состав адаптивного износостойкого покрытия и способ его осаждения.

Научная новизна

1. Установлена взаимосвязь между параметрами осаждения покрытий и их составом, выражающаяся в том, что при увеличении отрицательного электрического потенциала смещения на подложке (U_b) с 80 до 140 В (энергии напыляемых ионов с 395,8 до 579,4 эВ), происходит переход от металлической фазы молибдена в формируемых покрытиях Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N к нитриду Mo_2N с увеличением твердости и снижением его коэффициента трения. Тот же эффект дает повышение парциального давления реакционного газа-азота в камере до 0,5 Па при фиксированном значении U_b .

2. Показано, что дополнительное модифицирование покрытия Ti-Al-Mo-N никелем, мало растворимом в нитридах титана и молибдена, увеличивает его твердость с 38 до 45 ГПа за счёт измельчения размера зерна керамической фазы покрытия с 30 нм до 12 нм при сохранении высокой вязкости разрушения (относительная работа пластического деформирования $W_p \sim 60$ и 70 %). Это сопровождается улучшением его износостойкости при различных видах изнашивания.

3. Экспериментально установлен переход от столбчатой структуры покрытия Ti-Al-N к многослойному архитектурному строению покрытий при осаждении систем Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N за счет попеременного осаждения слоев на основе нитридов титана и молибдена при планетарном вращении подложек в процессе нанесения покрытий, что определило когезионный характер их разрушения и высокую ($\sim 70-75$ Н) адгезионную прочность с подложкой. Представлена математическая модель формирования слоистой архитектуры покрытий исследуемых систем и показана ее адекватность при сравнении экспериментально определенных и расчетных параметров структуры.

4. Показано явление адаптации покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N в меняющихся условиях трения и агрессивных средах, определяемое их высокими физико-механическими свойствами, функциональным откликом состава, проявляющимся при интенсивном трении и/или повышении температуры среды в образовании оксида MoO_3 , играющего роль твердой смазки и снижающего коэффициент трения и износ покрытия, а также в пассивации поверхности в кислотных и щелочных средах.

5. Обнаружен эффект снижения макронапряжений в покрытиях Ti-Al-Mo-Ni-N по сравнению с покрытиями Ti-Al-Mo-N, связанный с релаксацией полей напряжений за счет пластической деформации металлической фазы никеля.

Практическая значимость

1. Получены мультислойные адаптивные наноструктурные arc-PVD покрытия Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N, обладающие комплексом высоких физико-механических и трибологических свойств (твердостью до 45 ГПа, относительной работой пластического деформирования до 70%, коэффициентом трения до 0,4, высокой износостойкостью в условиях сухого трения при комнатной и повышенной температурах, абразивного истирания, многоциклового ударного нагружения, гидроабразивного изнашивания, что дает им возможность иметь широкую область применения в качестве износостойких, работающих в меняющихся условиях трения.

2. Отработаны режимы нанесения покрытий заданного состава и структуры, разработан способ получения адаптивного износостойкого покрытия Ti-Al-Mo-N для защиты от изнашивания в меняющихся условиях трения (Патент РФ № 2644094, 2018 г.), а также получено ноу-хау № 25-217-2015 ОИС от “15” июля 2015 г. «Способ получения ионно-плазменного вакуумно-дугового нанокристаллического покрытия на основе Ti-Mo-N-Ni, адаптируемого к меняющимся условиям трения, на твердосплавном режущем инструменте расширенной области применения для высокоскоростного сухого резания труднообрабатываемых сплавов». Разработаны технические условия на твердосплавные пластины с износостойкими покрытиями Ti-Al-Mo-N (ТУ 25.61.12-002-02066500-2021) и Ti-Al-Mo-Ni-N (ТУ 25.61.12-003-02066500-2021), а также технологические процессы получения данных покрытий. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2020610153 от 09.01.2020 «Расчет термических напряжений в трехслойной пластине».

3. В сотрудничестве с МГТУ СТАНКИН проведены стойкостные испытания разработанных покрытий на операциях непрерывного резания Стали 45, показавшие повышение стойкости режущего инструмента при использовании разработанных покрытий до 3,8 раз по сравнению со сплавом Т15К6 и до 2 раз по сравнению с покрытием TiAlN.

4. На базе ИМАШ РАН им. А.А. Благонравова проведены стендовые испытания разработанных покрытий на деталях погружных лопастных насосов для перекачки технической воды, показавшие повышение ресурса их работы в 8 раз по сравнению с непокрытыми образцами из сплава ВК6.

На защиту выносятся:

- установленные закономерности структуро- и фазообразования покрытий, формируемых методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения в системах Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N, влияния параметров структуры и состава разработанных покрытий на функциональные и эксплуатационные свойства (стойкость в условиях сухого трения при комнатной и повышенной температурах, стойкость в условиях ударного и гидроабразивного изнашивания, жаростойкость, стойкость к электрохимической коррозии, термическую стабильность структуры);

- предложенные режимы получения многослойных наноструктурных покрытий, характеризующихся повышенными характеристиками вязкости разрушения наряду с высокой твердостью, наличием функционального отклика адаптации к условиям трения и воздействию агрессивных сред, для упрочнения поверхности деталей пар трения, работающих в меняющихся условиях изнашивания.

Апробация работы и использование результатов

Основные результаты, представляемые в диссертации, были представлены и обсуждены в ходе тринадцати научно-практических конференций, в числе которых XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2015) г. Черноголовка, 1-4 июня 2015; 1st International Conference on Applied Surface Science (ICASS), Shanghai, China, July 27-30, 2015; XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием). Москва. 13-16 октября 2015 г.; The 30th International Conference on Surface Modification Technologies, Milan, Italy, 29th June – 1st July, 2016; VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Москва. 22-25 ноября 2016 г.; 21st International Conference on Wear of Materials. 26-30 марта 2017 г., Лонг-Бич, Калифорния, США; 13-я Международная конференция «Пленки и покрытия – 2017». Санкт-Петербург. 18-20 апреля 2017; Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». Москва. 27-30 ноября 2018г.; 3rd International Conference on Applied Surface Science, Pisa, Italy, June 17-20, 2019; Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». Москва. 30 октября – 1 ноября 2019 г.; 14-я

Международная конференция «Пленки и покрытия – 2019». Санкт-Петербург. 14-16 мая 2019; XVII-я Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия». Москва. 20-21 октября 2020 г.; 27-я Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Вакуумная техника и технологии - 2020». Санкт-Петербург. 27-29 октября 2020 г.

Публикации по теме исследования

По полученным результатам имеется 18 публикаций в рецензируемых изданиях, среди которых 10 статей в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus, а также 8 тезисов докладов, 1 патент и 1 ноу-хау.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов, приведенных в работе, подтверждается большим количеством проведенных экспериментальных исследований с использованием современного высокоточного оборудования и аттестованных методик, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, сопоставлением результатов исследований с данными, опубликованными другими авторами, работающими в данной области, а также использованием методов статистического анализа полученных данных.

Личный вклад автора

Представляемая диссертация является результатом завершенной научной работы, проведенной автором. В ней обобщены результаты исследований, полученных автором лично и в сотрудничестве с соавторами опубликованных трудов. Автору принадлежит основная роль в получении, анализе и обобщении результатов экспериментальных данных. Планирование экспериментов, обсуждение полученных результатов и формулирование выводов проводилось совместно научным руководителем диссертационной работы и соавторами опубликованных статей и докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованных источников. Диссертационная работа имеет объем 145 страниц, включая 8 таблиц и 59 рисунков. Список литературы состоит из 194 наименований.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Классификация видов изнашивания

Изнашивание – процесс разрушения и отделения материала с поверхности твердого тела и/или накопления его остаточной деформации при трении, проявляющийся в постепенном изменении размеров и/или формы тела.

Результатом процесса изнашивания является изменение формы, размеров, объема или массы детали. Величина данных изменений, определяемая в установленных единицах, называется износом. Износостойкостью материала называется величина, обратная износу. Она характеризует свойство оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения, и оценивается величиной, обратной скорости изнашивания или его интенсивности.

Износ как величина зависит от большого количества параметров, определяемых как природой и характеристиками взаимодействующих материалов, так и характеристиками среды, в которой они работают (температура, наличие химических веществ или твердых частиц), и схемой их работы (вид взаимодействия, величина прикладываемой нагрузки и характер нагружения – постоянное оно или переменное). Совокупность этих параметров будет определять в процессе работы изделия вид изнашивания и его интенсивность. Вследствие имеющегося на сегодняшний день разнообразия исходных материалов деталей пар трения и условий их работы виды изнашивания могут быть разнообразными и меняться в ходе работы изделия.

В соответствии с ГОСТ 27674-88 [3] в настоящее время выделяют следующие виды изнашивания:

а) механическое изнашивание – изнашивание в результате механического воздействия на материал окружающей среды, абразива или второй детали пары трения. Оно включает в себя несколько подвидов:

1) абразивное изнашивание – изнашивание материала в результате режущего или царапающего действия при взаимодействии с твердыми телами;

2) гидроабразивное (газоабразивное) изнашивание – абразивное изнашивание в результате воздействия на поверхность материала твердых тел, увлекаемых потоком жидкости (газа);

3) гидроэрозионное (газоэрозионное) изнашивание – изнашивание в результате воздействия на поверхность потока жидкости (газа);

4) кавитационное изнашивание – изнашивание при движении твердого тела относительно жидкости, при котором пузырьки газа захлопываются вблизи поверхности, что создает местное высокое ударное давление или высокую температуру;

5) усталостное изнашивание – изнашивание в результате усталостного разрушения при многократном деформировании микрообъемов материала в поверхностном слое;

6) изнашивание при фреттинге – изнашивание соприкасающихся тел при колебательном относительном микросмещении;

7) изнашивание при заедании – изнашивание в результате схватывания, глубинного вырывания материала, переноса его с одной поверхности трения на другую и воздействия возникших неровностей на сопряженную поверхность;

б) коррозионно-механическое изнашивание – вид изнашивания, возникающий в результате механического воздействия, сопровождаемого химическим и (или) электрическим взаимодействием материала со средой. Оно включает в себя:

1) окислительное изнашивание – изнашивание, при котором определяющим фактором разрушения поверхности становится химическая реакция материала с кислородом или окисляющей средой;

2) изнашивание при фреттинг-коррозии – изнашивание соприкасающихся тел при малых колебательных относительных перемещениях, сопровождаемое химическим взаимодействием материала со средой;

в) изнашивание при действии электрического тока – электроэрозионное изнашивание (эрозионное изнашивание поверхности в результате воздействия разрядов при прохождении электрического тока).

Для успешной работы по созданию материала, способного сопротивляться изнашиванию разных видов, следует подробнее остановиться на особенностях некоторых из представленных типов, встречающихся чаще остальных.

Абразивное изнашивание. Абразивным изнашиванием называют разрушение поверхности изделия в результате ее взаимодействия с твердыми частицами при наличии относительной скорости. В роли абразивных частиц могут выступать как неподвижно закрепленные зерна контртела, входящего в контакт с поверхностью материала, так и свободные незакрепленные частицы, находящиеся в зазоре пары трения [4, 5].

Общим для абразивного изнашивания является механический характер разрушения поверхности. На процесс такого изнашивания и его интенсивность, как и в других случаях, может влиять природа абразивных частиц, агрессивность среды, характеристики изнашиваемых поверхностей, наличие или отсутствие ударного взаимодействия, температура и другие факторы.

Попавшие в зазоры пар трения абразивные частицы участвуют в восприятии прикладываемой нагрузки и могут (в зависимости от реализуемых условий работы) впрессовываться в поверхности, раздавливаясь на более мелкие частицы, скользить и перекатываться вдоль поверхности, упруго и пластически деформируя ее [4].

Абразивная частица будет вдавливаться в материал, если ее твердость превышает твердость этого материала, а ее прочность достаточно высока для восприятия нагрузки, необходимой для вдавливания в поверхность рабочего материала. Однако, стоит отметить, что абразивная частица не обязательно должна иметь более высокую твердость, чем изнашиваемый материал: способность частицы вдавливаться зависит не только от соотношения твердостей, но и от геометрии частицы. Так, частица с выпуклой острой поверхностью может быть вдавлена в поверхность более твердого материала без разрушения.

Внедрившаяся частица при движении относительно поверхности изнашиваемого материала может выдавить в нем канавку, пластически оттеснив часть материала в стороны, или срезать микроскопическую или макроскопическую стружку, оставив за собой царапину. По пути движения вдоль поверхности абразивная частица может поворачиваться, «перешагивая» через твердые структурные составляющие, вырвать твердую составляющую из материала, раздробиться на более мелкие абразивные частицы [6].

Если твердость абразивных частиц значительно превышает твердость изнашиваемого материала, то величина износа не зависит от разницы их твердостей, а если твердость абразивных элементов ниже, чем твердость материала детали, то износ зависит от разности этих твердостей и уменьшается с увеличением этой разности.

Эрозионное изнашивание. Эрозия в широком понятии – процесс поверхностного разрушения материала под воздействием внешней среды. Эрозионное воздействие потока жидкости или газа складывается из трения сплошного потока и его ударов о поверхность. В результате трения происходит расшатывание и/или вымывание отдельных объемов материала. В случае незначительной исходной шероховатости поверхности материала эрозия в начальный период развивается медленно, а после появления поврежденных мест усиливается. В результате ударов жидкость внедряется в образовавшиеся микротрещины и ведет себя подобно клину, раздвигая их боковые стенки.

Эрозионное изнашивание редко встречается в чистом виде. Чаще всего поток жидкости или газа содержит в себе абразивные частицы или (в случае потока жидкости) растворенные вещества, вызывающие коррозию материала. В этом случае наряду с эрозионным происходит гидро- или газоабразивное изнашивание, или совместное протекание процессов эрозии и коррозии.

Усталостное изнашивание. Этот вид изнашивания происходит в результате накопления повреждений поверхности под влиянием многоцикловых нагрузок или термоциклирования, вызывающих появление и распространение усталостных трещин и образование «ямок» выкрашивания [7, 8].

Этот вид изнашивания является одним из самых «коварных» для износостойких материалов, так как ему подвержены в том числе и материалы, которые характеризуются высокой износостойкостью в стабильных условиях нагружения, реализовать которые на практике довольно непросто.

Изнашивание при заедании. Заедание – одна из разновидностей схватывания. Схватывание – явление прочного соединения материалов в результате трения или совместного деформирования. Заедание происходит в результате одновременного механического воздействия и воздействия молекулярных или атомных сил. Такие явления могут возникать, когда между контактирующими поверхностями исчезают разделяющие их слои смазывающих сред, оксидные пленки, адсорбированные пленки, влаги, газов и др. Под действием приложенной нагрузки поверхности сближаются так, что происходит трение непосредственно металла о металл. При таком виде изнашивания на поверхности изнашиваемых материалов образуются широкие и глубокие борозды с неровными краями, в случае взаимодействия металлов возможно оплавление контактных поверхностей, а также существует вероятность полного заклинивания трущихся деталей. Методом снижения вероятности появления такого вида изнашивания является в первую очередь подбор материалов, характеризующихся отсутствием заметного химического взаимодействия, приводящее к адгезии поверхностей в процессе работы.

Окислительное изнашивание. Этот вид изнашивания имеет место в случае, когда на соприкасающихся поверхностях образуются возобновляемые оксидные пленки, хрупко разрушающиеся и вновь образующиеся в процессе трения. В этом случае, если промежуток времени между разрушениями пленки будет недостаточным для образования пленки относительно большой толщины, может иметь место также схватывание поверхностей с появлением заедания. В случае образования и разрушения оксидов высокой твердости продукты из разрушения будут выступать в зоне трения в качестве абразивных частиц, изнашивание будет приобретать характер абразивного. Повышение температуры работы способствует росту оксидных пленок, а вибрация – их разрушению.

Изнашивание при фреттинг-коррозии. Фреттинг-коррозия – это процесс разрушения плотно соприкасающихся поверхностей пар трения в результате малых колебательных относительных перемещений. Для возбуждения фреттинг-коррозии достаточны перемещения поверхностей с амплитудой 0,025 мкм [5]. Разрушение заключается, как и в случае окислительного изнашивания, образовании и разрушении на контактирующих поверхностях оксидных пленок, формировании мелких ямок и продуктов изнашивания в виде налета или порошка. Из-за малой амплитуды относительного перемещения соприкасающихся поверхностей повреждения сосредотачиваются на небольших площадях, которые не могут покинуть продукты

износа. В результате этого возникает высокое давление и увеличивается абразивное воздействие продуктов изнашивания на рабочие поверхности.

Износ при фреттинг-коррозии возрастает с увеличением амплитуды колебаний и контактного давления. С другой стороны, повышение контактного давления может приводить к уменьшению проскальзывания, вследствие чего интенсивность изнашивания поверхностей уменьшается.

Стоит отметить, что этот вид изнашивания является не характеристикой пары трения, а в большей мере зависит от условий ее работы. Изменение условий приводит к изменению вида изнашивания рабочих поверхностей.

Из описанных особенностей приведенных видов изнашивания видно, что в процессе работы редко можно наблюдать каждый из них в чистом виде: они могут сосуществовать одновременно во время работы или сменять друг друга с течением времени даже при неизменных внешних условиях приложения нагрузки или состава и температуры окружающей среды.

1.2 Методики повышения износостойкости материалов

Так как изнашивание материалов зависит как от характеристик среды и условий работы, так и от свойств самих материалов, можно сформулировать список способов воздействия на величину износа:

- корректировка схемы работы пары трения и приложения рабочей нагрузки, что в большинстве случаев невыполнимо;
- изменение параметров рабочей среды (использование защитной атмосферы, изменение температурного режима, использование смазочных материалов и т.д.), что также выполнимо далеко не в каждом случае;
- обработка рабочих материалов с изменением их структуры и прочностных свойств или замена самих рабочих материалов на наиболее оптимальные в плане износостойкости в данных условиях. Это также редко выполнимо, так как не всегда сочетается с требованиями по восприятию рабочей нагрузки материалом;
- модификация поверхности материала. В этом случае основной массив материала сохраняет свои первоначальные свойства, необходимые для корректной работы изделия, а изменениям подвергается только его поверхностный слой, подверженный изнашиванию.

Очевидно, что последний метод является наиболее оптимальным и приемлемым. Существуют многочисленные методы обработки поверхности с изменением шероховатости, энергетического запаса, химического состава и структуры поверхностного слоя. Они включают в себя термическую или криогенную обработку, насыщение поверхности соединениями

углерода, азота, бора, хрома и др. для придания поверхностному слою необходимых прочностных и трибологических свойств [9]. Стоит отметить, что данные методы применимы в основном для сталей.

Одним из самых первых, простых и примитивных путей повышения износостойкости является слесарно-механическая обработка поверхности. Она заключается в устранении неровностей и дефектов поверхности и получения определенного уровня ее чистоты для снижения вероятности зацеплений трущихся поверхностей с последующим вырыванием ее фрагментов и дальнейшего разрушения. Несложно сделать вывод, что такая обработка также приводит к значительному снижению коэффициента трения материалов, что в ряде случаев является немаловажным фактором, определяющим износостойкость. Однако, в случае выбора такого механизма защиты от изнашивания нужно принимать во внимание возможность адгезионного схватывания трущихся материалов и изнашивания по механизму заеданий – в этом случае повышение класса чистоты соприкасаемых поверхностей будет повышать вероятность такого схватывания и интенсивность изнашивания материалов при его наличии.

Для сталей и других сплавов распространенным методом является проведение соответствующей термической обработки, приводящей к повышению твердости или наоборот, повышению пластичности поверхностного слоя. Последнее бывает необходимо, когда имеет место усталостное нагружение или абразивное воздействие твердых частиц и существует вероятность хрупкого разрушения приповерхностных слоев в процессе работы изделия. Повышение относительной работы пластического деформирования приведет к увеличению вязкости разрушения материала и, соответственно, снижению вероятности образования и распространения трещин [10].

Помимо чисто термической обработки практикуется химико-термическая обработка, при которой кроме структуры поверхностного слоя металла (сплава) меняется его химический состав. Такая обработка включает в себя азотирование, сульфидирование, оксидирование, цементацию и другие типы обработок, связанных с насыщением поверхностных слоев материала соответствующими элементами.

Еще один методом упрочнения поверхности является механическое упрочнение, заключающееся в создании наклепа в приповерхностной зоне. Производится оно методами прокатки, виброобкатывания, дробеструйной обработки. Единым механизмом всех методов этой группы является интенсивное механическое воздействие на поверхностный слой с целью достичь в нем определенного уровня деформации для проявления эффекта деформационного упрочнения.

Все вышеописанные методы являются в какой-то мере улучшающими ситуацию в области износа поверхностей изделий, однако, в подавляющем большинстве случаев они имеют очень ограниченную применимость.

Наиболее универсальным и применимым к широкому кругу материалов методом модифицирования поверхности является нанесение защитных покрытий. Этот метод и является самым широко используемым в технике для повышения износостойкости деталей. Нанесение на поверхность рабочего материала защитного покрытия из совершенно другого материала открывает широкий круг возможностей по наделению поверхности материала необходимым набором свойств. В качестве материалов покрытий в большинстве случаев применяются материалы, обладающие лучшими характеристиками, для данного вида нагрузок, чем материал основы (например, более низким коэффициентом трения для работы в условиях трения скольжения, более высокой твердостью для работы в условиях абразивного изнашивания, коррозионной стойкостью для работы в агрессивных средах).

В зависимости от потенциальной схемы работы покрываемого изделия, применяется широкий ряд покрытий с различными характеристиками: от твердых износостойких до мягких смазочных, применяемых в условиях, где использование жидкой смазки недопустимо. Сегодня промышленность проявляет большой интерес к многокомпонентным покрытиям, сочетающим в себе широкий спектр свойств, таких как твердость, износостойкость, низкий коэффициент трения и другие полезные свойства.

Состав, структура и свойства износостойких покрытий в значительной степени зависят от технологии их нанесения. В мировой практике производства изделий с покрытиями широкое применение получили методы нанесения покрытий путем осаждения из газовой фазы, которые делятся на две большие группы: физические и химические, а также их комбинации [6]. Внутри этих групп существует большое количество разновидностей.

1.2.1 Методы химического осаждения покрытий (CVD)

Методы CVD (Chemical Vapour Deposition) – химическое осаждение из паровой фазы, основаны на подаче в реактор летучих соединений металлов (в основном хлоридов) в смеси с водородом и добавками азота, метана или кислорода. При создании необходимых условий в этих методах происходит гетерогенная химическая реакция, в результате которой на поверхности детали образуется покрытие либо из чистого металла, либо из его соединений с азотом, углеродом или кислородом [7]. Процессы CVD происходят при давлениях между 100 и 1000 Па. В результате обеспечивается нанесение покрытия на всю поверхность изделия, в том числе в случае изделий сложной формы. Метод позволяет получать покрытия, характеризующиеся

высокой прочностью адгезии покрытия с подложкой, что является одной из самых важных характеристик изделий с покрытием, однако, минус его в том, что для получения качественных покрытий из соединений (нитридов, карбидов и оксидов) необходимо поддержание температуры основы на уровне, превышающем 0,3 от температуры плавления этих соединений, то есть зачастую выше 900 – 1100 К. По этой причине метод CVD малопригоден для обработки большинства конструкционных и функциональных материалов.

1.2.2 Методы физического осаждения покрытий (PVD)

Физическое осаждение покрытий (Physical Vapour Deposition) заключается в переводе материала из твердого состояния в газовую фазу в результате испарения под воздействием тепловой энергии или в результате распыления за счет кинетической энергии столкновения частиц материала и последующем осаждении материала покрытия на поверхности покрываемого изделия. Процесс проводится в вакуумной камере (при давлении остаточного газа порядка 10^{-2} Па), заполняемой, по необходимости, реакционным газом для формирования необходимых соединений [11]. Энергия, распределение и плотность потока частиц определяется конкретным методом перевода материала в паровую фазу и реализуемыми параметрами соответствующего процесса. Нанесение покрытий методом PVD происходит при сравнительно невысокой температуре (до 500 °С), что определяет его относительную универсальность касательно возможности работы с покрываемыми материалами. Особенностью этой группы методов является то, что покрытие наносится только на поверхности, находящиеся «в прямой видимости источника», движение частиц к которым не встречает препятствий. Для равномерного нанесения покрытия на всю поверхность покрываемого изделия необходимо систематизированное движение подложки или применение нескольких источников, направленных на нее с различных направлений. Одними из основных факторов, определяющих качество покрытия, нанесенного данным методом, являются чистота исходных материалов, необходимый уровень вакуума и чистота реакционного газа. Кроме того, качество формируемых пленок в большой степени зависят от степени чистоты подложки, поэтому ее поверхность предварительно тщательно очищается и в ряде случаев полируется. Зачастую во время напыления подложка дополнительно нагревается до необходимой температуры. При таких условиях частично снимаются внутренние напряжения в формируемом покрытии, что улучшает его адгезию с подложкой [12].

Методы PVD выгодно отличаются от остальных в плане эффективности управления составом и структурой формируемого покрытия и воспроизводимости результатов, низкого уровня привносимых загрязнений, возможности нанесения материалов сложного состава с

практически любой структурой. Благодаря этим качествам метод широко используется для нанесения покрытий на изделия из стали, твердых сплавов и других материалов.

Существуют различные варианты реализации метода физического осаждения, различие которых заключается в применении разных принципов физического испарения/распыления осаждаемого материала, в частности выделяют термическое испарение, ионное распыление и взрывное распыление.

Метод термического испарения заключается в испарении материала путем его нагрева и последующей конденсации его на поверхности подложки. Нагрев материала покрытия для испарения может быть проволочный, ленточный, также испаряемый металл может быть погружен в лодочку или тигель. Процесс происходит в вакууме достаточной степени для обеспечения отсутствия соударения частиц материала покрытия с молекулами остаточного газа. Это условие выполняется при давлении в камере порядка 10^{-2} Па.

Данный метод позволяет получать пленки различной толщины, регулируемой изменением скорости испарения или времени процесса. Преимуществами метода являются высокая скорость роста покрытий и возможность получения покрытий большой толщины, а недостатками – вероятность получения недостаточно плотной структуры покрытий и вытекающие из этого их недостаточно высокие механические характеристики.

В методах ионного распыления мишень, изготовленная из материала покрытия, распыляется путем бомбардировки ее поверхности высокоэнергетическими ионами в плазме разряда вспомогательного газа. Продукты распыления, состоящие из атомарной фазы вещества мишени, осаждаются на поверхность подложки и формируют покрытие. Методы ионного распыления делятся на методы катодного и магнетронного распыления [7]. При катодном распылении энергетический КПД генерации (отношение энергии, затраченной на распыление, к общей энергии, потребляемой системой) очень низок и составляет примерно 1 %. Основная часть энергии расходуется на нагрев мишени. В то же время в связи с тем, что подложка и мишень разделены небольшим зазором, коэффициент использования материала может быть близок к 100 %, а скорость роста покрытий составляет порядка 10^{-9} м/с. Она определяется возможностями теплосъема с распыляемой мишени и оптимизацией давления вспомогательного газа.

В случае магнетронного распыления высокая скорость перевода вещества в паровую фазу достигается за счет локализации плазмы у распыляемой поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля. Следствием этого является увеличение плотности ионного тока. Обеспечение вакуума достаточной чистоты в камере приводит к тому, что распыленные атомы не теряют кинетическую энергию при движении в направлении подложки. В распылительных системах такого типа она достигает до 5 – 10 эВ, что обеспечивает высокую прочность адгезии покрытия с подложкой. Среди недостатков этого метода можно упомянуть

сложность технической реализации метода при получении покрытий сложного состава (например, керамических) покрытий и относительно высокую стоимость оборудования. Энергия распыленных атомов при этом трудно поддается регулировке, а степень ионизации распыленных атомов не превышает 1 %.

Взрывное распыление осуществляется локальным воздействием на поверхность материала высокоинтенсивного энергетического импульса, в результате которого на микроучастках поверхности мишени создаются условия для высокоскоростного испарения. Источниками нагрева могут служить электронно-лучевой нагрев, лазерный нагрев и нагрев с помощью электрического разряда.

Наиболее широкие перспективы получения упрочняющих покрытий для конструкционных материалов открываются с применением вакуумных ионно-плазменных методов. Наряду с термическим распылением, имеющим место в микрообъемах испаряемого материала при воздействии высокоэнергетического импульса, в данном случае появляются дополнительные факторы, оказывающие влияние на скорость роста формируемых покрытий (кинетический и ионизационный), и возможность получать высококачественные покрытия на основе различных соединений за счет высокой степени ионизации испаряемого вещества и возможности управлять их энергетическим состоянием при сравнительно низких температурах в рабочей камере и на подложке.

Схема реализации ионно-плазменного распыления (также метод широко известен под названием arc-PVD) состоит в следующем. В вакуумной камере с давлением $10^{-1} - 10$ Па между катодом из испаряемого материала и анодом, в качестве которого может выступать стенка камеры или специальный медный охлаждаемый анод, электрическая дуга формирует на поверхности катода так называемые «катодные пятна», в которых концентрируется вся энергия возникающего тлеющего разряда, что вызывает интенсивный нагрев и испарение с одновременной ионизацией материала и образование потоков плазмы, распространяющихся из катодного пятна в окружающее пространство [13]. Так как электрическая дуга, по существу, является проводником с током, на неё можно воздействовать с помощью создания электромагнитного поля. Данная методика используется на практике для управления перемещением дуги по поверхности испаряемого катода для обеспечения его равномерного расходования. Степень ионизации атомов после прохождения через электрическую дугу составляет 90 – 95 %. Для ускорения движения потока положительно заряженных частиц осаждаемого материала в направлении подложки и увеличения коэффициента его использования на субстрат подается отрицательный потенциал смещения. Кроме влияния на скорость осаждения и коэффициент использования материала потенциал смещения также влияет на энергию напыляемых ионов.

Среди преимуществ данного метода следует отметить относительную простоту технической реализации метода, высокую скорость осаждения, и возможность управлять составом и структурой формируемых покрытий за счет изменения многочисленных параметров (величина тока дуги, потенциал смещения, подаваемый на подложку, давление реакционного газа, скорость вращения подложки в камере и т.д.). Кроме того метод позволяет, регулируя энергию конденсирующихся частиц, сочетать различные технологические процессы (ионное распыление, осаждение, имплантацию) в одном производственном цикле. Эта возможность используется, в частности, для проведения дополнительной ионной очистки изделий в камере непосредственно перед нанесением покрытий.

Получаемые этим методом керамические покрытия характеризуются высокими свойствами. Один из основных недостатков метода – возможность получения в структуре микрокапельной металлической фазы, которая образуется при интенсивном испарении материала катода из катодного пятна. Эта фаза может достигать подложки, приводя к формированию в покрытии соответствующих включений, отрицательно сказывающихся на получаемых механических свойствах покрытия. Для предотвращения этого явления применяются устройства для сепарации капельной фазы, заключающиеся в формировании дугового магнитного поля на пути атомарного потока к подложке, благодаря которому ионизированные частицы меняют траекторию своего движения, направляясь к подложке, а крупные капли нейтрального заряда осаждаются на стенках камеры, не достигая ее [13].

В области получения тонкопленочных покрытий, которые требуются в ряде технологических задач (например, когда существуют строгие требования к размерам изделий с покрытием), наиболее применимыми и, соответственно, распространенными в промышленности методами физического осаждения покрытий являются магнетронное распыление и arc-PVD метод.

1.3 Виды износостойких покрытий

В силу описанного в разделе 1.1 многообразия видов изнашивания и факторов, влияющих на его интенсивность, спектр применяемых защитных покрытий также широк и разнообразен. Зачастую в индустрии превалирует подход, связанный с разработкой и применением соответствующего защитного покрытия под каждое конкретное применение или группу схожих, когда в условиях эксплуатации превалирует тот или иной вид изнашивания поверхности изделия.

Основываясь на анализе литературных данных в области покрытий, используемых в парах трения, можно выделить следующие группы наиболее широко применяемых износостойких покрытий:

- покрытия, характеризующиеся повышенной твердостью для работы в условиях абразивного изнашивания;
- покрытия, обладающие улучшенными трибологическими характеристиками для работы в условиях трения скольжения;
- покрытия с улучшенной усталостной прочностью для работы в условиях фреттинга или многоциклового усталостного/ударного нагружения.

К каждой группе могут добавляться дополнительные требования по отсутствию взаимодействия со средой (коррозионная стойкость) или возможность работы при повышенных температурах. Возникновение таких требований также зачастую приводит к необходимости разработки отдельных новых классов покрытий.

Общим требованием для всех описанных групп покрытий является хорошая адгезия с подложкой и отсутствие химического взаимодействия, приводящего к схватыванию, с материалом контртела, однако, в остальном требования к функциональным характеристикам для каждой группы значительно разнятся, что и приводит к возникновению большого разнообразия применяемых покрытий. Остановимся подробнее на каждой группе, предъявляемых к ее представителям требований и примерах соответствующих покрытий.

1.3.1 Твердые и сверхтвердые покрытия

Исторически одним из основных критериев повышения износостойкости того или иного изделия или обрабатывающего инструмента в машиностроении было именно повышение твердости его поверхности. Говоря об обрабатывающем инструменте, следует сказать, что существует широкий список классов материалов, используемых в данной области. В частности, это алмазоподобный углерод (DLC) и композиции на его основе. Они характеризуются высокими значениями твердости (20-50 ГПа) и модуля упругости, а также хорошими трибологическими характеристиками [14-16]. Также внимания заслуживает оксидная на основе Al_2O_3 и нитридная керамика на основе Si_3N_4 [17]. Эти материалы, дополнительно упрочняемые нитевидными кристаллами, прослойками или включениями твердых фаз, показывают высокие износостойкие свойства на режущем инструменте, проявляя, кроме всего прочего, высокую термическую стабильность. Разнообразие материалов определяется существованием большого количества различных схем обработки и видов обрабатываемых материалов. В конечном итоге выбор конкретного материала для упрочнения режущего инструмента определяется именно этими параметрами и зачастую для каждой комбинации подбирается отдельный наиболее оптимально подходящий в настоящих условиях материал.

1.3.1.1 Покрyтия на основе карбидов и нитридов переходных металлов

Если речь идет о тонкопленочных покрывающих, первое место в этой области занимают покрывающие на основе карбидов и нитридов переходных металлов. Такие материалы, как TiC, TiN, CrN, ZrN, NbN и т.д. представляются в качестве основных материалов для создания твердых упрочняющих покрывающих [18-22]. Использование этих материалов, получаемых методами PVD, приводило к значительному улучшению стойкости покрываемых изделий, что подогрело интерес исследователей к более глубокому изучению этого класса материалов. Они характеризуются микротвердостью в диапазоне от 20 до 30 ГПа и выше, в зависимости от параметров осаждения, хорошо справляются с постоянными нагрузками, что приводит к их высокой востребованности в качестве материалов покрывающих для обрабатывающего инструмента, используемого при непрерывном резании. В силу высокой твердости этих покрывающих они обладают значительной сопротивляемостью абразивному износу, что также положительно сказывается на их работоспособности в условиях резания, когда имеет место взаимодействие поверхности обрабатывающего инструмента со стружкой. Их химическая инертность, высокая термическая стабильность и хорошие трибологические характеристики позволяют им иметь достаточно широкую область применения, что и определило их широкое распространение в индустрии. Одним из основных их преимуществ является возможность модификации структуры и состава для получения необходимых функциональных характеристик при осаждении покрывающих физическими методами.

Нитриды переходных металлов с избытком азота в большинстве случаев обладают металлическими свойствами, что включает в себя высокую теплопроводность – важную характеристику для отвода тепла из зоны трения во избежание перегрева [23]. Общим свойством для всех нитридов переходных металлов является образование фаз внедрения. Формируемые кристаллические решетки имеют структуру типичных металлических упаковок, в межатомных промежутках которых располагаются атомы внедрения [24]. Характерной чертой тугоплавких соединений, построенных данному типу, является способность образовывать дефектные (нестехиометричные) структуры с недостатком атомов неметалла в решетке, что приводит к повышению уровня микродеформаций в кристаллической решетке и в значительной степени влияет на свойства материала, в частности на его твердость, которая, как известно, при повышении дефектности структуры возрастает.

В настоящее время наиболее изученными среди нитридов переходных металлов являются пленки на основе нитрида титана. Титан относительно дешев по сравнению с другими тугоплавкими металлами и биологически безопасен, что частично определило его популярность и распространенность. Свойства TiN сильно зависят от уровня нестехиометричности фазы TiN

(то есть от количества азота) и от скорости осаждения покрытия. Так, в работе [25] показано, что при высокой скорости напыления может быть получена мелкозернистая деформированная структура, содержащая метастабильные фазы, в то время как при низких скоростях осаждения формируется чешуйчатая крупнозернистая структура, а в [26] показано, что с увеличением количества азота доля ковалентных связей Ti-N по отношению к металлическим Ti-Ti повышается, что приводит к увеличению твердости такого покрытия до 29 ГПа. Кроме влияния природы межатомных связей, на макроуровне высокая твердость TiN является следствием высокого уровня остаточных внутренних сжимающих макронапряжений, величина которых составляют 2 – 4 ГПа для покрытий, полученных физическими методами осаждения [27-29]. Наличие таких напряжений в работах подтверждается регистрируемым возрастанием параметра решетки, составляющего для фазы стехиометричного состава 0,425 нм. При этом величина параметра решетки прямо пропорциональна содержанию азота и обратно пропорциональна толщине пленки. Возникающие в покрытии сжимающие напряжения создают в подложке растягивающие напряжения, которые снижают стойкость композита к знакопеременным нагрузкам. Это является общим минусом традиционных высокотвердых покрытий: наряду с высокой твердостью эти фазы обладают значительной хрупкостью, и в случае реализации ударных знакопеременных нагрузок высокие напряжения в системе становятся минусом, приводя к разупрочнению материала покрытия, отслаиванию от подложки и разрушению.

В то же время требования к работоспособности деталей механизмов и обрабатывающих инструментов с развитием технического прогресса продолжают повышаться, и, несмотря на многообещающие свойства таких покрытий, становится очевидно, что они обладают определенными критическими недостатками, над устранением которых исследователи по всему миру работают и по сей день путем разработки различных методов модификации структуры и состава покрытий.

Одной из популярных идей модификации покрытий на основе карбидов и нитридов переходных металлов является идея создания композитов, объединяющих свойства разных материалов и приводящих к получению новых материалов, объединяющих свойства нескольких других или компенсирующих их недостатки. Одной из пионерских работ в этой области было формирование покрытий на основе карбонитрида титана Ti(C,N), где TiC, обладающий высокой твердостью, но имеющий серьезный минус в виде высокой хрупкости, объединяется с более мягким и вязким TiN. Согласно опубликованным работам [30-32], твердость такого покрытия может достигать 37 ГПа, а стойкость в условиях резания превышать обычный TiN в 2 раза.

Широкие возможности открывает твердорастворное упрочнение нитридных фаз. Этот механизм позволяет повысить твердость нитридов до величин порядка 40 ГПа с одновременным образованием высокого уровня сжимающих макронапряжений в покрытии, что препятствует

развитию трещин в материале покрытия [33-36]. Все легирующие элементы в этом случае могут быть разделены на две большие группы:

- элементы, характеризующиеся неограниченной растворимостью в легируемом соединении;
- элементы, обладающие ограниченной взаимной растворимостью или характеризующиеся отсутствием растворимости и взаимодействия.

Для легирования TiN к первой группе таких добавок можно отнести Cr, Mo, W, V, Ta, Nb, Hf, Zr. Эти элементы аналогично с титаном образуют твердые нитриды с ГЦК кристаллической структурой, характеризующиеся высокой износостойкостью. Возможность формирования непрерывного ряда твердых растворов с TiN позволяет регулировать состав формируемого на базе этих соединений покрытия в широких пределах концентраций компонентов, получая необходимый набор свойств итогового композита. Ввиду разницы атомных радиусов элементов образующиеся твердые растворы характеризуются высоким уровнем микродеформаций кристаллической решетки, что приводит к повышению твердости. Общим для всех тройных систем Ti-Me-N, включающих названные выше добавки, является повышение твердости до 1,5-2 раз по сравнению с бинарным нитридом TiN независимо от технологии получения соответствующего покрытия [37-42]. Этот является очень удобным в практическом смысле для исследователей и разработчиков, получающих покрытия для конкретных применений: имея любое оборудование, позволяющее нанести соответствующий состав, улучшение свойств покрытия гарантировано. Это еще один плюс в пользу использования именно TiN как начальной платформы для получения покрытий с заданными свойствами путем модификаций. К примеру, в случае работы с нитридом хрома CrN ситуация не так однозначна: общая тенденция возрастания твердости при получении пленок Cr-Me-N сохраняется [35], но, однако, в некоторых конкретных случаях этого не происходит. В частности, есть свидетельства, показывающие снижение твердости в случае использования добавок Mo и Nb [43-44]. При этом авторы приводят разные объяснения наблюдаемых отклонений, что подчеркивает сложность имеющейся проблемы и невозможность обобщения и выработки общей теории о механизме упрочнения данного покрытия при введении добавок переходных металлов.

Среди нитридообразующих элементов второй группы выделяют Al, Si, B. В определенных случаях ограниченная растворимость нитридов этих элементов в нитридах переходных металлов, а также возможность формирования тройных соединений позволяет предположить, что в покрытиях, модифицированных данными элементами, кроме механизма твердорастворного упрочнения вероятно реализация механизма дисперсионного упрочнения, что также повышает их твердость [7, 45-46].

Множество работ показывают повышение твердости нитридов с введением в них кремния до величин порядка 50-60 ГПа для TiN [47-48], 25 ГПа для CrN [49], 35 ГПа для ZrN [50]. Их объединяет заключение о том, что благодаря наименьшему атомному радиусу кремния среди всех представителей этого класса добавок, микродеформации, которые возникают при формировании раствора замещения соответствующих нитридах, максимальны, что и приводит к значительному повышению твердости. В случае CrN авторы также предполагают, что существует вероятность внедрения атомов кремния в междоузлия решетки, что приводит к еще большему искажению кристаллической решетки, а при увеличении содержания кремния выше некоторого порогового значения возможна аморфизация пленки из-за значительных искажений решетки, вызываемых присутствием кремния [51-53]. Здесь следует заметить, что в данном случае идет речь о влиянии кремния именно по механизму твердорастворного упрочнения, так как существуют другие методы модификации покрытий с использованием этого элемента, включающие модификацию структуры по принципу многофазности с получением нанокомпозитных пленок с аморфной составляющей. О таких покрытиях будет рассказано при обсуждении соответствующих методик далее.

Отдельное внимание следует уделить покрытиям TiAlN, которые благодаря своим характеристикам долгое время занимали главенствующее место в области режущего инструмента. Множеством исследований показано, что такие покрытия за счёт образования сложных нитридов $Ti_{1-x}Al_xN$ улучшают твердость, износостойкость, жаростойкость и сопротивление коррозии широкого спектра разнообразных инструментальных материалов [54-55]. Как было сказано ранее, в данных покрытиях имеет место твердорастворное упрочнение: алюминий растворяется в решетке нитрида титана по механизму замещения, замещая атомы титана. При этом возникающие микродеформации приводят к повышению твердости покрытия до 40 ГПа с одновременным увеличением ресурса работы режущего инструмента по сравнению с покрытием из обычного TiN в среднем в 2 раза для различных обрабатываемых материалов [56]. При этом зависимость твердости от содержания алюминия нелинейна: она возрастает при увеличении его концентрации до величин порядка 70 %, а затем резко падает до величин в 2 раза ниже твердости TiN, что связано с переходом от ГЦК структуры типа NaCl, присущей TiN, к структуре AlN типа вюрцита [57]. Кроме механических характеристик, отличительной особенностью покрытий TiAlN является значительно улучшенная жаростойкость за счет возможности образования на поверхности защитной пленки из Al_2O_3 : максимальная рабочая температура по сравнению с TiN возрастает на 200 °C [56]. Перспективность работы с этими покрытиями также заключается в большом количестве возможностей модификации состава для улучшения тех или иных свойств без ухудшения остальных. Так, например, введение в состав покрытия TiAlN хрома и иттрия улучшает его жаростойкость [58-59], цирконий и ванадий

улучшают его износостойкость в условиях трения [60], хром ниобий и ванадий повышают его термическую стабильность и вязкость разрушения [61], а кремний повышает твердость до 60 ГПа и химическую устойчивость [62].

Однако, вместе с тем, и в этом покрытии разупрочняющее воздействие на подложку, хрупкость и ухудшение адгезии сохраняются [63], поэтому для расширения области применения необходимо искать пути увеличения вязкости разрушения покрытий и снижения вероятности ухудшения сцепления с подложкой. Определенный интерес составляют покрытия TiAlN с малым содержанием Al (до 3 ат.%). Сообщается, что при реализации такого состава покрытия достигается повышение твердости до 30 ГПа при отсутствии разупрочняющего эффекта и сохранении высокой адгезионной прочности с подложкой [64].

Кроме того, для уменьшения разупрочняющего воздействия покрытия на подложку (т.е. для снижения сжимающих напряжений в покрытии) и увеличения усталостной прочности изделий с покрытиями применяется практика формирования многослойной архитектуры.

1.3.1.2 Многослойные покрытия

Формирование многослойной архитектуры позволяет наделить покрытие свойствами нескольких материалов, сочетая их в одном изделии. Вклад, вносимый в свойства получаемого изделия отдельно взятой добавкой зависит от типа связи. Так, легирование материалами, характеризующимися металлической связью, обеспечивают покрытию повышенную прочность сцепления с основой; элементы с ионным типом связи обеспечивают термическую стабильность и устойчивость покрытий в агрессивных средах; материалы с ковалентной связью повышают твердость материала. На рисунке 1.1 приведены примеры соединений, используемых в данной области.



Рисунок 1.1 – Материалы, используемые для создания многослойных покрытий [65].

Общей особенностью покрытий, обладающих такой структурой, является увеличенная трещиностойкость. В такой структуре трещины, возникающие в материале, не распространяются в направлении подложки, как это происходит в покрытии TiN и его модификациях, характеризующихся столбчатой зеренной структурой. Вместо этого зарождающиеся трещины распространяются вдоль границ слоев, не достигая подложки. Так, показано, что многослойные структуры TiN – Ti [66] на поверхности поршневых колец двигателя внутреннего сгорания увеличивают их срок службы в 3 раза по сравнению непокрытыми изделиями и в 1,7 раза по сравнению с деталями, упрочненными гальваническим хромом.

В [67] сообщается о повышении твердости при формировании многослойного покрытия TiN/W в 1,5 раза по сравнению с TiN, причем твердость возрастала при снижении периода модуляции с 50 до 2,7 нм. Авторы связывают такое повышение твердости при наноиндентировании с блокированием движения дислокаций границами слоев, что находится в соответствии с результатами зависимости твердости от толщины слоя. Идея комбинации твердых керамических слоев с мягкими металлическими развивается в работе [68], где в многослойное покрытие WC/WCN, полученное методом магнетронного осаждения, добавляется прослойка из металлического вольфрама. В зависимости от толщины и количества слоев («высокоиерархические» покрытия характеризовались слоями от 1020 до 45 нм, утоняющимися от подложки к поверхности, а «низкоиерархическими» назывались покрытия с тремя подслоями порядка 1 мкм у подложки и слоями порядка 200 нм у поверхности) менялись твердость и уровень макронапряжений в покрытиях. Так, низкоиерархичные структуры имели твердость

порядка 14 ГПа и высокий уровень макронапряжений, о которых судили по сдвигу линий рентгеновской дифракции, а высокоиерархичные структуры характеризовались твердостью порядка 22 ГПа с низким уровнем макронапряжений. Таким образом, в данном случае диссипация макронапряжений, происходящая из-за присутствия прослоек мягкой металлической фазы, не приводит к снижению твердости, так как основным фактором, определяющим твердость покрытия становится количество границ слоев, выступающих блокираторами движения дислокаций, а снижающийся уровень макронапряжений положительно влияет на адгезию покрытия с подложкой.

Как говорилось выше, за счет наличия большого количества границ слоев, мультислойные покрытия должны характеризоваться высокой трещиностойкостью. Например, в работе [69] авторы сообщают о высокой стойкости слоистого покрытия Cr/CrN в условиях газоабразивного воздействия при работе в газовых турбинах. Результаты исследования показывают, что такой состав за счет снижения макронапряжений позволяет получить покрытие, характеризующееся высокой твердостью и низким модулем упругости, то есть высоким индексом пластичности H^3/E^2 , что приводит к значительному повышению износостойкости покрытия в данных условиях по сравнению с твердым нитридным покрытием CrN.

Покрытия, состоящие исключительно из слоев твердых керамических фаз, также отличаются высокой вязкостью разрушения, как и показанные выше, содержащие мягкую металлическую составляющую. Так, в [70] рассказывается о получении в слоистых нитридных покрытиях CrN/MoN сочетания сверхтвердости (43 ГПа) с высокой вязкостью разрушения. Данные о твердости от 40 до 60 ГПа, изменяющиеся в зависимости от параметров осаждения покрытий, приводятся для систем TiAlN/CrN, TiAlN/NbN, TiAlYN/VN, CrN/NbN приводятся в ряде работ [71-73]. В случае такого архитектурного строения диссипация энергии развития трещины происходит при ее разветвлении за счет отслаивания материала на микроучастках вдоль границ слоев параллельно подложке, что не позволяет трещине расти вглубь материала покрытия и достигать материала подложки [74].

Существует множество работ, где акцент ставится именно на улучшении трещиностойкости покрытий при сохранении высокого уровня твердости в керамических слоистых композитах, таких как TiN/WN с твердостью 37 ГПа и коэффициентом трещиностойкости, превышающим коэффициент трещиностойкости отдельных входящих в композит материалов в 1,4-1,7 раза [75], а также теоретические расчеты, предсказывающие формирование «сверхвязкости» в покрытиях TiN/VN, TiN/NbN, TiN/TaN, TiN/MoN, TiN/WN при получении определенной комбинации микро- и макроискажений в материале [76].

В определенных случаях слоистость приводит не только к улучшению физико-механических характеристик, но и к повышению термической стабильности структуры,

жаростойкости и коррозионной стойкости покрытий. К примеру, в покрытиях TiAlN/CrN с твердостью порядка 32 ГПа увеличивается модуль упругости при незначительном изменении уровня макронапряжений в материале [77-78]. Увеличение модуля упругости свидетельствует об усилении межатомных связей в материале, что оказывает положительное влияние на жаропрочность покрытия. Присутствие слоя CrN приводит к блокировке образования AlN в результате спинодального распада нитрида TiAlN при высокой температуре, что приводит к повышению термической стабильности структуры покрытия и сохранению высоких физико-механических свойств до 1100 °C. Также введение нитрида хрома повышает жаростойкость покрытия, позволяя ему работать на воздухе при температуре 850 °C в течение 10 часов с образованием оксидной пленки толщиной 0,23-0,97 мкм, в то время как покрытие TiAlN полностью окисляется при такой температуре [79-80]. О подобном эффекте от введения нитрида хрома и формирования многослойной архитектуры на термическую стабильность и жаропрочность покрытия ZrN/CrN сообщается также в [22]. Что касается коррозионного сопротивления покрытия, в отсутствии столбчатых зерен в многослойных покрытиях затруднено формирование сквозных пор, достигающих подложки, что и приводит к повышению их устойчивости.

Из данных, приведенных в разделе, можно заметить, что одной из основных характеристик, определяющих твердость и трещиностойкость покрытия, является влияние толщина слоев. Как правило, при снижении периода модуляции увеличивается твердость покрытия. Подобная зависимость хорошо объясняется соотношением Холла-Петча. Однако, зависимости не всегда линейные и часто характеризуются наличием оптимальных значений периода модуляции, которые обычно лежат в пределах 5-10 нм как в отношении максимальной твердости, так и в отношении трещиностойкости покрытий, состоящих из слоев нитридов переходных металлов [81].

Основным слабым местом многослойных покрытий является низкая стабильность структуры и вероятность возникновения взаимной диффузии слоев, результатом чего может быть снижение уровня функциональных характеристик. Данное явление наблюдается в слоистых системах Ti-Nb-N, Ti-Cr-N, Ti-V-N. Одним из путей ее решения может быть формирование барьерных слоев, затрудняющих диффузию элементов через межслоевые границы. В работе [82] сообщается о создании промежуточного слоя нитрида циркония, позволившего значительно снизить коэффициент диффузии покрытия в интервале температур 800 – 1000 °C.

Можно подытожить, что формирование многослойной архитектуры покрытия является чрезвычайно перспективным направлением для формирования покрытий, обладающих набором физико-механических характеристик, позволяющих им проявлять стойкость к различным видам изнашивания одновременно и за счет этого иметь расширенную область применения.

Правильный подбор составляющих и формирование оптимальной структуры даст очень широкие возможности для создания материалов, способных выполнять поставленную задачу.

1.3.1.3 Наноструктурные покрытия

Еще одной методикой, позволяющей повысить твердость и износостойкость покрытий с сохранением достаточного уровня вязкости разрушения может служить наноструктурирование. Поверхностные и размерные проявления в изменении фундаментальных физических механизмов, связываемых с поведением кристаллов. Так, при измельчении зерна материала до размера порядка 10 нм происходит его упрочнение согласно соотношению Холла-Петча [83-86]. За счет этого наноматериалы характеризуются исключительной твердостью и износостойкостью [87-89], что делает их привлекательными для применения во многих областях промышленности. При этом вязкость разрушения наноструктурированного покрытия достигается за счет увеличения общей протяженности границ зерен, по которым рассеиваются образующиеся в материале трещины, а явления зернограничного проскальзывания и ротации, доля и значение которых при деформации таких материалов увеличивается в сравнении с дислокационным механизмом, наделяют материал пластичными свойствами наряду с высокой твердостью [90-91]. Кроме того, формирование наноструктуры в покрытиях приводит к релаксации образующихся в нем макронапряжений по механизму формирования зернограничных дислокаций и дефектов несоответствия, что, однако, не приводит к дополнительным нарушениям когерентности межфазных границ, а значит, к ухудшению их прочности [92-94]. При этом снижение уровня макронапряжений положительно сказывается на прочности адгезии покрытия с подложкой.

Существует несколько подходов изменения свойств покрытия за счет наноструктурирования:

- получение нанокристаллической однофазной или многофазной структуры, в которой покрытие состоит из зерен одной или нескольких фаз, характеризующихся наноразмером (менее 30 нм);
- формирование нанокомпозитных структур, объединяющих микро- и нанокристаллические частицы;
- получение структур, в которых наночастицы распределены в монокристаллической или аморфной матрице;
- формирование нано-мультислойных покрытий, состоящих из слоев разных фаз наноразмерной толщины.

В литературе наиболее часто встречаются работы по получению нанокристаллических пленок путем реализации процесса высокотемпературного спинодального распада в сложных

нитридах, принципа многофазности (когда формирование второй фазы при росте покрытия блокирует рост зерен первой, переводя процесс роста в стадию зародышеобразования) и многослойной архитектуры с наномасштабной толщиной слоев. Примерами процессов из первой группы могут быть покрытия TiZrN , в которых после высокотемпературного спинодального распада происходит формирование двухфазной наноструктуры [95] и TiAlN , где также происходит распад на нитриды TiN и AlN с переходом от столбчатой структуры к равноосной нанозеренной с повышением твердости до 40 ГПа при нагреве до 900 °C [96].

Популярным примером формирования нанокомпозитов по принципу многофазности являются покрытия в системе Ti-Si-N . В [97-98] выдвинуто предположение о формировании структуры покрытия в виде нанокристаллических зерен TiN с прослойками аморфной фазы Si_3N_4 между ними. Дальнейшие исследования этой системы [99] подтвердили формирование такой структуры и сформировали оптимальные с точки зрения твердости параметры: размер зерна TiN порядка 3-4 нм и толщина прослойки Si_3N_4 порядка 0,3-0,5 нм (мономолекулярный слой), что соответствует содержанию кремния 8-10 ат.%. При этом происходило повышение твердости покрытия до 50-60 ГПа. Универсальность этого принципа доказывает наличие аналогичных результатов в системах $\text{W}_2\text{N/Si}_3\text{N}_4$ [100] и $\text{VN/Si}_3\text{N}_4$ [101]. Помимо улучшения физико-механических свойств, исследования электрохимического поведения покрытий из нитрида титана и Ti-Si-N с разным содержанием кремния позволяют заключить, что покрытия данной системы обладают высокой коррозионной устойчивостью. Барьерный слой Si_3N_4 и при окислении отдельных кристаллов титана блокирует дальнейшую коррозию покрытия [102].

Другим перспективным методом получения нанокомпозитов является добавление в нитриды переходных металлов третьего элемента, не растворяющегося в них и не образующего самостоятельных нитридов или обладающего низким сродством к азоту. Такими элементами могут выступать Ni , Cu , Ag [103-109]. При осаждении покрытий в соответствующих системах ввиду отсутствия заметного взаимодействия металлической добавки с формирующимся нитридом и реакционным газом он в металлическом виде осаждается на поверхности растущих зерен нитридной фазы, образуя прослойку и ограничивая их рост, переводя процесс на стадию зародышеобразования. Результирующий размер зерна в таких покрытиях может достигать 6 нм, а твердость – 50 ГПа [110]. При этом размер зерна и твердость получаемого покрытия значительно зависит от количества вводимой металлической добавки. Так, в [104, 111] сообщается об оптимальном содержании меди в покрытиях TiN-Cu , CrN-Cu и MoN-Cu порядка 3 ат. %. При этой концентрации достигается минимальное значение размера зерна нитридной фазы и максимальная твердость. Повышение концентрации меди приводило к росту размера зерна, а затем к формированию кластеров пластичной металлической фазы в покрытии и резкому падению его твердости. В случае добавки никеля в TiN авторы [112-113] сообщают об

оптимальной концентрации порядка 5-7 ат. % с измельчением нитридной фазы до 4 нм и достижением твердости 40 ГПа. Повышение концентрации добавки также ведет к размягчению покрытия и формированию интерметаллида TiNi, разупрочняющего покрытие. Дальнейшее снижение размера зерна во всех случаях также отмечается снижением твердости покрытия, связанным с переходом от дислокационного механизма деформации к значительному вкладу зернограницного проскальзывания.

Кроме эффекта получения сверхтвердости в нанокompозитных керамикометаллических покрытиях отмечается падение уровня остаточных сжимающих макронапряжений в 2 раза по сравнению с нитридным покрытием [114] и вязкости разрушения [115-116], что в случае этих систем связывается не столько с влиянием наноструктурирования, сколько с влиянием введения пластичной металлической составляющей, которая способствует диссипации полей напряжений в формирующихся покрытиях. Показано, что Cu и Ni в таких покрытиях способствуют также повышению жаростойкости и коррозионной стойкости покрытий, что является очень важным фактором при их работе в качестве защитных покрытий для режущего инструмента, используемого в среде смазочно-охлаждающих жидкостей [117]. Также наноструктурные керамикометаллические покрытия отличаются высокими трибологическими свойствами. Кроме высокой твердости и вязкости разрушения исследователи связывают ее действием мягкой металлической добавки как смазывающей фазы, снижающей коэффициент трения в зоне контакта.

Подход к наноструктурированию, связанный с формированием наноразмерных мультислойных структур является предметом интереса исследователей в последние годы, схож по механизму действия с принципом многофазности: при его реализации размер кристаллита ограничивается размером слоя соответствующей фазы. Сообщается о достижении такими покрытиями значений твердости 45-50 ГПа с высокой вязкостью, которая в данном случае достигается путем диссипации энергии развивающихся трещин на межзеренных с межслоевых границах [118-120]. Слоистая наноструктура так же, как и нанокристаллическая, приводит к снижению остаточных напряжений в покрытии с сохранением при этом их высокой твердости и улучшением адгезии по сравнению с однородными составами [121].

Использование Si_3N_4 в качестве слоя, ограничивающего рост зерен, возможно и в случае формирования нано-мультислойных покрытий. Так, в [122-123] сообщается о повышении твердости до 40 ГПа в слоистых покрытиях TiN/ Si_3N_4 и TiMoN/ Si_3N_4 за счет роста сжимающих напряжений в слое TiN и TiMoN, соответственно. Такой эффект, несколько противоречащий описанным ранее принципам поведения нанокompозитных материалов, объясняется увеличением дефектности структуры из-за снижения параметра решетки нитридной фазы вблизи границ раздела за счет замещения атомов титана атомами кремния вследствие их диффузии в

нитрид титана. Приводимые в соответствующих статьях снимки микроструктуры подтверждают это, демонстрируя размытые из-за взаимной диффузии компонентов границы слоев. При этом максимальное значение твердости достигается при толщине слоя Si_3N_4 , не превышающей 1 нм, а затем твердость падает, что связывается со снижением концентрации дефектов в покрытии. В то же время, в других же работах по созданию нано-мультислойных покрытий, например, в исследовании структуры и свойств покрытия NbN/MoN , получаемого методом магнетронного осаждения [124], сообщается о снижении твердости покрытия при появлении взаимной диффузии слоев, таким образом, консенсуса в виде обобщенных представлений о влиянии интенсивности взаимодействия фаз на границах раздела нет, и эффекты в отдельных случаях являются индивидуальными в зависимости от присутствующих в покрытии фаз. Однако, как и в обычных многослойных покрытиях, о которых рассказывалось выше, многие нано-мультислойные покрытия обладают недостатком в виде низкой термической стабильности из-за заметной диффузии, приводящей к полному взаимному растворению слоев. В отличие от процессов, происходящих только в областях вблизи границ раздела, эффект от полного растворения слоев в друг друга можно однозначно считать отрицательным. Вследствие такого взаимодействия в покрытиях происходит выравнивание концентраций элементов и рост зерен соответствующих фаз, сопровождаемый потерей наноструктуры и имеющихся физико-механических свойств. Из-за этого факта многие из существующих и применяемых в технике слоистых нанокompозитных составов характеризуются очень узко ограниченными областями применения.

Преимуществом же наноструктурирования путем формирования слоистой архитектуры является возможность наделять покрытие дополнительными свойствами за счет формирования прослойки из фазы, обеспечивающей их. Например, есть работы по формированию слоистых покрытий в системе $\text{Ti-Al-N}/\text{Mo-Si-B}$ [125] с периодом модуляции 37 нм, обладающих твердостью порядка 30 ГПа, отличительной особенностью которых является повышение сопротивления высокотемпературному окислению до температуры в 1000 °С и сохранению при этих температурах высоких физико-механических характеристик и износостойкости.

Отдельным направлением разработки материалов покрытий, работающих в парах трения и на обрабатывающих инструментах является формирование слоев на основе материалов, повышающих трибологические характеристики покрытий и, соответственно, их износостойкость.

1.3.2 Триботехнические покрытия

Вопросы модифицировании покрытий с целью улучшения их твердости, вязкости разрушения, адгезии, жаростойкости и др. оказывают значительное влияние на результирующую износостойкость покрытия в условиях эксплуатации, однако, само по себе понятие износостойкости неразрывно связано в первую очередь с понятием трибологических характеристик и, в частности, коэффициента трения.

Коэффициентом трения называется относительная величина, устанавливающая пропорциональность между возникающей силой трения и реализованной нормальной нагрузкой в зоне контакта двух материалов. Он является характеристикой пары взаимодействующих материалов и не зависит от нагрузки и контактно площади. Более низкий коэффициент трения при работе изделий в различных схемах соприкосновения приводит к снижению возникающей силы трения и, соответственно, снижению износа рабочих поверхностей.

1.3.2.1 Влияние структуры на трибологические свойства покрытий

Модификации структуры покрытий во многих случаях могут влиять на трибологическое поведение покрытий. Так, имеются научные работы, показывающие различие трибологических характеристик покрытий на основе нитрида титана с предпочтительной кристаллографической ориентацией зерен. Текстура покрытий при их осаждении методом arc-PVD контролировалась путем изменения потенциала смещения, подаваемого на подложку. Авторами [27, 28] демонстрируется, что коэффициент трения TiN с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении (111), полученных при подаче потенциала смещения в -200 В, ниже, чем у покрытий с ориентацией зерна (200). Такое снижение коэффициента трения обусловлено образованием слоя оксида титана на изнашиваемой поверхности при преимущественной ориентации зерен вдоль направления (111) и его действием в качестве сухой смазывающей фазы, в то время как при ориентировке в направлении (200) такое явление отсутствовало. Объясняется это различием поверхностных энергий атомных плоскостей в кристалле TiN, имеющем ГЦК структуру типа NaCl. Поверхностная энергия для плоскости (111) примерно в 1,7 раз выше, чем у плоскости (200), а энергия связи атомов титана и азота ниже в плоскости (111), чем в плоскости (200), что и является причиной образования пленки оксида титана на трущейся поверхности.

Размерные эффекты также могут оказывать влияние на трение. Так, существует теоретическая модель [126, 127], в которой трение рассматривается как процесс преобразования энергии поступательного движения твердых тел относительно друг друга в колебательное. В случае гармонического приближения берется в расчет тот факт, что трение между системами может возникать только в том случае, когда имеет место диссипация энергии и фоновое затухание, что в свою очередь происходит, когда величина, обратная времени жизни фононов

превышает расстояние между колебательными модами в частице, которое увеличивается с размером этой системы. При этом на основании теоретических модельных расчетов для идеальных кристаллов делается вывод о том, что в системах размером до 20-40 нм (в зависимости от природы материала) коэффициент трения должен получаться пренебрежительно малым. Таким образом, для пар трения, включающих наноструктурные материалы и в которых при трении формируется промежуточный слой из продуктов изнашивания этих материалов нанометровой толщины, должен резко падать коэффициент трения. Примерами таких материалов могут быть покрытия с низкой сдвиговой прочностью, такие как MoS_2 или наноккомпозит TiC/a-C:N . При этом несмотря на большое количество допущений в сформулированной гипотезе, экспериментальные данные показывают, что в таких покрытиях действительно значительно падает коэффициент трения (до величин порядка 0,02) при формировании промежуточного слоя нанометровой толщины и растет при его утолщении до 100 нм, несмотря на его неизменный состав.

Кроме того, сообщается о положительном влиянии слоистости на трибологические характеристики. В ряде представленных работ [124, 128] приводятся результаты о различающемся коэффициенте трения и интенсивности износа слоистых нитридных покрытий в зависимости от периода модуляции, однако, причиной такого явления называют не размерные эффекты, а получаемую различную результирующую преимущественную кристаллографическую ориентировку зерен нитридных фаз при формировании слоев разной толщины.

Стоит отметить, что несмотря на очевидное влияние структурных изменений в материалах на их трибологическое поведение, наиболее удобной и широко используемой методикой является модифицирование состава покрытий, так как она дает больше «пространства для маневра» в плане вариативности получаемых характеристик.

1.3.2.2 Модифицирование состава покрытий для улучшения трибологических свойств

Если говорить о нитридах, в настоящее время существует множество научных работ по модифицированию их состава для получения оптимальных трибологических свойств.

На сегодняшний день разработано и описано в литературе множество различных видов и классов покрытий, отвечающих задаваемым требованиям к их функционалу. Условно их можно разделить на три группы [129]:

- а) износостойкие покрытия с твердым смазывающим верхним слоем;
- б) твердые смазочные покрытия с металлическими включениями;

в) твердые износостойкие покрытия с кластерами твердой смазывающей фазы, распространяющейся по всему покрытию.

Использование покрытий из первой группы приводит к увеличению износостойкости детали, но оно ограничено во времени из-за малого времени существования верхнего смазывающего слоя, если только этот слой не самозалечивающийся. Вторая группа покрытий также показывает улучшение трибологических свойств и, в дополнение к этому, более долгий срок службы, однако, сухая смазывающая фаза, составляющая основу такого материала, не характеризуется высоким уровнем твердости, поэтому они могут иметь достаточно высокий износ. Покрытия из последней группы зачастую показывают самые многообещающие результаты. Из-за того, что смазывающая фаза во время трения распределяется по всей поверхности материала, смазывающий эффект является регенеративным и сохраняется в течение продолжительного времени во время работы покрытия.

В качестве примера покрытия третьей группы можно назвать покрытия TiN-Cl [130]. Авторами работы показано, что введение хлора в покрытие из нитрида титана в количестве более 3,2 ат. % приводит к резкому снижению коэффициента трения с уровня 0,6 – 0,8 до 0,14 – 0,17. Это явление сопровождается сменой преобладающего механизма износа с переноса вещества со стального шарика, который использовался в качестве контртела, на покрытие в стадии приработки на механизм мягкого истирания. Это обуславливается образованием межфазной смазывающей пленки из выделяемого по границам зерен хлора, которая предотвращает непосредственный контакт поверхностей трения. Увеличение содержания хлора в покрытии до 6,3 ат. % приводило к сокращению длительности периода приработки поверхностей и выхода коэффициента трения на стационарное значение из-за более высокой скорости образования пленки. Дальнейшее повышение содержания хлора приводило к ускорению формирования смазывающей прослойки, но при этом происходило резкое падение твердости и увеличение износа покрытия. Однако, такой функционал покрытия реализовывался только при строго определенных параметрах окружающей среды: при наличии влажного воздуха и температуре, не превышающей 45 °C), что, очевидно, накладывает очень большие ограничения на применение этих покрытий в технике.

Значительное количество научных работ посвящено износостойким покрытиям, состоящим из нитрида титана с добавками дисульфида молибдена MoS₂. Обусловлено это уникальными антифрикционными свойствами фазы MoS₂. Каждый атом молибдена в кристаллической структуре MoS₂ находится в центре тригональной призмы и окружен шестью атомами серы. Призма ориентирована таким образом, что в кристалле атомы молибдена находятся между двумя слоями атомов серы. Силы, соединяющие атомы молибдена с атомами серы велики, а силы между атомами серы – малы, в связи с чем соответствующие слои могут

легко скользить относительно друг друга, что приводит к появлению смазочного эффекта. За счет этого в современной трибологии дисульфид молибдена часто используется в виде сухого смазывающего вещества. Его использование приводит к снижению коэффициента трения между телами до 0,1 и ниже [131]. Трудно подобрать альтернативу дисульфиду молибдена, которая имела бы такие же стабильно высокие смазывающие свойства в условиях сухого трения или фреттинга при температурах до 350 °С в окислительных средах и в вакууме.

Сочетание в покрытии основы из нитрида титана, обеспечивающего высокую твердость покрытия, и добавки дисульфида молибдена, обеспечивающего смазочный эффект, приводит к получению покрытия с высокими характеристиками износостойкости. Примечательным фактом является то, что при введении в твердое покрытие из нитрида титана включений мягкой фазы MoS_2 не наблюдается значительного понижения твердости покрытия, чего можно было бы ожидать на первый взгляд. При этом смазывающие свойства сохраняются на протяжении изнашивания всей толщины покрытия, так как дисульфид молибдена распространен во всем его объеме. Однако все это выполняется только при условии введения небольших количеств дисульфида молибдена в покрытие (до 8 масс.%). В [132] высказано предположение о том, что отсутствие снижения твердости при введении дисульфида молибдена в покрытие может объясняться тем, что часть смазочной фазы существует в виде отдельных атомов Мо и S. Это предположение в приведенных исследованиях подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа, при котором на дифрактограммах соответствующих покрытий не было обнаружено пиков MoS_2 , а было зафиксировано только смещение пиков TiN. Увеличение количества вводимого в покрытие MoS_2 выше 8 масс.% приводит к значительному снижению твердости.

Положительное влияние добавки MoS_2 на трибологические свойства материалов имеет свои ограничения. Так, в исследованиях нитридных покрытий с добавлением дисульфида молибдена и покрытий из чистого MoS_2 при повышенной относительной влажности воздуха (выше 50 %) [133] сообщается об ухудшении трибологических характеристик этих покрытий относительно применения в сухой атмосфере. В присутствии паров воды смазочные свойства дисульфида молибдена заметно ухудшаются, вызывая тем самым усиление трения и значительное снижение износостойкости покрытий.

Как и в случае других материалов, эффективность MoS_2 как трибоматериала улучшается путем модификации его состава и структуры. Так, в [133] исследования покрытий из дисульфида молибдена с предпочтительной кристаллографической ориентировкой показали, что наиболее низкий коэффициент трения зафиксирован у покрытий, у которых плоскость (002) ориентирована параллельно поверхности, участвующей в трении. Покрытия с этой кристаллографической ориентировкой имели большую стойкость к окислению. В то же время, с

ориентировкой (100) или (110) легко вступали в реакцию с кислородом воздуха и водяным паром, что вызывало деградацию смазочных свойств и снижение износостойкости покрытий. Также в описанных экспериментах показана зависимость трибологических характеристик исследуемого материала от значения x в формуле MoS_x . Так, все описанные в работе покрытия имели низкий коэффициент трения при относительной влажности до 10 %, но покрытия с кристаллографической ориентировкой (002) и с измененным значением x в формуле MoS_x , равным 0,67, показали самый низкий коэффициент трения, равный 0,03, не только при низкой относительной влажности воздуха, но и при высокой (50 %), при которой коэффициент трения составлял 0,05.

Другой заметный недостаток дисульфида молибдена – узко ограниченный температурный интервал его применения. При высоких температурах этот материал теряет свои антифрикционные свойства и разлагается. Этот факт значительно ограничивает область применения антифрикционных покрытий с добавлением дисульфида молибдена.

Наряду с дисульфидом молибдена высокими антифрикционными свойствами обладают диселениды молибдена и вольфрама (MoSe_2 и WSe_2) за счет специфической слоистой упаковки атомов в кристаллической решетке [134]. Диселениды и дисульфиды этих металлов проявляют схожие свойства в схожих условиях, что приводит к тому, что диселениды обладают схожими ограничениями в применении, однако, стоит заметить, что диселениды вольфрама и молибдена более устойчивы к окислению во влажной атмосфере, чем дисульфиды этих металлов, поэтому в ряде случаев именно они представляют интерес для применения в соответствующих условиях.

Наряду с дисульфидами и диселенидами молибдена и вольфрама известно о смазывающем эффекте углерода, улучшающем трибологические свойства материалов. Наличие аморфных углеродных структур типа $a\text{-C}$ и $a\text{-C:H}$ (с содержанием атомов водорода) приводит к формированию на поверхности при трении графитированных прослоек толщиной в несколько нанометров, обладающих низкой сдвиговой прочностью, приводящих к переходу к процессу пластического течения, смазыванию поверхностей и снижению коэффициента трения.

Примером такой системы может послужить покрытие $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$. Испытания таких покрытий, описанные в [135] показали, что после периода приработки покрытия имели стабильный низкий коэффициент трения (на уровне 0,17) независимо от нагрузки и скорости относительного перемещения при трении. Следует заметить, что повышении температуры выше комнатной коэффициент трения увеличивался, достигая 0,7 при 200 °С, при этом также было зафиксировано заметное увеличение изнашиваемости покрытия. При исследованиях поверхностного состава покрытий, подверженных трибологическим испытаниям, обнаружено наличие C-H связей после трения во влажной атмосфере. Температурные изменения трибологических свойств связывают с влиянием адсорбции воды на коэффициент трения:

повышение температуры испытания при неизменных остальных параметрах значительно уменьшает коэффициент прилипания молекул воды к поверхности, что в свою очередь должно влиять на формирование смазывающего слоя. Испытания в других атмосферах (сухой воздух, азот, аргон), не показали такого низкого значения коэффициента трения, что, по мнению авторов, доказывает гипотезу о влиянии адсорбции влаги на изнашиваемой поверхности на трибологические свойства: при адсорбции воды происходит насыщение свободных связей углерода формированием соответствующей трибопрослойки. Такой эффект наблюдался как для углеродсодержащих керамических покрытий, так и для других покрытий на основе углерода, в том числе алмазоподобных, несмотря на значительные различия структуры связей и координации. Также наряду с этими процессами имеет место окисление материала, что приводит к увеличению уровня износа. Следует заметить, что точные механизмы сложного взаимодействия, освобождения, переноса и насыщения связей углерода еще изучены не до конца и являются предметом интереса исследователей.

Описанные углеродсодержащие покрытия иногда в литературе называют «адаптивными» или «трибоадаптивными» в силу того, что смазывающий слой у них не существует изначально, а образуется во время трения, то есть имеет место адаптация к трению.

1.3.2.3 Трибоадаптивные покрытия

В общем случае адаптивными материалами можно назвать материалы, которые характеризуются определенным функциональным откликом на внешнее воздействие. Когда речь идет об износостойких покрытиях, такой функциональный отклик должен, очевидно, улучшать трибологические свойства и повышать сопротивляемость изнашиванию.

В последнее время к таким материалам проявляется большой интерес, так как они открывают много перспектив в области формирования защитных покрытий расширенных областей применения и потенциально могут привести к формированию универсальных защитных материалов и избавить индустрию от необходимости разработки отдельных классов материалов под конкретные применения, как это происходит в большинстве случаев на сегодняшний день.

Среди таких материалов перспективными являются материалы, образующие высокотемпературные твердые смазки за счет химических реакций на поверхности при трении. Такими высокотемпературными смазками, могут быть оксиды и их сочетания. Основной причиной выбора оксидных фаз является их стабильность при повышенных температурах и возможность работать в окислительных атмосферах, где популярны антифрикционные

покрытия, такие как дисульфиды и диселениды молибдена и вольфрама, как было показано ранее, теряют свои смазывающие свойства, вызывая усиление трения и изнашивания покрываемого изделия. Для оксидных же покрытий зачастую такие условия являются оптимальными для реализации максимальных трибологических свойств. В некоторых работах, например, в [136], указывается, что оксиды могут работать в качестве жидкой смазки при температурах, превышающих температуру их плавления. Однако чистые оксиды, обладающие такими трибологическими свойствами, редко подходят для применения в качестве защитных покрытий, так как сами по себе они хрупкие или пористые, и их адгезия к подложке не характеризуется достаточной прочностью. По этой причине проводятся исследовательские работы, целью которых является создание и реализация методов модифицирования оксидных пленок [137].

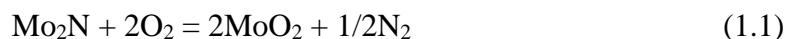
Однако в случае реализации адаптивных покрытий, оксиды не являются исходным компонентом. Металлы для образования этих оксидов вводятся в виде добавок в основу материала покрытия, обеспечивающую ее основные физико-механические характеристики, в частности, твердость и адгезию к подложке. Часто в качестве таких металлов выступают вольфрам, ванадий и молибден. Их объединяет одно свойство – они легко окисляются при относительно невысоких температурах, а их оксиды обладают антифрикционными свойствами, характеризуясь сходной с дисульфидом молибдена слоистой кристаллической структурой с низкой сдвиговой прочностью. Такие оксидные фазы, имеющие плоскости легкого скольжения, называются фазами Магнели. Таким образом при работе покрытия, легированного этими металлами, обеспечивается возможность образования фазы, снижающей трение, во время нанесения покрытия или во время использования его по назначению.

В работе [138] описаны процессы фазообразования при получении покрытий, содержащих оксиды вольфрама и ванадия, исследованы их трибологические свойства и термическая стабильность. Оксидные фазы формировались во время напыления покрытия методом физического осаждения из газовой фазы в атмосфере кислорода. Покрытия, содержащие оксиды ванадия VO_2 и V_2O_5 в разных пропорциях, в зависимости от расхода кислорода при нанесении, проявили высокую термическую стабильность при температурах до 600°C и продемонстрировали низкий коэффициент трения при комнатной температуре. Однако низкие значения коэффициента трения сохранялись непродолжительное время, после чего коэффициент повышался, и вместе с ним возрастала интенсивность изнашивания. Это было связано с тем, что мягкий антифрикционный слой с низкой сдвиговой прочностью и адгезией в реализованных условиях не образовывался. Авторы указывают, что такой слой должен образовываться в условиях трения при повышенных температурах, но соответствующих испытаний проведено не было. Были исследованы схожие покрытия, содержащие оксид вольфрама WO_3 , которые

показали высокую термическую стабильность до 800 °С. В отличие от предыдущих покрытий из оксидов ванадия, покрытия из оксида вольфрама не показали увеличения коэффициента трения в ходе испытаний и практически не демонстрировали износа, несмотря на то, что мягкий смазывающий слой, как и в случае оксида ванадия, не формировался. Эти покрытия при комнатной температуре сохраняли высокую твердость и обеспечивали высокие трибологические свойства за счет снижения адгезии к контртелу. Отсутствие значительного износа авторы связали с тем, что покрытие из оксида вольфрама имеет более высокую твердость, чем покрытие из оксида ванадия. Как и в случае оксидов ванадия, авторы указывают, что мягкий смазывающий слой в таких покрытиях вероятно будет образовываться в условиях трения при повышенных температурах, что делает перспективными для использования в качестве антифрикционных материалов, работающих в этих условиях.

Другие исследования, описанные в [136], указывают на высокие трибологические свойства покрытий, в которых формируется оксид ванадия V_2O_5 в условиях температур, превышающих температуру его плавления (выше 670 °С), за счет механизма жидкого смазывания. Присутствие оксида показали исследования состава дорожки изнашивания после трибологических испытаний, но также указано, что переход его в VO_2 , который может осуществляться при нагреве свыше 1000 °С, сопровождается увеличением коэффициента трения из-за более высокой температуры плавления последнего оксида, результатом чего является смена механизма смазывания с жидкого на твердое.

Молибден является третьим из металлов, образующих смазочные оксидные фазы. Для улучшения износостойкости покрытий этот элемент может добавляться в металлическом виде или в виде нитридов MoN и Mo_2N . От того, в составе какой фазы молибден будет присутствовать в покрытии, будут зависеть его итоговые физико-механические и трибологические свойства, так как будут требоваться различные условия для окисления материала и, соответственно, образования смазывающего слоя, разделяющего трущиеся поверхности при работе покрытия. Так, нитрид молибдена Mo_2N начинает окисляться при температуре 350 – 400 °С, которые могут быть достигнуты на микроучастках в зоне трения в условиях сухого трения без дополнительного внешнего нагрева [139-141], образуя при этом диоксид молибдена MoO_2 по реакции (1.1), который затем переходит в MoO_3 по реакции (1.2).



Аналогичным образом ведет себя и металлический молибден. Температуры соответствующих химических реакций, продукты окисления и морфология оксидной пленки в

этих случаях сопоставимы. Исследователями показано, что при температурах ниже 550 °C продукты окисления представляют собой смесь оксидов MoO_2 и MoO_3 , в то время как на поверхности образцов, выдержанных при температурах выше 550 °C, содержится только MoO_3 . При достижении температур выше 680 °C в покрытиях наблюдается убыль массы при отжиге на воздухе вследствие того, что скорость перехода в паровую фазу оксида MoO_3 , температура сублимации которого составляет 500 °C, превышает скорость окисления материала. В контексте влияния оксида на трибологические характеристики материала, содержащего его, можно предположить, что при температурах выше 680 °C они будут ухудшаться, вероятно, приводя к увеличению коэффициента трения износа поверхности покрытия.

В работе [141] показано, что нитрид молибдена MoN имеет более низкий порог окисления, чем Mo_2N , и начинает окисляться при 225 °C по тому же механизму, который был приведен выше, с первоначальным формированием MoO_2 . Это означает, что в присутствии этого нитрида в составе покрытия формирование антифрикционного слоя будет происходить при меньшем нагреве в зоне трения.

При реализации того или иного состава покрытия следует принимать во внимание также влияние добавки на твердость покрытия. Так, микротвердость Mo_2N несколько ниже, чем у MoN (21 ГПа и 28 ГПа соответственно), то есть для получения покрытий с более высокой твердостью нужно реализовать синтез в конечном составе именно нитрида MoN , имеющего большую энергию образования, чем Mo_2N , а значит, следует сообщать ионам молибдена более высокую энергию путем увеличения напряжения смещения на подложке или увеличивать парциальное давление азота в реакционной камере при нанесении покрытия методами PVD.

Покрытия, содержащие Mo -содержащие фазы, способные к формированию смазывающих оксидных фаз, показывают отличные трибологические свойства при в диапазоне температур от комнатной до 500 °C, благодаря явлению самосмазывания. Однако, если покрытие состоит только из этих фаз, в случае длительной работы при высоких температурах в зоне трения может возникать значительный износ, так как весь материал покрытия участвует в реакции формирования смазывающего слоя, при этом истончаясь со временем, в итоге приводя к вскрытию подложки. Оптимальным будет формирование покрытий из твердых фаз с включениями молибдена или его нитридов. В таком случае при постепенном изнашивании поверхностного слоя твердая фаза будет служить в качестве своеобразного резервуара для непрерывной подачи молибдена к поверхности для формирования оксида. Получающийся по такому механизму антифрикционный слой будет самозалечивающимся и не будет терять ни своей сплошности, ни полезных трибологических свойств.

Для формирования износостойких покрытий такого вида особый интерес представляет возможность модифицирования молибденом покрытий из TiN . Очевидно, что фаза нитрида

титана будет обеспечивать высокую твердость и износостойкость покрытия, а молибден обеспечивать превосходные трибологические характеристики. Многочисленные работы экспериментально доказывают, что добавление молибдена в различные материалы приводит к заметному улучшению их трибологических характеристик. Так, в исследовании покрытий TiMoN с различным содержанием молибдена, нанесенных методом магнетронного распыления [139], сообщается о значительном улучшении трибологических свойств в сравнении с TiN. Показано, что коэффициент трения покрытия резко падает с увеличением содержания в нем молибдена, достигая 0,4 – 0,5 при количестве молибдена 30 – 60 ат. %. При дальнейшем увеличении концентрации молибдена снижается износостойкость покрытия за счет окисления и испарения молибдена, занимающего значительную долю в составе покрытия. При анализе продуктов износа покрытий был обнаружен оксид молибдена MoO_3 , образующийся в результате реакции между приповерхностным слоем покрытия и кислородом воздуха и снижающий трение за счет смазывающих свойств, свойственных ему.

При этом добавка молибдена оказывает положительное влияние также на твердость данного нитридного покрытия. Сообщается о повышении твердости до 35 ГПа для покрытий состава TiMoN при введении до 50 ат. % молибдена.

Введение молибдена в состав TiN при синтезе покрытий методами PVD приводит к формированию тройных нитридов вида $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}_y$ [142]. Образование хорошо упорядоченной периодической структуры такой фазы объясняется схожестью кристаллической структуры и параметров решетки нитридов титана и молибдена и позволяет получить улучшенную когезию материала и твердость, на 40 % превышающую твердость нитрида титана [142-144], что в свою очередь приводит к увеличению износостойкости покрытий.

Существуют также работы по синтезу многослойных структур схожего состава, то есть с чередованием слоев на основе нитридных фаз титана и молибдена [145-148]. При этом к характеристикам, присущим системе TiMoN, добавляются преимущества слоистой структуры, такие как повышенная твердость и трещиностойкость. Из-за взаимной растворимости нитридов титана и молибдена граница слоев в таких покрытиях формируется нечеткая, что наблюдается на многочисленных снимках ПЭМ, с формированием промежуточных сложных нитридов $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}_y$. Это приводит к увеличению адгезионной прочности между слоями и твердости покрытия. В опубликованных различными группами работах сообщается о повышении твердости наномультислойных покрытий до 36 ГПа в случае слоистой структуры TiN/MoN и до 41 ГПа в случае структур TiN/Mo₂N с адгезионной прочностью к подложке до 60 Н. Твердость и трибологические свойства покрытий напрямую связаны с реализуемым периодом модуляции: по мере его снижения растет твердость и падают коэффициент трения и износ покрытия. Так, в [148] сообщается о снижении коэффициента трения покрытия в 1,5 раза – с 0,44 до 0,29 при снижении

периода модуляции покрытия с 10 до 3 нм с одновременным двукратным снижением износа после прохождения пути трения в 500 м.

Тем не менее, покрытия состава Ti-Mo-N имеют слабости в виде низкой жаростойкости и коррозионной стойкости [149], к чему приводит добавка молибдена. В связи с этим в последние годы наблюдается интерес к модифицированию молибденсодержащими фазами нитридные фазы, предварительно легированные добавками для улучшения прочностных свойств и коррозионной и окислительной стойкости. В этом ключе интересной становится система TiAlMoN, где алюминий, внедряемый в кристаллическую решетку нитрида титана по механизму замещения, приводит к повышению твердости за счет микродеформаций, а также повышает коррозионную стойкость и жаростойкость за счет возможного формирования защитного оксида Al_2O_3 на поверхности. Немногочисленные исследования свойств такой системы [150-151] свидетельствуют о ее перспективности в плане улучшения прочностных и стойкостных свойств по сравнению с TiMoN, в частности, повышения параметра H/E, характеризующего сопротивляемость материала упругой деформации, и улучшения жаростойкости с повышением возможного температурного интервала работы с 650 °C до 800 °C. Однако, исследованы были только однослойные покрытия такого состава, что, в частности, отразилось на их низкой трещиностойкости, о которой сообщается в работах, указанных выше. Формирование многослойной архитектуры на основе нитридов TiAlN/MoN, судя по опыту работ по формированию покрытий TiN/MoN, может быть интересной и перспективной возможностью улучшить износостойкость покрытий в широком диапазоне возможных применений.

1.4 Заключение по литературному обзору

Нанесение функциональных покрытий на детали и инструменты является эффективным методом повышения их износостойкости и снижения коэффициента трения.

На сегодняшний день многочисленными исследованиями доказана перспективность использования в качестве материалов износостойких покрытий твердых нитридных фаз, одним из наиболее распространенных примеров которых является нитрид титана TiN с применением разнообразных легирующих добавок для улучшения эксплуатационных характеристик.

В последние годы в материаловедении получила распространение идея создания так называемых «умных» материалов, что, кроме всего прочего, нашло отражение в создании новых классов покрытий, называемых адаптивными, то есть характеризующиеся определенным функциональным откликом на внешнее воздействие, заключающимся в изменении свойств во время работы. Применение таких покрытий открывает возможности использования материалов

с ними в нестабильных условиях изнашивания, что значительно расширяет их область применения.

В литературе существуют отдельные решения, позволяющие расширить области применения износостойких покрытий за счет сочетания в них отдельных функциональных свойств. Однако создать покрытия, характеризующиеся способностью к адаптации к различным видам изнашивания за счет комплексного изменения функциональных свойств (твердости, вязкости разрушения, трибологических характеристик) в меняющихся условиях трения, пока не удалось.

Путем к получению покрытий, способных эффективно сопротивляться изнашиванию в меняющихся условиях трения, является разработка материалов, способных изменять свой фазовый состав, механические и трибологические свойства в зависимости от условий эксплуатации (среды, температуры, нагрузок и т.д.).

Для получения покрытий, обладающих такими характеристиками, требуется выполнение следующих условий:

- Переход от столбчатой архитектуры, характерной для большинства нитридных PVD покрытий, к равноосной зёрненной и многослойной, дающей возможность увеличить плотность покрытий, уменьшить величину остаточных термических напряжений, тем самым улучшая адгезионную прочность сцепления покрытий с основой, а также повысить их трещиностойкость;
- Реализация нанокристаллического строения, приводящего к достижению превосходных показателей твердости и модуля упругости, а также большой объемной доли межзеренных границ, способствующих ограничению развития возникающих трещин, обеспечивая, тем самым, высокую вязкость разрушения наряду с твердостью;
- Наличие в составе покрытий компонентов, образующих при трении фазы, характеризующиеся низкой сдвиговой прочностью (фазы Магнели), выступающие в качестве сухого смазочного материала и уменьшающие коэффициент трения;
- Наличие в составе покрытий компонентов, обеспечивающих их стойкость в условиях повышенных температур и агрессивных сред.

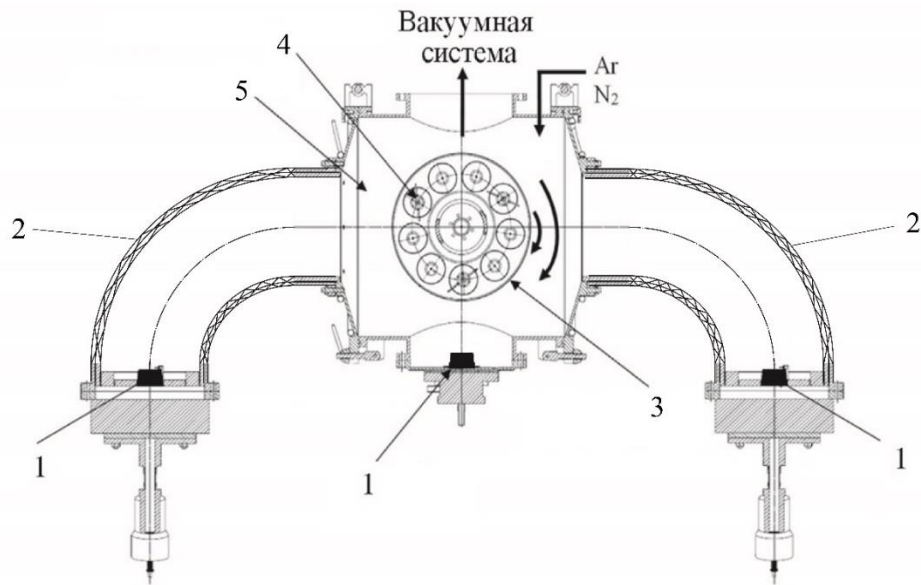
Из обзора известных данных можно заключить, что системами, отвечающими данным требованиям, могут быть Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N с многослойной структурой, где нитрид титана составит основу твердого покрытия добавка алюминия приведет к получению повышенной твердости и стойкости в агрессивных средах, молибден обеспечит адаптивность покрытия к интенсивному трению, в том числе в условиях повышенных температур, снижая коэффициент трения, а добавка никеля приведет к дополнительному наноструктурированию материала покрытия с последующим получением улучшенных прочностных характеристик. Путем изучения закономерностей структуро- и фазообразования покрытий этих систем при

формировании их методом PVD, возможно сформулировать основы для получения адаптивных износостойких покрытий с набором высоких эксплуатационных характеристик, определяющих возможность применения их во многих областях техники, в том числе там, где материалы подвергаются нестабильным нагрузкам и меняющимся видам внешнего воздействия.

Глава 2. Материалы и методики исследования

2.1 Получение многослойных наноструктурных покрытий

Исследуемые покрытия наносились на твердосплавные (сплавы ВК6, ТТ10К8Б) и стальные пластины размером 13×13×5 мм методом ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления (arc-PVD) при помощи установки «ННВ 6.6-И1» типа «Булат» (схема установки показана на рисунке 2.1).



1 – расходный электрод (катод); 2 – устройство сепарации капельной фазы; 3 – предметный столик с планетарным механизмом вращения; 4 – держатели подложек; 5 – вакуумная камера.

Рисунок 2.1 – Схема установки ионно-плазменного вакуумно-дугового нанесения покрытий Булат-ННВ 6.6-И1

Суть метода заключается в локальном воздействии на поверхность расходного катода тлеющего разряда с последующим высокоскоростным испарением материала катода и переноса атомов к подложке с одновременной их ионизацией при прохождении через электрическую дугу. Система включает в себя три расходных катода 1, один из которых является прямоточным, два остальных оснащены торoidalными сепараторами капельной фазы 2, работающих по принципу отклонения ионного потока в электромагнитном поле. В центре вакуумной камеры 5 между трех катодов располагается предметный столик 3, оснащенный планетарным механизмом вращения, позволяющим получать слоистые покрытия на основе материалов катодов путем попеременного нахождения подложек в зонах испарения соответствующих катодов. Для каждого катода

предусмотрен отдельный источник питания, представляющий собой сварочный выпрямитель типа ВД-306УЗ. Питание выпрямителя осуществляется от трехфазной сети переменного тока, ток формируемой дуги можно изменять в пределах от 60 до 300 А. Для увеличения степени ионизации и коэффициента использования материала катодов на подложку подается отрицательный потенциал смещения, который задается высоковольтным источником питания и изменяется в пределах от 0 до 1,5 кВ. Для образования химических соединений, которые ожидается получить в образуемом покрытии, в объем установки вводится смесь аргона и реакционного газа (азота) для формирования нитридов. Таким образом, управление структурой и фазовым составом покрытий можно осуществлять путем варьирования задаваемых параметров – тока испаряющей дуги, потенциала смещения, определяющего энергию потока ионов,двигающихся в сторону подложки, и парциального давления реакционного газа.

На качество покрытия и прочность его адгезии с подложкой оказывает большое влияние предобработка поверхности покрываемых пластин и их чистота. Перед загрузкой образцов в камеру установки проводилась газоабразивная (пескоструйная) обработка, мойка в ультразвуковой ванне, сушка образцов в парах спирта при 200 °С. После загрузки в камеру перед осаждением покрытия проводилась очистка методом ионной бомбардировки в среде аргона.

Таблица 2.1 – Условия получения образцов исследуемых покрытий

Номер серии	Ток дуги I, А			Напряжение смещения U _b , В	Давление азота P(N ₂), 10 ⁻¹ Па
	I _{Ti-Ni}	I _{BT5}	I _{Mo}		
1	-	135	100	-140	3
2	-	135	100	-120	3
3	-	135	100	-120	5
4	-	135	100	-80	5
5	-	135	100	-140	5
6	120	120	100	-70	5
7	120	120	100	-100	5
8	120	120	100	-120	5
9	120	120	100	-140	5

Нанесение покрытий проводилось с использованием двухкатодной (в случае реализации покрытий Ti-Al-Mo-N) и трехкатодной (в случае покрытий Ti-Al-Mo-Ni-N) систем: в первом случае использовались молибденовый катод и катод из сплава ВТ5 (95 масс.% Ti + 5 масс.% Al); во втором случае к этой системе добавлялся катод из нитинола (50 ат.% Ni + 50 ат.% Ti).

В ходе работы было получено несколько серий образцов покрытий составов Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N при различных условиях нанесения для изучения влияния параметров нанесения покрытий на их состав и структуру, а также взаимосвязей этих параметров с реализуемыми функциональными характеристиками. Используемые параметры нанесения серий опытных образцов покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N приведены в таблице 2.1.

2.2 Изучение состава и структуры покрытий

2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия

После осаждения серии опытных образцов покрытий проводился их элементный и фазовый анализ, а также анализ их структурных особенностей. Первичное изучение морфологии поверхности покрытий осуществлялось с применением растровых электронных микроскопов (РЭМ) JSM-6610LV и Tescan Vega 3. Также при помощи этих инструментов определялась толщина покрытий путем исследования поперечных изломов покрытых твердосплавных пластин. Параллельно с микроскопическими исследованиями проводился элементный анализ поверхностного слоя при помощи приставок для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), которыми были оснащены соответствующие микроскопы. Однако, получаемые результаты количественного элементного анализа нельзя было однозначно интерпретировать, так как помимо прочих элементов в покрытиях необходимо было определять содержание азота, в то время как метод ЭДС не обладает достаточной точностью в отношении детектирования легких элементов, давая в ряде случаев погрешность до 10%. Это объясняется тем, что в легких элементах валентные электроны, участвующие в химической связи, участвуют в формировании характеристического излучения, которое является предметом анализа в методе ЭДС, в связи с чем форма и положение их пиков может меняться в разных соединениях.

2.2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Уточнение количественного элементного состава, а также определения энергии связи элементов фаз для последующего фазового анализа в полученных покрытиях проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке PHI 5500 ESCA

(Perkin-Elmer, США). Возбуждение фотоэмиссии производилось с применением Al K α излучения ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 300 Вт. При этом давление остаточных газов в камере анализа составляло $6 \cdot 10^{-7}$ Па. Атомные концентрации элементов определялись по обзорным спектрам. При энергии пропускания анализатора 11,75 эВ и плотности сбора данных с шагом 0,1 эВ снимались спектры высокого разрешения. Кроме того, были получены концентрационные профили покрытий путем изучения распределения элементов при послойном травлении поверхности образцов в области 2×2 мм ионами аргона с энергией 2 кэВ, что приблизительно соответствовало скорости травления 2 нм/мин. Диаметр области анализа при этом составлял 1,1 мм.

2.2.3 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Кроме того, фазовый анализ покрытий проводился методом рентгенофазового анализа на дифрактометрах D8 Discover (Bruker-AXS, Германия), ДРОН-3М, Дифрей в режиме симметричной съемки, а также на дифрактометре Ultima 4 (Rigaku, Япония) в режиме асимметричной съемки при угле скольжения $\alpha = 5^\circ$ для исключения влияния материала подложки на получаемый результат. Во всех случаях использовалось излучение CuK α .

Качественный фазовый анализ выполнялся с помощью программы EVA (Bruker-AXS) и базы данных ICDD в формате PDF-2. С помощью программы TOPAS из программного пакета к дифрактометру D8 Discover проводился рентгеноструктурный анализ с целью определения значений параметра решетки a , размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и средней деформация кристаллитов с учетом аппаратной функции прибора, которая была определена из дифрактограммы от LiNbO $_3$ (внутрилабораторный тестовый образец).

Макронапряженное состояние в покрытиях оценивалось методом $\sin^2\Psi$, описанным в [152-154] и позволяющим измерить их при постоянной глубине проникновения рентгеновских лучей в образец. Такое возможно при съемке в асимметричной геометрии. Метод основывается на том, что каждое получаемое отражение имеет свой собственный угол выхода из симметричного положения $\psi = 2\theta - \alpha$, где θ – угол дифракции, а α – угол между падающим лучом и образцом. По сдвигу каждой дифракционной линии можно рассчитать свой период решетки

$$a_\psi(HKL) = a_0 \cdot \sigma \cdot f(\Psi) + a_0, \quad (2.1)$$

где a_0 и a_ψ – параметры решётки для равновесного и напряжённого состояний соответственно. После соответствующего расчета строилась зависимость этой величины от функции

$$f(\psi) = \frac{1}{2} s_2 \sin^2 \psi + 2s_1, \quad (2.2)$$

где $s_1 = -\frac{\nu}{E}$;

$$\frac{1}{2} s_2 = \frac{(1+\nu)}{E}.$$

Модуль Юнга (E) и коэффициент Пуассона (ν) брались свои для каждой плоскости (HKL). По тангенсу угла наклона прямой $a\psi = kf(\psi) + b$ и периоду решетки рассчитывались напряжения (σ).

2.2.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Для изучения структуры полученных покрытий применялся метод просвечивающей электронной микроскопии. Электронно-микроскопические исследования проводились на электронных микроскопах JEM-1400 и JEM-2100 (в случае съемки в высоком разрешении). Фиксация изображений происходила на цифровую камеру, предварительно откалиброванную как в режиме изображения по реплике с дифракционной решетки, так и в режиме дифракции по дифракционной картине золота.

Пробоподготовку для получения электроно-проницаемых образцов проводили с помощью метода фокусированного ионного пучка на установке Strata FIB 205 System (FEI Company) по методике получения ламелей поперечного сечения с вырезанием участка подложки с покрытием и утонением его ионным пучком с последующим помещением на сетку для помещения в камеру ПЭМ.

Исследования проводились в режимах съемки светлого и темного поля, высокого разрешения, а также микродифракции. Изображения высокого разрешения использовались для визуализации отдельных зерен наноструктурного покрытия. Темнопольные изображения получались путем смещения оптической системы, с приведением дифрагированного пучка в центральное положение. При таком способе получения темнопольного изображения влияние aberrаций на качество получаемых фотографий гораздо меньше, чем в случае формирования темнопольного изображения путем смещения апертурной диафрагмы. При получении темнопольных изображений в формировании изображения участвуют только те кристаллиты, ориентировка которых соответствует выбранному рефлексу. При этом на получаемых фотографиях они оказываются подсвечены, в то время как остальные структурные составляющие остаются в темном фоне. По полученным многочисленным темнопольным изображениям измерялся размер зерен покрытий с последующим построением графиков распределения кристаллитов по размерам и определением среднего размера зерна покрытия.

Режим микродифракции применялся для получения электронограмм покрытий с целью последующего анализа полученных отражений и получения данных об их фазовом составе. Однако, метод нельзя назвать исчерпывающим, так как анализ проводится из области очень малого размера, и не всегда может быть экстраполирован на весь массив материала. Поэтому метод применялся в дополнение к данным, полученным методами РФА и РФЭС.

2.3 Исследование физико-механических свойств покрытий

Твердость полученных покрытий, их величина относительной работы пластического и упругого деформирования и модуль Юнга определялись методом измерительного индентирования при малых нагрузках по методу Оливера и Фарра [155]. Для измерения твердости покрытий использовался микроиндентометр Micro-Hardness Tester (CSM Instruments). Для корректного определения твердости покрытия и исключения влияния материала подложки на результат глубина проникновения индентора не превышала 10 % от толщины покрытия, что соответствует требованиям международного стандарта [156].

В данном приборе твердость материалов определяется по формуле:

$$H = \frac{P}{A_C}, \quad (2.3)$$

где H – твердость, Па;

P – приложенная нагрузка, Н;

A_C – контактная площадь, м^2 .

Величина A_C рассчитывается по контактной глубине h_C невосстановленного отпечатка (см. рис. 2.2).

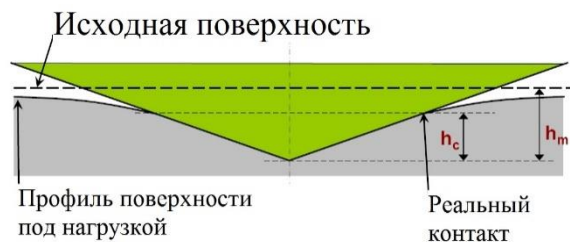


Рисунок 2.2 – Поперечное сечение формируемого отпечатка при индентировании

В методе Оливера и Фарра h_C определяется из соотношения:

$$h_C = h_{\max} - \varepsilon_C \frac{P_{\max}}{S}, \quad (2.4)$$

где S – контактная жесткость, Па;

ε_C – коэффициент, зависящий от геометрии индентора.

Модуль Юнга исследуемого материала может быть найден из выражения:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_C}, \quad (2.5)$$

где β – коэффициент от 1,02 до 1,08 для различных случаев.

Измерения твердости покрытий проводились в динамическом режиме с приложением равномерно возрастающей нагрузки и получением кривой зависимости твердости от глубины погружения индентора с использованием запатентованная конструкция модуля наноиндентирования [157]. Погрешность измерения твердости покрытия составляла порядка 4 %.

Получаемый график зависимости твердости от глубины проникновения индентора имел убывающий вид. Его вид описывается в работе [158], где показано, что квадрат величины H/H_0 , где H – получаемое значение твердости, а H_0 – реальное значение твердости, линейно зависит от величины, обратной глубине проникновения индентора. Таким образом, при увеличении глубины получаемое значение твердости будет занижаться. Стоит отметить, что коэффициент пропорциональности этой зависимости обратно пропорционален реальной твердости материала, то есть, чем выше истинная твердость, тем меньше будет величина занижения результатов при увеличении глубины проникновения.

Кроме твердости H и модуля упругости E , при индентировании определялись относительная работа пластической деформации W_p , по определенным данным характеризующая трещиностойкость покрытия [159], а также рассчитывались величины, характеризующие сопротивление покрытия упругой деформации ($H \cdot E^{-1}$), и пластической деформации ($H^3 \cdot E^{-2}$) [160-161]. Эти параметры, по данным многих исследований [151, 161, 162], хорошо коррелируют с износостойкостью материала в различных условиях работы.

Относительная работа пластической деформации определялась из получаемой при индентировании кривой нагружения-разгружения как доля площади под графиком, соответствующая пластической деформации (см. рис. 2.3)

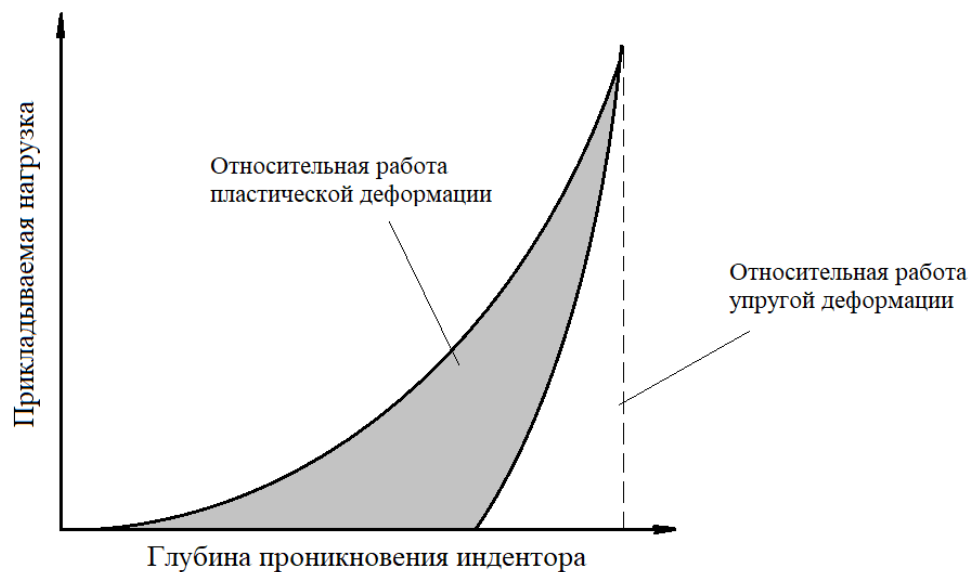


Рисунок 2.3 – Вид кривой нагружения-разгружения с обозначением зон, соответствующих работе упругой и пластической деформации.

2.4 Исследование трибологических характеристик покрытий

Исследования трибологических свойств разрабатываемых покрытий проводились с помощью приборов Tribometer фирмы CSM Instruments (Швейцария) и Tribometer фирмы Nanovea (США) по схеме «стержень-диск» (Рисунок 2.4).

Данная схема предполагает использование жестко закрепленного на подвижном рычаге шарика радиуса r в роли контртела и приложение его к поверхности испытуемого материала с регулируемой нагрузкой F . Во время испытания при вращении подвижного предметного столика с закрепленным на нем образцом за счет возникающей в зоне контакта образца и контртела силы трения происходит упругое отклонение подвижного рычага с контртелом, по величине которого определяется сила и коэффициент трения.

Гибкий контроль прикладываемой в зоне трения нагрузки, скорости трения, температуры в зоне трения, длительности испытания и геометрии пятна изнашивания позволяет моделировать различные рабочие условия пар трения.

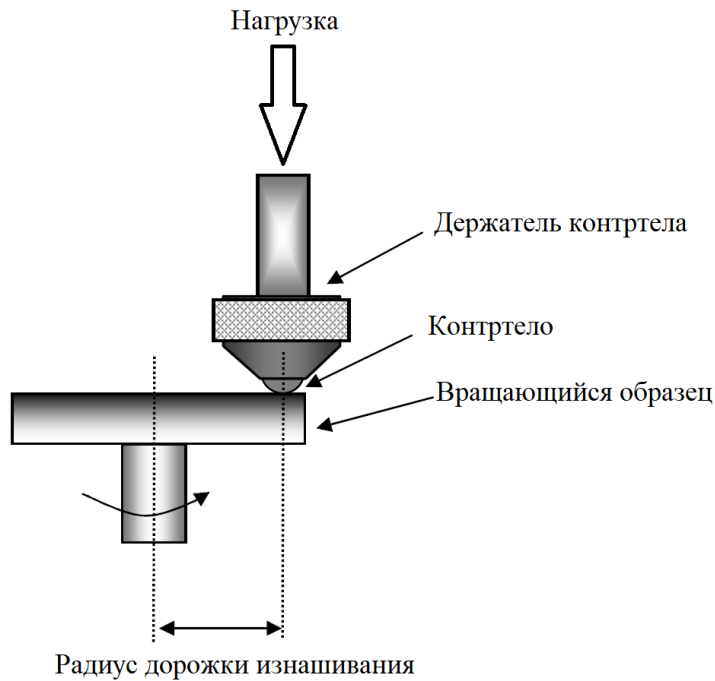


Рисунок 2.4 – Схема испытания трибологических свойств

Для оценки интенсивности изнашивания покрытий использовался профилометрический метод с применением оптического профилометра WYKO NT1100 (Veeco, США). Площадь сечения дорожек изнашивания определялась по профилю в четырех участках с дальнейшим усреднением. Выбранная характеристика износа образца представляла собой объем ушедшего во время испытания материала, отнесенный к единице нагрузки и пути трения и рассчитывалась по формуле:

$$V = \frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot S}{F \cdot l}, \quad (2.6)$$

где V – интенсивность изнашивания образца, $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;

R – радиус дорожки трения, мм;

S – площадь сечения бороздки износа, определяемая по профилю, мм^2 ;

F – прикладываемая нормальная нагрузка, Н;

l – длина пути трения, м.

Такая методика определения коэффициента износа покрытия широко распространена в исследовательских работах, посвященных тонким покрытиям.

Исследования трибологических характеристик покрытий проводились в условиях сухого трения на воздухе при комнатной и повышенной (500 °С) температурах. В случае высокотемпературного режима рабочая область трибометра накрывалась специально предназначенной печью, позволяющей осуществлять нагрев в зоне трения до 900 °С и реализовывать высокотемпературные условия изнашивания.

В качестве контртела был выбран шарик диаметром 6 мм из Al_2O_3 . Корунд выбран как один из популярных материалов, используемых в исследованиях в паре с твердыми покрытиями, а также как материал, позволяющий использовать одинаковые контртела при комнатных и высокотемпературных исследованиях, чего не позволяют стали. Нормальная контактная нагрузка при трении составляла 5 Н, скорость трения 10 см/с, путь трения составлял 100 м, что при радиусе дорожки изнашивания в 3 мм соответствовало приблизительно 5300 циклам изнашивания.

Состав продуктов изнашивания в дорожке трения покрытий исследовался при помощи РФЭС с целью формирования представления о процессах, происходящих при трении в зоне контакта, а также о различии оных в случае комнатной и повышенной температур.

2.5 Определение адгезионной прочности покрытий и исследование стойкости к абразивному изнашиванию

Для определения прочности адгезии покрытия с подложкой применялся метод скрайбирования или скретч-тестирования, заключающийся в последовательном нанесении царапин алмазным индентором при непрерывно возрастающей нагрузке до разрушения покрытия. При этом регистрировалась акустическая эмиссия, исходящая из зоны контакта, сила и коэффициент трения, а также проводились микроскопические наблюдения царапины. По изменению интенсивности акустической эмиссии можно судить об интенсивности растрескивания в образце и характере разрушения (хрупкое или за счет пластической деформации материала покрытия), а по изменению коэффициента и силы трения можно определить момент проникновения индентора в материал подложки, что означает частичное или полное истирание покрытия при данной нагрузке.

Испытания проводились на адгезиметре REVETEST фирмы CSM Instruments (Швейцария) с использованием алмазного индентором типа «Rockwell C» со сферическим наконечником с радиусом закругления 200 мкм.

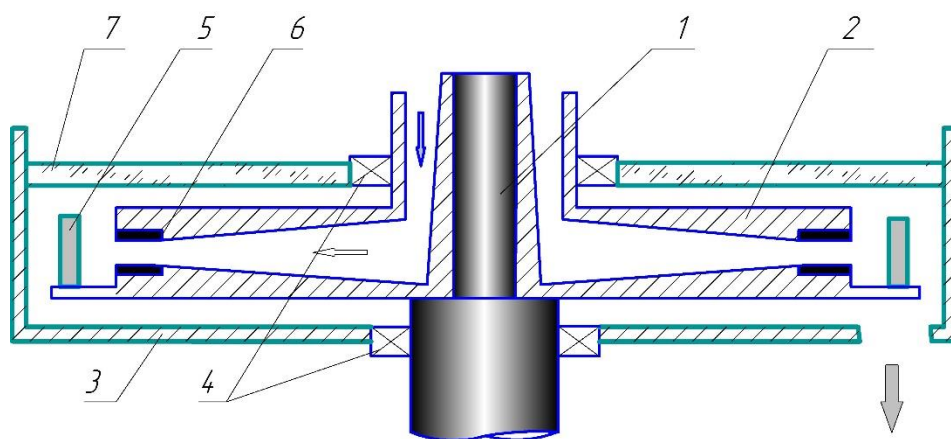
Кроме исследования адгезионной прочности описанный метод может служить моделью изнашивания при движении твердой абразивной частицы вдоль поверхности покрытия с возрастающей нагрузкой, так как частицы, внедряемые в материал при абразивном изнашивании,

образуют в поверхностном слое материала повреждения, идентичные возникающим при внедрении индентора во время скрайбирования [163, 164]. Таким образом, данная методика позволяет получить сведения о стойкости тестируемого материала к абразивному изнашиванию. Как и при скрайбировании, во время абразивного истирания возможны различные механизмы изнашивания в зависимости от размера частиц, их формы, прикладываемой нагрузки и свойств изнашиваемого материала, в частности, присущих ему параметров H/E и H^3/E^2 . Этими механизмами являются разрушение за счет пластического выдавливания материала из царапины и хрупкое разрушение [160], и об их наличии позволяют судить результаты измерительного царапания.

Результаты измерений твердосплавных образцов с покрытиями обрабатывались с помощью компьютерной программы Scratch Software 3.70 (CSM Instruments, Швейцария).

2.6 Исследование гидроабразивной стойкости

Кроме моделирования абразивного изнашивания для всесторонней оценки стойкостных свойств разрабатываемых покрытий проводились натурные испытания их устойчивости к абразивному изнашиванию в жидкой среде. Исследование производилось на установке гидроабразивного воздействия, созданной на базе ИМАШ РАН [165]. Схема испытательной камеры установки представлена на рис. 2.5.



1 – вращающийся вал, 2 – ротор, 3 – внешние стенки камеры, 4 – уплотнение, 5 – образцы, 6 – сопла, 7 – прозрачная крышка

Рисунок 2.5 – Схема испытательной камеры установки гидроабразивного изнашивания (стрелками обозначено направление движения жидкости с абразивом)

Абразив, в роли которого выступал Al_2O_3 фракцией 50 мкм (см. рис. 2.6) и подача которого регулировалась при помощи специального дозатора поступал в смеситель, где смешивался с

водой. Затем жидкость с абразивом подавалась в испытательную камеру, состоящую из вращающегося вала 1, с установленным на нем ротором 2 с двумя коническими каналами и износостойкими соплами 6. Напротив сопел на заданном расстоянии закреплялись испытуемые образцы 5. При вращении ротора жидкость, подаваемая в него, под действием центробежной силы выходит из сопел в направлении закрепленных образцов, производя эрозионное разрушение их поверхности. Скорость жидкости определяется из заданного расхода по формуле

$$v = \frac{4 \cdot 10^6 \cdot Q}{\pi \cdot n \cdot d^2 \cdot 3600}, \quad (2.7)$$

где v – скорость жидкости на выходе из сопла;

Q – расход жидкости, м³/час;

n – количество сопел;

d – диаметр сопла, мм.

Данная установка используется как модельная для исследования процессов изнашивания материалов плунжеров насосов для закачки технической воды в скважины при нефтедобыче.

Исследуемые образцы из сплава ВК6 с нанесенными на их поверхность разрабатываемыми покрытиями устанавливались перпендикулярно оси сопла на расстоянии 5 мм от него. В процессе опыта регулировалась частота вращения двигателя, скорость подачи и количество подаваемого абразива. В проведенных экспериментах после отработки режимов на тестовых образцах были сформированы оптимальные параметры эксперимента: расход абразива – 1,2 - 1,35 кг/ч, частота вращения вала – 20 об/сек, расход жидкости – 1,2 м³/час, время испытания – 3 часа. В реализованных условиях скорость потока жидкости с абразивом, воздействующая на поверхность образцов и рассчитанная по формуле (2.7), составляла приблизительно 8,5 м/с.

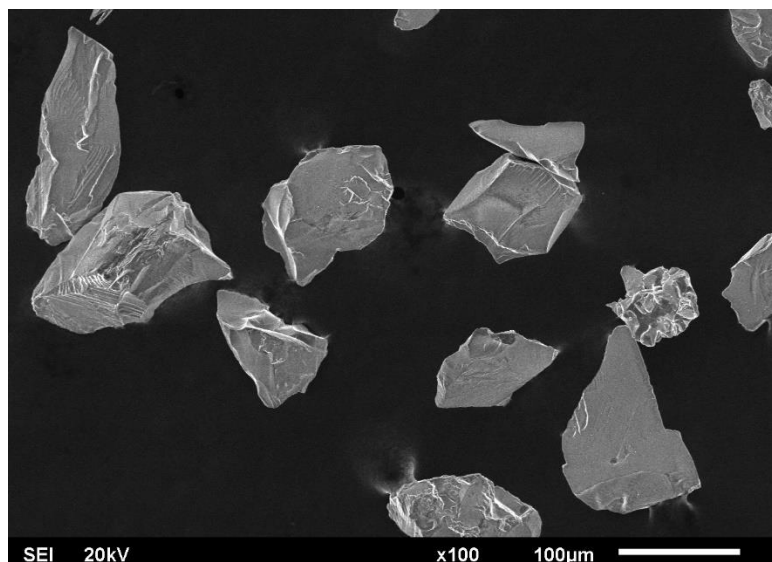


Рисунок 2.6 – Абразив Al_2O_3 , использованный при испытаниях стойкости к гидроабразивному изнашиванию

Износ определялся двумя способами: по удельной убыли массы образца с покрытием, а также методом профилометрии. Изменение массы образцов после испытаний регистрировалось при помощи аналитических весов. Наглядное определение интенсивности изнашивания материалов определяли путем снятия профилей поверхности пластин до и после эксперимента при помощи оптического профилометра WYKO NT1100 (Veeco, США).

2.7 Исследование стойкости в условиях многоциклового ударного нагружения

Важной характеристикой покрытий способных работать в нестабильных условиях изнашивания, является стойкость к знакопеременным нагрузкам и усталостному нагружению. Для изучения устойчивости разрабатываемых покрытий к данным видам воздействия, были проведены циклические ударно-динамические эксперименты при помощи импакт-тестера SemeCon (AG, Германия) (рис. 2.7). В качестве контртела был использован шарик из твердого сплава ВК6 диаметром 5 мм. Исследования проводились с приложением 10^5 циклов нагружения с частотой 50 Гц нагрузки в 250 и 1000 Н.

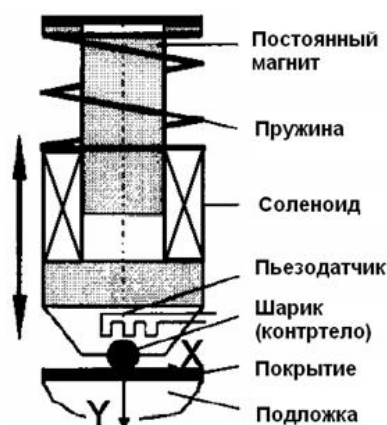


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема импакт-тестера

Процессы деформации и разрушения поверхности покрытия, наличие трещинообразования и вскрытия подложки исследовалось при помощи сканирующей электронной микроскопии в режимах детектирования вторичных и отраженных электронов.

2.8 Исследование термической стабильности структуры покрытий

Для исследования термической стабильности состава и структуры осажденных материалов были проведены испытания по вакуумному отжигу образцов с покрытиями при помощи вакуумной печи Nabertherm при температурах 400, 500, 600 °C в течение одного часа при давлении 10^{-4} Па.

Для анализа структурных изменений проводился рентгеноструктурный анализ покрытий до и после отжига. Для разделения уширения линий рентгеновской дифракции, природой которых выступала дисперсность структуры и факторов микродеформаций использовался метод аппроксимации за счет использования функции Фойгта (2.8):

$$I(x)=i_0 \cdot V(x)=i_0 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} i_G(x_1) \cdot i_K(x-x_1) dx_1, \quad (2.8)$$

где i_G – функция Гаусса, которая отвечает моделям дифракции на микродеформации;
 i_K – функция Коши, отвечающая моделям на ОКР.

Закономерности изменения архитектуры и поведения слоев изучались при помощи просвечивающей электронной микроскопии.

2.9 Исследование жаростойкости покрытий

Кроме устойчивости к различным видам механического воздействия на поверхность, на применимость покрытий в тех или иных условиях изнашивания значительное влияние оказывает их способность сопротивляться воздействию агрессивных сред.

Исследование покрытий на сопротивление высокотемпературному окислению проводилось путем отжига образцов с покрытиями в атмосфере воздуха в электропечи СНОЛ 6/12 (ЗАО «ИЭЦ ВНИИЭТО») при температурах 600, 700 и 800 °С с периодическим взвешиванием при помощи аналитических весов с точностью определения массы до четвертого знака для отслеживания изменения массы образцов во время отжига.

После отжига морфология и элементный состав поверхностного слоя покрытий исследовались при помощи РЭМ и ЭДС. Фазовый состав отожженных образцов на предмет обнаружения и идентификации окисленных фаз проводился при помощи рентгенофазового анализа.

2.10 Исследование коррозионной стойкости покрытий

Кроме стойкости покрытий на воздухе важным фактором устойчивости покрытий в различных средах является коррозионная стойкость. Исследование коррозионно-электрохимических свойств разрабатываемых покрытий производилось в электрохимической ячейке с использованием потенциостата IPC-ProMF. Схематическое изображение использованной ячейки представлено на рисунке 2.8.

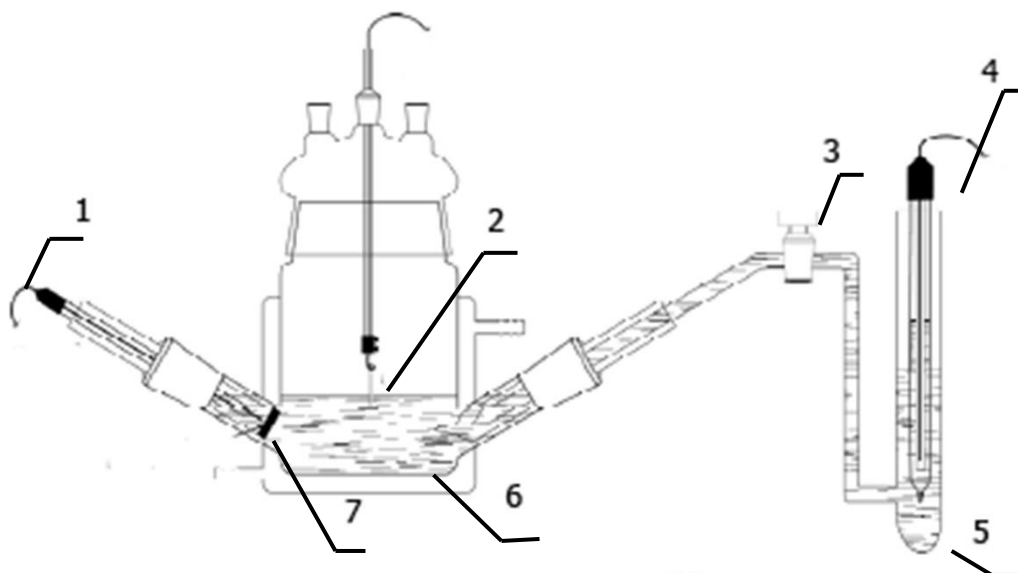


Рисунок 2.8 – Схема проведения эксперимента

1 – Вспомогательный электрод; 2 – Образец; 3 – Солевой мостик; 4 – Электрод сравнения; 5 – Пересыщенный раствор KCl; 6 – Среда, в которой исследуется электрохимическое поведение образца; 7 – Пористая перегородка

Управление потенциостатом выполнялось при помощи специального программного обеспечения. После установки автоматического изменения тока и выставления стационарного потенциала, выставлялась скорость развертки 0,2 мВ/с. В качестве сред для исследования использовались растворы следующих составов: кислотный раствор I – 100 см³ (20 гр. FeCl₃ · 6H₂O + 5% HNO₃) + 19 г/см³ HCl (pH ~ 2,5) и щелочной раствор II – 0,12 г/л NaOH (pH ~10).

Перед исследованием образца с покрытиями покрывались специализированным лаком с целью изоляции поверхности образца от контакта с раствором за исключением необходимой для этого контактной площади 1 см² на лицевой стороне пластины.

По полученным потенциометрическим кривым анализировалось поведение покрытий в условиях электрохимической коррозии в соответствующих средах. Кроме того, морфология и состав поверхностного слоя образцов, подверженных электрохимической коррозии, исследовались при помощи РЭМ и РФЭС на предмет обнаружения признаков коррозии и питтинга.

2.11 Стойкостные испытания по резанию

Одним из возможных и очевидных применений высокотвердого износостойкого покрытия является защита обрабатывающего инструмента, работающего на операциях резания. Для оценки производительности разрабатываемых покрытий в таких условиях работы были проведены натурные испытания в МГТУ СТАНКИН покрытий Ti-Al-Mo-N, нанесенных на сменные многогранные пластины форморазмера SNUN-120408 из сплава T15K6. Испытания проводились на токарном станке CU 500 MMRD фирмы SLIVEN с бесступенчатым приводом ZMM CU500MR на следующих режимах: скорость резания $V = 300$ м/мин, скорость подачи $S = 0,25$ мм, глубина резания $t = 1$ мм. Обрабатываемым материалом являлась Сталь 45. Критерием замены инструмента являлся износ по задней грани $h = 0,4$ мм. Коэффициент стойкости $K_{ст}$ определялся как соотношение стойкости пластины с покрытием, выраженной во времени, в течение которого происходит ее затупление до $h = 0,4$ мм, к стойкости пластины из материала основы:

$$K_{ст} = T/T_{осн}, \quad (2.9)$$

где T – время работы инструмента с покрытием, мин

$T_{осн}$ – время работы инструмента без покрытия, мин

Линейный износ по передней и задней кромке режущей пластины определялся при помощи оптического микроскопа МБС–9, оснащенного камерой Levenhuk Zoom&Joy model

С310. В качестве образцов сравнения применялись непокрытые пластины из сплава Т15К6 и пластины из этого же сплава с покрытием TiAlN.

Глава 3 Структуро- и фазообразование в системах покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N при осаждении методом arc-PVD

3.1 Закономерности формирования элементного состава покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N при осаждении методом arc-PVD

Были получены опытные образцы покрытий в системах Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N на подложках из сплава ВК6 при меняющихся параметрах напыления U_b и $P(N_2)$. Значение тока испаряющей дуги I на катодах оставалось неизменным и подбиралось с учетом необходимости обеспечения стабильного горения дуги и достаточной концентрации компонентов катода в результирующем покрытии, а также отсутствия в составе покрытий значительного количества капельной фазы. Результаты анализа элементного и фазового состава полученных серий покрытий представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Элементный и фазовый состав покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N, полученных при разных режимах осаждения

Номер серии	Ток дуги I, А			Напряжение смещения U_b , В	Давление азота $P(N_2)$, Па	Содержание элемента, ат. %					Фазовый состав
	Ti-Ni	I _{BT5}	I _{Mo}			N	Al	Ti	Mo	Ni	
1	-	135	100	-140	0,3	47±3	1,0±0,5	44±1	8±1	-	TiN, Mo ₂ N
2	-	135	100	-120	0,3	48±3	1,0±0,5	42±1	9±1	-	TiN, Mo, Mo ₂ N
3	-	135	100	-120	0,5	52±3	1,0±0,5	25±1	22±1	-	TiN, Mo ₂ N
4	-	135	100	-80	0,5	51±3	1,0±0,5	15±1	33±1	-	TiN, Mo ₂ N
5	-	135	100	-140	0,5	51±3	1,0±0,5	27±1	21±1	-	TiN, Mo ₂ N
6	120	120	100	-70	0,5	38±3	2,0±0,5	31±1	22±1	7±1	TiN, Mo ₂ N, Ni
7	120	120	100	-100	0,5	39±3	1,0±0,5	33±1	21±1	6±1	TiN, Mo ₂ N, Ni
8	120	120	100	-120	0,5	45±3	1,0±0,5	28±1	24±1	2±1	TiN, Mo ₂ N, Ni
9	120	120	100	-140	0,5	44±3	1,0±0,5	29±1	24±1	2±1	TiN, Mo ₂ N, Ni

Повышение парциального давления азота в рабочей камере $P(N_2)$ с 0,3 Па до 0,5 Па (серии 3 и 4, табл. 3.1) приводило к снижению содержания титана и увеличению концентрации молибдена в формируемых покрытиях. Такие изменения элементного состава могут быть

объяснены интенсификацией процесса азотирования катода из сплава BT5 по сравнению с катодом из молибдена при повышении содержания азота в рабочей камере из-за повышенного термодинамического сродства титана к азоту с учетом большего значения термодинамического потенциала образования фазы Mo_2N ($-138,1$ кДж/моль·К) по сравнению с TiN ($-294,4$ кДж/моль·К). Возможное образование TiN на поверхности катода BT5 может сопровождаться затруднением его испарения [166]. Другим фактором, влияющим на снижение концентрации титана в покрытии при повышении $P(\text{N}_2)$ может быть повышение вероятности столкновения атомов титана с атомами остаточного газа в рабочей камере при их движении в направлении подложки и последующего их рассеяния. Более тяжелые атомы (в данном случае, молибдена) при этом рассеиваются в меньшей степени [167].

Увеличение напряжения смещения приводит к повышению энергии напыляемых частиц. В случае осаждения системы Ti-Al-Mo-Ni-N оно в первую очередь приводит к снижению концентрации никеля. Никель в данной системе является элементом с наименьшим значением энергии атомизации ($736,20$ кДж/моль) поэтому при увеличении энергии бомбардирующих подложку частиц в процессе формирования покрытия происходит преимущественное распыление этого элемента. В процессе нанесения Ti и Mo образуют на поверхности подложки нитриды TiN и Mo_2N , энергия атомизации которых значительно больше: $1978,95$ и $1427,58$ КДж/моль, соответственно, в связи с чем эти нитриды при повышении энергии бомбардирующих поверхность подложки частиц распыляются в меньшей степени, чем Ni поэтому концентрация молибдена и титана меняется незначительно.

3.2 Характеристики субструктуры и фазовый состав формируемых покрытий

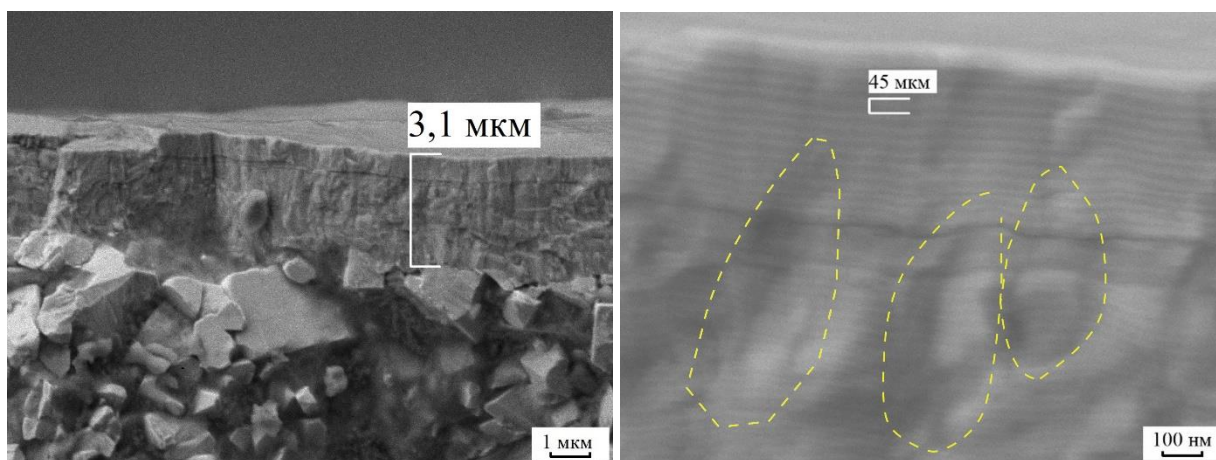


Рисунок 3.1 – Морфология излома полученного покрытия Ti-Al-Mo-N серии 1.

Полученные покрытия имели толщину 3-4 мкм и характеризовались слоистой архитектурой. Типичное строение покрытия, получаемого при реализованной схеме осаждения, показано на рис. 3.1. Излом покрытия имеет признаки вязкого разрушения и сопровождается образованием ямок волокнисто-полосчатого излома в микрорельефе.

По полученным рентгеновским дифрактограммам была идентифицирована фаза TiN во всех образцах покрытий. Поскольку линии дифракции на малых брэгговских углах могут быть отнесены как к TiN, так и к высокотемпературной кубической модификации Mo₂N, которая стабилизируется в присутствии нитрида титана за счет когерентности кристаллических решеток [168], из-за схожести межплоскостных расстояний и связанного с этим наложения линий рентгеновской дифракции, рентгенофазовый анализ образцов покрытий позволяет однозначно судить о наличии в покрытиях только нитридной фазы титана TiN, идентифицируемой по дифракционным линиям на больших брэгговских углах (более 90°) (рис. 3.2).

На дифрактограмме покрытия, полученного при $U_b = -120$ В и $P(N_2) = 0,3$ Па (серия 2) также наблюдаются линии дифракции, указывающие на наличие в покрытии металлического молибдена (рис. 3.2а). С увеличением энергии напыляемых частиц и парциального давления азота металлического молибдена в составе формируемых покрытий не обнаружено (рис. 3.2 б-г).

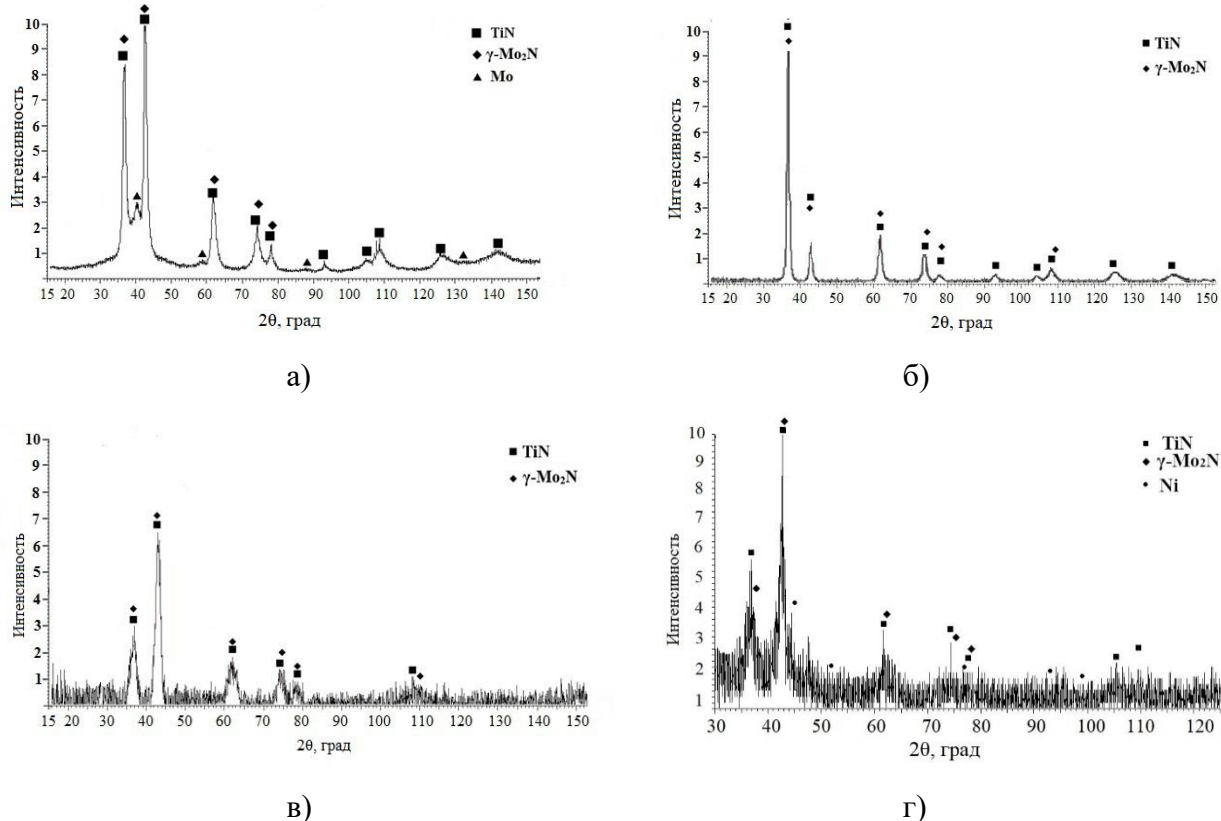


Рисунок 3.2 – Рентгеновские дифрактограммы покрытий Ti-Al-Mo-N (а, б, в) и Ti-Al-Mo-Ni-N (г), полученных при (а) $U_b = -120$ В и $P(N_2) = 3 \cdot 10^{-1}$ Па (а); (б) $U_b = -140$ В и $P(N_2) = 0,3$ Па; (в) $U_b = -120$ В и $P(N_2) = 0,5$ Па; (г) $U_b = -140$ В и $P(N_2) = 0,5$ Па

На концентрационных профилях распределения элементов по толщине покрытий, полученных методом РФЭС при послойном травлении покрытий (рис. 3.3), видно, что в соответствующем слое соотношение атомарных концентраций N и Mo составляет приблизительно 1/2 в образцах, полученных при $U_b = 140$ В, $P(N_2) = 0,3$ Па и $U_b = 120$ В, $P(N_2) = 0,5$ Па, что подтверждает присутствие Mo_2N . В случае покрытия, осажденного при $U_b = 120$ В, $P(N_2) = 0,3$ Па содержание молибдена превышает значение, соответствующее такому соотношению, что может быть истолковано в пользу наличия металлического молибдена наряду с нитридом

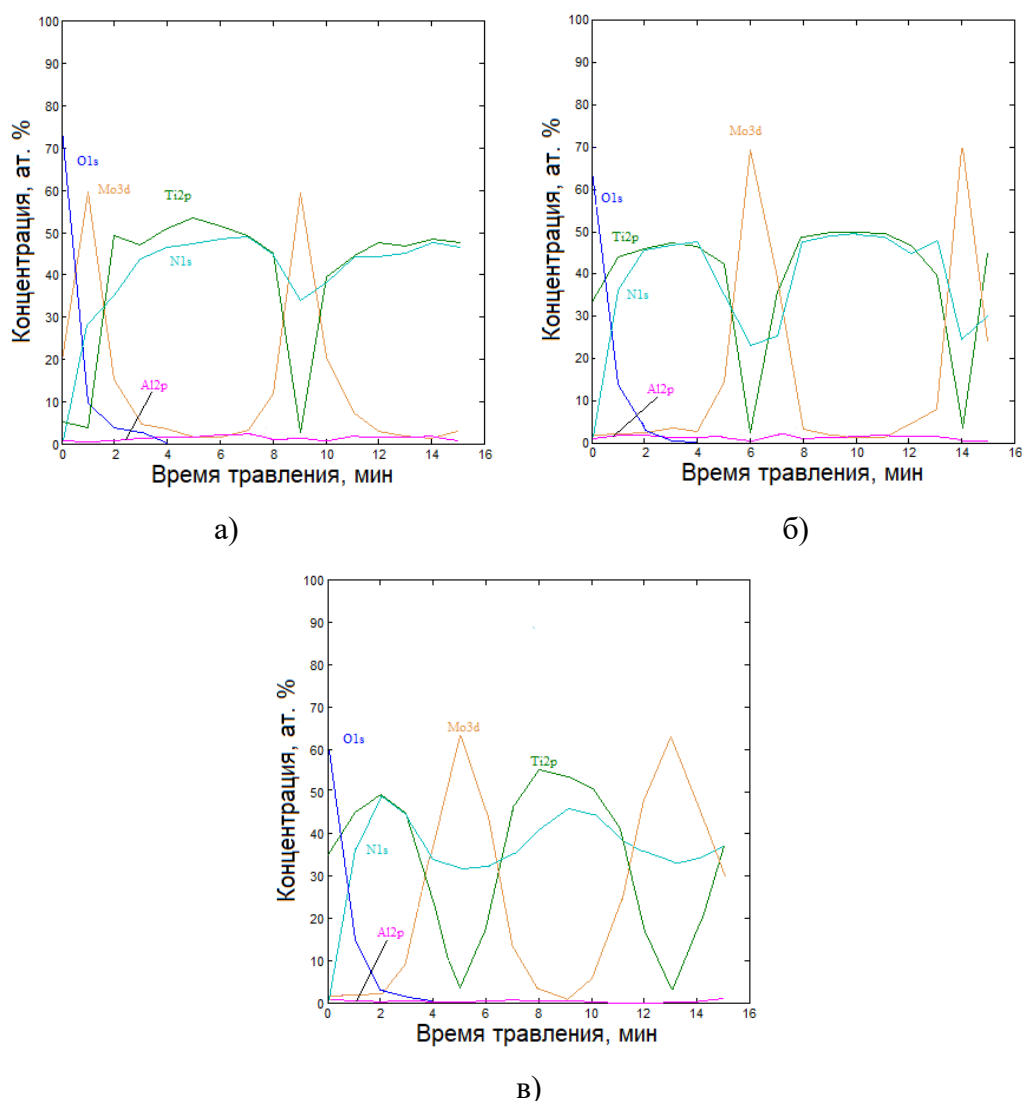


Рисунок 3.3 – Концентрационные профили, полученные послойным травлением покрытий, сформированных при (а) $U_b = -140$ В, $P(N_2) = 0,3$ Па; (б) $U_b = -120$ В, $P(N_2) = 0,3$ Па; (в) $U_b = -120$ В, $P(N_2) = 0,5$ Па.

РФЭС исследованных покрытий после поверхностного травления свидетельствует о присутствии Ti в состоянии TiN с соответствующими энергиями связи фотоэлектронов Ti2p3 –

454,6 эВ и N1s – 396,9 эВ [169], что подтверждается результатами РФА. Максимумы спектральных линий Mo3d после травления были расположены на 227,9 – 228,0 эВ. Их можно, согласно [168], отнести к фазам нитридов γ -Mo₂N и MoN (рис. 3.4).

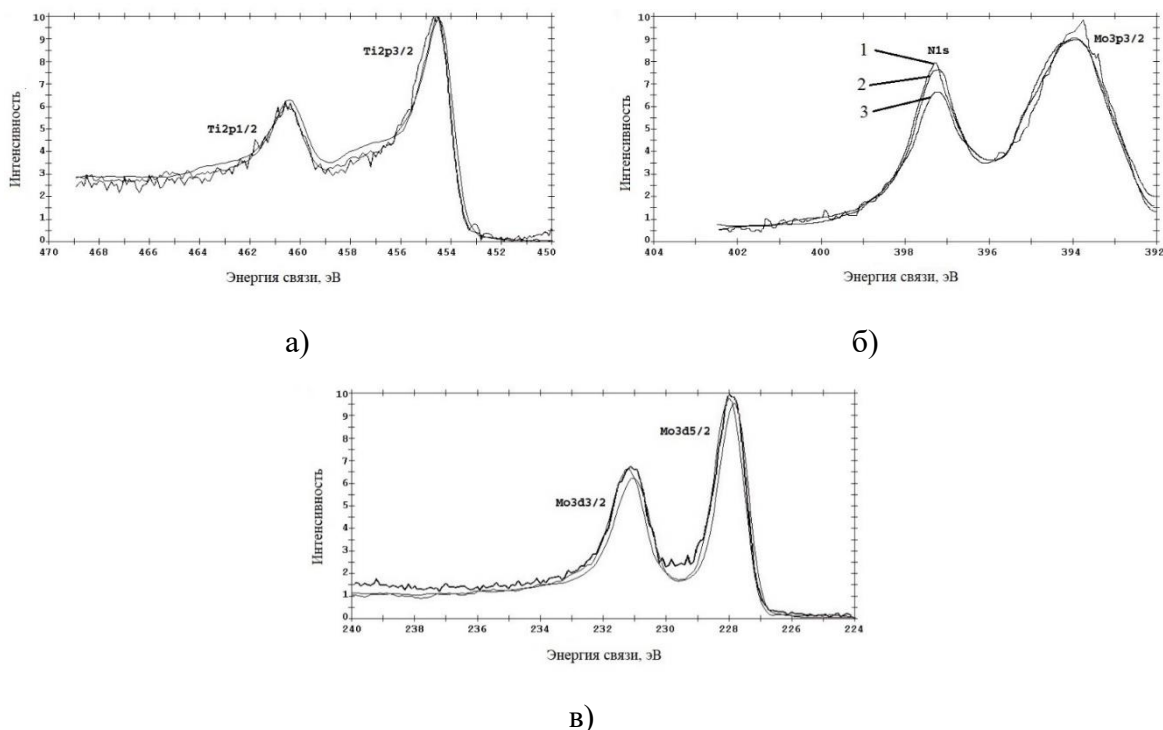


Рисунок 3.4 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры: а) Ti2p из слоя на основе Ti; б) N1s+Mo3p; в) Mo3d из слоя на основе Mo для покрытий (1 – $U_b = -140$ В, $P(N_2) = 0,3$ Па; 2 – $U_b = -120$ В, $P(N_2) = 0,3$ Па; 3 – $U_b = -120$ В, $P(N_2) = 0,5$ Па).

Проведенные нами исследования энергий связи Mo3d фотоэлектронов на контрольных образцах Mo и его нитридов Mo₂N и MoN показывают практически одинаковые их значения для Mo и Mo₂N, равные 228,0 эВ, и 228,25 эВ для MoN, что связано с преимущественной металлической связью в этих нитридах [168]. Это свидетельствует об ограниченности метода РФЭС для идентификации молибденсодержащих фаз в синтезированных покрытиях.

В пользу отсутствия в составе покрытий фазы MoN может свидетельствовать факт наличия энергетического сдвига между энергиями N1s и Mo3p фотоэлектронов, в данном случае равного 3,25 эВ. Согласно [168] такой размер сдвига соответствует фазе Mo₂N, в то время как для MoN он должен составлять 2,05-2,45 эВ.

Полученные данные свидетельствуют о том, что U_b и $P(N_2)$ оказывает существенное влияние на нитридообразование в материале покрытия. Повышение их значений (см. табл. 3.1) приводит смещению равновесия системы в сторону образования нитридов молибдена (рис. 3.5). В случае неизменного напряжения смещения, подаваемого на подложку (постоянной энергии

напыляемых частиц), повышение $P(N_2)$ с 0,3 Па до 0,5 Па приводило к переходу фазового состава покрытия Ti-Al-Mo-N от TiN-Mo-Mo₂N к TiN-Mo₂N, то есть к отсутствию в составе покрытия металлического молибдена. Тот же эффект достигался за счет повышения U_b до -140 В. Смещение фазового равновесия в сторону двухфазного состояния при росте $P(N_2)$ и U_b покрытия определяется меньшим отрицательным значением энергии Гиббса образования Mo₂N (–138,1 кДж/моль·К) по сравнению с TiN (–294,4 кДж/моль·К), требующим для смещения термодинамического равновесия в сторону образования Mo₂N увеличения энергии напыляемых ионов или повышения парциального давления азота.

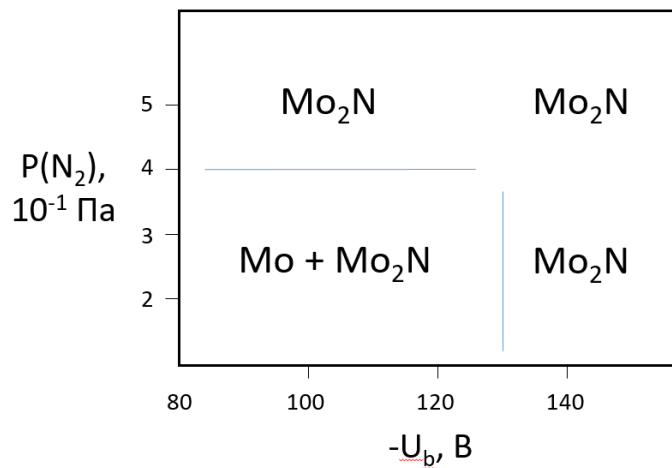


Рисунок 3.5 – Экспериментально полученная диаграмма зависимости формирования молибденсодержащих фаз в покрытиях Ti-Al-Mo-N, полученных методом ионно-фазового вакуумно-дугового осаждения, от потенциала смещения, подаваемого на подложку, и парциального давления азота

Для покрытий состава Ti-Al-Mo-Ni-N энергия связи Ni2p_{3/2} фотоэлектронов составила 852,8 эВ (рис 3.6), что соответствует металлическому состоянию [170]. С учетом отсутствия рефлексов никеля на рентгеновских дифрактограммах можно предположить, что никель в покрытиях находится в рентгеноаморфном состоянии в виде тонкой прослойки на границах нитридных зерен.

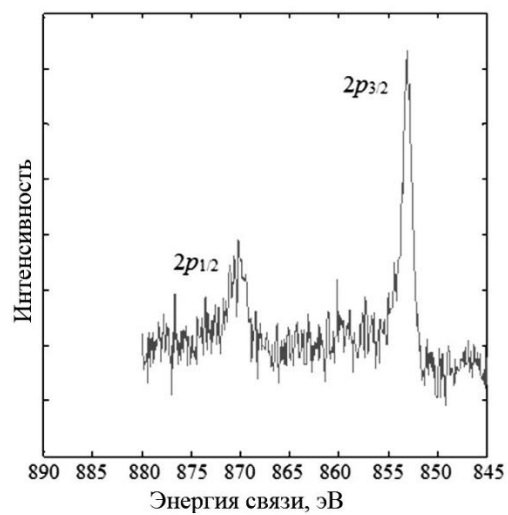
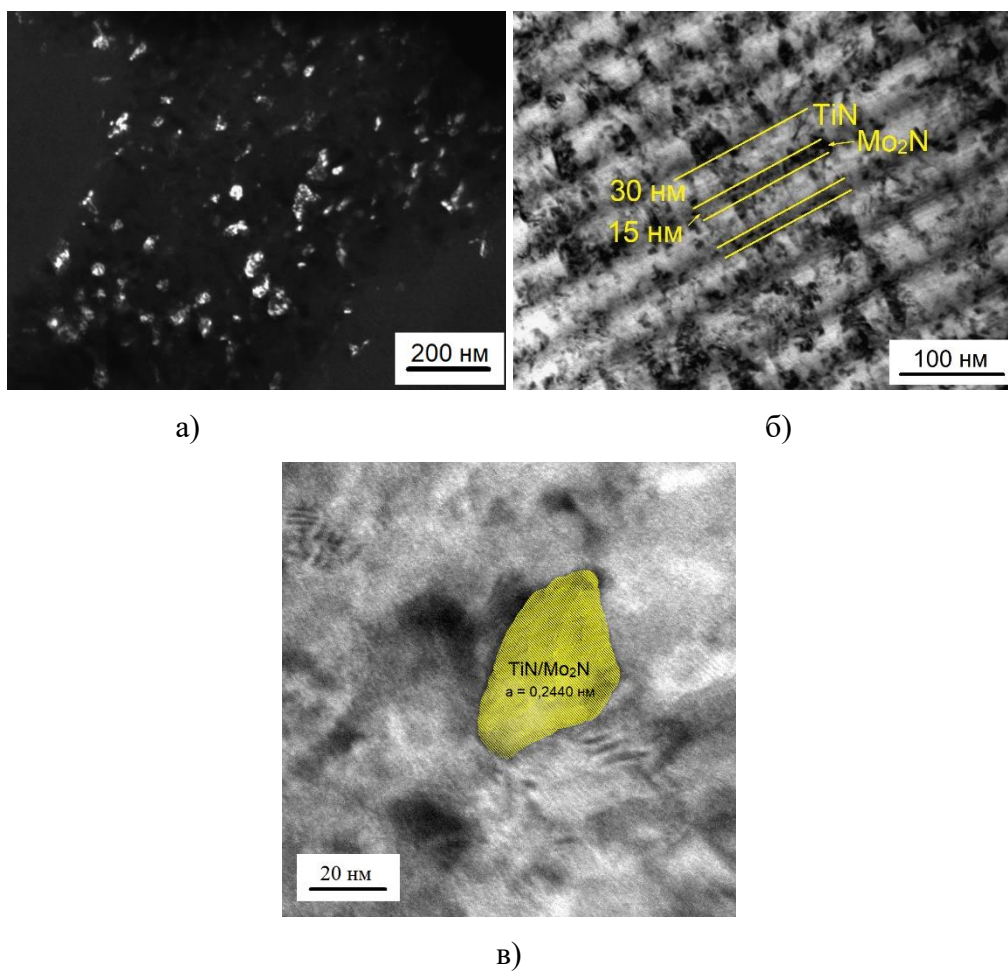


Рисунок 3.6 – спектр высокого разрешения Ni2p в покрытии Ti-Al-Mo-Ni-N



а — темнопольное изображение покрытия; б — светопольное изображение поперечного сечения покрытия; в — изображение высокого разрешения

Рисунок 3.7 – Характерные изображения структуры покрытия Ti-Al-Mo-N.

Анализ структуры покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N, проведенный с использованием ПЭМ, демонстрирует наличие наноструктуры (рис. 3.7, 3.8). По полученным темнопольным изображениям можно заключить, что полученные покрытия обладают средним размером зерна порядка 30 – 40 нм, а также характеризуются многослойной архитектурой с толщиной слоя, сопоставимой с размером зерна. В случае покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N наблюдается снижение периода модуляции снизился в 1,5 раза – с 45 нм до 30 нм, а средний размер зерна – до величин порядка 10 нм. Также следует отметить наличие более четкой границы между слоями (рис. 3.7а), что может быть объяснено барьерным эффектом никеля на взаимную диффузию нитридов титана и молибдена при формировании покрытия. О барьерной роли никеля сообщается в [103, 104].

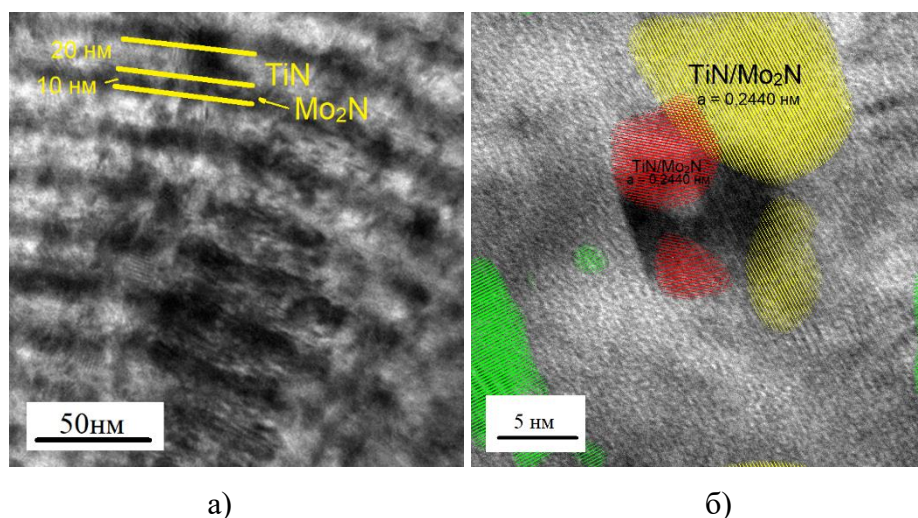


Рисунок 3.8 – Структура покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N: (а) поперечное сечение покрытия; (б) снимок ПЭМ высокого разрешения

Линии на электронограммах, снятых с покрытий, полученных при разных параметрах осаждения, могут быть отнесены к нитридным фазам титана и молибдена, которые не представляется возможным разделить из-за наложения линий ввиду схожести межплоскостных расстояний данных фаз, также можно заключить о присутствии металлического молибдена в случае $U_b = -120$ В и $P(N_2) = 0,3$ Па (рис. 3.9)

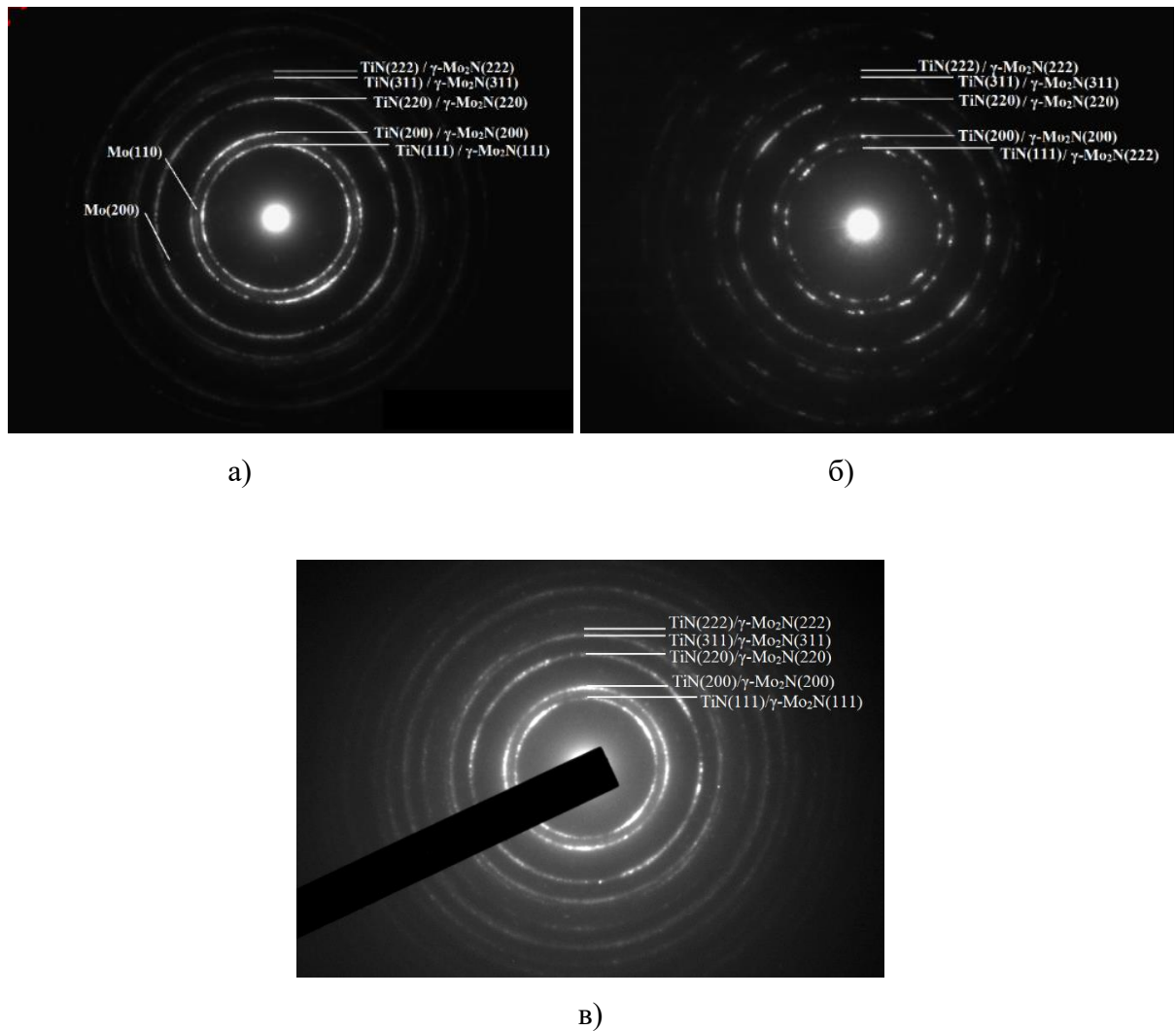


Рисунок 3.9 – Типичные электронограммы полученных покрытий Ti-Al-Mo-N с фазовым составом (Ti,Al)N-Mo-Mo₂N (а) и (Ti,Al)N-Mo₂N (б) и Ti-Al-Ni-Mo-N (в)

По полученным при помощи ПЭМ изображениям был рассчитан средний размер зёрен и построено распределение зёрен по размерам для покрытий составов Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N. Полученные результаты представлены на рисунке 3.10.

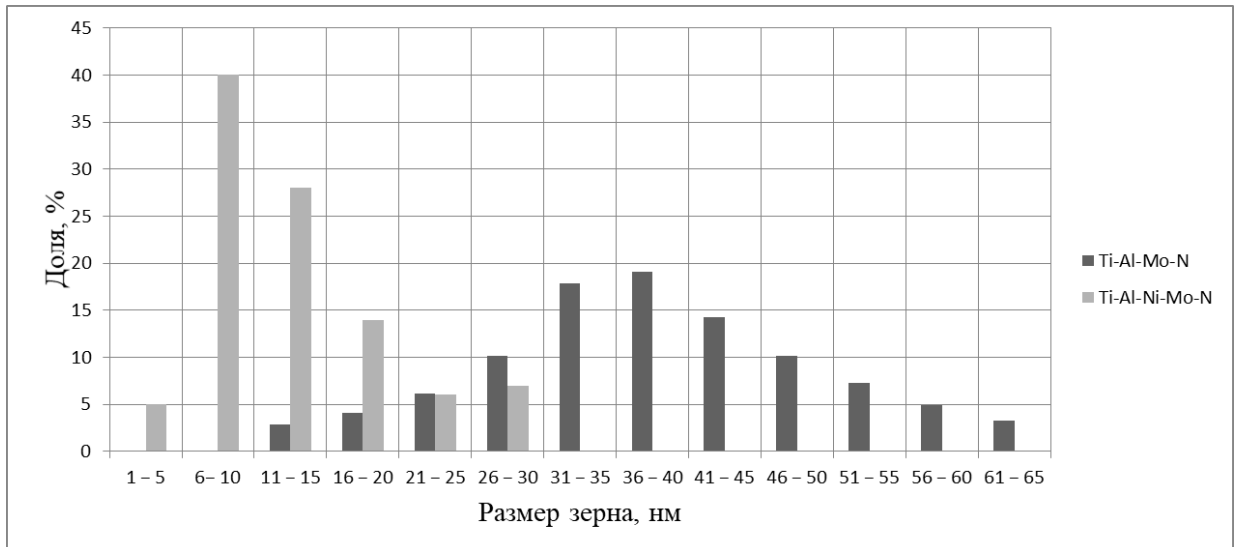


Рисунок 3.10 – График распределения зёрен TiN в покрытиях по размерам

Из графика видно, что в полученных покрытиях имеет место нормальное распределение зерен по размерам, что говорит об отсутствии превалирования отдельного фактора, определяющего конечную дисперсность конденсирующейся системы. В этом случае основным процессом, влияющим на размер сформированных кристаллитов можно считать их величину критического зародыша. Для системы Ti-Al-Mo-Ni-N происходит измельчение зеренной структуры нитридной фазы покрытия.

3.3 Исследование макронапряженного состояния полученных покрытий

Важной структурной характеристикой, определяющей функциональные характеристики износостойкого покрытия, является уровень остаточных макронапряжений в материале. По данным, полученным из исследований макронапряженного состояния покрытий (рис. 3.11), можно сделать вывод о том, что Ni значительно снижает величину сжимающих макронапряжений: с $\sigma = -2,25$ ГПа для образца Ti-Al-Mo-N, до $\sigma = -0,58$ ГПа для образца Ti-Al-Mo-Ni-N.

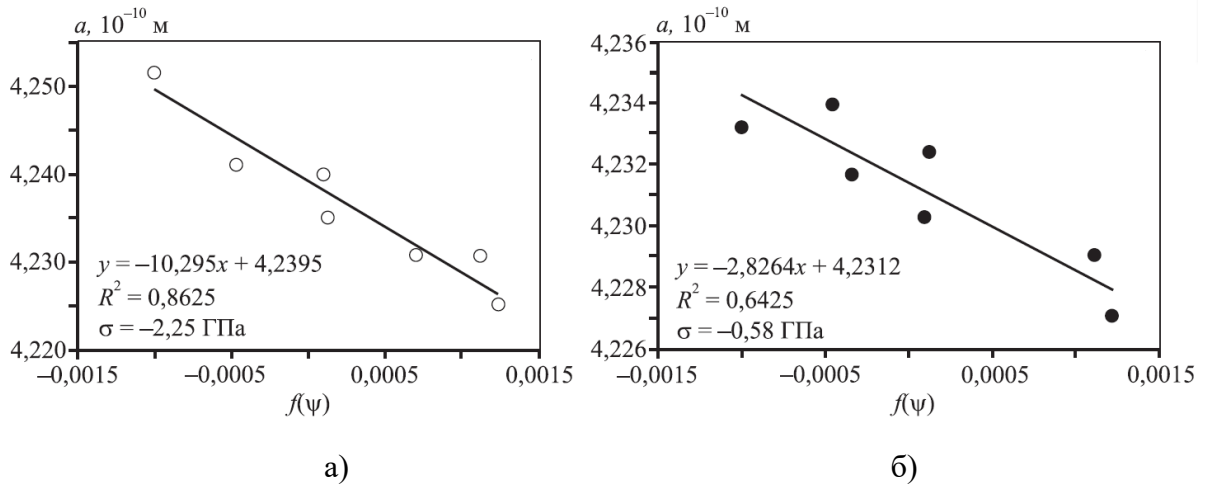


Рисунок 3.11 – Зависимость периода решетки TiN a от функции $f(\psi)$ для покрытия (а) Ti–Al–Mo–N и (б) Ti–Al–Mo–Ni–N

Механизмом такого эффекта может быть релаксация возникающих термических и концентрационных напряжений за счет деформации пластичной металлической фазы никеля.

3.4 Моделирование процесса роста покрытий в реализуемых условиях осаждения

Для оценки возможности прогнозирования структуры осаждаемых покрытий было проведено моделирование процесса их формирования в условиях осаждения с использованием планетарного механизма вращения подложек, применяемого в нашей работе. Для этого была применена математическая модель расчета скорости роста пленок, описанная в [171] и усовершенствованная в [172] с учетом коэффициентов распыления и отражения ионов. В рамках данной работы модель была дополнена и скорректирована с учетом формирования покрытия на основе нитридных фаз. В основе модели лежат следующие основные предположения:

- распыленные частицы материала катода движутся прямолинейно без взаимодействия с частицами окружающей среды;
- их конденсация происходит непосредственно в точке соударения с поверхностью подложки;
- количественное распределение испаренных частиц подчиняется закону косинуса;
- испаряемые частицы выходят из каждой точки поверхности катода равновероятно.

Если принять скорость испарения материала катода за v_0 , то за время Δt с площади поверхности катода $d\sigma$ испарится масса $m_0 = v_0 d\sigma \Delta t$. Из нее в направлении телесного угла $d\Omega$ (рис. 3.12) испустится масса $dm = v_0 d\sigma \Delta t d\Omega$.

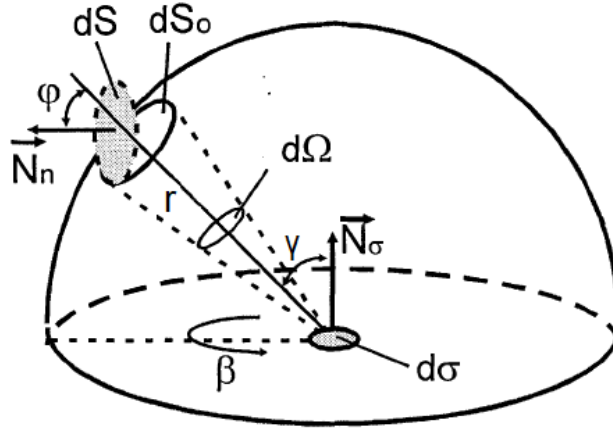


Рисунок 3.12 – Схема расчета скорости испарения материала катода и роста покрытия на поверхности подложки.

При учете предположения о распределении частиц по закону косинуса, можно определить скорость испарения в направлении $d\Omega$ как $v = kv_0 d\sigma \cos\gamma$, тогда $dm = kv_0 d\sigma \cos\gamma \Delta t d\Omega$. Из схемы, представленной на рис. 3.12 видно, что

$$d\Omega = \frac{dS_0}{r^2} = \frac{r \cdot d\gamma \cdot r \cdot d\beta}{r^2} = d\gamma \cdot d\beta. \quad (3.1)$$

Интегрируя по углам γ и β в пределах от 0 до $\pi/2$ и от 0 до 2π , соответственно, получаем полную массу испаренного материала из площади $d\sigma$:

$$m = \Delta t \cdot d\sigma \cdot k \cdot v_0 \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^{\pi/2} \cos\gamma \cdot d\gamma = \Delta t \cdot d\sigma \cdot k \cdot v_0 \cdot 2\pi. \quad (3.2)$$

С другой стороны, вначале мы определили массу испаренного с $d\sigma$ материала как $m_0 = v_0 d\sigma \Delta t$. Отсюда при $m = m_0$ следует, что $k = 1/2\pi$.

Масса металла, которая достигнет площадки подложки dS за время Δt , равна:

$$dm = p(1 - Y) \Delta t d\sigma k v_0 \cos\gamma \frac{dS_0}{r^2} = p(1 - Y) \Delta t d\sigma k v_0 \cos\gamma \frac{dS \cos\varphi}{r^2}, \quad (3.3)$$

где p – коэффициент конденсации, Y – коэффициент распыления.

На подложке формируется нитридная фаза, поэтому масса результирующего покрытия увеличится по сравнению с массой металла, достигшего подложки, за счет добавления атомов азота. Количество вещества формируемого нитрида будет соответствовать соотношению

$$N = \frac{dm}{M_M}, \quad (3.4)$$

Где M_M – молярная масса металла.

Масса сформированного покрытия на участке dS за время Δt составит

$$dm_c = NM_c = dm \frac{M_c}{M_M}, \quad (3.5)$$

где M_c – молярная масса материала покрытия.

Скорость прироста массы покрытия тогда будет определяться следующим уравнением:

$$v_c = \frac{dm_c}{dS\Delta t} = \frac{p(1-Y)d\sigma kv_0 \cos\gamma \cos\varphi}{r^2} \cdot \frac{M_c}{M_M}. \quad (3.6)$$

При этом

$$\frac{dm_c}{dS\Delta t} = \frac{\rho dV}{dS\Delta t} = \frac{\rho dS\Delta h}{dS\Delta t} = \rho \frac{\Delta h}{\Delta t}, \quad (3.7)$$

где ρ – плотность материала покрытия.

Таким образом, скорость прироста толщины покрытия

$$\frac{\Delta h}{\Delta t} = \frac{p(1-Y)d\sigma kv_0 \cos\gamma \cos\varphi}{\rho r^2} \cdot \frac{M_c}{M_M}. \quad (3.8)$$

Результирующую толщину можно вычислить, проинтегрировав уравнение (3.8) по всей поверхности катода.

Коэффициент конденсации рассчитывался как $p = 1 - R$, где R – коэффициент отражения:

$$R = Ae^{-b},$$

где $A = 0,1$; $b = 0,3$ – коэффициенты [173].

ε – безразмерная энергия.

$$\varepsilon = \frac{m_2 Ea}{(m_1 + m_2)Z_1 Z_2 e^2}, \quad (3.9)$$

где m_1 и m_2 – массы иона и атома бомбардируемого материала;

Z_1 и Z_2 – атомные номера иона и бомбардируемого материала;

E – энергия иона, эВ;

a – радиус экранирования:

$$a = \frac{0,8853a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}, \quad (3.10)$$

a_0 – боровский радиус ($a_0 = 0,529 \text{ \AA}$).

При этом в случае ионного распыления химического соединения (в нашем случае нитрида) с поверхности подложки при бомбардировке осаждаемыми частицами в целях упрощения можно рассматривать как распыление однокомпонентной системы, а m_2 и Z_2 рассчитывать, как $X_A m_{2A} + X_B m_{2B}$ и $X_A Z_{2A} + X_B Z_{2B}$, где X_A и X_B – атомные доли элементов A и B в соединении, соответственно [174].

Коэффициент распыления материала рассчитывался в соответствии с каскадной теорией Зигмунда [175]:

$$Y = \frac{0,042\alpha S_n(E)}{U}, \quad (3.11)$$

где α – коэффициент, характеризующий долю энергии, направленную на распыление, и зависящий от соотношения m_2/m_1 ;

$S_n(E)$ – сечение торможения ионов в ядерных соударениях;

U – энергия связи атомов бомбардируемого материала (в нашем случае за нее будет принята энергия атомизации соответствующего нитрида).

$$S_n(E) = \frac{4\pi \cdot a \cdot e^2 m_1 Z_1 Z_2 s_n(\varepsilon)}{(m_1 + m_2)}, \quad (3.12)$$

где $s_n(\varepsilon)$ – универсальная функция, зависящая от выбора кулоновского потенциала и определяемая из табличных значений, приведенных в [175].

Для расчета параметра α использовалась эмпирическая формула, описанная в [174]:

$$\alpha = 0,15(1 + m_2/m_1)^{0,7}. \quad (3.13)$$

Полный оборот планетарного механизма вращения подложек составлял 90 с, из них подложки находились в зоне испарения каждого из катодов в течение 30 с. При этом за счет дополнительного вращения подложек вокруг своей оси время нахождения лицевой стороны пластины к испарителю составляло 15 с. Параметры r , φ и γ во время движения подложки постоянно изменяются, поэтому для расчетов использованы их усредненные значения: $r = 273$ см; $\cos\gamma = 0,9985$; $\cos\varphi = 0,8536$. Скорость испарения катодов определялась экспериментально путем фиксирования убыли массы за фиксированное время процесса.

Таблица 3.2 – Сравнение расчетных и измеренных толщин слоев TiN и Mo₂N в полученных покрытиях.

Покрытие	Слой	Рассчитанная толщина, нм	Измеренная толщина, нм
Ti-Al-Mo-N	TiN	38	~30±10
	Mo ₂ N	19	~15±4
Ti-Al-Mo-Ni-N	TiN	26	~20±5
	Mo ₂ N	19	~15±4

Полученный расчет следует считать оценочным в силу сделанных в нем допущений. Кроме прочего, он не учитывает возможность осаждения материала с противоположного катода во время оборота к нему при планетарном вращении подложек в камере (см. рис. 3.13).

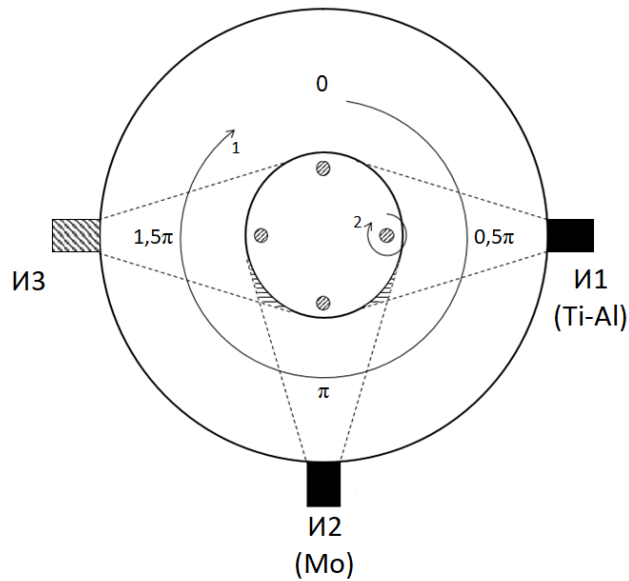


Рисунок 3.13 – Схема осаждения покрытий и вращения подложек

Из схемы видно, что при обращении столика к тому или иному испарителю (И) на подложке будет осаждаться не монослой на основе материала этого испарителя, а субслоистая структура за счет вращения подложки вокруг своей оси (траектория 2) и попеременного ее обращения к «ближнему» и противоположному «дальному» катоду.

Расчет массопереноса для такой конфигурации осуществлялся согласно математической модели Монте-Карло расчета плазменных потоков, разработанной на кафедре ФНСиВТМ НИТУ «МИСиС» [176-177]. На рисунке 3.14 представлены результаты расчета концентрационного профиля плазменных потоков в зависимости от положения подложек в реакционной камере. За один оборот по большой траектории подложки совершают девять оборотов вокруг своей оси, что приводит к формированию девяти пиков концентрации на получаемом графике.

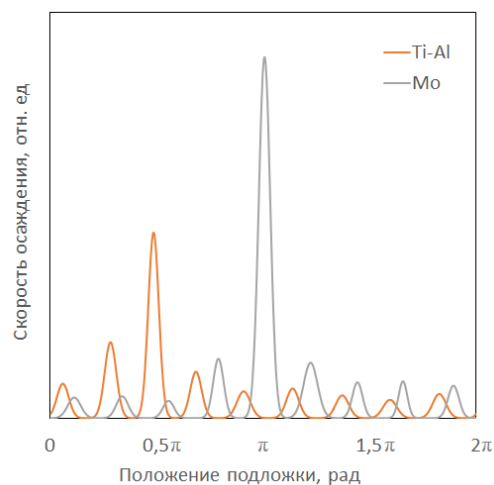


Рисунок 3.14 – Концентрационный профиль плазменных потоков на поверхность подложек при осаждении покрытий Ti-Al-Mo-N с использованием катодов Mo и VT5.

Рассчитанные профили могут быть приведены к экспериментально полученным значениям концентрации элементов в покрытии. Площадь под кривыми соответствует концентрациям элементов, полученным при анализе состава покрытий методом РФЭС. Полученный соответствующий концентрационный профиль приведен на рисунке 3.15.

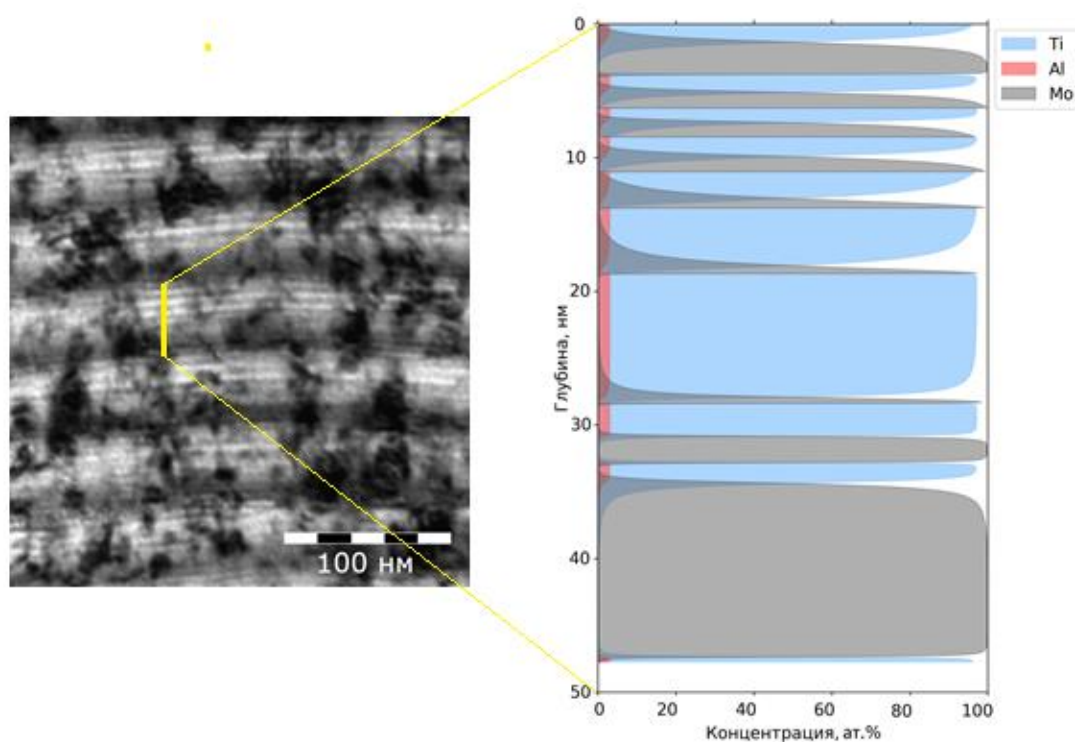


Рисунок 3.15 – ПЭМ-снимок субслоистой структуры покрытия Ti-Al-Mo-N и профиль распределения металлических элементов в покрытии при периоде модуляции 45 нм.

Полученная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 3.15) и иллюстрирует возможность формирования сложной слоистой структуры покрытий с присутствием субслоев при реализованной конфигурации распылительной системы.

3.5 Термическая стабильность структуры покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N

Термическая стабильность структуры и состава покрытий имеет большое значение для материалов, работа которых связана с наличием нагрева. Это особенно важно для неравновесных структур, примером которых являются разрабатываемые материалы. От стабильности структуры покрытий будут зависеть все структурнозависимые характеристики, в первую очередь такие как твердость, трещиностойкость. Результаты исследования параметров субструктуры (параметров решетки, микродеформации и размеров ОКР) покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N,

подверженных отжигу в вакууме при различных температурах, приведены в таблицах 3.3 и 3.4, соответственно.

В процессе отжига в покрытии Ti-Al-Mo-N с содержанием Mo 33 ат.% наблюдается снижение уровня микродеформаций с 1,00 до 0,30 %, в то время как в материале с 8 ат.% Mo имеет место изменение с 1,64 до 0,40 %. Данное явление может быть связано с выравниванием состава в пределах слоев за счет диффузии атомов Mo в слой TiN и формированием нитридов типа $Ti_xMo_{1-x}N$ с переменным x в переходных зонах. В результате этого атомы Mo занимают узлы подрешетки титана в TiN и снижают уровень искажения его кристаллической структуры ввиду близости значений атомарных радиусов Mo и Ti близки [178]. Данные о сохранении стабильности фазы $Ti_xMo_{1-x}N$ в рамках исследованных температур находятся в соответствии с результатами, описанными в литературе [151].

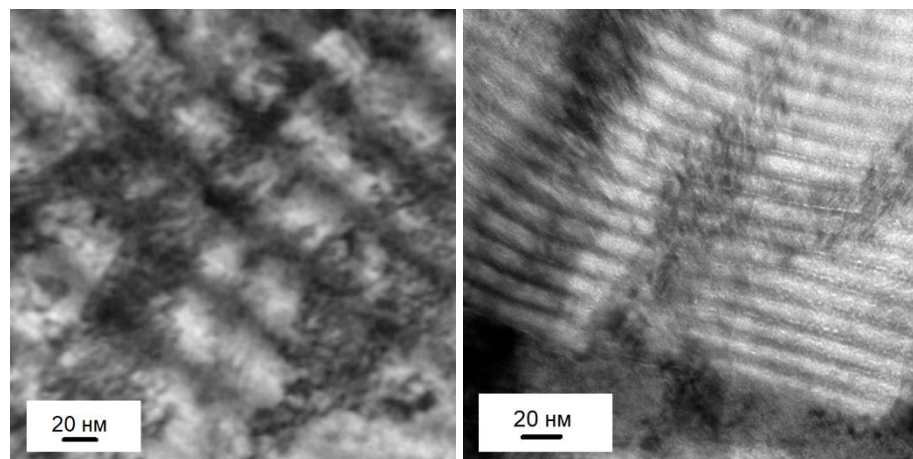
Таблица 3.3 – Характеристики фазы TiN в покрытии Ti-Al-Mo-N после отжига в вакууме в течение часа

Параметр	Содержание Mo, % (ат.)	Температура отжига, °C			
		0	400	500	600
ОКР, нм	33	23±1	44±1	54±1	55±1
	8	20±1	27±1	28±1	30±1
Микродеформации ϵ , %	33	1,00 ±	0,30 ±	0,33 ±	0,30 ±
		0,01	0,02	0,04	0,03
	8	1,64 ±	1,68 ±	0,44 ±	0,40 ±
		0,01	0,04	0,03	0,04
Параметр решетки a , Å	33	4,2421 ±	4,2396 ±	4,2375 ±	4,2386 ±
		0,11	0,10	0,08	0,10
	8	4,2200 ±	4,2345 ±	4,2023 ±	4,2112 ±
		0,9	0,11	0,09	0,10

После отжига при температуре 600 °C покрытия Ti-Al-Mo-N с 33 ат.% Mo (серия 4) и 8 ат.% Mo (серия 1) демонстрируют сохранение слоистой архитектуры (Рисунок 3.16). Одновременно с этим наблюдается рост ОКР TiN с 23 до 55 нм для покрытия серии 1 и с 20 до 30 нм для серии 4. Такое различие может быть связано с различной толщиной слоя TiN в покрытиях двух составов (60 и 30 нм для серий 1 и 4, соответственно), которые ограничивают рост кристаллитов во время отжига.

Таблица 3.4 – Характеристики фазы TiN в покрытии Ti-Al-Mo-Ni-N после отжига в вакууме в течение часа

Параметр	Содержание Ni, % (ат.)	Температура отжига, °C			
		0	400	500	600
ОКР, нм	2	20 ± 1	22 ± 1	23 ± 1	24 ± 1
	7	13 ± 1	12 ± 1	14 ± 1	25 ± 1
Микродеформации ϵ , %	2	0,55 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,13 ± 0,04	0,11 ± 0,03
		0,98 ± 0,01	0,76 ± 0,04	0,90 ± 0,03	0,87 ± 0,04
	7	0,98 ± 0,01	0,76 ± 0,04	0,90 ± 0,03	0,87 ± 0,04
		0,98 ± 0,01	0,76 ± 0,04	0,90 ± 0,03	0,87 ± 0,04
Параметр решетки a, Å	2	4,2399 ± 0,12	4,2344 ± 0,11	4,2339 ± 0,11	4,2331 ± 0,11
		4,2399 ± 0,12	4,2344 ± 0,11	4,2339 ± 0,11	4,2331 ± 0,11
	7	4,2339 ± 0,10	4,2400 ± 0,11	4,2454 ± 0,12	4,2487 ± 0,12
		4,2339 ± 0,10	4,2400 ± 0,11	4,2454 ± 0,12	4,2487 ± 0,12



а) б)

Рисунок 3.16 – ПЭМ-изображения покрытий Ti-Al-Mo-N после отжига при температуре 600 °C в вакууме в течение часа: а) с содержанием Mo 8 % (ат.); б) с содержанием Mo 33 % (ат.)

В случае покрытий Ti-Al-Mo-Ni-N с 2 ат.% Ni при повышении температуры отжига у TiN наблюдается уменьшение параметра решетки. ОКР увеличивается при увеличении температуры отжига, причём нелинейно. При 7 ат.% Ni параметр решетки TiN увеличивается при отжиге, что может быть связано с растворением нитридов Ti и Mo друг в друге и снижению барьерной функции никеля между нитридными слоями. Стоит отметить, что в покрытии системы Ti-Al-Mo-N наблюдалось более резкое снижение микродеформаций. Возможно, это обусловлено

различием в химическом составе. Ni может снижать скорость диффузии слоёв и влиять на стабилизацию фазы Mo_2N со структурным типом B1.

Глава 4. Функциональные характеристики наноструктурных покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N

4.1 Физико-механические характеристики покрытий Ti-Al-Mo-N

Таблица 4.1 – Физико-механические свойства наноструктурированных покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N

Серия покрытий	H, ГПа	E, ГПа	H/E	H ³ /E ²	W _p , %
1	37±2	704±30	0,053	0,102	56
2	39±2	707±30	0,055	0,119	50
3	38±2	719±32	0,053	0,106	59
4	38±2	690±28	0,055	0,115	57
5	36±2	692±28	0,052	0,097	56
6	46±2	575±23	0,080	0,294	61
7	42±2	593±24	0,071	0,211	69
8	40±2	586±23	0,068	0,186	57
9	45±2	562±23	0,080	0,288	55

По полученным данным можно заключить, что наноструктурированные многослойные покрытия Ti-Al-Mo-N обладают значениями твердости, значительно превышающими твердость TiN, TiAlN и прочих покрытий этого класса, рассмотренных в обзоре литературных данных. Одновременно с этим они характеризуются и относительно высокой вязкостью разрушения, о которой судили по значению относительной работы пластического деформирования при индентировании W_p , существенно превосходящей аналогичные показатели для покрытий TiN и TiAlN [64]. Сочетание высокой твердости покрытий с заметной вязкостью достигается за счет формирования в покрытиях нанокристаллической структуры, характеризующейся большой протяженностью границ зерен, которые препятствуют развитию трещин в покрытии [179]. Следует отметить, что в случае осаждения покрытия при значениях $P(N_2)$ ниже 0,5 Па и U_b ниже 140 В, когда в его составе содержится металлический молибден (серия 2), наблюдалось падение W_p покрытия до 50 % и ниже, таким образом, можно сделать вывод, что критерием получения покрытия, характеризующегося одновременным сочетанием высоких характеристик твердости и вязкости разрушения в исследованных системах является образование нитридных фаз молибдена без присутствия остаточной металлической фазы. В этом случае в покрытии формируется

слоистая архитектура на основе чередования нитридов титана и молибдена. В силу схожести их кристаллической структуры и параметров решеток при осаждении такого состава за счет когерентности решеток формируется структура без четких границ раздела слоев, с плавными переходами между нитридом титана и молибдена через фазу сложного нитрида $(\text{Ti,Al})_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}_y$. О возможности формирования сложного нитрида $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}_y$ в интервале значений x от 0 до 1 хорошо известно из литературы [142]. Это обеспечивает хорошую адгезию между слоями и высокие механические характеристики покрытия, так как слоистое покрытие ведет себя как однородный материал. В случае присутствия включений металлического Mo структура теряет свою однородность, что сказывается на прочностных характеристиках. Нарушается когерентность границ раздела фаз в покрытии, а включения молибдена становятся точками скопления дислокаций и начала развития трещин, за счет чего, в частности, снижается вязкость разрушения покрытия.

Результатом структурных изменений, происходящих при введении никеля в состав покрытия (серии 6-9, табл.4.1), является повышение твердости материала покрытия до величин порядка 46 ГПа, а также относительной работы пластического деформирования до 70 %. Одновременный рост твердости и снижение уровня макронапряжений в покрытии Ti-Al-Mo-Ni-N свидетельствует о том, что макронапряжения в данном случае не являются характеристикой, определяющей ее высокое значение, а связано оно именно с измельчением зеренной структуры материала.

Следует отметить значительное повышение характеристик H/E и H^3/E^2 , характеризующих сопротивление материала упругой и пластической деформации, соответственно, при введении в состав покрытия никеля и связанным с этим измельчением размера кристаллитов покрытия (табл. 4.1).

Снижение уровня микродеформаций, наблюдаемое в процессе высокотемпературного отжига покрытий Ti-Al-Mo-N (табл. 3.3) приводило к снижению твердости покрытий с 38 до 24 и 21 ГПа для покрытий, характеризующихся содержанием молибдена 33 и 8 ат.% соответственно. Твердость покрытий Ti-Al-Mo-Ni-N после аналогичной термообработки снижается до величин порядка 24 и 28 ГПа для покрытий с 2 и 7 ат. % Ni, соответственно, что превышает твердость покрытий Ti-Al-Mo-N.

4.2 Адгезионная прочность и характер разрушения покрытий Ti-Al-Mo-N

Одной из наиболее важных характеристик износостойких покрытий является их адгезионная и когезионная прочность. Для ее определения в случае применения твердого сплава ВК6 в качестве основы были проведены испытания по скрайбированию. На рисунке 4.1

представлены графики изменения регистрируемых параметров акустической эмиссии АЕ, силы трения FF и коэффициента трения μ в ходе измерительного царапания с возрастающей нагрузкой.

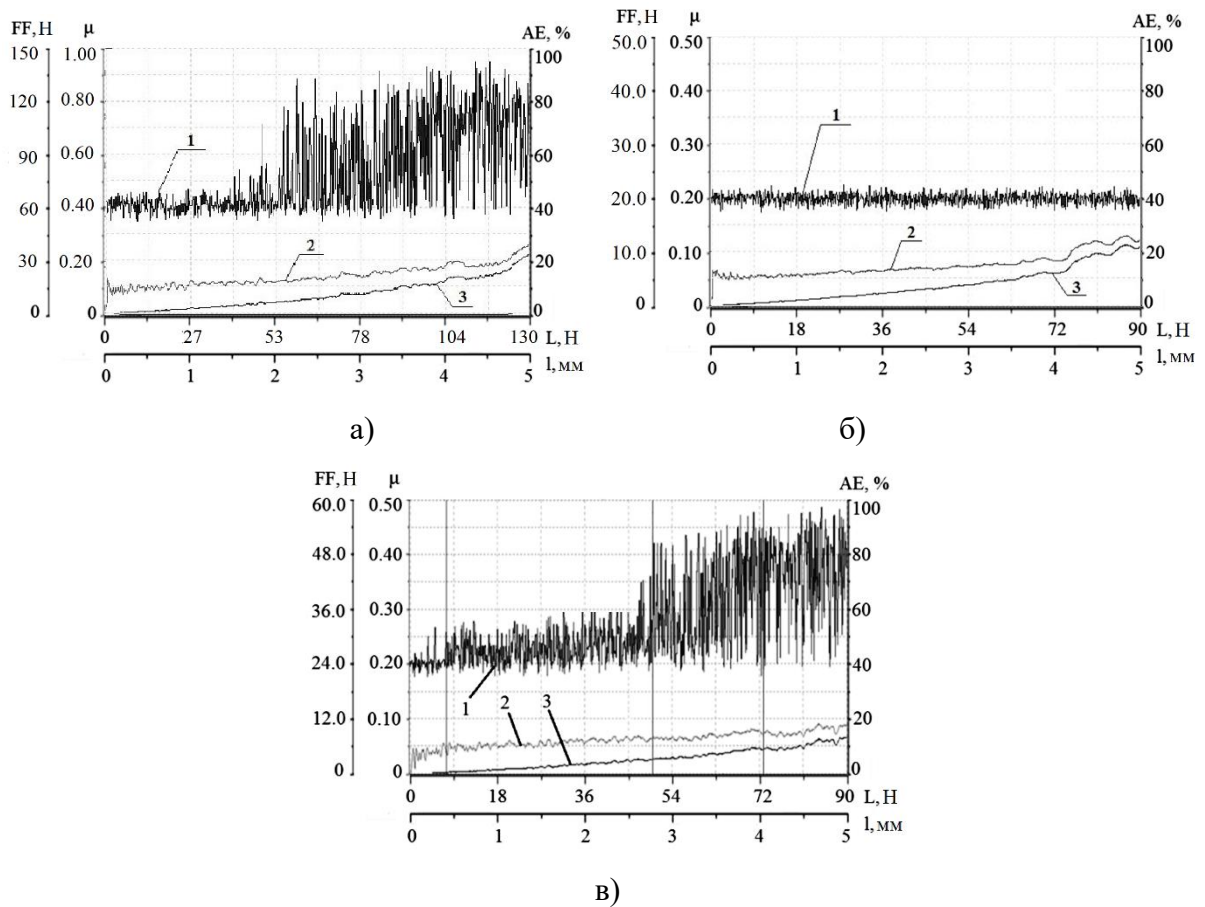


Рисунок 4.1 – Кривые зависимостей акустической эмиссии (1), силы трения (2) и коэффициента трения (3) от приложенной нагрузки при измерительном царапании наноструктурных покрытий Ti-Al-Mo-N с присутствием металлического Mo (а), Ti-Al-Mo-N с нитридным составом (б) и Ti-Al-Ni-Mo-N (в)

Результаты измерительного царапания показывают, что для покрытия Ti-Al-Mo-N, содержащего металлический молибден, нагрузка L_{CI} , соответствующая началу интенсивного растрескивания материала, составляет порядка 50 Н. На соответствующих микрофотографиях поверхности царапины можно увидеть появление поперечных трещин при нагрузке от 57,7 Н (рис. 4.2 в,г). В то же время при испытании покрытия, отвечающего составу (Ti,Al)N-Mo₂N, амплитуда акустической эмиссии практически не меняется на протяжении всего испытания, что свидетельствует об отсутствии интенсивного растрескивания материала. Вместо этого разрушение покрытия происходит по механизму пластического выдавливания материала из царапины. О высоком уровне пластичности материала этих покрытий также свидетельствует изгибание неоднородностей на поверхности, унаследованных от нанесенных на подложку

параллельных рисок, в направлении движения индентора (рис. 4.3 б, в). Это находится в соответствии с данными измерения W_p покрытий.

Резкое изменение интенсивности роста коэффициента и силы трения, говорящее о частичном истирании покрытия и достижении индентором подложки, происходит при нагрузке L_{C3} порядка 104 Н в случае покрытия Ti-Al-Mo-N содержащего металлический молибден, и при 75 Н в случае покрытия нитридного состава. Это подтверждается и визуальными наблюдениями дна царапин (рис. 4.2, 4.3) Полученные значения нагрузок L_{C3} говорят о высокой прочности сцепления исследованных покрытий с твердосплавной подложкой.

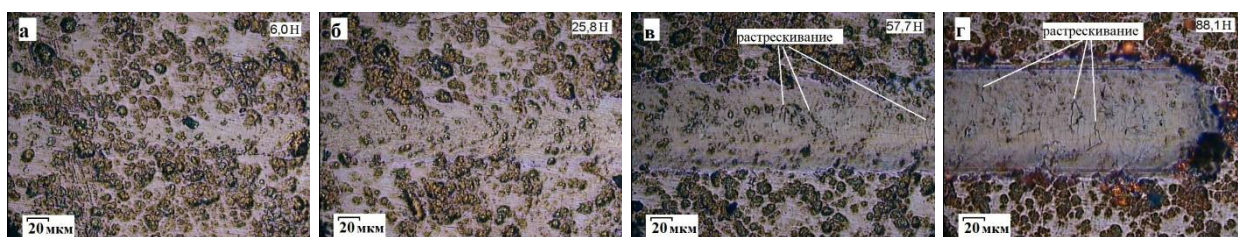


Рисунок 4.2 – Микрофотографии царапины после скрайбирования образца с покрытием Ti-Al-Mo-N, содержащим металлический Mo

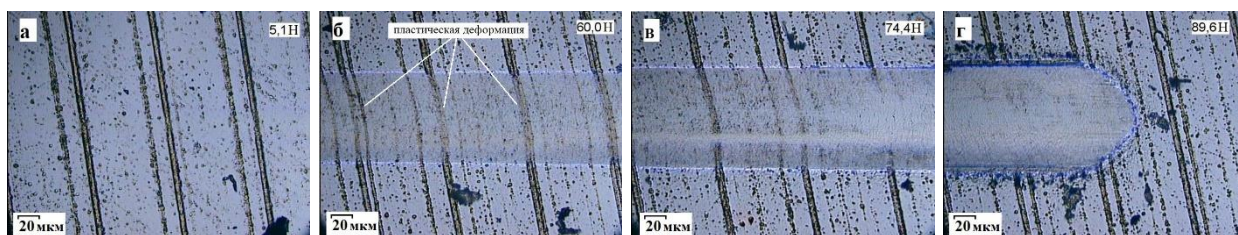


Рисунок 4.3 – Микрофотографии царапины после скрайбирования образца с покрытием Ti-Al-Mo-N нитридного состава (Ti,Al)N-Mo₂N

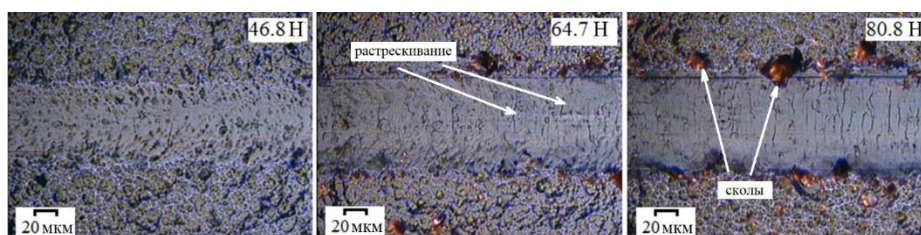


Рисунок 4.4 – Микрофотографии царапины после скрайбирования образца покрытия с покрытием Ti-Al-Mo-Ni-N

Покрyтия состава Ti-Al-N в аналогичных испытаниях демонстрируют интенсивное растрескивание уже при нагрузках на индентор выше 30 Н с формированием крупных сколов по краям царапины, и вскрытие подложки при 50 Н [64]. Введение нитрида молибдена в покрытия

Ti-Al-N в количестве, отвечающем итоговому содержанию молибдена порядка 20 ат. %, приводит к значительному увеличению пластичности и его стойкости образованию и развитию трещин. Учитывая описанную в главе 2 возможность интерпретации данного исследования как стойкости покрытий к абразивному изнашиванию, а также с учетом данных об относительной работе пластической деформации (табл. 4.1) можно сделать вывод, что введение молибдена и формирование нано-многослойной структуры оказывает положительное влияние на стойкость покрытия в условиях воздействия абразивных частиц. Кроме того переход покрытия системы Ti-Al-Mo-N от фазового состава (Ti,Al)N-Mo-Mo₂N к (Ti,Al)N-Mo₂N сопровождается значительным увеличением вязкости разрушения покрытия и сменой характера его разрушения при царапании с хрупкого растрескивания на пластическое деформирование, что находится в соответствии с данными об относительной работе пластического деформирования покрытий, свидетельствующими о наименьшей доле пластичности покрытий, характеризующихся составом (Ti,Al)N-Mo-Mo₂N, относительно всех рассмотренных покрытий (табл 4.1).

В случае покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N на первой стадии процесса измерительного царапания наблюдается монотонное проникновение индентора в покрытие, со срезанием шероховатости: при увеличении нагрузки кривая, описывающая зависимость коэффициента трения от нагрузки имеет осциллирующий характер, сигнал акустической эмиссии в то же время сохраняется практически неизменным. Начало появления трещин наблюдается при значении нагрузки $L_{c1} = 50$ Н, при этом на микроскопических изображениях наблюдаются небольшие сколы покрытия по берегам царапины и поперечные трещины на ее дне (рис. 4.4б), что проявляется в виде увеличения амплитуды колебания АЕ. Величина нагрузки L_{c3} , соответствующей достижению индентором подложки, составляет ту же величину, что и для Ti-Al-Mo-N (порядка 70 Н). При нагрузках, близких к значениям, соответствующим локальному истиранию покрытия и вскрытию подложки, наблюдается разрушение по краям царапины (рис. 4.4в), однако оно происходит по когезионному механизму без отслаивания покрытия от подложки, что свидетельствует о высокой адгезионной прочности покрытия.

Такое поведение покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N при царапании находится в противоречии с данными измерения физико-механических характеристик. В частности, относительная работа пластического деформирования W_p превышала аналогичную величину для системы Ti-Al-Mo-N. Однако, данное явление можно объяснить значительно большими значениями величин сопротивления покрытия упругой и пластической деформации, в связи с чем материал покрытия вместо пластичного поведения, которое имело место в случае покрытия Ti-Al-Mo-N, начинает хрупко разрушаться при нагрузках, не достигающих значений, требуемых для начала пластической деформации покрытия. В структурном плане такое явление можно объяснить отсутствием когерентных границ раздела нитридных фаз молибдена и титана, присущих

покрытию Ti-Al-Mo-N, из-за формирования прослойки из никеля на границах нитридных зерен покрытия. В данном случае нарушается однородность структуры и возможность перемещения дислокаций между слоями на основе нитридов титана и молибдена, приводя к растрескиванию материала покрытия по границам зерен и слоев покрытия.

4.3 Трибологические характеристики покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N, исследование функционального отклика адаптации покрытий в условиях трения

Таблица 4.2 – Результаты трибологических испытаний покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N

Состав покрытия	Коэффициент трения μ			Интенсивность изнашивания, $10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$		
	20 °C	500 °C	650 °C	20 °C	500 °C	650 °C
Ti-Al-Mo-N, содержащий металлический Mo	0,69	0,45	-	2,65	5,18	-**
Ti-Al-Mo-N нитридного состава (Ti,Al)N-Mo ₂ N	0,35	0,50	0,56	0*	0*	23,68
Ti-Al-Mo-Ni-N	0,55	0,45	-	0*	7,23	-**

*глубина дорожки изнашивания сопоставима с исходной шероховатостью поверхности

**исследования не проводились, так как при более низких температурах покрытие демонстрировало существенный износ

В системе Ti-Al-Mo-N изменение состава покрытия от (Ti,Al)N-Mo-Mo₂N к (Ti,Al)N-Mo₂N сопровождается снижением коэффициента трения скольжения в условиях сухого трения при комнатной температуре со значения ~0,69 до ~0,35. Такой переход может быть обусловлен более низкой температурой окисления Mo₂N на воздухе по сравнению с металлическим молибденом [141], что приводит к тому, что в случае покрытия (Ti,Al)N-Mo₂N при трении в условиях комнатной температуры образуется достаточное количество сухой смазывающей оксидной фазы. Это косвенно подтверждается данными о содержании кислорода в поверхностном слое покрытия, полученными при анализе дорожек изнашивания методом РФЭС: в случае покрытия (Ti,Al)N-Mo-Mo₂N концентрация кислорода составляла 5,5 ат.%, в то время как у покрытия (Ti,Al)N-Mo₂N эта величина составляла 34,0 ат.%. Выравнивание коэффициентов трения и повышение их до величин ~0,5 при 500 °C может быть связано с высокой упругостью пара и

увеличением скорости сублимации MoO_3 с контактных поверхностей при нагреве, что приводит к снижению его эффективности как сухой смазывающей фазы. Однако, в случае покрытия $(\text{Ti,Al})\text{N}-\text{Mo}_2\text{N}$, при температуре до 500°C заметного износа покрытия не происходило, в отличие от $(\text{Ti,Al})\text{N}-\text{Mo}-\text{Mo}_2\text{N}$ при нагреве (рис. 4.5).

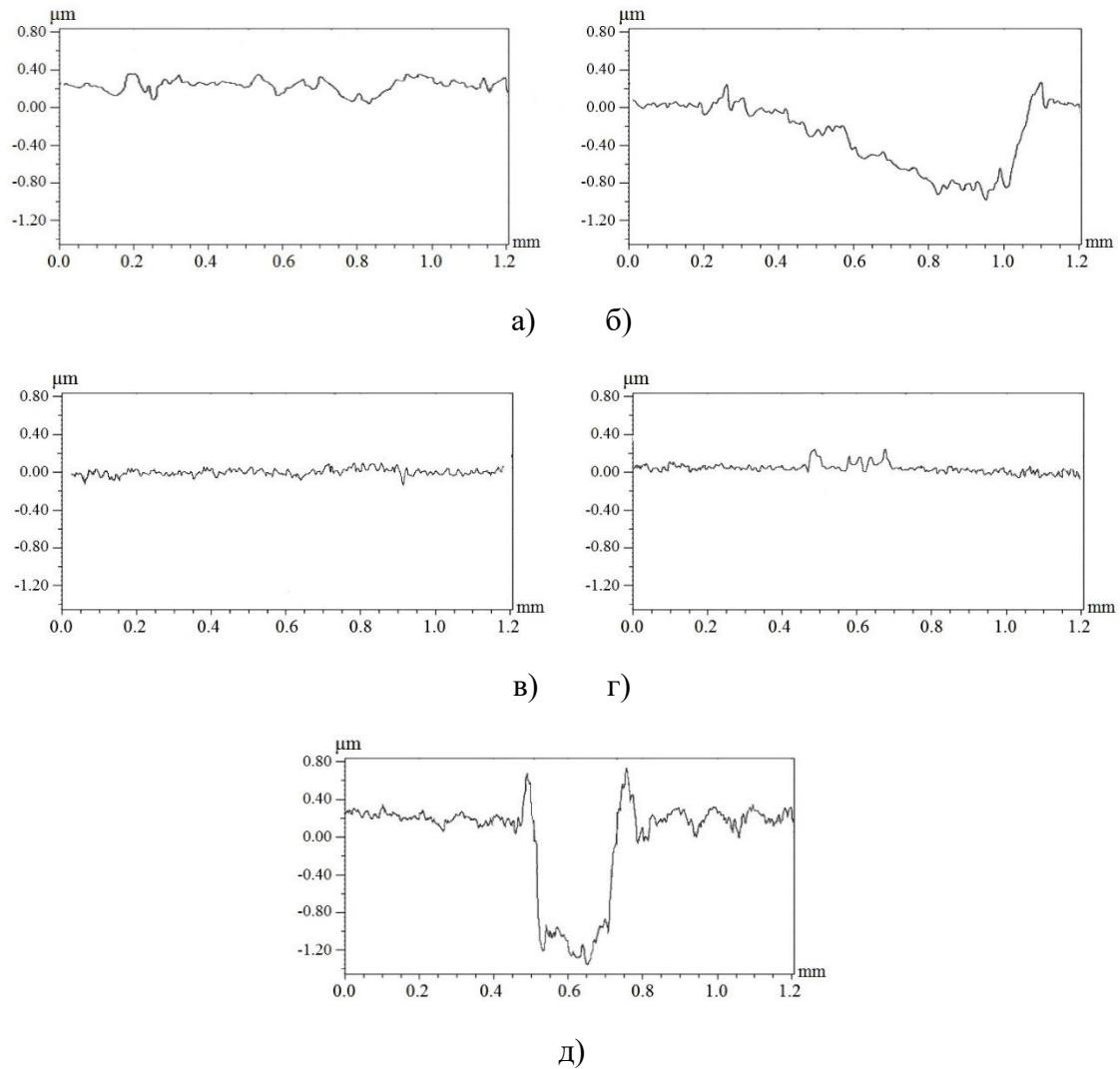


Рисунок 4.5 – Профилограммы дорожек износа образцов покрытий Ti-Al-Mo-N с металлическим Mo (а, б), и нитридного состава $(\text{Ti,Al})\text{N}-\text{Mo}-\text{Mo}_2\text{N}$ (в,г,д), подвергнутых трибологическим испытаниям при: 20°C (а, в), 500°C (б, г), 650°C (в)

Различие в интенсивности изнашивания можно связать с разницей в физико-механических характеристиках покрытий: покрытие $(\text{Ti,Al})\text{N}-\text{Mo}_2\text{N}$, характеризующееся большей вязкостью разрушения, лучше противостоит хрупкому разрушению во время трения с твердым контртелом из Al_2O_3 , сопровождающегося образованием медианных и радиальных трещин. В условиях трения при 650°C μ этого покрытия увеличивается до $\sim 0,56$ с заметным ростом интенсивности изнашивания (рис. 4.5д), что обуславливается высокой скоростью сублимации MoO_3 с трущихся

поверхностей и отсутствию его влияния на трибологические показатели при данной температуре, что подтверждается результатами исследования состава поверхностного слоя материала покрытия в дорожке трения методом РФЭС.

Исследование пятен изнашивания образцов покрытий (Ti,Al)N-Mo-Mo₂N методом РФЭС показало, что в дорожке износа покрытия, прошедшего трибологические испытания при 20 °С, энергия связи электронов N1s и Ti2p составляла 397,3 эВ и 454,9 эВ (рис. 4.6), соответственно, что отвечает фазе TiN [170]. Признаков присутствия оксидов молибдена на поверхности обнаружено не было: энергия связи пика Mo3d5/2 составляла 228,3 эВ, указывая на присутствие молибдена в неокисленном состоянии [168]. В дорожке износа образца, прошедшего испытание при 500 °С, энергии связи электронов Ti2p3/2 и Mo3d5/2 равны, соответственно, 458,6 эВ и 232,4 эВ, указывая на наличие окисленных Ti и Mo до TiO₂ и MoO₃, соответственно [180-181]. В то же время, результаты исследования дорожек износа образцов (Ti,Al)N-Mo₂N методом РФЭС показали, что при трении в условиях комнатной температуры формируется оксидная фаза молибдена MoO₂ (энергия связи пика Mo3d5/2 составляет 229 эВ). Этот оксид также характеризуется смазывающим эффектом и обладает тенденцией к снижению трения между контактными поверхностями [182]. Приблизительный расчет нагрева за счет трения согласно теплофизической модели, описанной в [183] показал нагрев до 180 °С в зоне трения при реализованных параметрах испытания. С учетом того, что данный расчет можно считать оценочным, можно предположить, что нагрева за счет интенсивного трения оказалось достаточно для формирования этого оксида из нитридной фазы (температура начала окисления Mo₂N 225°С). В покрытии с содержанием металлического молибдена не обнаружено формирования смазывающей оксидной фазы, что может быть объяснено более высокой температурой окисления Mo (порядка 350 °С), по сравнению с Mo₂N. Данные о содержании кислорода в приповерхностном слое дорожки трения, о которых говорилось ранее, подтверждают значительно меньшую степень окисленности поверхности в данном случае. На поверхности дорожки трения покрытия (Ti,Al)N-Mo₂N, прошедшего испытания при 500 °С спектры титана соответствуют TiO₂: энергия связи электронов Ti2p3/2 составляет 458,6 эВ. Химическое состояние молибдена соответствует MoO₃. Одинаковые показатели химического состава поверхностного слоя объясняет выравнивание коэффициентов трения для двух составов покрытия при данной температуре. На поверхности же образца, подверженного трибологическим испытаниям при 650 °С, молибдена практически не обнаружено, а титан окислен до TiO₂. Можно заключить, что при испытаниях этих покрытий в таких температурных условиях происходит как образование оксида молибдена MoO₃, так и его интенсивная сублимация с контактных поверхностей. Это явление приводит к уменьшению эффективности использования MoO₃ в

качестве материала смазки для поверхностей трения, в связи с чем происходит увеличение коэффициента трения и значительному износу (рис.4.6 д).

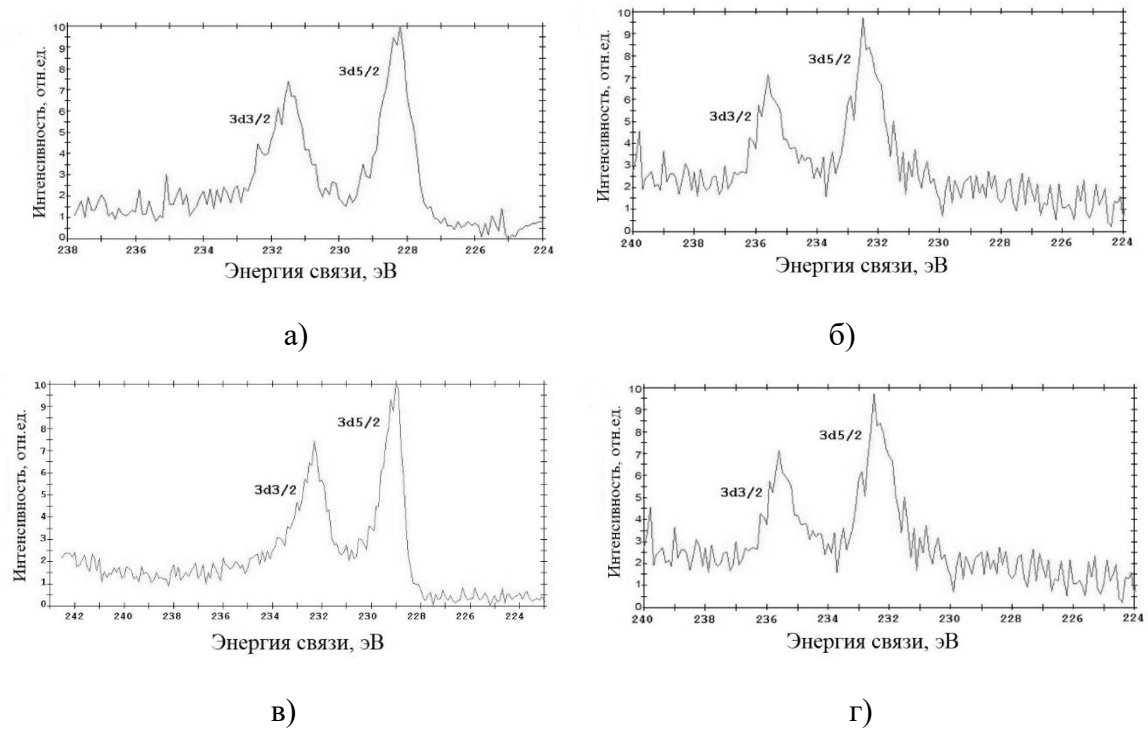


Рисунок 4.6 – Спектры РФЭС дорожек изнашивания покрытий состава (Ti,Al)N-Mo-Mo₂N (а, б) и (Ti,Al)N-Mo₂N (в, г) при температурах 20 и 500 °С соответственно

Как и в случае покрытий Ti-Al-Mo-N, при трении в покрытиях Ti-Al-Mo-Ni-N нитрид молибдена влияет на поведение покрытия при высокотемпературном трении, приводя к снижению коэффициента трения за счет формирования прослойки из сухой смазывающей фазы MoO₃. Как и в предыдущем случае, результаты исследования состояния молибдена в дорожке трения методом РФЭС подтверждают наличие соответствующего оксида на поверхности (рисунок 4.7).

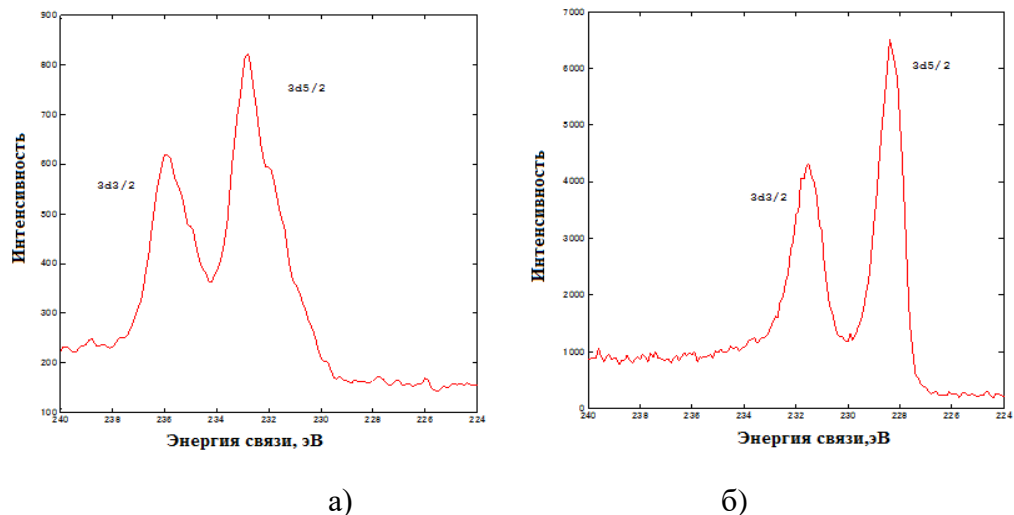


Рисунок 4.7 – РФЭС Mo3d в дорожках износа образца Ti-Al-Mo-Ni-N, подверженного высокотемпературным трибологическим испытаниям, до (а) и после (б) травления

Однако, несмотря на схожее поведение покрытий Ti-Al-Mo-Ni-N и Ti-Al-Mo-N при 500 °С, интенсивность их изнашивания (табл. 4.2) и характер разрушения при высокотемпературном трении (рис. 4.8, 4.9) различаются. В дорожке трения покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N и на поверхности контртела наблюдаются следы царапания и выкрашивания фрагментов покрытия, что является характерным признаком абразивного изнашивания (рис. 4.8б). Однако износ, имеющий место при этом, не является катастрофическим: покрытие сохраняет свою сплошность, чему способствует его повышенная твердость и трещиностойкость. В свою очередь, износ контртела при трении значительно возрастает (рис. 4.9б). Причиной повышенного износа для Ni-содержащих покрытий может служить формирование сложных оксидов, образующиеся при окислении покрытия и характеризующихся высокой твердостью и хрупкостью, что, впоследствии было доказано путем проведения исследований окислительного поведения покрытий.

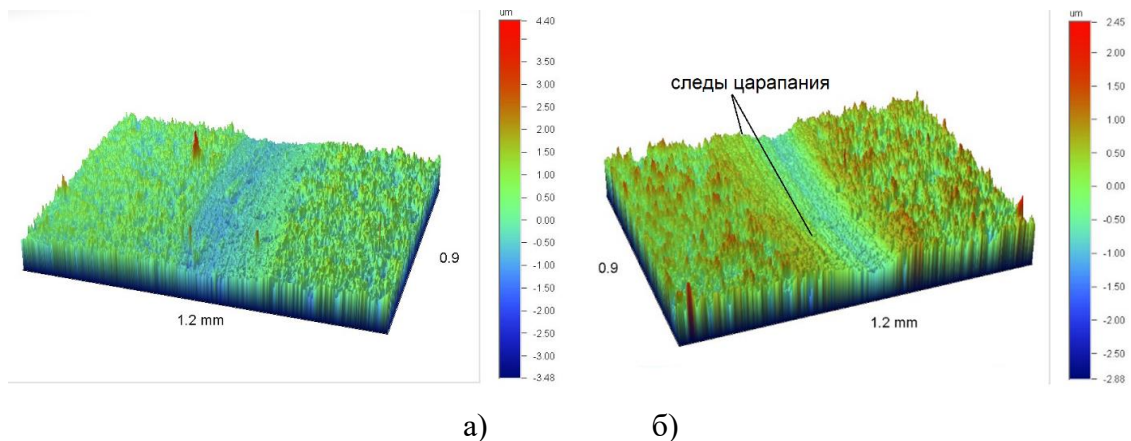


Рисунок 4.8 – Изображения дорожек износа покрытий после трибологических испытаний при 500 °С (а) Ti-Al-Mo-N, (б) Ti-Al-Mo-Ni-N

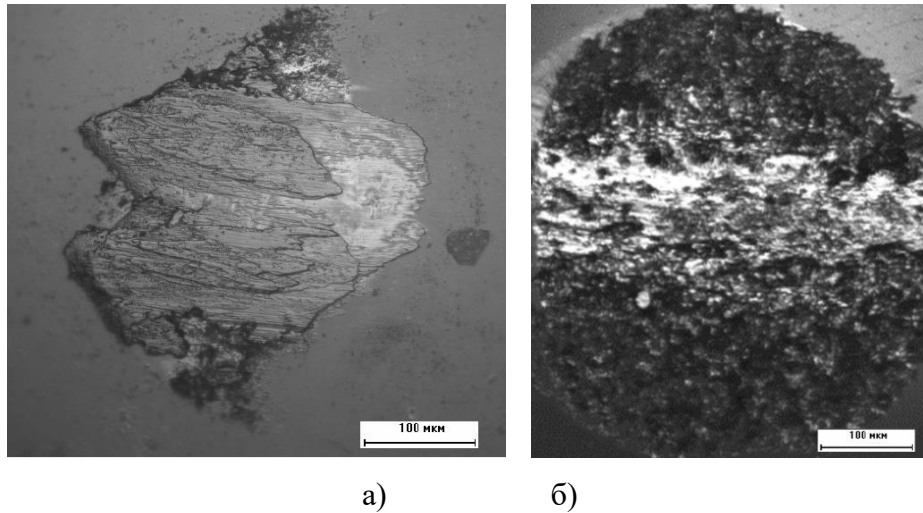


Рисунок 4.9 – износ контртела из Al_2O_3 после трибологических испытаний при 500 °С покрытий: (а) Ti-Al-Mo-N, (б) Ti-Al-Mo-Ni-N

4.4 Жаростойкость покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N

Для исследования окислительного поведения при нагреве в воздушной среде покрытия Ti-Al-Mo-N фазового состава $(\text{Ti,Al})\text{N-Mo}_2\text{N}$, продемонстрировавшие относительно низкий коэффициент трения и интенсивность изнашивания, а также покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N были подвергнуты высокотемпературному отжигу на воздухе. Графики зависимости изменения удельной массы образцов от времени отжига приведены на рисунке 4.10.

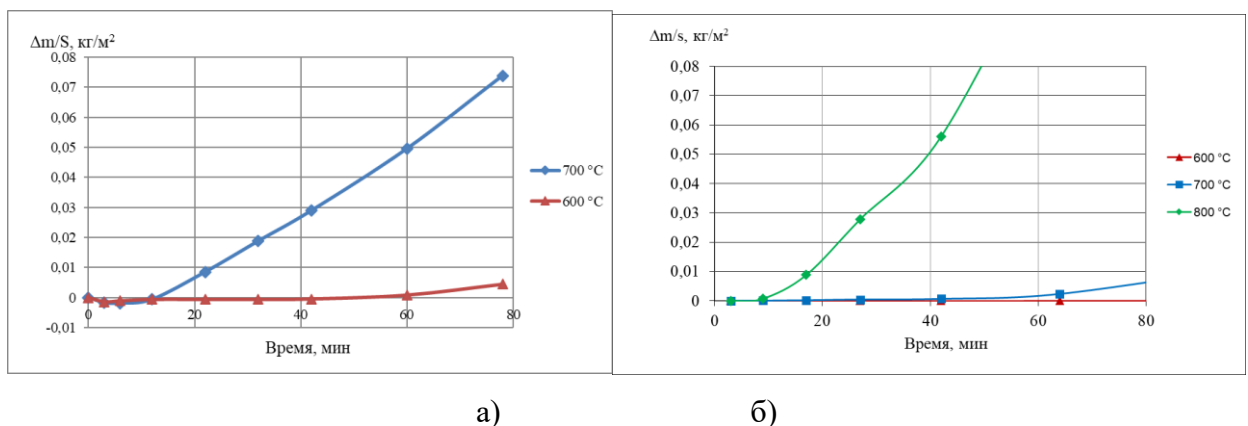
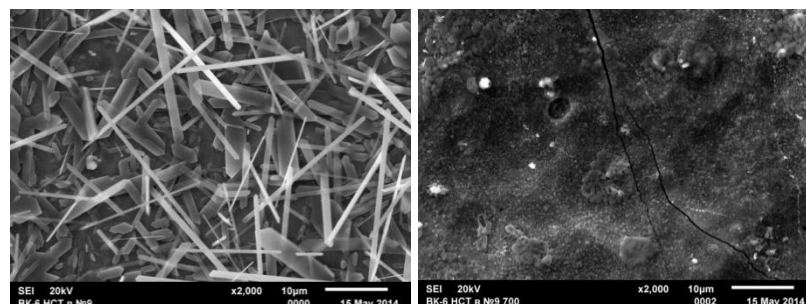


Рисунок 4.10 – Термогравиметрические кривые окисления образцов покрытий Ti-Al-Mo-N (а) и Ti-Al-Mo-Ni-N (б) на воздухе

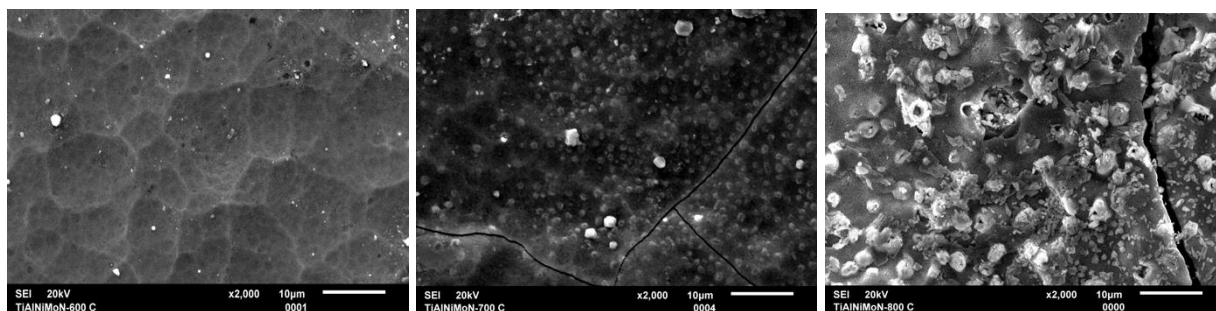
Из приведенных графиков видно, что изменения массы образцов обоих покрытий при испытаниях при 600 °С практически не происходит. У покрытия Ti-Al-Mo-N отмечается

заметный прирост массы при окислении после 15 минут выдержки при 700 °С. Для покрытий Ti-Al-Mo-Ni-N при этой температуре прирост массы при происходит после выдержки в печи более 60 минут. Этот состав покрытия начинает окисляться со значительным приростом массы при 800 °С.



а)

б)



в)

г)

д)

Рисунок 4.11 – Микрофотографии поверхности образцов покрытий Ti-Al-Mo-N (а, б) и Ti-Al-Mo-Ni-N (г, д, е) после отжига при: 600 °С (а, в), 700 °С (б, г), 800 °С (д)

Исследование морфологии поверхности покрытий после отжига с применением растровой электронной микроскопии показало, что после окисления при 600 °С на поверхности Ti-Al-Mo-N образуются кристаллы игловидной формы, характерной для MoO_3 , образовавшегося из газовой фазы [137]. Их состав, отвечающий формуле MoO_3 , подтверждается результатами элементного анализа данных образований, проведенного методом ЭДС. После окисления при 700 °С поверхность покрытия имеет выглаженный рельеф с трещинами, что свидетельствует о формировании хрупкой оксидной фазы. В составе поверхностного слоя обнаруживается титан, кислород и вольфрам (компонент подложки). Присутствие последнего свидетельствует о разрушении покрытия и вскрытии подложки, а отсутствие молибденсодержащих фаз говорит о полном их окислении и последующем испарении с поверхности образующегося летучего оксида MoO_3 .

Морфология покрытий Ti–Al–Mo–Ni–N после отжига при 600 °С повторяет структуру образца до окисления. Она характеризуется ячеистым строением без заметных изменений. После окисления при 700 °С поверхность заметно отличается от исходной, ячеистая структура исчезает, происходит выглаживание поверхности образца, что говорит о том, что при этих температурах идет интенсивное окисление покрытия, заметны трещины, в целом формируется схожая морфология поверхности с покрытием Ti–Al–Mo–N, отожженным при той же температуре. При температуре, равной 800 °С, наблюдается вскрытие подложки и вспучивание покрытия, свидетельствующие об интенсивном окислении всего объема покрытия и начале окисления материала подложки.

Эти выводы подтверждаются проведенными рентгенофазовыми исследованиями. Полученные дифрактограммы отожженных образцов приведены на рисунках 4.12 и 4.13.

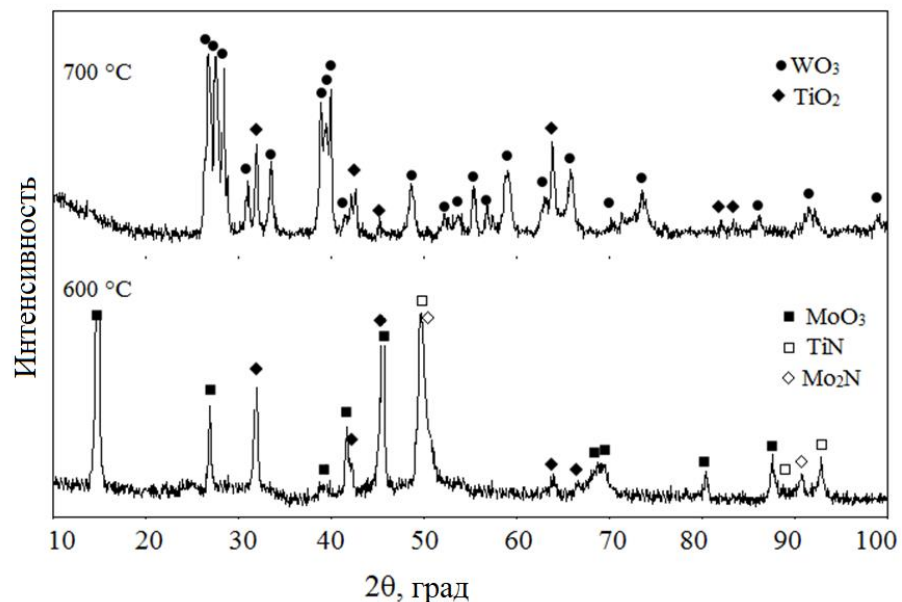


Рисунок 4.12 – Рентгеновские дифрактограммы образца твердого сплава с покрытием Ti–Al–Mo–N после окисления при разных температурах

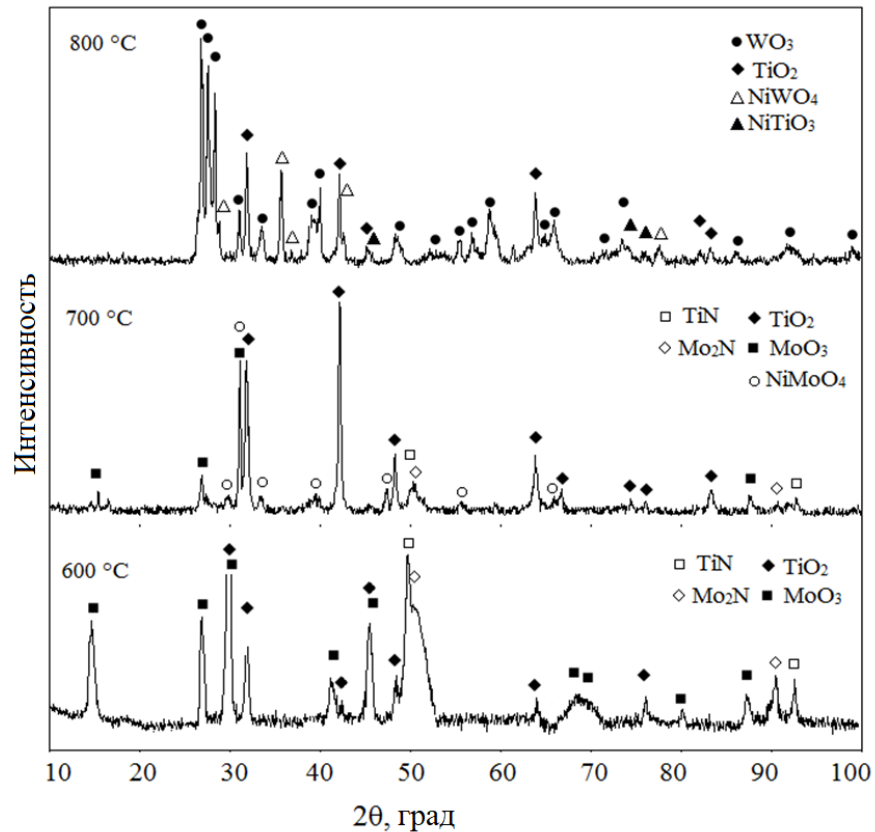


Рисунок 4.13 – Рентгеновские дифрактограммы образца твердого сплава с покрытием Ti–Al–Mo–Ni–N после окисления при разных температурах

Таким образом, окисление покрытий происходит при всех испытанных температурах. Полученные результаты зависимости изменения массы от времени окисления при 600 °C с нулевым ее значением объясняются тем, что при данной температуре происходит как образование, так и сублимация оксида молибдена [6]. При 700 °C наряду с формированием оксида MoO_3 и его интенсивным испарением (после испытания на поверхности не наблюдается следов MoO_3) происходит окисление TiN с формированием TiO_2 , а также (в случае Ti-Al-Mo-N) карбида вольфрама, содержащегося в подложке. Это обуславливает прирост массы образца при температуре окисления 700 °C. Такое поведение покрытий при нагреве на воздухе подтверждает полученные результаты высокотемпературных трибологических испытаний и появление заметного износа покрытий состава $(\text{Ti,Al})\text{N-Mo}_2\text{N}$ при 650 °C, когда за счет трения в зоне контакта реализуется дополнительный нагрев.

Для образцов покрытием Ti–Al–Mo–Ni–N, отожженных при температуре равной 700 °C, на дифрактограмме наблюдается фаза оксида титана TiO_2 и фаза оксида молибдена MoO_3 , что свидетельствует о полном окислении покрытия. Образования продуктов окисления подложки при этой температуре не наблюдается. При 800 °C наблюдается фаза WO_3 что свидетельствует о

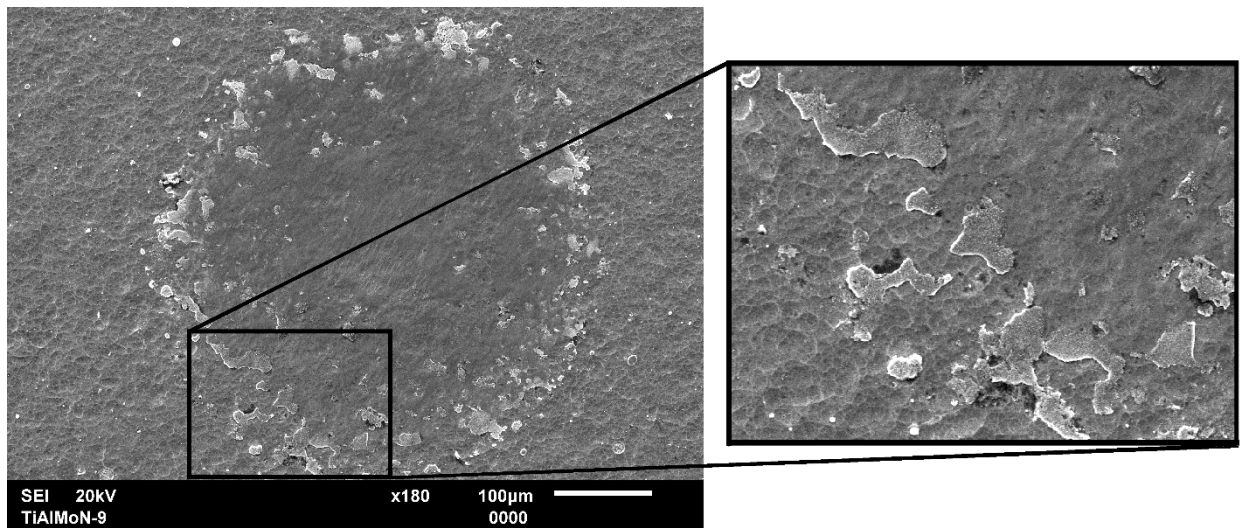
разрушении материала покрытия, вскрытии подложки и его окислении. Если сравнивать поведение покрытия Ti–Al–Ni–Mo–N с Ti–Al–Mo–N при высокотемпературном отжиге, можно заключить, что покрытие с добавкой никеля повышает возможную температуру работы, при которой не наступает вскрытие подложки и ее окисление, на 100 градусов. Повышение жаростойкости покрытия может быть связано с образованием сложных оксидов NiMoO₄, NiTiO₃ и NiWO₄, которые по данным ряда авторов [184] обладают защитными свойствами. Однако, эти же оксиды, по известным данным, являются хрупкими в условиях механического воздействия и термоциклирования. Таким образом, образуясь при высокотемпературном трении на поверхности покрытия Ti–Al–Mo–Ni–N, они разрушаются и выступают в качестве абразивных частиц в зоне трения, повышая значение износа покрытия и меняя характер разрушения на абразивное истирание, что и наблюдалось во время высокотемпературных трибологических испытаний покрытий.

4.5 Стойкость покрытий Ti–Al–Mo–N и Ti–Al–Mo–Ni–N к знакопеременным нагрузкам

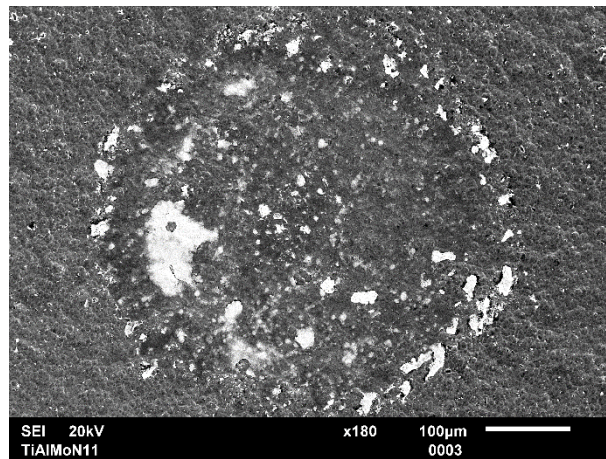
В рабочих условиях изделия с покрытиями зачастую подвергаются меняющимся по величине и знаку нагрузкам [4]. Оценку стойкости покрытий к такому виду воздействия важно проводить, так как она будет определять работоспособность материала в реальных условиях эксплуатации. Последствия многоциклового ударного воздействия на образцы с покрытиями Ti–Al–Mo–N приведены на рис. 4.14.

На поверхности образца сравнения с покрытием TiAlN наблюдается множественное очаговое хрупкое разрушение с вскрытием подложки (светлые пятна на фотографии, рис. 4.14б), распределенное по всей его площади пятна воздействия.

Покрытие Ti–Al–Mo–N проявляет лучшую усталостную прочность и не демонстрирует признаков разрушения после испытания с приложением нагрузки в 1000 N. Дно пятна характеризуется сохранением сплошности покрытия и отсутствием растрескивания (рис. 4.14а) и очагов питтинга. В то же время наблюдается выглаживание ячеистой структуры покрытия в зоне воздействия, что говорит о пластичном поведении материала покрытия и высокой его сопротивляемости к зарождению и распространению трещин, а также к хрупкому разрушению. По виду светлых участков, представляющих из себя чешуйки из твердого сплава (рис. 4.14а) и наблюдаемых на поверхности образца по контуру пятна воздействия, можно заключить, что они относятся к продуктам разрушения контртела – твердосплавного шарика.



a)



б)

Рисунок 4.14 – Пятна разрушения покрытий Ti-Al-Mo-N (а) и образца сравнения TiAlN (б) после 10^5 циклов ударного воздействия с нагрузкой 1000 N

Поведение покрытий Ti-Al-Mo-Ni-N при ударном нагружении было исследовано при различном количестве циклов нагружения. Результаты испытаний приведены на рисунках 4.15 – 4.18. В случае содержания никеля в 7 ат.% (серия 9) размер пятна разрушения практически не изменяется вплоть до максимального количества циклов нагружения, затем резко возрастает. При этом признаки разрушения покрытия присутствуют после всех испытаний (см. рис. 4.15)

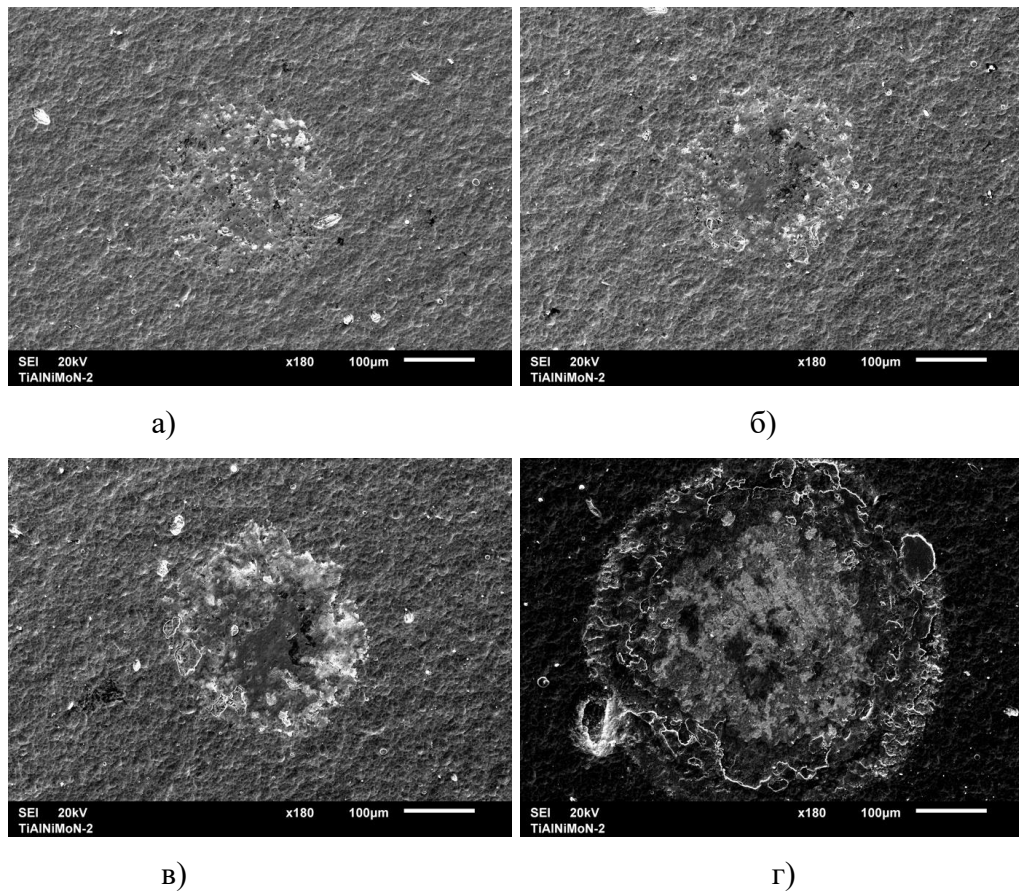


Рис. 4.15 - Пятна изнашивания покрытия Ti-Al-Ni-Mo-N (7 ат.% Ni) после ударного нагружения при различном количестве циклов: 10^4 (а), $5 \cdot 10^4$ (б), 10^5 (в), $5 \cdot 10^5$ (г)

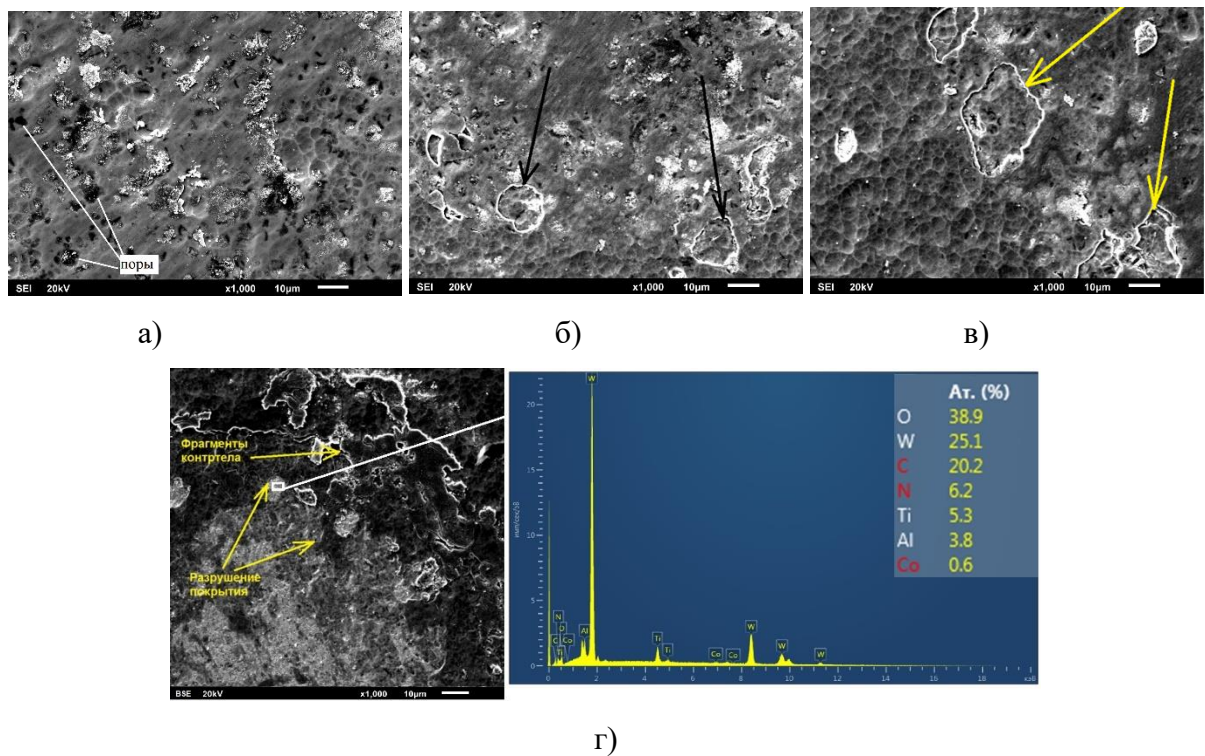


Рис. 4.16 – Увеличенные участки пятен разрушения образца Ti-Al-Ni-Mo-N (7 ат.% Ni) после ударного нагружения при различном количестве циклов: 10^4 (а), $5 \cdot 10^4$ (б), 10^5 (в), $5 \cdot 10^5$ (г)

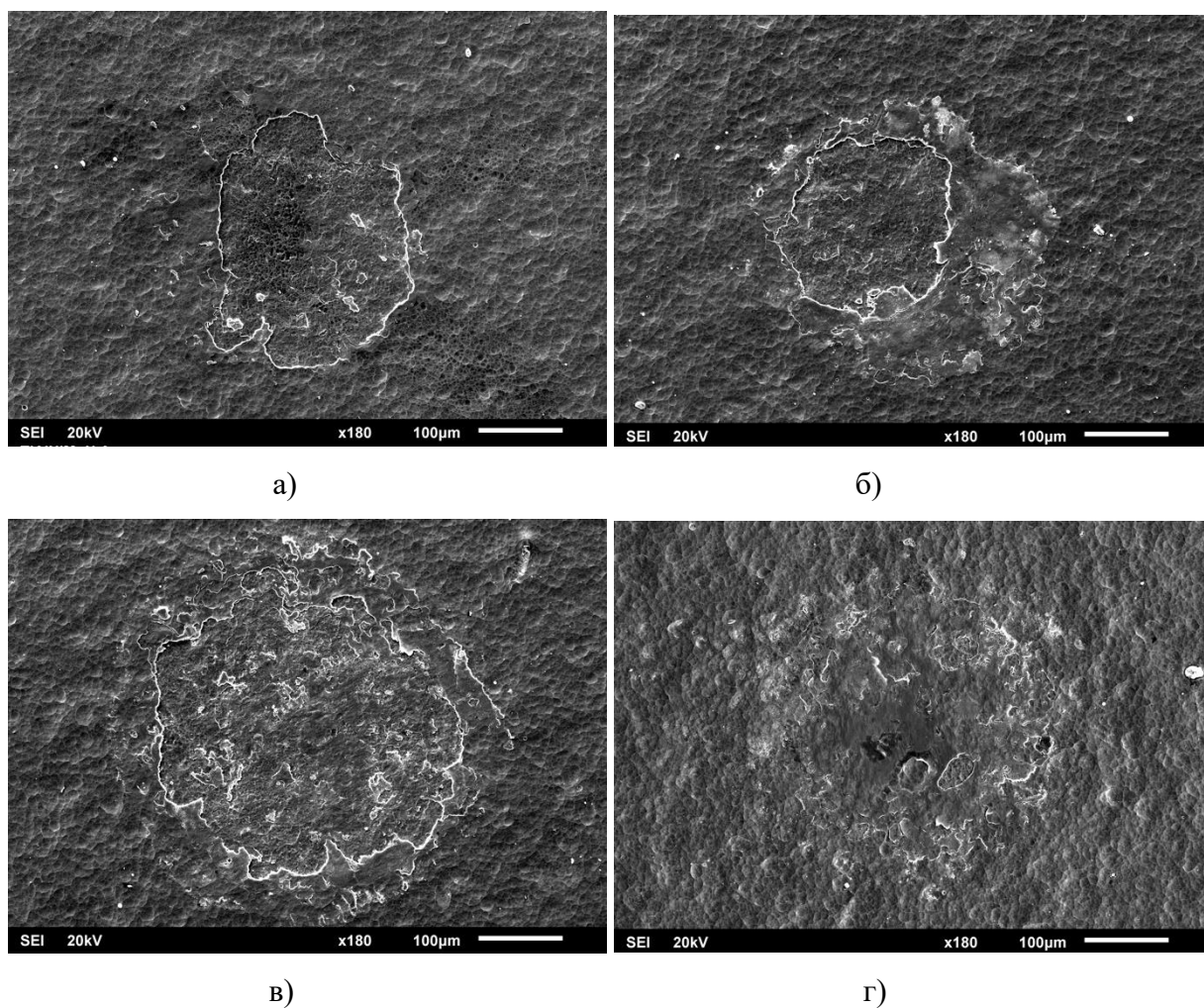


Рис. 4.17 – Пятна изнашивания Ti-Al-Ni-Mo-N (2 ат.% Ni) после ударного нагружения при различном количестве циклов: 10^4 (а), $5 \cdot 10^4$ (б), 10^5 (в), $5 \cdot 10^5$ (г)

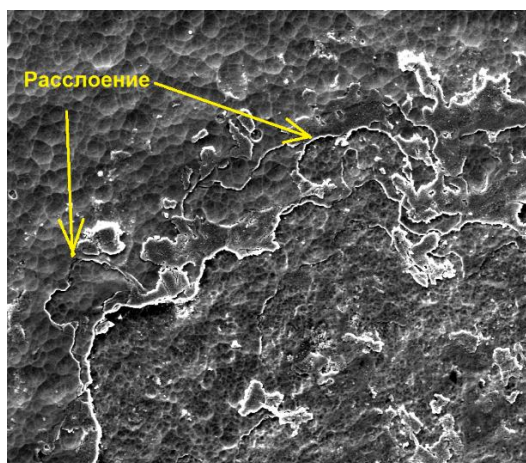


Рис. 4.18 – Увеличенный участок пятна разрушения образца Ti-Al-Ni-Mo-N (2 ат.% Ni) после ударного нагружения при 10^5 циклов

После испытания в 10^4 циклов на поверхности покрытия Ti-Al-Ni-Mo-N (7 ат.% Ni) помимо твердосплавных включений наблюдаются темные углубления в покрытии (рис. 4.16а), что может свидетельствовать о вскрывающейся пористости. После $5 \cdot 10^4$ и 10^5 циклов

наблюдается разрушение покрытия (рис. 4.16 б, в), но при этом не происходит вскрытия подложки. При максимальном количестве циклов можно с определенной долей уверенности сказать, что помимо налипания продуктов изнашивания контртела имеет место вскрытие подложки на определенных участках поверхности (рис. 4.16г).

Размер пятна разрушения образца Ti-Al-Ni-Mo-N (2 ат.% Ni) растет пропорционально увеличению количества циклов нагружения. Как и в образце с 7 ат.% Ni, наблюдается расслоение покрытия и продавливание его фрагментов (рис. 4.18), однако, не наблюдается признаков разрушения покрытия до подложки, присущих образцу с 7 % Ni.

При сравнении результатов определения стойкости покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N очевидно, что добавка никеля отрицательно влияет на усталостную прочность покрытия. При этом меньшая стойкость покрытий с большим содержанием никеля находится в соответствии с данными об относительной работе пластического деформирования и сопротивлению упругой и пластической деформации (табл. 4.1): W_p при повышении содержания никеля снижается, а сопротивление деформированию падает, результатом чего становится хрупкое поведение материала при усталостном нагружении.

Разрушение покрытия происходит послойно по механизму хрупкого расслаивания. Можно заключить, что добавление Ni в состав покрытия Ti-Al-Mo-N приводит к нарушению когерентности границ раздела слоев и интенсификации процесса накопления дислокаций и формировании усталостных трещин на границах раздела слоев, что приводит к расслаиванию при усталостных и знакопеременных нагрузках, но не оказывает значительного влияния на поведение при постоянных нагрузках, когда не имеет место процесс накопления усталостных трещин, позволяя регистрировать высокие значения твердости и устойчивости при индентировании.

4.6 Стойкость Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N в условиях гидроабразивного изнашивания

Проведенные исследования стойкости покрытий в гидроабразивной среде показали, что покрытия Ti-Al-Mo-N обладают высоким сопротивлением к эрозионному изнашиванию. Они показали стойкость в 8 раз выше, чем у твердого сплава без покрытия (таблица 4.3).

Полученные профили поверхностей образцов до (рис. 4.19 а, в) и после (рис. 4.19 б, г) износа также свидетельствуют о большей стойкости наноструктурных покрытий Ti-Al-Mo-N по сравнению с твердым сплавом WC-Co в реализованных условиях опыта.

Таблица 4.3 – Изменение массы твердосплавных образцов без покрытия и с исследуемыми покрытиями после гидроабразивного воздействия

Материал	Изменение массы, г/см ²
WC-Co без покрытия (образец сравнения)	0,0024±1
WC-Co с покрытием TiAlN (образец сравнения)	0,0012±1
WC-Co с покрытием Ti-Al-Mo-N	0,0003±1
WC-Co с покрытием Ti-Al-Mo-Ni-N (2 ат.% Ni)	0,0004±1

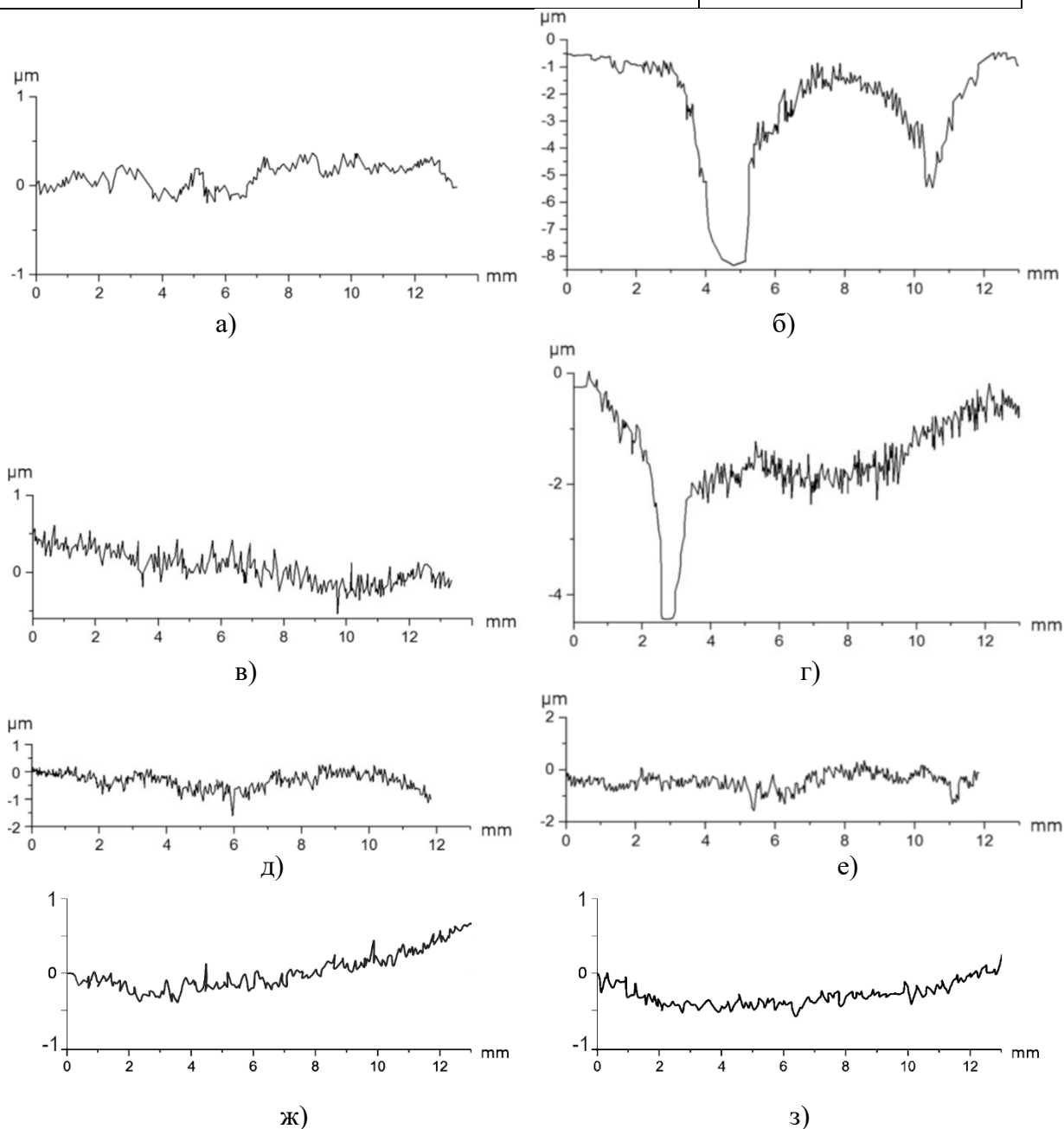


Рисунок 4.19 – Профилограммы поверхности исследуемых образцов WC-Co без покрытия (а, б), с покрытием TiAlN (в, г), Ti-Al-Mo-N (д, е), Ti-Al-Mo-Ni-N (ж,з) до (а, в, д, ж) и после (б, г, е, з) гидроабразивных испытаний

В то время, как износ непокрытого твердого сплава и сплава с покрытием TiAlN был значительным как по показаниям изменения массы, так и по изменению профиля поверхности, разрабатываемые покрытия эффективно сопротивляются эрозионному износу. Эти результаты в очередной раз подтверждают, что разрабатываемые покрытия, характеризующиеся повышенной твердостью при сохранении высоких значений вязкости разрушения характеризуются стойкостью в условиях механического воздействия на поверхность.

Для оценки состояния поверхности после испытаний образцы с исследуемыми покрытиями были исследованы при помощи РЭМ. Соответствующие микрофотографии поверхности представлены на рисунке 4.20.

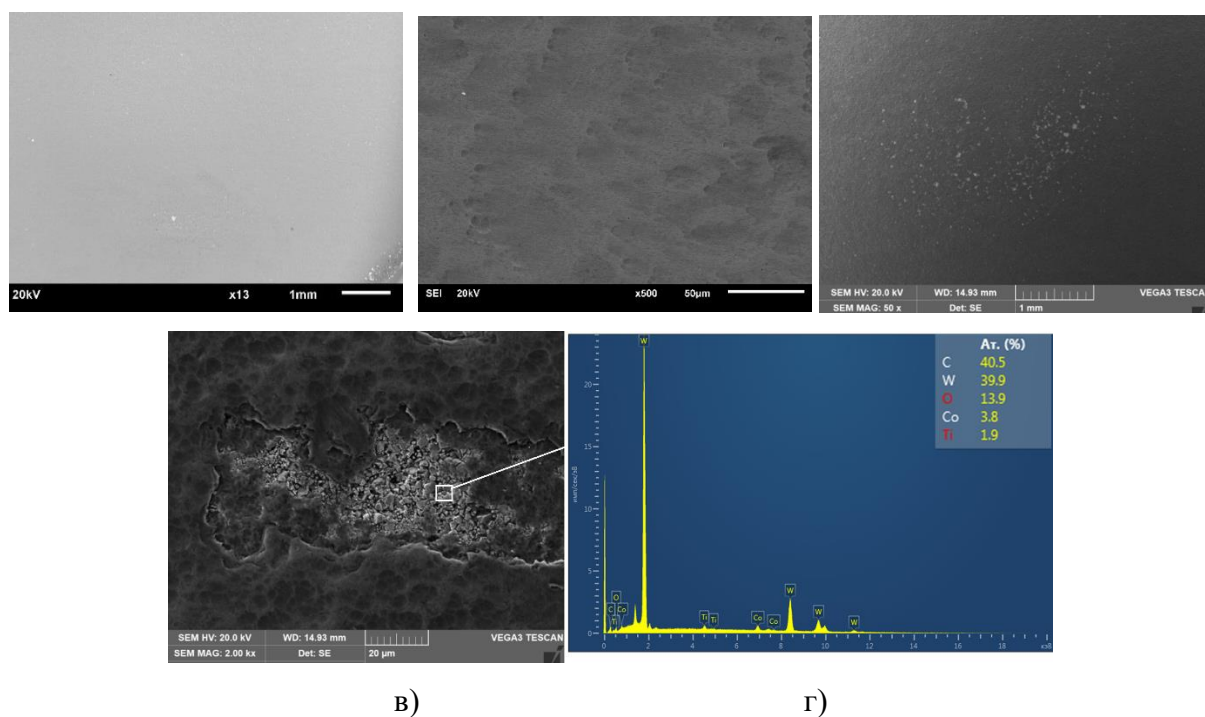


Рисунок 4.20 – Микрофотографии и ЭДС поверхности образцов покрытий Ti-Al-Mo-N (а, б) и Ti-Al-Mo-Ni-N (в, г) после испытаний по гидроабразивному износу

При небольшом увеличении видно, что основная площадь поверхности сохранила свою сплошность, однако, в случае Ti-Al-Mo-Ni-N наблюдаются участки точечного разрушения (рисунок 4.20а). При большем увеличении видно, в этих очагах происходит послойное хрупкое разрушение покрытия с вскрытием подложки. Покрытие демонстрирует поведение, аналогичное оному при многоцикловом ударном воздействии, в то время как состав Ti-Al-Mo-N сохраняет свою сплошность и защитные свойства в условиях испытания. Покрытие Ti-Al-Mo-Ni-N не обеспечивает достаточной стойкости в условиях гидроабразивного изнашивания, приводя к

вскрытию подложки, что подтверждает заключение о его непригодности для эксплуатации в условиях знакопеременных нагрузок.

4.7 Электрохимическое поведение покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N

Адаптивность покрытий подразумевает наличие функционального отклика материала в виде изменения состава поверхности как реакцию на внешнее воздействие. Такое свойство должно наделять покрытие возможностью работать в различных условиях, в том числе в агрессивных средах. Для исследования поведения покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N в таких условиях были проведены электрохимические испытания в щелочной и кислотной средах.

Система Ti-Al-Mo-N с различным содержанием молибдена была исследована для определения его влияния на стойкость покрытий. Соответствующие потенциодинамические кривые для покрытий серии 1 (8 ат.% Mo) и серии 4 (33 ат.% Mo) и образца сравнения, в качестве которого было взято покрытие TiAlN, в щелочной и кислотной средах представлены на рисунках 4.21 и 4.22 соответственно.

Введение в покрытие TiAlN молибдена приводит к повышению потенциала коррозии в щелочной среде с -840 мВ (рисунок 4.21, кривая 3) до -760 мВ при концентрации молибдена 8 % (ат.) (рисунок 4.21, кривая 2) и до -590 мВ при содержании молибдена 33 % (ат.) (рисунок 4.21, кривая 1). Это может быть связано с растормаживанием процесса анодного растворения [185].

В то же время, при содержании молибдена 33 % (ат.) скорость роста анодного тока при повышении потенциала значительно выше, чем в случае 8 % (рис. 4.21, кривые 1 и 2) и в отсутствии молибдена в составе покрытия (рис. 4.21, кривая 3). Эту характеристику можно рассматривать как показатель скорости анодного растворения исследуемого материала, и наблюдаемое ее изменение в данном случае может свидетельствовать о процессах селективного травления нитрида молибдена с поверхности покрытия в зоне контакта с раствором. Изменение скорости растворения покрытия серии 4 на участках 1а, 1б и 1в после пиков при значениях потенциала -460 мВ и -380 мВ, могут быть связаны с окислением материала с одновременным изменением морфологии поверхности покрытия и повышением удельной площади поверхности.

Потенциодинамическая кривая покрытия серии 1 характеризуется наличием пика пассивации при значении потенциала -680 мВ, после которого следует пассивное состояние до значения потенциала ~ 180 мВ (участок 2а), что говорит о формировании устойчивой к растворению в данной среде защитной пленки в реализованном интервале потенциалов. Высокое значение тока коррозии в указанном пике пассивации ($0,89$ мА/см²) говорит о необходимости приложения внешнего тока для реализации механизма пассивации в щелочном растворе.

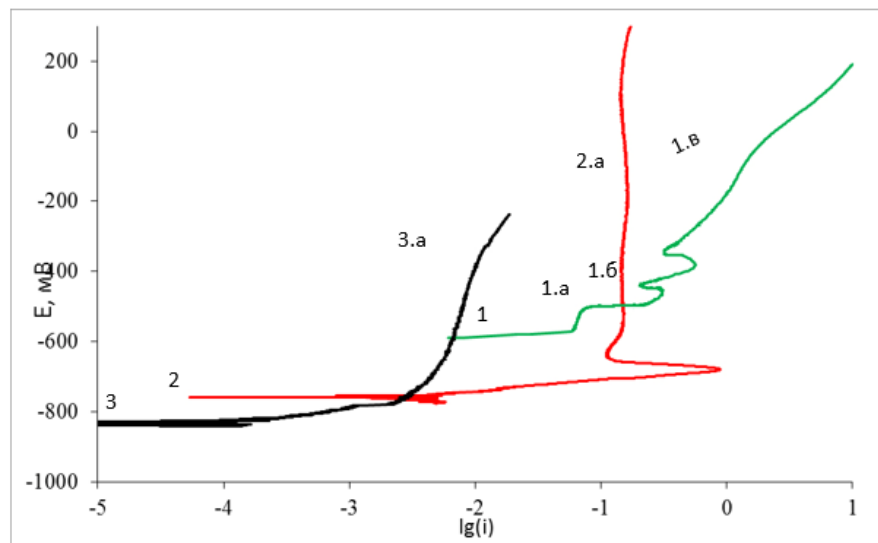


Рисунок 4.21 – Характерные поляризационные кривые, снятые в щелочном растворе (I) для: 1 – сплава ВК6 с покрытием Ti-Al-Mo-N с содержанием Мо 33 % (ат.); 2-с содержанием Мо 8 % (ат.); 3 – с покрытием TiAlN (образец сравнения).

Аналогично поведению в щелочной среде, в кислотном растворе покрытие с максимальным содержанием молибдена 33 % (ат.) демонстрирует наибольший потенциал коррозии (505 мВ против 100 мВ для состава с 8 % (ат.) Мо и 10 мВ для TiAlN, рис. 4.22). Потенциодинамическая кривая этого покрытия имеет два пика перепассивации при потенциалах 650 мВ и 1240 мВ. После каждого из них изменение анодного тока замедляется при дальнейшем росте потенциала, что говорит о замедлении растворения материала покрытия в кислотном растворе.

В то же время потенциодинамические кривые образца сравнения и покрытия серии 1 характеризуются отсутствием пиков пассивации и наличием флуктуаций значений анодного тока при росте потенциала, что может быть признаком постоянного формирования и самозалечивания питтингов, площадь которых выше у покрытия TiAlN, о чем говорит величина соответствующих скачков тока.

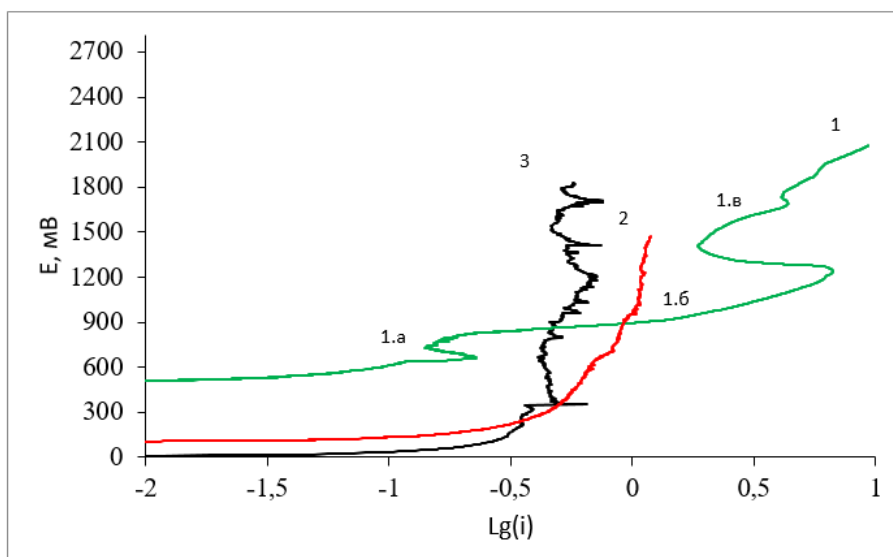


Рисунок 4.22 – Характерные поляризационные кривые, снятые в кислотном растворе (II) для: 1 – сплава ВК6 с покрытием Ti-Al-Mo-N с содержанием Mo 33 % (ат.); 2-с содержанием Mo 8 % (ат.); 3 – с покрытием Ti-Al-N (образец сравнения).

В щелочной среде для покрытий с высоким содержанием молибдена, потенциодинамические кривые которых демонстрировали наличие пиков перепассивации, разность значений потенциала ни составляет 80 мВ, в то время как в кислотной среде разность для двух пиков составила 520 мВ, может свидетельствовать о различии в скоростях химических реакций, происходящих на поверхности материала при контакте с соответствующим раствором. Растворение в щелочной среде происходит с большей скоростью, о чем также говорит большая скорость роста анодного тока при повышении потенциала в случае данной среды (рис. 4.21, 4.22). Различие в скоростях коррозии может быть объяснено повышенной концентрацией отрицательно заряженных ионов в щелочном растворе.

Повышенная склонность к электрохимической коррозии в случае увеличения содержания Mo объясняется снижением необходимой глубины диффузии кислорода в покрытие для достижения слоя на основе Mo_2N , наиболее вероятно подверженного образованию растворимых в щелочных и кислотных растворах оксидов [186].

Большая склонность покрытий с высоким содержанием молибдена к окислению в использованных средах подтверждается при исследовании распределения элементного состава по глубине после проведенных экспериментов (рис. 4.23, 4.24). На концентрационных профилях покрытий серии 4, полученных методом РФЭС (рис. 4.23), наблюдается высокое содержание кислорода по всей глубине травления покрытия как для кислотной, так и для щелочной сред с равномерным его падением при движении вглубь материала, что свидетельствует об отсутствии

пассивирующей пленки на поверхности покрытия с 33 % (ат.) молибдена и беспрепятственным окислением всего объема покрытия.

Снижение концентрации молибдена в приповерхностном слое до значений, близких к нулю, подтверждает выводы о процессах селективного растворения нитрида молибдена в процессе испытаний покрытий в использованных средах связано с процессами селективного растворения нитрида молибдена. Повышенное содержание алюминия в приповерхностном слое (14 % (ат.) (рис. 4.23а) и 9 % (ат.) (рис. 4.23б) связано с активирующимся процессом восходящей диффузии катионов алюминия к поверхности с образованием на границе покрытие/раствор оксида Al_2O_3 , о чем значение энергии связи фотоэлектронов $Al2p$, составляющее 75 эВ.

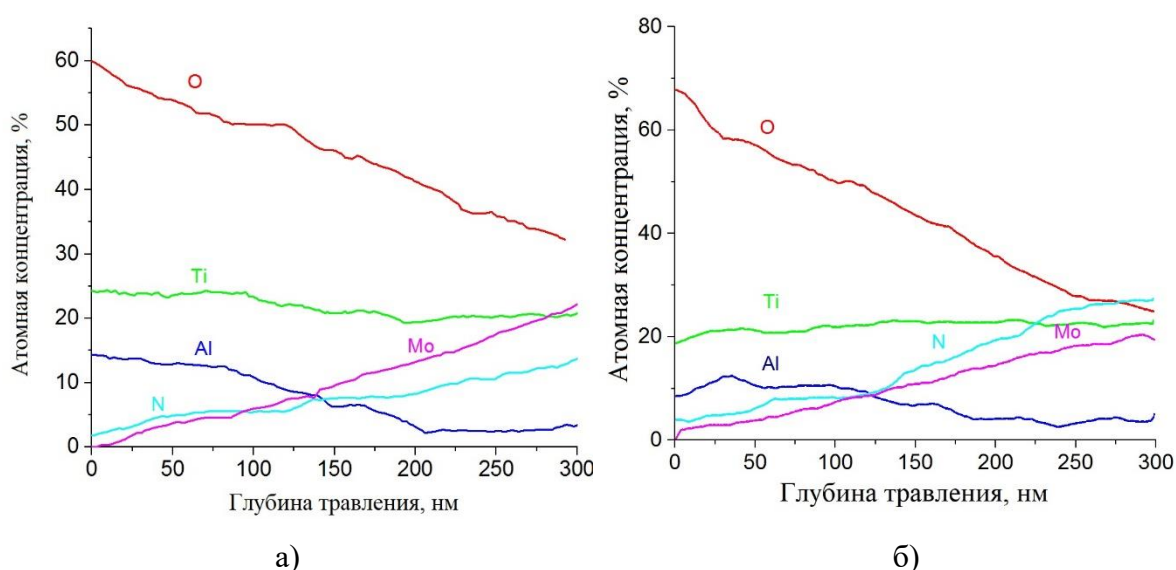


Рисунок 4.23 – Концентрационные профили распределения элементов в покрытии с 33 % (ат.) молибдена после электрохимических испытаний в щелочной (а) и кислотной (б) средах.

В отличие от серии 4, концентрационные профили распределения элементов в покрытии серии 1 демонстрируют резкое снижение содержания кислорода при движении вглубь материала, достигающее нуля на глубине ~ 180 нм после исследований в обоих использованных растворах, что свидетельствует о большей стойкости данного покрытия к электрохимической коррозии в кислотной и щелочной средах. Селективное растворение нитрида молибдена также имеет место, как и активирование процесса восходящей диффузии алюминия к поверхности с достижением значений 18 и 23 % (ат.) для кислотной и щелочной сред, соответственно.

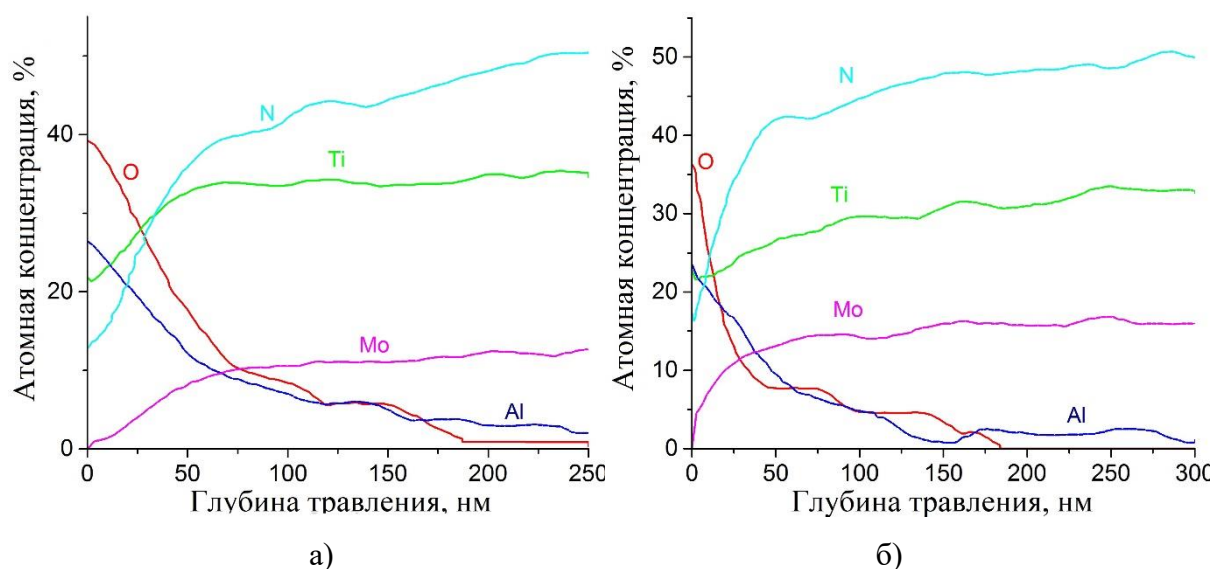


Рисунок 4.24 – Концентрационные профили распределения элементов в покрытии с 8 % (ат.) молибдена после электрохимических испытаний в щелочной (а) и кислотной (б) средах.

Восходящая диффузия алюминия приводит к формированию защитной пленки Al_2O_3 на поверхности соответствующего покрытия. Так, массовая доля данного оксида на поверхности покрытия, содержащего 8 % (ат.) молибдена составляет 69 и 78 % для образцов, исследованных в кислотной и щелочной средах, соответственно. В то же время в случае содержания молибдена в исходном покрытии в 33 % (ат.), данная величина составляет 32 % и 42 %, соответственно (таблица 4.4). При этом в случае покрытия серии 4 нитрид титана практически полностью окислен, в то время как в покрытии серии 1 данная фаза сохраняется.

Таблица 4.4. Фазовый и элементный состав поверхностного слоя покрытий Ti-Al-Mo-N после электрохимических испытаний

Содержание Мо в исходном покрытии, % (ат.)	Среда	Содержание элемента, % (ат.)				Содержание фазы, % (масс.)				
		Al	Ti	O	N	Al_2O_3	TiO	Ti_2O_3	TiO_2	TiN
33	Щёлочь	14	25	60	1	32	0	51	17	1
33	Кислота	9	21	69	1	42	0	0	58	0
8	Щёлочь	18	11	30	7	78	6	0	0	16
8	Кислота	23	22	38	16	69	6	0	0	25

Можно сделать вывод, что в случае покрытия с меньшим содержанием молибдена оксидная пленка Al_2O_3 , образующаяся в достаточном количестве на поверхности, обеспечивает защитный эффект, в то время как оксиды титана, формирующиеся на поверхности покрытия

серии 4 наряду с оксидом алюминия, защитными свойствами не обладают [187]. Увеличенное содержание алюминия в приповерхностном слое покрытия с меньшим содержанием молибдена и формирование соответствующей защитной пленки связано со снижением барьерной функции нитрида молибдена для диффузии алюминия в покрытие ввиду низкого коэффициента диффузии алюминия [188].

Характер изменения морфологии поверхности покрытий Ti-Al-Mo-N с различным содержанием молибдена после электрохимических исследований приведен на рисунках 4.25 и 4.26. На поверхности покрытий серии 4 наблюдаются следы интенсивного растворения и окисления материала, проявляющегося в появлении трещин после испытаний в щелочной среде (рис. 4.25а) и формировании развитой поверхности после испытаний в кислотной среде (рис. 4.25б). Морфология поверхности покрытий серии 1 после испытаний в обеих средах характеризуется ячеистой плотной структурой, соответствующей поверхности исходных покрытий (рис. 4.26).

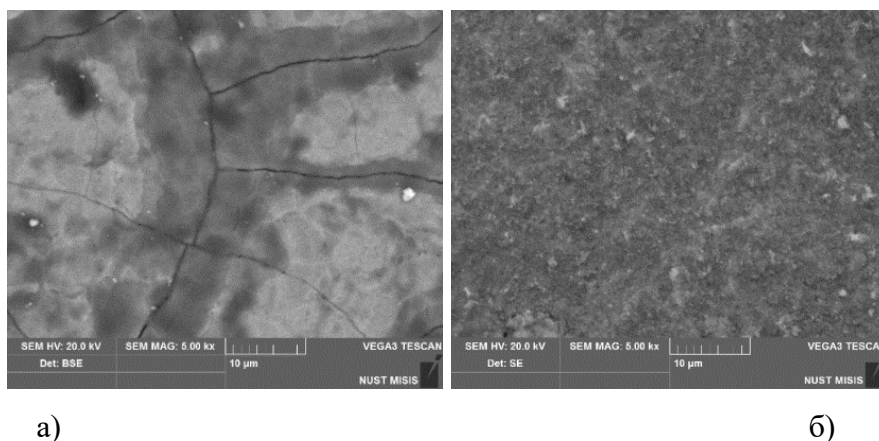


Рисунок 4.25 – Изображения поверхности покрытия Ti-Al-Mo-N с 33 % (ат) после электрохимических испытаний в щелочной (а) и в кислотной (б) средах

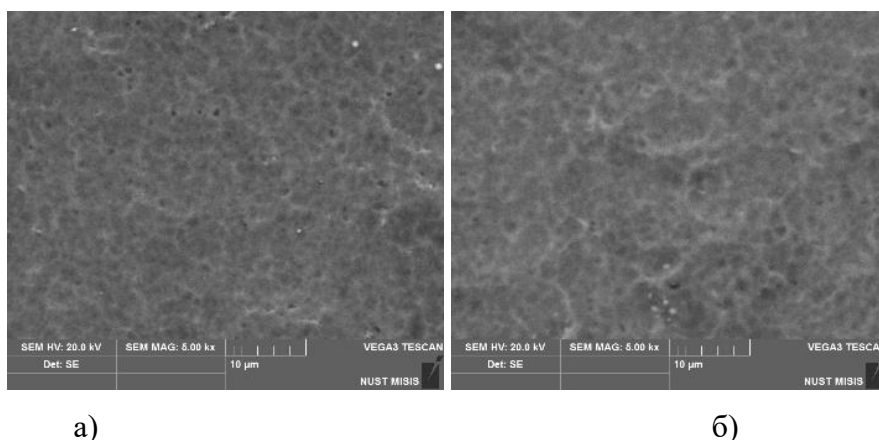
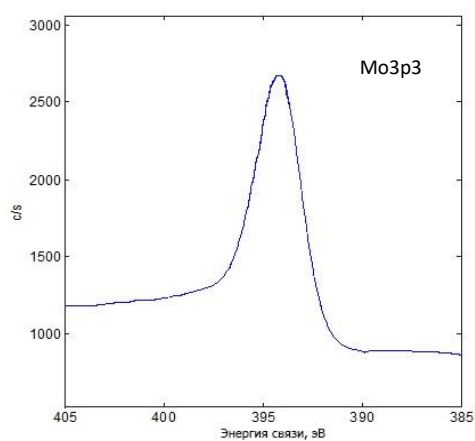


Рисунок 4.26 – Изображения поверхности покрытия Ti-Al-Mo-N с 8 % (ат) после электрохимических испытаний в щелочной (а) и в кислотной (б) средах

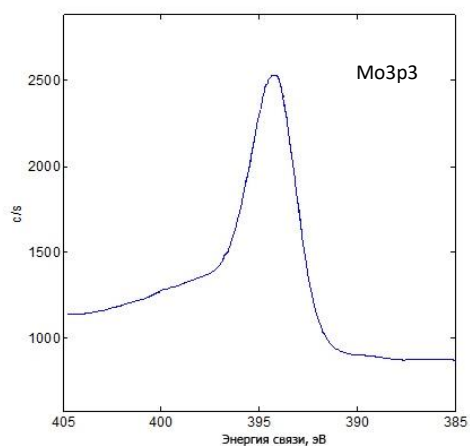
Состояние элементов в приповерхностном слое покрытия было оценено путем исследования энергий связи фотоэлектронов методом РФЭС. Значение энергий связи фотоэлектронов $\text{Mo}3p_{3/2}$ (рис. 4.27 а, б) покрытий серии 1 составило $394,3 \pm 0,2$ эВ в щелочной и $394,4 \pm 0,2$ эВ после испытаний в кислотной среде, что соответствует состоянию молибдена в нитриде Mo_2N [168]. Спектры $\text{Ti}2p$ данных покрытий (рис. 4.27 в, г) характеризовались наличием с нескольких дублетов с энергиями связи $455,3 \pm 0,2$; $457,0 \pm 0,2$; $458,5 \pm 0,2$; $459,5 \pm 0,2$ эВ в щелочной среде и в кислотной среде. Минимальное значение энергии связи соответствует TiN [189], остальные – оксидам титана [190-192]. Значение энергии спектра $\text{Al}2p$ (рис. 4.28 д, е) обеих средах равно $75,0 \pm 0,7$ и состоянию алюминия в оксиде Al_2O_3 [193]. Отсутствие следов оксидов молибдена после испытаний данного образца свидетельствует о полном их растворении в жидкой среде.

Значения энергий связи исследованных фотоэлектронов после испытаний покрытий серии 1 в кислотной и щелочной средах схожи друг с другом в пределах погрешности. Энергия связи фотоэлектронов $\text{Mo}3p_{3/2}$ оставила $394,3 \pm 0,2$ эВ (рис. 4.28 а, б), что соответствует фазе Mo_2N , пики $\text{Ti}2p$ локализованы в районе значений $455,1 \pm 0,2$ эВ (рис. 4.28 в, г), что указывает состояние титана в соединении нитрида TiN . Анализ спектров РФЭС соответствующих элементов не позволил выявить признаков присутствия оксидных фаз на глубине травления 300 нм в покрытии после электрохимических испытаний в обеих использованных средах.

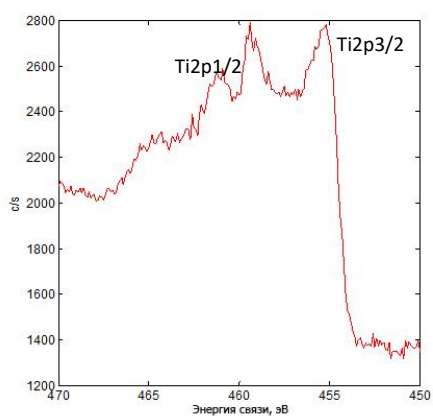
На основе полученных результатов по электрохимическому поведению исследованных покрытий Ti-Al-Mo-N можно предположить вероятный механизм адаптивного образования защитной пленки. При контакте поверхности с агрессивной средой происходит селективное растворение Mo_2N с одновременной восходящей диффузией ионов Al^{3+} , которые взаимодействуют с ионами кислорода на поверхности, образуя Al_2O_3 . В результате этого создаётся градиент концентрации Al в покрытии и происходит диффузия Al из объема к поверхности. Одновременно с этим происходит диффузия ионов O^{2-} через слой Al_2O_3 . Потоки Al^{3+} и O^{2-} встречаются на границе раздела покрытие/оксидная пленка, что подтверждается наличием переходной зоны покрытия и оксидной пленки на концентрационных профилях серии 1 после электрохимических испытаний в кислотной и щелочной средах (рис. 4.24).



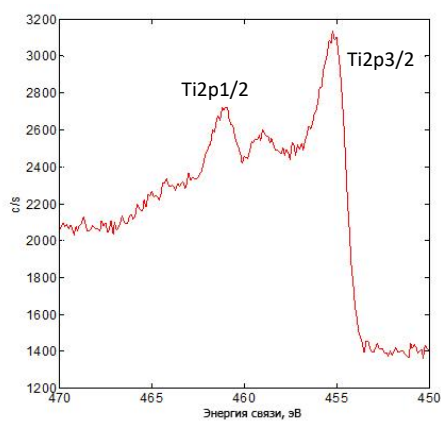
а)



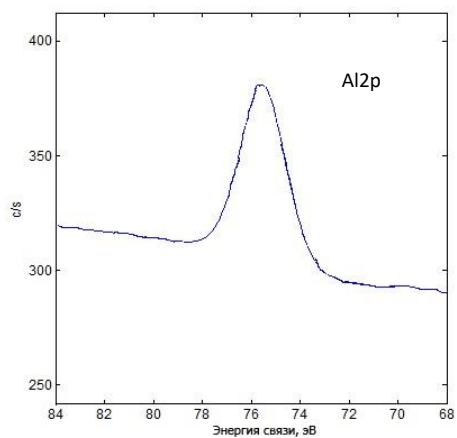
б)



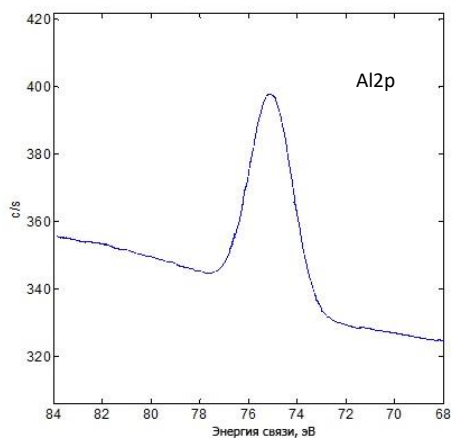
в)



г)



д)



е)

Рисунок 4.27 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения Mo3p3, Ti2p, Al2p покрытия Ti-Al-Mo-N с 33 % (ат.) Mo после электрохимических испытаний в щелочной (а, в, д) и кислотной (б, г, е) средах

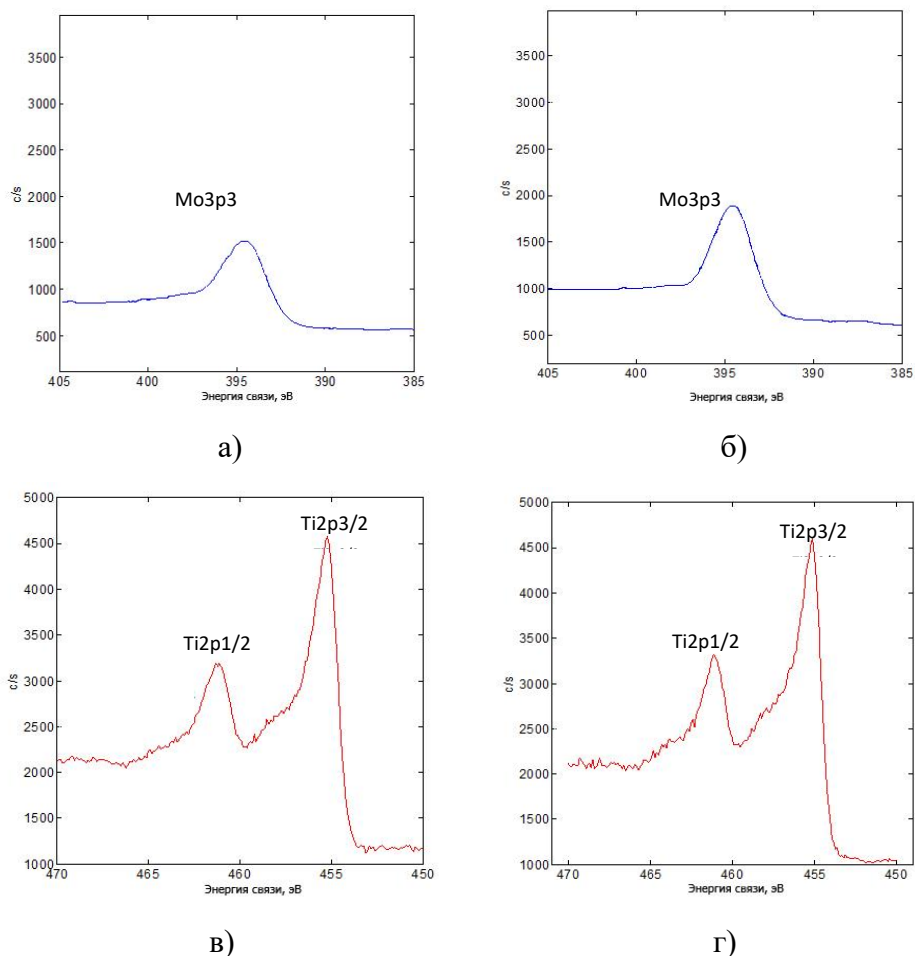


Рисунок 4.28 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры Mo3p3 и Ti2p покрытия серии 1 после электрохимических испытаний в щелочной (а, в) и кислотной средах (б, г),

При таком механизме формирования защитной пленки критерием устойчивости покрытия будет время диффузии катионов Al^{3+} в направлении границы покрытие/оксидная пленка, которое не должно превышать время диффузии ионов кислорода через оксидную пленку в направлении материала покрытия. В противном случае поступающий из окружающей среды кислород будет вступать во взаимодействие с нитридами титана и молибдена, находящимися в составе покрытия, и приводить к их окислению. При таком механизме в случае содержания молибдена 33 % (ат.) скорость диффузии катионов Al^{3+} к поверхности ниже за счет большего вклада барьерной функции нитрида молибдена, чем в покрытиях с более низкой концентрацией молибдена, и, вероятно, время их транспортировки к границе раздела фаз выше, чем время диффузии ионов O^{2-} через формирующийся оксидный слой, что приводит к интенсификации процессов окисления нитридов титана и молибдена в покрытии.

На рисунках 4.29 и 4.30 представлены потенциодинамические кривые, снятые в щелочной и кислотной среде соответственно. Номер кривой на рисунке соответствует номеру испытуемого

образца: 1 – Ti-Al-Mo-N, 2 – Ti-Al-Mo-Ni-N с 2 ат.% Ni (серия 7), 3 – Ti-Al-Mo-Ni-N с 7 ат.% Ni (серия 9).

Из данных, приведенных на рисунке 4.29, заметно, что добавление никеля в состав покрытий Ti-Al-Mo-N несколько изменяет характер кривой, увеличивает потенциал коррозии ($E_{\text{корр}}$) и ток коррозии ($i_{\text{корр}}$). При отсутствии Ni: $E_{\text{корр}} = -600$ мВ, $i_{\text{корр}} = 0.14$ мА/см² (рис. 4.29, кривая 1); при содержании Ni 2 % (ат.): $E_{\text{корр}} = -580$ мВ, $i_{\text{корр}} = 0.002$ мА/см² (рис. 4.29, кривая 2), а при содержании Ni 7 % (ат.): $E_{\text{корр}} = -350$ мВ, $i_{\text{корр}} = 0.0007$ мА/см² (рис. 4.29, кривая 3). Резкое снижение тока коррозии при увеличении содержания Ni свидетельствует о заметном снижении скорости саморастворения покрытий серий 7 и 9 относительно покрытия серии 4 (без никеля). Увеличение потенциала коррозии может быть связано с растормаживанием анодного процесса.

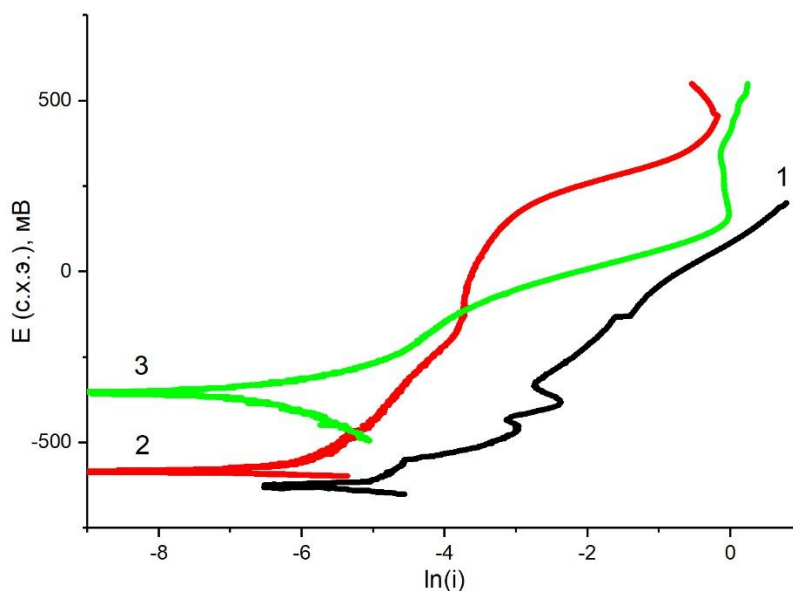


Рисунок 4.29 – Потенциодинамические кривые покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N, снятые в щелочной среде

В кислотном растворе добавление никеля не оказывает существенного влияния на вид потенциодинамической кривой. Покрытия серий 7 и 9 ($i_{\text{корр}} = 0.08$ мА/см² (рис. 4.30, кривые 2 и 3)) имеют большую скорость саморастворения по сравнению с покрытием серии 4 ($i_{\text{корр}} = 0.02$ мА/см² (рис. 4.30, кривая 1)). Это связано со слабой стойкостью никеля к кислотам (HNO₃) и к FeCl₃. Различие в значениях потенциала коррозии связано с различным содержанием молибдена в покрытиях. При увеличении содержания молибдена увеличивается потенциал коррозии. Так, в покрытии серии 7 содержится 20 % (ат.) молибдена и потенциал коррозии составляет минус 95 мВ (рис. 4.30, кривая 2), а в покрытии серии 4 содержание молибдена 33 % (ат.) и потенциал коррозии составляет 490 мВ (рис. 4.30, кривая 3).

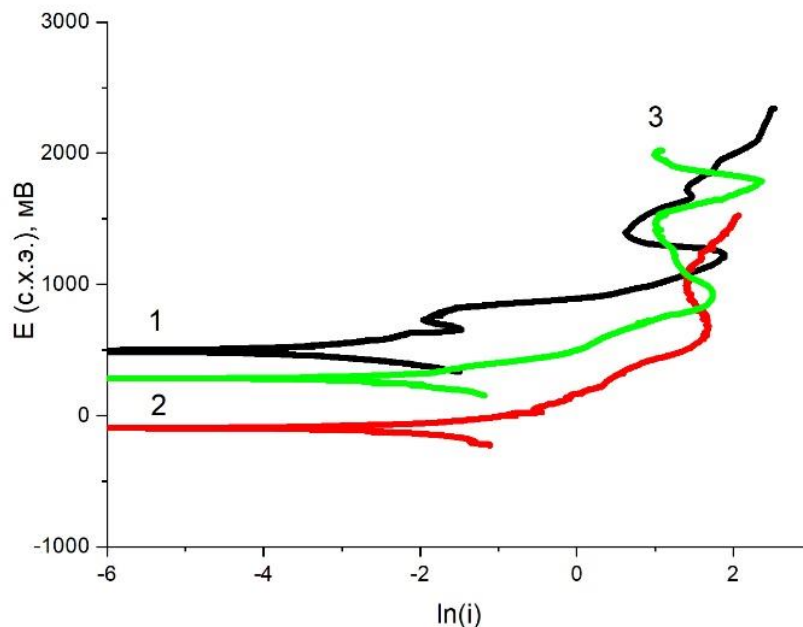


Рисунок 4.30 – Потенциодинамические кривые покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N, снятые в кислотной среде

Концентрационные профили покрытий, подверженных электрохимическим испытаниям, представлены на рисунках 4.31 и 4.32. Из них видно принципиальное различие в распределении алюминия в приповерхностных слоях покрытий систем Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N после проведения электрохимических испытаний. В покрытиях серии 4 (рис. 4.24) после проведения электрохимических испытаний наблюдается повышенное содержание алюминия на поверхности относительно объема. После испытаний в щелочной и кислотной средах на поверхности покрытия около 15 % (ат.) и 10 % (ат.) алюминия соответственно, а в объеме около 1 % (ат.). В покрытиях Ti-Al-Ni-Mo-N эффекта восходящей диффузии алюминия не наблюдается. Это можно объяснить возможным образованием термодинамически стабильных в данных условиях интерметаллидных соединений Al-Ni [194] и затруднению диффузии алюминия.

На рисунке 4.24 заметно, что после испытаний покрытия серии 4 в кислотной и щелочной средах содержание молибдена на поверхности близко к нулю. В покрытиях Ti-Al-Mo-Ni-N аналогичное изменение концентрации молибдена наблюдается только после испытаний в кислотной среде (рис. 4.31б и 4.32б), а после испытаний в щелочной среде концентрация молибдена в покрытии изменяется слабо (рис. 4.31а и 4.32а). Также заметно меньшее содержание кислорода в объеме после испытаний в щелочной среде относительно его содержания после испытаний в кислотной среде. Как уже отмечалось ранее, никель не стоек в окислительных кислотах и при присутствии в электролите FeCl_3 , но защищает покрытие от коррозии при

воздействии щелочных сред. Учитывая этот факт, можно предположить, что сильному растворению молибдена в щелочной среде препятствует именно никель. Таким образом можно заключить что, добавление никеля в покрытия серии Ti-Al-Mo-N с высоким содержанием молибдена приводит к повышению стойкости к растворению в щелочных средах.

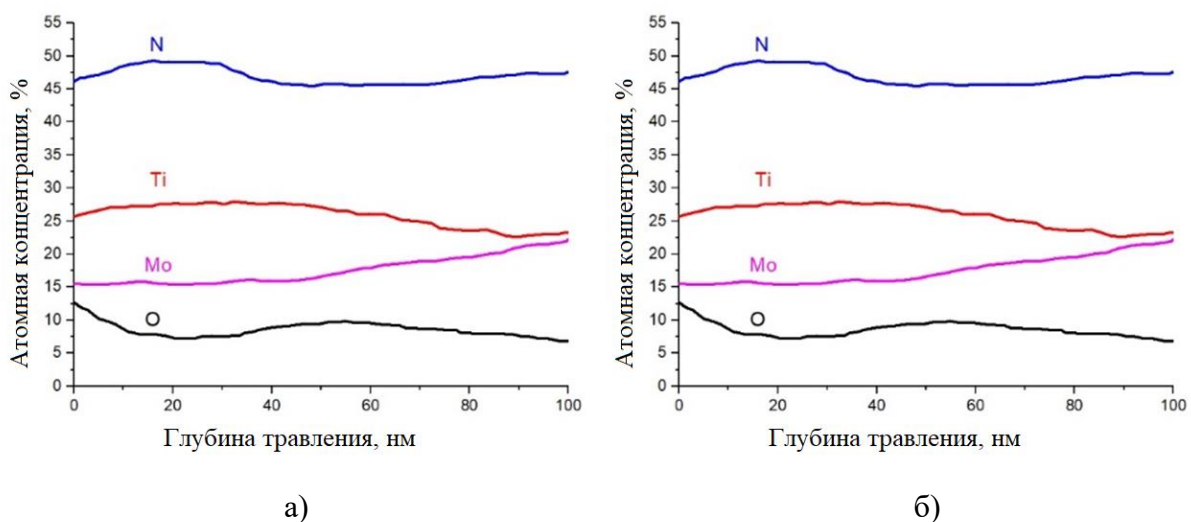


Рисунок 4.31 – Концентрационные профили покрытия серии 7, снятые после электрохимических испытаний в щелочной (а) и кислотной (б) средах

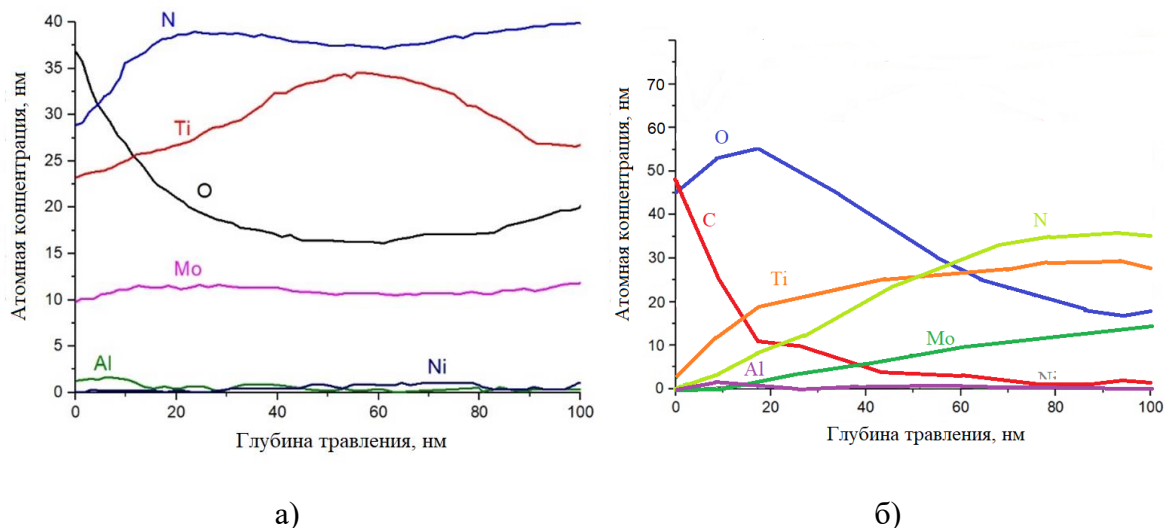


Рисунок 4.32 – Концентрационные профили покрытия серии 9, снятые после электрохимических испытаний в щелочной (а) и кислотной (б) средах

Полученные значения энергии связи фотоэлектронных спектров Ti, Al, Mo, Ni и N после травления в течение десяти минут позволили определить фазовый состав покрытий на глубине 300 нм (для серии 4) и 100 нм (для серий 7 и 9) путём сравнения полученных значений со

справочными. В покрытиях Ti-Al-Mo-Ni-N 7 серии пик $Ti2p_{3/2}$ расположенный на $454,8 \pm 0,2$ эВ соответствует фазе TiN, пик $Mo3d_{5/2}$ имеет значение $228,0 \pm 0,2$ эВ его можно отнести к Mo_2N , согласно методике. В покрытии 9 серии на глубине 100 нм также содержатся только нитриды титана и молибдена.

На рисунках 4.33 – 4.34 представлены снимки поверхности покрытий до и после электрохимических испытаний на них видно, что покрытия имеют различный характер разрушения после испытаний. Добавление никеля в покрытия системы Ti-Al-Mo-N с высоким содержанием молибдена изменяет характер коррозии с питтингового на островковый или послойный (рис. 4.33, 4.34). На поверхности покрытия Ti-Al-Mo-N (рис. 4.25) после испытаний в кислотной и щелочной среде наблюдаются трещины и язвы, которые могут достигать поверхности подложки. На поверхности покрытий серий 7 (рис. 4.33) и 9 (рис. 4.34) не наблюдается следов коррозии, которые могли бы достигать подложки. Растворение этих покрытий происходит послойно или островками что позволяет использовать данные покрытия в качестве временной защиты подложки от коррозии.

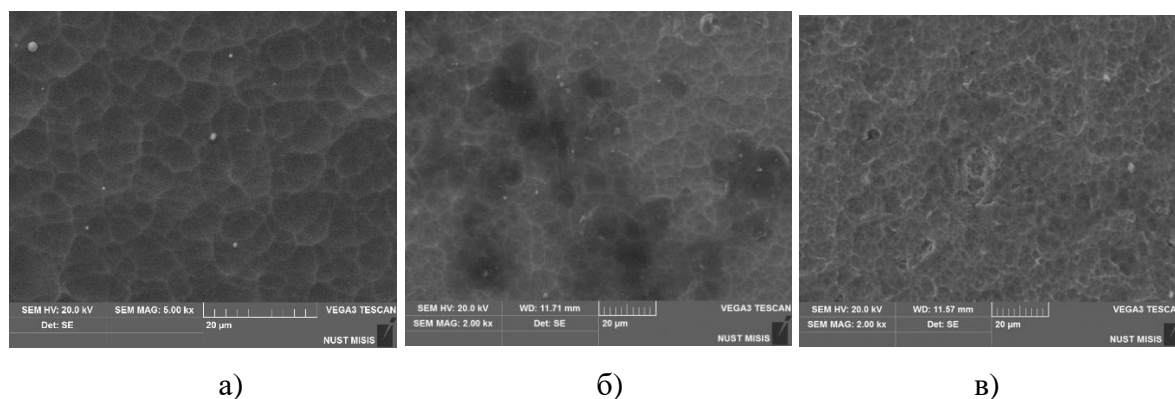


Рисунок 4.33 – СЭМ изображения поверхности покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N серии 7 до (а) и после электрохимических испытаний в щелочной среде (б) и кислотной среде (в)

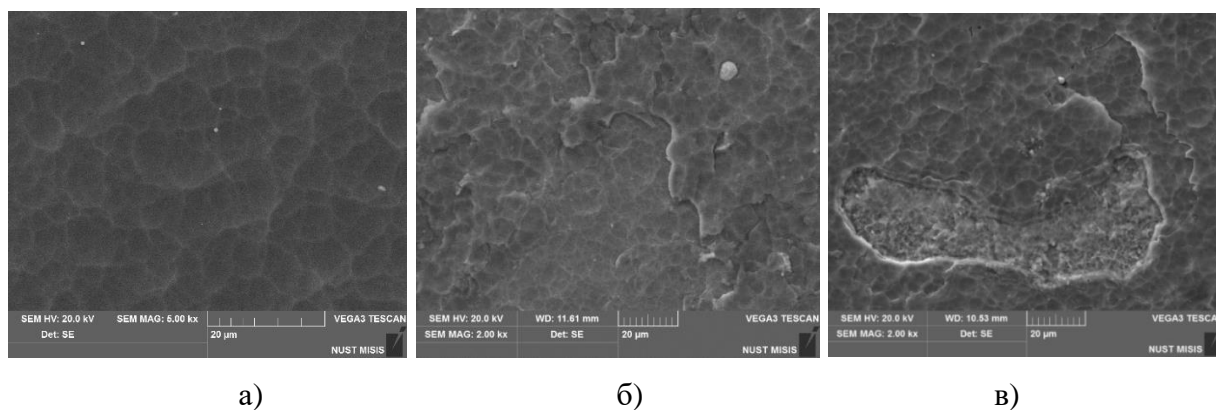


Рисунок 4.34 – СЭМ изображения поверхности покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N серии 9 до (а) и после электрохимических испытаний в щелочной (б) и кислотной (в) средах

Заключение

1. Представлена математическая модель формирования слоистой архитектуры покрытий исследуемых систем при осаждении их методом arc-PVD с использованием кинематической схемы планетарного вращения подложек, позволившая прогнозировать характеристики структуры формируемых покрытий в изучаемых системах, а именно, размеры слоев и субслоев, сформировавшихся из материалов испаряемых катодов. Показана адекватность модели результатам экспериментальных исследований структуры.

2. Методом arc-PVD получены покрытия Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N, характеризующиеся наноструктурой и слоистой архитектурой с чередованием слоев из нитридов титана и молибдена. Определены граничные значения параметров осаждения, позволяющие формировать нитридную многослойную структуру, обеспечивающую оптимальный набор функциональных характеристик материала: парциальное давление реакционного газа-азота выше 0,3 Па (верхний предел ограничен значением 0,8 Па, выше которого падает плотность покрытия и растет его пористость) и отрицательный потенциал смещения, подаваемый на подложку, выше 120 В (верхний предел ограничен значением 160 В, при превышении которого начинают преобладать процессы самораспыления покрытия при осаждении, результатом чего является снижение скорости роста). Введение Ni в состав arc-PVD покрытий Ti-Al-Mo-N приводит снижению среднего размера зерна покрытия с 35 до 12 нм, а также к снижению периода модуляции с 50 до 35 нм за счет ограничения роста зародышей нитридных фаз.

3. Исследованы физико-механические характеристики покрытий, получаемых в системах Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N. Твердость покрытий Ti-Al-Mo-N достигает порядка 40 ГПа, а их относительная работа пластической деформации W_p 60 %. Такое повышение твердости с сохранением высокой пластичности связаны с наноструктурированием нитридной составляющей покрытия и наличием слоистой архитектуры покрытия на основе нитридов TiN и Mo₂N. Результатом структурных изменений, определяемых добавлением никеля, является повышение твердости покрытия до 45 ГПа и W_p до 70 % при снижении общего уровня остаточных макронапряжений.

4. Разработанные покрытия характеризуются высокими трибологическими свойствами при комнатной и повышенной температуре. Их коэффициент трения достигает 0,4 при отсутствии заметного износа вплоть до 500 °С. Показано, что снижение коэффициента трения в зоне контакта и изнашивания рабочих поверхностей связано с явлением адаптации покрытий путем образования в зоне трения оксида MoO₃, работающего в качестве сухого смазывающего материала. В то же время покрытия, содержащие никель, характеризуются худшим поведением

при высокотемпературном трении на воздухе за счет образования твердых оксидных фаз, действующих как абразивные частицы, что повышает интенсивность изнашивания с $5,18 \cdot 10^{-6}$ $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ до $7,23 \cdot 10^{-6}$ $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и меняет характер разрушения поверхности на абразивный.

5. В условиях моделирования абразивного и усталостного нагружения покрытие Ti-Al-Mo-N, имея высокую твердость, проявляет поведение пластичного материала. Покрытия системы Ti-Al-Mo-Ni-N характеризуются склонностью к послойному разрушению при усталостном нагружении за счет снижения когезионной прочности покрытия.

6. Полученные данные по электрохимическому поведению покрытий позволяют заключить, что покрытия, содержащие 8-15 ат. % Мо, в кислотных средах самопассивируются. Применение покрытий с более высоким содержанием Мо в кислотных и щелочных средах ограничено. Добавление никеля в покрытия системы Ti-Al-Mo-N с высоким содержанием молибдена изменяет характер коррозии с питтингового на островковый или послойный.

7. В условиях нагрева на воздухе покрытия системы Ti-Al-Mo-Ni-N защищают подложку от окисления до 700 °С, что на 100 °С выше максимальной температуры работы покрытий Ti-Al-Mo-N.

8. Проведены испытания разработанных покрытий на твердосплавном инструменте на операциях непрерывного резания Стали 45, показавшие повышение его стойкости до 3,8 раз по сравнению с непокрытым сплавом Т15К6 и до 2 раз по сравнению с инструментом с покрытием TiAlN. Проведенные испытания на базе ИМАШ РАН им. А.А. Благонравова на установке, моделирующей условия работы высоконагруженных участков проточной части деталей погружных лопастных насосов для перекачки технической воды показали повышение ресурса работы детали в 8 раз по сравнению с непокрытым изделием из твердого сплава ВК6.

9. Выявлен оптимальный элементный и фазовый состав покрытия Ti-Al-Mo-N, обеспечивающий адаптивность и оптимальный набор характеристик, определяющих стойкость покрытия в меняющихся условиях трения. Зарегистрирован Патент РФ № 2644094, 2018 г. «Способ получения адаптивного износостойкого покрытия Ti-Al-Mo-N для защиты от изнашивания в меняющихся условиях трения», а также Ноу-хау № 25-217-2015 ОИС от “15” июля 2015 г. «Способ получения ионно-плазменного вакуумно-дугового нанокристаллического покрытия на основе Ti-Mo-N-Ni, адаптируемого к меняющимся условиям трения, на твердосплавном режущем инструменте расширенной области применения для высокоскоростного сухого резания труднообрабатываемых сплавов».

Список использованных источников

1. Гохберг Л.М. Инновационное развитие – основа модернизации экономики России: национальный доклад / Л.М. Гохберг, Н.И. Иванова, Д.В. Клевжиц и др. – М.: ИМЭМО РАН, ГУ–ВШЭ, 2008. – 168 с.
2. Holmberg K., Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions / K. Holmberg, A. Erdemir // *Friction*. – 2017. – V. 5(3). – P. 263–284.
3. ГОСТ 27674-88. Трение, изнашивание и смазка. Термины и определения. – Переизд. Ноябрь 1991. – М.: Изд-во стандартов, 1992.
4. Гаркунов Д.Н. Триботехника. Учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки "Автоматизированные технологии и производства", "Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств" 2-е издание, стереотипное / Д.Н. Гаркунов, Э.Л. Мельников, В.С. Гаврилюк. - М.: КноРус, 2017. – 408 с.
5. Гаркунов Д.Н. Триботехника (износ и безызносность): Учебник. – 4-е изд., переработ. и доп. / Д.Н. Гаркунов. – М.: «Издательство МСХА». – 2001.
6. Елагина О.Ю. Технологические методы повышения износостойкости деталей машин: учеб. Пособие. / О.Ю. Елагина. – М.: Университетская книга; Логос, 2009. – 488 с.
7. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойствами плазменных покрытий / В.А. Барвинок. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.
8. Zha X. Investigating the high frequency fatigue failure mechanisms of mono and multilayer PVD coatings by the cyclic impact tests / X. Zha, F. Jiang, X. Xu // *Surface & Coatings Technology*. – 2018. – V. 344. – P. 689–701.
9. Полянсков Ю.В. Технологические методы повышения износостойкости режущего инструмента и деталей машин: Учебное пособие / Полянсков Ю.В., Табаков В.П., Тамаров А.П. – Ульяновск: УлГУ, 1999. – 69 с.
10. Zhou Y.. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers / Y. Zhou , R. Asaki, W-H. Soe, R. Yamamoto, R. Chen, A. Iwabuchi // *Wear*. – 1999. – V. 236. – P. 159–164.
11. Локтев Д. Методы и оборудование для нанесения износостойких покрытий / Д. Локтев, Е. Ямашкин // *Наноиндустрия*. – 2007. – С. 18–25.
12. Казаков В.Г. Тонкие магнитные пленки / В.Г. Казаков // *Соросовский образовательный журнал*. – 1997. – Т. 1. – С. 107–114.
13. Anders A. Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation. – New York: Springer Inc., 2008. – 544 p.

14. Pei Y.T. TiC/aC nanocomposite coatings for low friction and wear resistance / Y.T. Pei, D. Galvan, J.Th.M. De Hosson // *Materials Science Forum*. – 2005. – V. 3655–3660. – P. 475–479.
15. Bouzakis K.-D. Fatigue and adhesion characterization of DLC coatings on steel substrates by perpendicular and inclined impact tests / K.-D. Bouzakis, P. Charalampous, G.Skordaris, F. Dimofte, N.M. Ene, R. Ehinger, S. Gardner, B.S. Modrzejewski, J.R. Fetty // *Surface & Coatings Technology*. – 2015. – V. 275. – P. 207–213.
16. Wang C.T. An investigation into the effect of substrate on the load-bearing capacity of thin hard coatings / C.T. Wang, T.J. Hakala, A. Laukkanen, H. Ronkainen, K. Holmberg, N. Gao, R.J. K. Wood, T.G. Langdon // *J Mater Sci*. – 2016. – V. 51. – P. 4390–4398.
17. Verschaka A.A. Study cutting properties and wear mechanism of ceramic blade tool with nanostructured multilayer composite coatings / A.A. Verschaka, E.S. Sotova, A.D. Batako, M.I. Sedih, A.S. Vereschaka // *Journal of Friction and Wear*. – 2016. – V. 35. – P. 483–488.
18. Qianzhi W. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests / W. Qianzhi, Z. Fei, Y. Jiwang // *Surface & Coatings Technology*. – 2016. – V. 285. – P. 203–213.
19. Ichimura H.. The correlation of scratch adhesion with composite hardness for TiN coatings / H. Ichimura, A. Rodrigo // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – V. 126. – P. 152–158.
20. Łępickaa M. Effect of mechanical properties of substrate and coating on wear performance of TiN- or DLC-coated 316LVM stainless steel / M. Łępickaa, M. Grądzka-Dahlke, D. Pieniak, K. Pasierbiewicz, A. Niewczas // *Wear*. – 2017. – V. 382–383. – P. 62–70.
21. Tao W. Structure and properties of NbN/MoN nano-multilayer coatings deposited by magnetron sputtering / W. Tao, J. Yaolong, B. Lijing, Z. Guojun // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 729. – P. 942–948.
22. Maksakova O.V. Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties / O.V. Maksakova, S. Simoës, A.D. Pogrebnjak, O.V. Bondar, Ya.O. Kravchenko, T.N.Koltunowicz, Zh.K.Shaimardanov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 776. – P. 679–690.
23. Табаков В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. – М.: Машиностроение, 2008. – 311 с.
24. Андриевский Р.А., Фазы внедрения / Р.А. Андриевский, Я.С. Уманский. – М.: Наука, 1977. – 239 с.
25. Дробышевская А.А., Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов / А.А. Дробышевская, Г.А. Сердюк, Е.В. Фурсова, В.М. Береснев // *ФИП*. – 2008. – Т. 6. – № 1–2. – С. 81–88.

26. Yu S. Phase stability, chemical bonding and mechanical properties of titanium nitrides: a first-principles study / S. Yu, Q. Zeng, A.R. Oganov, G. Frapper, Z. Litong // *Phys.Chem.Chem.Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 11763.
27. Мошков В.Ю. О природе сверхтвердости нанокompозитных покрытий на основе TiN / В.Ю. Мошков, А.Д. Коротаев, С.В. Овчинников // *Физика прочности и пластичности материалов: сб. тезисов XVII Международной конференции.* – Самара: Самарский государственный технический университет, 2009. – 378 с.
28. Azushima A. Coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations under dry condition / A. Azushima, Y. Tanno, H. Iwata, K. Aoki // *Wear.* – 2008. – V. 265. – Issues 7–8. – P. 1017–1022.
29. Tanno Y. Effect of counter materials on coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations / Y. Tanno, Y. Tanno // *Wear.* – 2009. – V. 266. – Issues 11–12. – P. 1178–1184.
30. Jianghong G. Effect of metallic binder content on the microhardness of TiCN-based cermets / G. Jianghong, P. Xiaotian, M. Hezhuo // *Materials Science and Engineering: A.* – 2003. – V. 359, Issues 1–2. – P. 391–395.
31. Liu J. Cutting performance and wear mechanism of Sialon ceramic cutting inserts with TiCN coating / J. Liu, C. Ma, G. Tu, Y. Long // *Surface and Coatings Technology.* – 2016. – V. 307, Part A. – P. 146–150.
32. Yin F. Synthesis of nanocrystalline titanium carbonitride during milling of titanium and carbon in nitrogen atmosphere / F. Yin, L. Zhou, Z.. Xu, B. Xue, X. Jiang // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2009. – V. 470 (1–2). – P. 369–374.
33. Klimashin F. F. Composition driven phase evolution and mechanical properties of Mo–Cr–N hard coatings / F. F. Klimashin, H. Riedl, D. Primetzhofer, J. Paulitsch, P. H. Mayrhofer // *Journal of Applied Physics.* – 2015. – V. 118. – P. 025305.
34. Musil J. Hard and superhard nanocomposite Al-Cu-N films prepared by magnetron sputtering / J. Musil, H. Hruby, P. Zeman, H. Zeman, R. Cerstvy, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer // *Surface and Coatings Technology.* – 2001. – V. 603–609. – P. 142–144.
35. Qianzhi W. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests / W. Qianzhi, Z. Fei, Y. Jiwang // *Surface & Coatings Technology.* – 2016. – V. 285. – P. 203–213.
36. Xu J. Microstructure, oxidation resistance, mechanical and tribological properties of Mo-Al-N films by reactive magnetron sputtering / J. Xu, J. Hongbo, L. Yu // *Vacuum.* – 2015. – V. 103. – P. 21–27.
37. Hasegawa H. Ti_{1-x}Al_xN, Ti_{1-x}Zr_xN and Ti_{1-x}Cr_xN films synthesized by the AIP method / H. Hasegawa, A. Kimura, T. Suzuki // *Surface & Coatings Technology.* – 2000. – V. 132. P. 76–79.

38. Donohue L.A. Deposition and characterization of arc-bond sputter Ti_xZr_{1-x}N coatings from pure metallic and segmented targets / L.A. Donohue, J. Cawley, and J.S. Brooks // *Surface & Coatings Technology*. – 1995. – V. 72. – P. 128–138.
39. Moser J.H. Singlephase polycrystalline Ti_{1-x}W_xN alloys ($0 \leq x \leq 0.7$) grown by UHV reactive magnetron sputtering: Microstructure and physical properties / J.H. Moser, F. Tian, O. Haller, D.B. Bergstrom, I. Petrov, J.E. Greene, C. Wiemer // *Thin Solid Films*. – 1994. – V. 253. – P. 445–450.
40. Knotek O. Arc-deposited Ti-Zr-N coatings on cemented carbides for use in interrupted cutting / O. Knotek, F. Löffler, G. Kramer // *Surface & Coatings Technology*. – 1991. – V. 49. – P. 325–329.
41. Boxman R.L. Structure and hardness of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb / R.L. Boxman, V.N. Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport, S. Goldsmith, B.Z. Weiss // *Surface & Coatings Technology*. – 2000. – V. 125. – P. 257–262.
42. Seidl W.M. Influence of Ta on the fracture toughness of arc evaporated Ti-Al-N / W.M. Seidl, M. Bartosik, S. Kolozsvári, H. Bolvardi, P.H. Mayrhofer // *Vacuum*. – 2018. – V. 150. – P. 24–28.
43. Tan J.N. Deposition and characterization of (Nb, Cr) thin films by unbalanced magnetron sputtering / J.N. Tan, J.H. Hsieh // *Surface & Coatings Technology*. – 2003. – V. 167. – P. 154–160.
44. Hones P. Electronic structure and mechanical properties of resistant coatings: The chromium molybdenum nitride system / P. Hones, R. Sanjines, F. Levy, O. Shojaei // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1999. – V. 17. – P. 1024–1030.
45. Derflinger V.H. Mechanical and structural properties of various alloyed TiAlN-based hard coatings / V.H. Derflinger, A. Schultze, M.A. Balzers // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – V. 200. – P. 4693 – 4700.
46. Bouzakis K.-D., The effect of coating thickness, mechanical strength and hardness properties on the milling performance of PVD coated cemented carbides inserts / K.-D. Bouzakis, S. Hadjiyiannis, G. Skordaris, I. Mirisidis, N. Michailidis, K. Efstathiou, E. Pavlidou, G. Erkens, R. Cremer, S. Rambadt, I. Wirth // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 177–178. – P. 657–664.
47. Ma D. Influence of Si content on nano-structured Ti-Si-N films coated by pulsed-d.c. plasma enhanced CVD / D. Ma, S. Ma, K. Xu // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 184. – P. 182–187.
48. Nose M. Influence of sputtering conditions on the structure and properties of Ti-Si-N thin films prepared by r.f. reactive sputtering / M. Nose, Y. Deguchi, T. Mae, E. Honbo, T. Nagae, and K. Nogi // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – V. 174. – P. 261–265.
49. Martinez E. Electrical, optical and mechanical properties of sputtered CrN_y and Cr_{1-x}Si_xN_{1.02} thin films / E. Martinez, R. Sanjines, O. Banakh, and F. Levy // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 447–448. – P. 332–336.

50. Mae T. The effect of Si addition on the structure and mechanical properties of ZrN thin films deposited by an r.f. reactive sputtering method / T. Mae, M. Nose, M. Zhou, T. Nagae, K. Shimamura // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V. 142. – P. 954–958.
51. Watanabe H. The mechanical properties and microstructure of Ti-Si-N nanocomposite films by ion plating / H. Watanabe, Y. Sato, C. Nie, A. Ando, S. Ohtani, and N. Iwamoto // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – V.169. – P. 452–455.
52. Zhang S. Effect of sputtering target power on microstructure and mechanical properties of nanocomposite nc-TiN/ α -SiN_x thin films / S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 447–448. – P. 462–4670.
53. Nicolet M.-A. Reactively sputtered ternary films of the type TM-Si-N and their properties (TM=early transition metal) / M.-A. Nicolet // *Vacuum*. – 2000. – V. 59. – P. 716–720.
54. Kutschej K. A new low friction concept for Ti_{1-x}Al_xN based coatings in high temperature applications / K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, C. Mitterer // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 188–189. – P. 358–363.
55. PalDey S., Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review / S. PalDey, S.C. Deevi // *Materials Science and Engineering*. – 2003. – V. 342. – P. 58–79.
56. Erkens G. Properties and performance of high aluminum containing (Ti,Al)N based supernitride coatings in innovative cutting applications / G. Erkens, R. Cremer, T. Hamoudi, K.-D. Bouzakis, I. Mirisidis, S. Hadjiyiannis, G. Skordaris, A. Asimakopoulos, S. Kombogiannis, J. Anastopoulos, K. Efstathiou // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 177–178. – P. 727–734.
57. Makino Y. Structural change and properties of pseudobinary nitrides containing AlN / Y. Makino, S. Miyake // *Transactions of JWRI*. – 2001. – V. 30. – P. – 39–43.
58. Smith I.J. Improved Ti_{1-x}Al_xN PVD Coatings for Dry High Speed Cutting Operations / I.J. Smith, W.D. Munz, L.A. Donohue, I. Petrov, J.E. Greene // *Surface Engineering* – 1998. – V. 14(1). – P. 37–41.
59. Donohue L.A., The influence of low concentrations of chromium and yttrium on the oxidation behaviour, residual stress and corrosion performance of TiAlN hard coatings on steel substrates / L.A. Donohue, D.B. Lewis, W.D. Munz, M.M. Stack, S.B. Lyon, H.W. Wang, D. Rafaja // *Vacuum*. – 1999. – V. 55. – P. 109–114.
60. Knotek O. Industrial deposition of binary, ternary, and quaternary nitrides of titanium, zirconium, and aluminum / O. Knotek, W.D. Munz, T. Leyendecker, // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1987. – V. A5 (4). – P. 2173–2179.
61. Chen Y.H. Johansson-Jõesaar M.P., Andersson J.M., M.J. Anglada, Odén M., Rogström L. Enhanced thermal stability and fracture toughness of TiAlN coatings by Cr, Nb and V-alloying / Y.H.

- Chen, J.J. Roa, C.H. Yu, M.P. Johansson-Jöesaar, J.M. Andersson, M.J. Anglada, M. Odén, L. Rogström // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V. 342. – P. 85–93.
62. Carvalho S. Elastic properties of (Ti,Al,Si)N nanocomposite films / S. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, D. Schneider, A. Cavaleiro, E. Alves // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V. 142-144. – P. 110–116.
63. Qiu L.S. Internal stress on adhesion of hard coatings synthesized by multi-arc ion plating / L.S. Qiu, X.D. Zhu, K.W. Xu // *Surface & Coatings Technology*. – 2017. – V. 332. – P. 267–274.
64. Anikin V.N. Ion-plasma Ti–Al–N Coatings on a Cutting Hard-Alloy Tool Operating under Conditions of Constant and Alternating-Sign Loads / V.N. Anikin, I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii, N.A. Sobolev, S.G. Tsareva, R.V. Kratochkvil, A.E. Frolov // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2009. – V. 50, No. 4. – P. 424–431.
65. H. Holleck, Design of nanostructured thin films for tribological applications, in *Surface Engineering: Science and Technology*, eds. A. Kumar, Y.W. Chung, J.J. Moore and J.E. Smugeresky. – The Minerals, Metals and Materials Society. – 1999. – P. 207–218.
66. Андреев А.А. Осаждение сверхтвердых вакуумно-дуговых TiN покрытий / А.А. Андреев, В.М. Шулаев, В.Ф. Горбань, В.А. Столбовой // *ФИП*. – 2006. – Т. 4. – № 3-4. – С. 179–183.
67. Abadias G. Nanoindentation hardness and structure of ion beam sputtered TiN, W and TiN/W multilayer hard coatings / G. Abadias, S. Dub, R. Shmegeera // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – V. 200. – P. 6538–6543.
68. Rivera-Tello C.D. Mechanical properties and tribological behavior at micro and macro-scale of WC/WCN/W hierarchical multilayer coatings / C.D. Rivera-Tello, E. Broitman, F.J. Flores-Ruiz, O. Jiménez, M. Flores // *Tribology International*. – 2016. – V. 101. – P. 194–203.
69. Naveed M. Investigation of the Wear Resistance Properties of Cr/CrN Multilayer Coatings against Sand Erosion / M. Naveed, A. Obrosof, S. Weiß // *Conference Paper at “European Symposium on Friction, Wear, and Wear Protection”*. – 6 May 2014 to 8 May 2014. – Karlsruhe, Germany.
70. Pogrebnjak A.D. Superhard CrN/MoN coatings with multilayer architecture / A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, O.V. Bondar, B.O. Postolnyi, K. Zaleski, E. Coy, S. Jurga, M.O. Lisovenko, P. Konarski, L. Rebouta, J.P. Araujo // *Materials & Design*. – 2018. – V. 153. – P. 47–59.
71. Hovsepian P.Eh. Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings / P.Eh. Hovsepian, D.B. Lewis, W.-D. Munz // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – V. 133–134. – P.166–175.
72. Lembke M.I. Localised oxidation defects in TiAlN/CrN superlattice structured hard coatings grown by cathodic arc/ unbalanced magnetron deposition on various substrate materials / M.I. Lembke, D.B. Lewis, W.D. Munz // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – V. 125. – P. 263–268.

73. Petrov I. Ion-assisted growth of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}/\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y\text{N}$ multilayers by combined cathodic-arc/magnetron-sputter deposition / I. Petrov, P. Losbichler, D. Bergstrom, J.E. Greene, W.D. Munz, T. Hurkmans, T. Trinh, *Thin Solid Films*. – 1997. – V. 302. – P. 179–192.
74. Krella A. Resistance of PVD Coatings to Erosive and Wear Processes: A Review / A. Krella // *Coatings*. – 2020. – V. 10(10). – P. 921.
75. Buchinger J. Toughness enhancement in TiN/WN superlattice thin films / J. Buchinger, N. Koutna, Z. Chen, Z. Zhang, P.H. Mayrhofer, D. Holec, M. Bartosik // *Acta Materialia*. – 2019. – V. 172. P. 18–29.
76. Wang H. Superlattice supertoughness of TiN/MN ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{and W}$): First-principles study / H. Wang, H. Zheng, Q. Li, J. Shen // *Thin Solid Films*. – 2016. – V. 607. – P. 59–66.
77. Ibrahim R.N. Monolayer TiAlN and multilayer TiAlN/CrN PVD coatings as surface modifiers to mitigate fretting fatigue of AISI P20 steel / R.N. Ibrahim, M.A. Rahmat, R.H. Oskouei, R.K. Singh Raman // *Engineering Fracture Mechanics*. – 2015. – V. 137. – P. 64–78.
78. Seidl W.M. Influence of coating thickness and substrate on stresses and mechanical properties of $(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Ta})\text{N}/(\text{Al}, \text{Cr})\text{N}$ multilayers / W.M. Seidl, M. Bartosika, S. Kolozsvári, H. Bolvardi, P.H. Mayrhofer // *Surface & Coatings Technology*. – 2018. – V. 347. – P. 92–98.
79. Yu X.X. Structure and thermal properties of TiAlN/CrN multilayered coatings with various modulation ratios / X.X. Yu, L. Chen, F. Pei, Y. Du // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – V. 304. – P. 512–518.
80. Barshilia H.C. Structure, hardness and thermal stability of TiAlN and nanolayered TiAlN/CrN multilayer films / H.C. Barshilia, Sury M. Prakash, A. Jain, K.S. Rajam // *Vacuum*. – 2005. – V. 77. – P. 169–179.
81. Hahn R. Superlattice effect for enhanced fracture toughness of hard coatings / R. Hahn, M. Bartosik, R. Soler, C. Kirchlechner, G. Dehm, P.H. Mayrhofer // *Scripta Materialia*. – 2016. – V. 124. – P. 67–70.
82. Blinkov I.V. Investigation of structure and phase formation in multilayer coatings and their thermal stability / I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii, D.V. Kuznetsov, E.A. Skryleva // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 586, Supplement 1. – P. 381–386.
83. Lasalmonie A. Influence of grain-size on the mechanical behavior of some high-strength materials / A. Lasalmonie, J.L. Strudel // *J. Mater. Sci.* – 1986. – V. 21. – P. 1837–1852.
84. Hansen N. Hall–Petch relation and boundary strengthening / N. Hansen // *Scripta Materialia*. – 2004. – V. 51. – P. 801–806.
85. Zhang S. Nanocomposite Thin Films and Coatings Processing, Properties and Performance / S. Zhang. – London: Imperial College Press. – 2009. – 628 p.

86. Sheinerman A.G. A model for direct and inverse Hall-Petch relation for nanocrystalline ceramics / A.G. Sheinerman, R.H.R. Castro, M.Y. Gutkin // *Materials Letters*. – 2020. – V. 260. – P. 126886.
87. Patscheider J. Nanocomposite hard coatings for wear protection / Patscheider J. // *MRS Bull.* – 2003. – V. 28. – P. 180–183.
88. Veprek S. Toward the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites / S. Veprek, A.S. Argon // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2002. – V. 20. – P. 650–664.
89. Niederhofer A. The role of percolation threshold for the control of the hardness and thermal stability of super- and ultrahard nanocomposites / A. Niederhofer, T. Bolom, P. Nesladek, K. Moto, Ch. Eggs, D.S. Patil, S. Veprek // *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – V. 146–147. – P. 183–188.
90. Yamakov V. Grain-boundary diffusion creep in nanocrystalline palladium by molecular-dynamics simulation / V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter // *Acta Mater.* – 2002. – V. 50. – P. 61–73.
91. Carsley J.E. Glasslike behavior in a nanostructured Fe/Cu alloy / J.E. Carsley, W.W. Milligan, S.A. Hackney, E.C. Aifantis // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1995. – V. A 26. – P. 2479–2481.
92. Ovid'ko I.A. Interfaces and misfit defects in nanostructured and polycrystalline films / I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2000. – V. 1. – P. 61–67.
93. Ovid'ko I.A. Dislocation dipoles in nanocrystalline films / I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2001. – V. 1. – P. 215.
94. Kolesnikova A.L. Romanov A.E. Misfit disclination structures in nanocrystalline and polycrystalline films / A.L. Kolesnikova, I.A. Ovid'ko, A.E. Romanov // *Solid State Phenomena*. – 2002. – V. 87. – P. 265–275.
95. Knotek O. On spinodal decomposition in magnetron-sputtered (Ti,Zr) nitride and carbide thin films / O. Knotek, A. Barimani // *Thin Solid Films*. – 1989. – V. 174. – P. 51–56.
96. Mayrhofer P.H. Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system / P.H. Mayrhofer, A. Horling, L. Karlsson, J. Sjolen, T. Larsson, C. Mitterer, L. Hultman // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 83. – P. 2049–2051.
97. Veprek S. A concept for the design of novel superhard coatings / S. Veprek, S. Reiprich // *Thin Solid Films*. – 1995. – V. 268. – P. 64–71.
98. Veprek S. Argon A.S. Limits to the strength of super- and ultrahard nanocomposite coatings / S. Veprek, S. Mukherjee, P. Karvankova, H.D. Mannling, J.L. He, K. Moto, J. Prochazka, A.S. Argon // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2003. – V. 21. – P. 532–544.

99. Niederhofer A. The role of percolation threshold for the control of the hardness and thermal stability of super- and ultrahard nanocomposites / A. Niederhofer, T. Bolom, P. Nesladek, K. Moto, C. Eggs, D.S. Patil, S. Veprek // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V. 146–147. – P. 183–188.
100. Veprek S. Superhard nanocrystalline W₂N/amorphous Si₃N₄ composite materials / S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1996. – V. A14. – P. 46–51.
101. Veprek S. Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials / S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, S.Z. Li, J. Dian // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – V. 86–87. – P. 394–401.
102. Wan Q. Corrosion behaviors of TiN and Ti-Si-N (with 2.9 at.% and 5.0 at.% Si) coatings by electrochemical impedance spectroscopy / Q. Wan, H. Ding, M.I. Yousaf, Y.M. Chen, H.D. Liu, Longwei Hud, B. Yang // *Thin Solid Films*. – 2016. – V. 616. – P. 601–607.
103. Pagon A.M. The microstructure and mechanical properties of TiN-Ni nanocomposite thin films / A.M. Pagon, E.D. Doyle, D.G. McCulloch // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V. 235. – P. 394–400.
104. Latushkina S.D. Formation of wear-resistant nanostructured TiN/Cu coatings / S.D. Latushkina, I.M. Romanov, A.G. Zhizhchenko, O.I. Posylkina, V.M. Komarovskaya, O.Yu. Piskunova // *Journal of Friction and Wear*, – 2016. – V. 37. – P. 27–31.
105. Musil J. Nanocrystalline and nanocomposite CrCu and CrCu-N films prepared by magnetron sputtering / J. Musil, I. Leipner, M. Kolega // *Surface & Coatings Technology*. – 1999. – V. 115. – P. 32–37.
106. Zeman P. Structure and properties of hard and superhard Zr-Cu-N nanocomposite coatings / P. Zeman, R. Cerstvy, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – V. 289. – P. 189–197.
107. He J. L. Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition of copper / J. L. He, Y. Setsuhara, I. Shimizu, S. Miyake // *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – V. 137. – P. 38–42.
108. de los Arcos T. Preparation and characterization of TiN-Ag nanocomposite films / T. de los Arcos, P. Oelhafen, U. Aebi, A. Hefti, M. Duggelin, D. Mathys, R. Guggenheim // *Vacuum*. – 2002. – V. 67. – P. 463–470.
109. Han J. G. Microstructure and mechanical properties of Ti-Ag-N and Ti-Cr-N superhard nanostructured coatings / J. G. Han, H. S. Myung, H. M. Lee, L. R. Shaginyan // *Surface & Coatings Technology*. – 2003. – V. 174. – P. 738–743.
110. Belov D.S. The effect of Cu and Ni on the nanostructure and properties of arc-PVD coatings based on titanium nitride / D.S. Belov, I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii // *Surface & Coatings Technology*. – 2014. – V. 260. – P. 186–197.

111. Ozturk A. Comparative tribological behaviors of TiN-, CrN- and MoN-Cu nanocomposite coatings / A. Ozturk, K.V. Ezirmik, K. Kazmanlı, M. Urgan, O.L. Eryılmaz, A. Erdemir // *Tribology International*. – 2008. – No. 41. – P. 49–59.
112. Akbari A. Ion beam deposition of TiN-Ni nanocomposite coatings / A. Akbari, C. Templier, M.F. Beaufort, D. Eyidi, J.P. Riviere // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – V. 206. – P. 972–975.
113. Akbari A. Hardness and residual stresses in TiN-Ni nanocomposite coatings deposited by reactive dual ion beam sputtering / A. Akbari, J.P. Riviere, C. Templier, E.L. Bourhis, G. Abadias // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 15. – P. 111–117.
114. Xia F. Preparation and corrosion behavior of electrodeposited Ni-TiN composite coatings / F. Xia, Ch. Liu, Ch. Ma, D. Chu, L. Miao // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – V. 35. – P. 295–299.
115. Zhang Z.G. Influence of Ni content on the structure and properties of Cr-Ni-N coatings prepared by direct current magnetron sputtering [Текст] / Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Allain, D. Mercies, V. Brien, C. Dong, C. Coddet // *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 517. – P. 3304–3309.
116. Karvankova P. Thermal stability of ZrN-Ni and CrN-Ni superhard nanocomposite coatings / P. Karvankova, H.D. Mannling, C. Eggs, S. Veprek // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V. 146–147. – P. 280–285.
117. Belov D.S. Thermal stability and chemical resistance of (Ti,Al)N-Cu and (Ti,Al)N-Ni metal-ceramic nanostructured coatings / D.S. Belov, I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii, D.V. Kuznetsov, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, Yu. A. Pustov, V.S. Sergevnin // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 388, Part A. – P. 2–12.
118. Yamamoto K. Nano-multilayered CrN/BCN coatings for anti-wear and low friction applications / K. Yamamoto, H. Ito, S. Kujime // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 201. – P. 5244–5248.
119. Blinkov I.V. The Effect of Deposition Parameters of Multilayered Nanostructure Ti-Al-N/Zr-Nb-N/Cr-N Coatings Obtained by Arc-PVD Method on Their Structure and Composition / I.V. Blinkov, A. Volkhonsky // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2012. – No 2. – P. 163–168.
120. Vereschaka A. A. Study of cracking mechanisms in multi-layered composite nano-structured coatings / A. A. Vereschaka, S. N. Grigoriev // *Wear*. – 2017. – V. 378–379. – P. 43–57.
121. Mendibide C. X-ray diffraction analysis of the residual stress state in PVD TiN/CrN multilayer coatings deposited on tool steel / C. Mendibide, P. Steyer, C. Esnouf, P. Goudeau, T. D. Thiaudiere, M. Gailhanou, J. Fontaine // *Surface & Coatings Technology*. – 2005. – V. 200. – P. 165–169.
122. Xu J. Thermal stress hardening of a-Si₃N₄/nc-TiN nanostructured multilayers / J. Xu, L. Yu, Y. Azuma, T. Fujimoto, H. Umehara, I. Kojima // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81. – P. 4319.

123. Wang T. Microstructure, mechanical and tribological properties of TiMoN/Si₃N₄ nano-multilayer films deposited by magnetron sputtering / T. Wang, G. Zhang, B. Jiang // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 326. – P. 162–167.
124. Wang T. Structure and properties of NbN/MoN nano-multilayer coatings deposited by magnetron sputtering / T. Wang, Y. Jin, L. Bai, G. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 729. – P. 942–948.
125. Riedl H. Ti-Al-N/Mo-Si-B multilayers: An architectural arrangement for high temperature oxidation resistant hard coatings / H. Riedl, E. Aschauer, C.M. Koller, P. Polcik, M. Arndt, P.H. Mayrhofer // *Surface & Coatings Technology*. – 2017, - V. 328. P. 80–88.
126. Hsu S. M., Nano-lubrication: Concept and design / S. M. Hsu // *Tribology International*. – 2004. – V. 37, 537–545.
127. Sokoloff J. B., Possible nearly frictionless sliding for mesoscopic solids / J. B. Sokoloff // *Physical Review Letters*. – 1993. – V. 71. – P. 3450–3453.
128. Zhang Z.G. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings / O. Rapaud, N. Allain, D. Mercs, M. Baraket, C. Dong, C. Coddet // *Applied Surface Science*. – 2009. – V. 255. – P. 4020–4026.
129. Cosemans P. Development of low friction wear-resistant coatings / P. Cosemans, X. Zhu, J.P. Celis, M. Van Stappen // *Surface and Coatings Technology*. – 2003 – V. 174–175.. – P. 416–420.
130. Badisch E. Low-friction PACVD TiN coatings: influence of Cl-content and testing conditions on the tribological properties / E. Badisch, M. Stoiber, G.A. Fontalvo, C. Mitterer // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – V. 174–175. – P. 450–454.
131. Zhu M.H. An investigation of molybdenum disulfide bonded solid lubricant coatings in fretting conditions / M.H. Zhu, Z.R. Zhou // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V. 141. – P. 240–245.
132. Goller R. The deposition of low-friction TiN–MoS_x hard coatings by a combined arc evaporation and magnetron sputter process / R. Goller, P. Torri, M.A. Baker, R. Gilmore, W. Gissler // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – V. 120–121. – P. 453–457.
133. Wang J. Structure and tribological properties of MoS_x coatings prepared by bipolar DC magnetron sputtering / J. Wang, W. Lauwerens, E. Wieers, L.M. Stals, J. He, J.P. Celis // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V. 139. – P. 143–152.
134. Fominski V.Yu. Pulsed laser deposition of antifriction thin-film MoS_x coatings at the different vacuum conditions / V.Yu. Fominski, R.I. Romanov, A.V. Gusarov, J.-P. Celis // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 201. – P. 7813–7821.
135. Rebelo de Figueiredo M. Formation mechanisms of low-friction tribo-layers on arc-evaporated TiC_{1-x}N_x hard coatings / M. Rebelo de Figueiredo, J. Neidhardt, R. Kaindl, A. Reiter, R. Tessadri, C. Mitterer // *Wear*. – 2008. – V. 265. – P. 525–532.

136. Franz R. Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review / R. Franz, C. Mitterer, // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V. 228. – P. 1-13.
137. Gulbiński W. Thin films of MoO₃–Ag₂O binary oxides – the high temperature lubricants / W. Gulbiński, T. Suszko // *Wear*. – 2006. – V. 261. – P. 867-873.
138. Lugscheider E. Tribological properties, phase generation and high temperature phase stability of tungsten- and vanadium-oxides deposited by reactive MSIP-PVD process for innovative lubrication applications / E. Lugscheider, O. Knotek, K. Bobzin, S. Bärwulf // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – V. 133–134. – P. 362-368.
139. Yang Q. Wear resistant TiMoN coatings deposited by magnetron / Q. Yang, L.R. Zhao, P.C. Patnaik, X.T. Zeng // *Wear*. – 2006. – V. 261. – P. 119-125.
140. Solak N. Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings / N. Solak, F. Ustel, M. Urgan, S. Aydin, A.F. Cakir // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – V. 174–175. – P. 713-719.
141. Gassner G. Magnéli phase formation of PVD Mo–N and W–N coatings / G. Gassner, P.H. Mayrhofer, K. Kutschej, C. Mitterer, M. Kathrein // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – V. 201. – P. 3335–3341.
142. Wiemer C. Deposition and characterization of refractory ternary phases: the transition metal nitride Ti_{1-x}Mo_xN_y / C. Wiemer, R. Sanjines, F. Levy // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – V. 86-87. – P. 372-376.
143. Kozłowski J. Properties of carbides, nitrides and carbonitrides based on Ti and Mo multicomponent layers / J. Kozłowski, J. Markowski, A. Prajzner, J. Zdanowski // *Surface and Coatings Technology*. – 1998. – V. 98. – P. 1440-1443.
144. Levy F. Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides / F. Levy, P. Hones, P.E. Schmid, R. Sanjines, M. Diserens, C. Wiemer // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – V. 120–121. – P. 284–290.
145. Yang S. A study of TiMoN nano-multilayer coatings deposited by CFUBMSIP using DC and HIPIMS power / S. Yang, X. Li, K.E. Cooke, D.G. Teer // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. – P. 2062–2067.
146. Pogrebnjak A.D. Structure and Properties of Multilayer Nanostructured Coatings TiN/MoN Depending on Deposition Conditions / A.D. Pogrebnjak, G. Abadias, O.V. Bondar, B.O. Postolnyi, M.O. Lisovenko, O.V. Kyrychenko, A.A. Andreev, V.M. Beresnev, D.A. Kolesnikov, M. Opielak // *Acta Physica Polonica Series a*. – 2014. – V. 125. – P. 1280-1283.
147. Pogrebnjak A.D. Investigation of Nanoscale TiN/MoN Multilayered Systems, Fabricated Using Arc Evaporation / A.D. Pogrebnjak, O.V. Bondar, G. Abadias, D. Eyidi, V.M. Beresnev, O.V.

- Sobol, B.O. Postolnyi, P. Zukowski // *Acta Physica Polonica Series a* . – 2015. – V. 128. – P. 836-840.
148. Zhang G. Microstructure, mechanical and tribological properties of TiN/Mo₂N nano-multilayer films deposited by magnetron sputtering / G. Zhang, T. Wang, H. Chen // *Surface & Coatings Technology*. – 2015. – V. 261. – P. 156–160.
149. Zhang M. Effects of Mo content on microstructure and corrosion resistance of arc ion plated Ti-Mo-N films on 316L stainless steel as bipolar plates for polymer exchange membrane fuel cells / M. Zhang, K.H. Kim, Z. Shao, F. Wang, S. Zhao, N. Suo // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 253. – P. 201-204.
150. Glatz, S. A. Effect of Mo on the thermal stability, oxidation resistance, and tribo-mechanical properties of arc evaporated Ti-Al-N coatings / S. A. Glatz, V. Moraes, C. M. Koller, H. Riedl, H. Bolvardi., S. Kolozsvári, P. H. Mayrhofer // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2017. – V. 35. – P. 061515.
151. Yang K. Effect of Mo content on the structure and mechanical properties of TiAlMoN films deposited on WC–Co cemented carbide substrate by magnetron sputtering / K. Yang, G. Xian, H. Zhao, H. Fan, J. Wang, H. Wang, H. Du // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2015. – V. 52. – P. 29–35.
152. Valvoda V. Structural analysis of tin films by Seemann-Bohlin X-ray diffraction / V. Valvoda, R. Kuzel, R. Jr, Cerny, D. Rafaja, J. Musil, C. Kadlec, A.J. Perry // *Thin Solid Films*. – 1990. – V. 193–194. – P. 401–408.
153. Nezu A. A current perspective of the state-of-the-art in stress analysis / A. Nezu, H. Matsuzaka, R. Yokoyama // *Rigaku Journal*. – 2014. – V. 30. – P. 4–12.
154. Perry A. J. X-ray residual stress measurement in TiN, ZrN and HfN films using the Seemann-Bohlin method / A. J. Perry // *Thin Solid Films*. – 1992. – V. 214. – P. 169–174.
155. Oliver W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus / W.C. Oliver, G.M. Pharr. // *Journal of Materials Research*. – 1992. – V.7. – P. 1564–1583.
156. ISO/FDIS14577-1. Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters, 2002
157. Bellaton B., Consiglio R., Woirgard J. Measuring head for nanoindentation instrument and measuring method: пат. EP 2816342 A1 (CIIA) / опубли. 17.06.2013.
158. Nix W.D. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity / W.D. Nix, H. Gao // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 1998. – V. 46. P. 411-425.
159. Zhou Y. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers / Y. Zhou, R. Asaki, W.-H. Soe, R. Yamamoto, R. Chen, Iwabuchi A., // *Wear*. – 1999. – V. 236. – P. 159–164.

160. Mathia T.G. Lamy B. Sclerometric characterization of nearly brittle materials / T.G. Mathia // *Wear*. – 1986. – V. 108. – P. 385–399.
161. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior / A. Leyland, A. Matthews // *Wear*. – 2000. – V. 246. – P. 1–11.
162. Yousaf M.I. Effect of bilayer period on structural and mechanical properties of nanocomposite TiAlN/MoN multilayer films synthesized by cathodic arc ion-plating / M.I. Yousaf, V.O. Pelenovich, B. Yang, C.S. Liu, D.J. Fu // *Surface & Coatings Technology*. – 2015. – V. 282. – P. 94–102.
163. Lawn B.R. Indentation fracture: principles and applications / B.R. Lawn, T.R. Wilshaw // *Journal of Materials Science*. – 1975. – V. 10. – P. 1049–1081.
164. Evans A.G. Quasi-static solid particle damage in brittle solids—I. Observations analysis and implications / A.G. Evans, T.R. Wilshaw // *Acta Metallurgica*. – 1976. – V. 24. – P. 939–956.
165. Патент 2444719. Российская федерация, МПК G01N3/56. Способ испытания материалов на гидроабразивный и коррозионный износ: № 2010120011/28: заявл. 20.05.2010; опубл. 10.03.2012 / Н.И. Смирнов, Н.Н. Смирнов. – 4 с.
166. Платонов Г.Л. Изучение роста износостойких слоев из карбида титана на твердых сплавах / Г.Л. Платонов, В.Н. Аникин, А.И. Аникеев // *Порошковая металлургия*. – 1980. – № 8. – С. 48–52.
167. Каменева А.Л. Изучение влияния технологических условий формирования плёнок на основе ZrN на их структуру и свойства методом магнетронного распыления / А.Л. Каменева // *Вестник МГТУ им. Носова*. – 2009. – № 4. – С. 40–46.
168. Sanjines R. Valence band photoemission study of the Ti–Mo–N system / R. Sanjines, C. Wiemer, J. Almeida, F. Levy // *Thin Solid Films*. – 1996. – V. 290–291. – P. 334–338.
169. Bertoti, I., Characterization of nitride coatings by XPS / I. Bertoti. // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – V. 151–152. – P. 194–203.
170. Dube C.E. Electrodeposition of metal alloy and mixed oxide films using a single-precursor tetranuclear copper–nickel complex / C.E. Dube, B. Workie, S.P. Kounaves, A. Robbat, M.L. Aksu Jr, G. Davies // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1995. – V. 142. – P. 3357–3365.
171. Полуэктов Н.П. Массо- и теплоперенос при осаждении металлических пленок на установке СВЧ-ЭЦР-разряда: Дис. ... док. техн. наук. – М.: МГУЛ, 2004. – 181 с.
172. Панькин Н.А. Влияние условий конденсации ионно-плазменного потока на структуру и свойства нитрида титана: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Калуга, 2008. – 118 с.
173. Плешивцев Н.В., Бажин А.И. Физика воздействия ионных пучков на материалы. – М.: Вузовская книга, 1998. – 392 с.

174. Malherbe J. B. Sputtering of compound semiconductor surfaces. I. Ion-Solid Interactions and Sputtering Yields / J. B. Malherbe // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. - 1994. - V. 19. - P. 55-127.
175. Sigmund P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets / P. Sigmund // *Physical Review*. - 1969. - V. 184. - P. 383-416.
176. Chernogor A. Monte Carlo calculation of the energy parameters and spatial distribution of the cathodic arc ions while passing through the macro-particles filters / A. Chernogor, I. Blinkov, A. Volkhonskiy, // *International Journal of Computational Physics Series*. - 2018. - V. 1. - P. 30-34.
177. Черногор А.В., Блинков И.В., Белов Д.С., Сергевнин В.С., Волхонский А.О., Анализ структуры многослойных нанокристаллических покрытий на основе параметров массопереноса плазмы, вычисленных методом Монте-Карло / А.В. Черногор, И.В. Блинков, Д.С. Белов, В.С. Сергевнин, А.О. Волхонский, // *Письма в ЖТФ*. - 2019. - Т. 45. - С. 16-19.
178. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. - 1976. - V. 32. - P. 751-767.
179. Nordic M. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN / M. Nordic, M. Larsson, S. Hogmark // *Wear*. - 1999. - V. 232. - P. 221-225.
180. Sanjinés R. Electronic structure of anatase TiO₂ oxide / R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Lévy, // *Journal of Applied Physics*. - 1994. - V. 75. - P. 2945-2951.
181. Ho S.F. Ion-beam-induced chemical changes in the oxyanions (Moyn-) and oxides (Mox) where M = chromium, molybdenum, tungsten, vanadium, niobium and tantalum / S.F. Ho, S. Contarini, J.W. Rabalais // *The Journal of Physical Chemistry A*. - 1987. - V. 91. - P. 4779-4788.
182. Hong H.-S. The role of atmospheres and lubricants in the oxidational wear of metals / H.-S. Hong // *Tribology International*. - 2002. - V. 35. - P. 725-729.
183. Амосов А.П. Элементарные теплофизические модели трения / А.П. Амосов // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. - 2011. - Т. 13. - С. 656-662.
184. Андреева В.В., Казарин В.И. Новые конструкционные химически стойкие металлические материалы. М.: Госхимиздат, 1961.
185. Groysman A. Corrosion for everybody / Dordrecht. Springer, 2010. - 368 P.
186. Tomaszewski Ł. TiAlN based wear resistant coatings modified by molybdenum addition / Ł. Tomaszewski, W. Gulbinski, A. Urbanowicz, T. Suszko, A. Lewandowski, W. Gulbinski // *Vacuum*. - 2015. - V. 121. - P. 223-229.
187. Wang H. A comparative study of the corrosion performance of titanium (Ti), titanium nitride (TiN), titanium dioxide (TiO₂) and nitrogen doped titanium oxides (N-TiO₂), as coatings for

- biomedical applications / H. Wang, R. Zhang, Z. Yuan, X. Shu, E. Liu, Z. Han // *Ceramics International*. – 2015. – V.41. – P. 11844-11851.
188. Anitha V.P. Study of sputtered molybdenum nitride as a diffusion barrier / V.P. Anitha, A. Bhattacharya, N.G. Patil, S. Major // *Thin Solid Films*. – 1993. – V. 236. – P. 306-310.
189. Badrinarayanan S. XPS studies of nitrogen ion implanted zirconium and titanium / S. Badrinarayanan, S. Sinha, A.B. Mandale // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1989. – V.49. – P. 303-309.
190. Bender H. AES And XPS analysis if the interaction of Ti with Si and SiO₂ during RTA / H. Bender, W. Chen, J. Portillo, L. Van den Hove, W. Wandervorst // *Applied Surface Science*. – 1989. – V. 38. – P. 37-47.
191. Burke A.R. Moddeman W.E. Ignition mechanism of the titanium–boron pyrotechnic mixture / A.R. Burke, C.R. Brown, W.C. Bowling, J.E. Glaub, D. Kapsch, C.M. Love, R.B. Whitaker, // *Surface and Interface Analysis*. – 1988. – V. 11. – P. 353-358.
192. Gonbeau D. XPS study of thin films of titanium oxysulfides / D. Gonbeau, C.Guimon, G.Pfister-Guillouzo, A.Levasseur, G. Meunier, R. Dormoy // *Surface Science*. – 1991. – V. 254. – P. 81-89.
193. Ayame A. ESCA measurement of solid surfaces using an O₂-gas jet / A. Ayame, H. Suzuki, R. Shinya, T. Morohashi // *Bunseki Kagaku*. – 1991. – V. 40. – P. 717-722.
194. Chang S.-L. Surface oxidation of an Al-Pd-Mn quasicrystal, characterized by X-ray photoelectron spectroscopy / S.-L.Chang, J.W. Anderegg, P.A Thiel. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. - 1996. – V.195. – P 95-101.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТ ИСПЫТАНИЙ ПОКРЫТИЙ Ti-Al-Mo-N НА ЭРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПРИ ГИДРОАБРАЗИВНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по общим вопросам

ИМАШ РАН

И.Д.Киреев

испытаний покрытий Ti-Al-Mo-N на эрозионную стойкость при гидроабразивном воздействии.

Для испытаний НИТУ «МИСиС» были представлены образцы твердого сплава (BK6) с покрытиями Ti-Al-Mo-N состава: 27%(ат.)Ti, 1%(ат.)Al, 30%(ат.)Mo, 42%(ат.)N.

Исследуемые образцы устанавливали в испытательной камере перпендикулярно на расстоянии 5 мм от оси сопла, из которого подавался гидроабразивный поток, содержащий корунд размером ~50 мкм, с расходом 1,2 – 1,35 кг/ч при частоте вращения сопел 20 об/сек в течение трех часов. Износ определялся по изменению массы образцов в процессе испытаний и путем профилирования поверхности до и после экспериментов.

Целью испытаний было определение эрозионной стойкости испытуемого материала с изучаемым покрытием Ti-Al-Mo-N относительно твердого сплава без покрытия и с базовым покрытием Ti-Al-N. Результаты испытаний приведены в таблице.

Таблица – Изменение массы испытуемых образцов после гидроабразивного воздействия

Испытуемый материал	Изменение массы, г/см ²	Глубина пятна износа, мкм
BK6	0,0024	8,0
BK6 с покрытием Ti-Al-N	0,0013	4,5
BK6 с покрытием Ti-Al-Mo-N	0,0003	— *

*Глубина пятна износа сопоставима с исходной шероховатостью поверхности

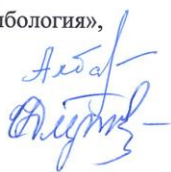
На основании полученных результатов исследований образцов ВК6 без покрытия и с покрытиями Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-N до и после гидроабразивной обработки, можно сделать вывод о повышении стойкости твердосплавной основы с покрытиями Ti-Al-Mo-N в 8 раз и в 4 раза по сравнению с непокрытым ВК6 и с базовым покрытием Ti-Al-N.

С учетом вышеуказанных результатов покрытие Ti-Al-Mo-N может быть рекомендовано в качестве упрочняющего покрытия для высоконагруженных участков проточной части деталей погружных лопастных насосов.

Зав. отделом «Трение, износ, смазка. Трибология»,

д.т.н., проф.

Ведущий научный сотрудник, к.т.н.



А.Ю.Албагачиев

Н.И.Смирнов

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИСПЫТАНИЙ РЕЖУЩИХ ВОЙСТВ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПЛАСТИН С ПОКРЫТИЯМИ

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и
научно-технической политике
ФГБОУ ВО МГТУ СТАНКИН

А.А. Зеленский

« _____ » 20 _____ г.

АКТ

по результатам испытаний режущих свойств твердосплавных пластин с покрытиями.

На испытания были представлены сменные многогранные пластины (СМП) ф/р SNUN-120408 из сплава T15K6 с покрытиями, разработанными в НИТУ «МИСиС» (кафедра ФНСиВТМ):

- базовое покрытие TiAlN (образец сравнения);
- Ti-Al-Mo-N с 8%(ат.) Mo
- Ti-Al-Mo-N с 30%(ат.) Mo

Цель испытания: определение коэффициента стойкости пластин с покрытием относительно пластин без покрытия и пластин с базовым покрытием.

Дата начала испытания 14 мая 2018 г.

Дата окончания испытания 26 мая 2018 г.

Место проведения испытания: лаборатория технологии резания материалов.

Испытания проводились на токарном станке на токарном станке CU 500 MRD фирмы SLIVEN с бесступенчатым приводом ZMM CU500MR на следующих режимах: скорость резания $V = 300$ м/мин, скорость подачи $S = 0,25$ мм, глубина резания $t = 1$ мм. Обработываемый материал – Сталь 45.

Результаты испытаний

№	Обозначение	Стойкость, мин	Износ по задней грани h, мм	Коэффициент стойкости $K_{ст}$
1	T15K6	10	0,4	1
2	T15K6 + TiAlN	19	0,4	1,9
3	T15K6 + TiAlN-8%(ат.)Mo	32	0,4	3,2
4	T15K6 + TiAlN-30%(ат.)Mo	38	0,4	3,8

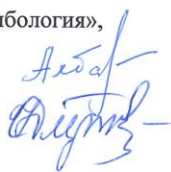
На основании полученных результатов исследований образцов ВК6 без покрытия и с покрытиями Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-N до и после гидроабразивной обработки, можно сделать вывод о повышении стойкости твердосплавной основы с покрытиями Ti-Al-Mo-N в 8 раз и в 4 раза по сравнению с непокрытым ВК6 и с базовым покрытием Ti-Al-N.

С учетом вышеуказанных результатов покрытие Ti-Al-Mo-N может быть рекомендовано в качестве упрочняющего покрытия для высоконагруженных участков проточной части деталей погружных лопастных насосов.

Зав. отделом «Трение, износ, смазка. Трибология»,

д.т.н., проф.

Ведущий научный сотрудник, к.т.н.



А.Ю.Албагачиев

Н.И.Смирнов

ПРИЛОЖЕНИЕ В. ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ «СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЕ АДАПТИВНОГО
ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ Ti-Al-Mo-N ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ИЗНАШИВАНИЯ В
МЕНЯЮЩИХСЯ УСЛОВИЯХ ТРЕНИЯ»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2644094

**Способ получения адаптивного износостойкого покрытия
Ti-Al-Mo-N для защиты от изнашивания в меняющихся
условиях трения**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский технологический
университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Сергеев Виктор Сергеевич (RU), Блинков Игорь
Викторович (RU), Белов Дмитрий Сергеевич (RU),
Волхонский Алексей Олегович (RU), Демиров Александр
Павлович (RU)*

Заявка № 2016148883

Приоритет изобретения 13 декабря 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 07 февраля 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 13 декабря 2036 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ Г. СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ ХАУ.



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «7» апреля 2014 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

**Способ получения ионно-плазменного вакуумно-
дугового нанокристаллического покрытия на
основе Ti-Mo-N-Ni, адаптируемого к
меняющимся условиям трения, на
твердосплавном режущем инструменте
расширенной области применения для
высокоскоростного сухого резания
труднообрабатываемых сплавов**

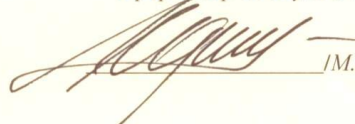
Правообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Авторы: Блинков Игорь Викторович, Сергеев Виктор Сергеевич, Белов Дмитрий Сергеевич, Волхонский Алексей Олегович, Черногор Алексей Витальевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 25-217-2015 ОИС от “ 15 ” июля 2015 г.



Проректор по науке и инновациям


/М.Р. Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ Д. СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ ПРОГРАММЫ ЭВМ.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2020610153

Обучающая программа «Расчет термических напряжений
в трехслойной пластине»

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС» (RU)*

Авторы: *Сергеев Виктор Сергеевич (RU), Блинков Игорь Викторович
(RU), Белов Дмитрий Сергеевич (RU), Волхонский Алексей Олегович
(RU), Черногор Алексей Витальевич (RU), Кузнецов Борис Юрьевич
(RU)*



Заявка № 2019666268

Дата поступления 11 декабря 2019 г.

Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ 09 января 2020 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ Е. ДОКУМЕНТАЦИЯ. ТЕХНИЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ ПЛАСТИНЫ С ПОКРЫТИЕМ Ti-Al-Mo-N

ОКП 19 6000

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям

М.Р. Филонов
2021 г.

ПЛАСТИНЫ ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ С ИЗНОСОСТОЙКИМИ
ПОКРЫТИЯМИ Ti-Al-Mo-N

Технические условия

ТУ 25.61.12-002-02066500-2021

Срок действия с 30.11.2021г.

до 30.11.2024г.

СОГЛАСОВАНО

Разработал:

Сергеев В.С.

НИТУ «МИСиС»

Заведующий кафедрой ФНСИВТМ НИТУ «МИСиС»

Д.В.Кузнецов

«30» 11 2021 г.

Подпись и дата	
Инд. № дубл.	
Взам. инв. №	
Подпись и дата	
Инд. № подл.	

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. ДОКУМЕНТАЦИЯ. ТЕХНИЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ ПЛАСТИНЫ С ПОКРЫТИЕМ Ti-Al-Mo-Ni-N

ОКП 19 6000

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям

М.Р. Филонов

30.11. 2021 г.

ПЛАСТИНЫ ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ С ИЗНОСОСТОЙКИМИ
ПОКРЫТИЯМИ Ti-Al-Mo-Ni-N

Технические условия

ТУ 25.61.12-003-02066500-2021

Срок действия с 30.11.2021г.

до 30.11.2024г.

СОГЛАСОВАНО

Разработал:

Сергеев В.С.

НИТУ «МИСиС»

Заведующий кафедрой ФНСиВТМ НИТУ «МИСиС»

Д.В.Кузнецов

«30» 11 2021 г.

Подпись и дата	
Инв. № дубл.	
Взам. инв. №	
Подпись и дата	
Инв. № подл.	

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС НАНЕСЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ Ti-Al-Mo-N

ГОСТ 3.1105-2011 Форма 2

Дубл.							
Взам.							
Подл.							
				Изм	Лист	№ докум	Подп
					02271.00002	32	Дата
							1
				ФНСiVTM.002		02271.00001	
				Пластины твердосплавные с износостойким покрытием Ti-Al-Mo-N			
<p>МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ</p> <p>ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ</p> <p>УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ</p> <p>«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ</p> <p>ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»</p> <p>(НИТУ «МИСиС»)</p> <p>Кафедра функциональных наносистем и высокопрочных материалов</p>							
<p>УТВЕРЖДАЮ</p> <p>Проректор по науке и инновациям</p> <p>М.Р. Филонов</p> <p>2021 г.</p>							
<p>КОМПЛЕКТ ПРОЕКТНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ</p> <p>нанесения износостойкого покрытия Ti-Al-Mo-N на пластины твердосплавные</p> <p>на установке ионноплазменного вакуумнодугового напыления типа «Булат»</p>							
<p>Разработчик технологической документации,</p> <p>А.В. Черногор</p> <p>«30» 11 2021 г.</p>							
<p>Разработчик технологического процесса</p> <p>В.С. Сергеев</p> <p>«30» 11 2021 г.</p>							
<p>Заведующий кафедрой ФНСiVTM</p> <p>Д.В. Кузнецов</p> <p>«30» 11 2021 г.</p>							
<p>ТЛ</p>							

ПРИЛОЖЕНИЕ И. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС НАНЕСЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ Ti-Al-Mo-Ni-N

ГОСТ 3.1105-2011 Форма 2


Дубл.							
Взам.							
Подл.							
Изм	Лист	№ докум	Подп	Дата			
	02271.00003	32	1				

	ФНСиВТМ.002	02271.00001	
Пластины твердосплавные с износостойким покрытием Ti-Al-Mo-Ni-N		О	

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)
 Кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
М.Р. Филонов
_____ 2021 г.



КОМПЛЕКТ ПРОЕКТНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ
нанесения износостойкого покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N на пластины твердосплавные
на установке ионноплазменного вакуумнодугового напыления типа «Булат»

Разработчик технологической документации,
А.В. Черногор
«30» _____ 2021 г.

Разработчик технологического процесса
В.С. Сергеев
«30» _____ 2021 г.

Заведующий кафедрой ФНСиВТМ
Д.В. Кузнецов
«30» _____ 2021 г.

ТЛ