

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
«МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ»

На правах рукописи

Бондарев Андрей Владимирович

РАЗРАБОТКА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ КАРБОНИТРИДОВ ТИТАНА И МОЛИБДЕНА ДЛЯ РАБОТЫ
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 25 – 700 °С

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук, профессор
Д.В.Штанский

Москва 2014

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1 Антифрикционные покрытия	14
1.2 Трибологические свойства твердых износостойких покрытий	16
1.3 Дихалькогениды переходных металлов	22
1.4 Углеродсодержащие покрытия	25
1.5 Пластичные металлы как твердые смазки	32
1.6 Многофазные наноконпозиционные покрытия	35
1.7 Самоадаптация покрытий в процессе трения путем образования твердых смазок на основе оксидов	36
1.8 Методы получения покрытий	40
1.9 Постановка задачи исследования	43
Глава 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ	45
2.1 Исходные материалы	45
2.1.1 Материалы подложек и их подготовка	45
2.1.2 Катоды-мишени для осаждения покрытий	46
2.1.3 Используемые газы	47
2.2 Осаждение покрытий	47
2.3 Определение химического состава и структуры покрытий	51
2.3.1 Определение химического состава покрытий	53
2.3.2 Рентгенофазовый анализ	54
2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия	54
2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия	55
2.3.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	56
2.3.6 Спектроскопия комбинационного рассеивания света (рамановская спектроскопия)	57
2.4 Исследование физико-механических и трибологических свойств покрытий	57
2.4.1 Измерение твердости, модуля упругости и упругого восстановления покрытий	57
2.4.2 Определение трибологических свойств покрытий	59
2.4.3 Измерение когезионной и адгезионной прочности покрытий	62
2.4.4 Оптическая профилометрия	63
2.4.5 Проведение ударно-динамических испытаний	64
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ti-Zr-C-O-(N)	66
3.1 Состав и структура покрытий	67
3.2 Механические свойства покрытий	72
3.3 Трибологические свойства покрытий	76
3.4 Жаростойкость покрытий	84
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C	86
4.1 Состав и структура покрытий	87
4.2 Механические и трибологические свойства покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo- Se-C	93
4.3 Адгезионные свойства покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C	99

4.4 Жаростойкость покрытий	103
Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Mo-C-N-Ag	106
5.1 Структура покрытий	107
5.2 Состав и механические свойства покрытий	113
5.3 Трибологические свойства покрытий	115
5.4 Исследование изменение структуры покрытий в зоне трибоконтакта при испытаниях с нагревом.....	117
5.5 Адгезионные свойства покрытий Mo-C-N-Ag.....	127
5.6 Оценка усталостной прочности покрытий Mo-C-N-Ag	130
5.7 Покрытия Mo-C-N-Au.....	133
Глава 6. ИСПЫТАНИЯ ДЕТАЛЕЙ С ПОКРЫТИЯМИ Ti-Zr-C-O-N	137
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	139
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	141
Приложение А.....	162
Приложение Б	164
Приложение В	165

ВВЕДЕНИЕ

Во многих механических системах материалы подвергаются трению и износу, что приводит к значительным энергетическим потерям и снижению эффективности работы трущихся пар. С одной стороны, в настоящее время наблюдается устойчивая тенденция, направленная на отказ от использования жидких смазок в трибосистемах, что обусловлено как ограничением их характеристик в широком интервале температур и агрессивных сред, так и все возрастающими требованиями к охране окружающей среды. С другой стороны, в аэрокосмической отрасли промышленности задача по разработке покрытий с низким коэффициентом трения в широком диапазоне температур, является одним из важнейших аспектов дальнейшего прогресса. Поэтому определенной тенденцией в области триботехнических наук является разработка покрытий, способных прийти на смену жидким смазкам, обеспечив при этом лучшие технические и экологические характеристики узлов пар трения.

В настоящее время разработаны различные типы твердых износостойких покрытий на основе керамических и металлокерамических композиционных материалов. Однако, в условиях сухого трибологического контакта, такие покрытия имеют высокий коэффициент трения, что приводит к большим расходам энергии и нежелательному локальному нагреву в зоне контакта. Кроме того, при высоком коэффициенте трения резко возрастает износ пары трения.

По оценкам ведущих отечественных и зарубежных специалистов, доля энергоресурсов, и в частности электроэнергии занимает величину порядка 30 - 40% в стоимости продукции. При работе и эксплуатации машин, двигательных установок, трансмиссий существенная часть энергии теряется на трение, что приводит к значительным энергетическим и финансовым потерям. Поэтому разработка новых видов твердых самосмазывающихся

материалов, предназначенных для работы в широком интервале температур, является крайне актуальной задачей.

В данной работе разработаны и исследованы покрытия в системах Ti-Zr-C-O-N, Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C и Mo-C-N-Ag, высокий уровень свойств которых, достигнут за счет научно-обоснованного выбора состава и формирования нанокomпозиционной структуры, в которой каждая структурная составляющая играет свою функцию: твердая фаза на основе карбидов и нитридов переходных металлов обеспечивает твердость и износостойкость; оксиды придают повышенную жаростойкость, серебро, которое имеет низкую величину напряжения сдвига в широком диапазоне температур, обеспечивает низкий коэффициент трения при повышенной температуре. Присутствие в составе покрытия оксидов молибдена, которые в отличие от большинства оксидов с сильной ковалентной связью, могут легко деформироваться сдвигом по плоскостям с низкой энергией связи, обеспечивая антифрикционные характеристики при высоких температурах. Для снижения коэффициента трения, особенно при низких и средних температурах, также целесообразно введение углерода и/или халькогенидов молибдена, хорошо себя зарекомендовавших в качестве твердых смазок.

Актуальность работы

Актуальность работы определяется необходимостью разработки научных подходов, новых составов и технологических принципов получения износостойких нанокomпозиционных покрытий с низким коэффициентом трения в широком диапазоне температур, а также установления взаимосвязи между структурой и свойствами покрытий.

Актуальность работы также подтверждается тем, что работа выполнялась в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- Государственный контракт № 11.519.11.3001 от «18» августа 2011 г. “Исследование научных и технологических принципов получения нанокomпозиционных антифрикционных покрытий для работы в интервале температур 25 – 700 °С” в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы».
- Государственный контракт 02.513.12.3091 от «01» октября 2009 г. в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» по теме: «Разработка многофункциональных наноструктурных покрытий на основе системы (Ti,Cr)-(Al,Si)-(C,B,N) с повышенной термостабильностью и жаростойкостью с участием научных организаций Франции».
- Государственный контракт № 02.740.11.0859 от 28» июня 2010 года в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы по теме: «Разработка функциональных наноструктурных покрытий при обеспечении единства измерений механических и трибологических свойств в рамках международной кооперации по проектам 7-й Рамочной Программы Евросоюза».

Цель работы

Разработка научных основ и технологических принципов получения твердых износостойких нанокomпозиционных покрытий с высокими трибологическими свойствами, предназначенных для работы в широком диапазоне температур. Проведение параметрических исследований, устанавливающих взаимосвязь между составом, структурой и трибологическими свойствами покрытий в интервале температур 25-700°С.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

- разработка новых составов нанокomпозиционных покрытий с высокими трибологическими свойствами;

- определение оптимальных технологических параметров осаждения нанокomпозиционных покрытий для различных схем распыления с использованием металлических и композиционных мишеней;

- проведение комплекса структурных исследований с целью определения элементного и фазового состава, размера зерен, текстуры и морфологии покрытий.

- исследование механических и трибологических свойств при комнатной и повышенных температурах, в том числе в условиях динамического нагрева.

На защиту выносятся следующие положения:

- установленные закономерности влияния легирующих добавок (диоксида циркония, диселенида молибдена, углерода и серебра) на структуру и механические свойства наноструктурных покрытий Ti-Zr-C-O-(N), Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C и Mo-C-N-Ag;

- установленные закономерности между структурой, фазовым составом покрытий и их трибологическими характеристиками в широком диапазоне температур от 25 до 700 °C.

Научная новизна работы:

1. Впервые разработаны и получены новые составы нанокomпозиционных покрытий в системах Ti-Zr-C-O-(N), Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C и Mo-C-N-Ag с высокими механическими и трибологическими свойствами.

2. Установлены особенности формирования структуры многокомпонентных покрытий на основе системы Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C в зависимости от концентрации MoSe₂ и C, выражающиеся в изменении объемного соотношения фаз, уменьшении размеров кристаллитов твердого раствора (Ti,Al)(C,N) и частичной аморфизации структуры, что приводит к значительному улучшению трибологических свойств.

3. Показано, что стабильно низкий коэффициент трения покрытий Mo-C-N-Ag в интервале температур 25 – 700 °C достигается за счет формирования нанокomпозиционной структуры в которой свободный углерод выполняет роль твердой смазки при T < 300 °C, а оксид молибдена и молибдат серебра, образующиеся при нагреве, обеспечивают низкий коэффициент при T > 400 °C.

Практическая значимость работы

В результате выполнения работы получены и зарегистрированы результаты интеллектуальной деятельности, способные к правовой охране:

- «Способ осаждения нанокomпозиционных антифрикционных покрытия для работы в широком интервале температур, зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности № 9-164-2013 ОИС от 29 марта 2013 г.

- «Нанокomпозиционные антифрикционные покрытия для работы в широком интервале температур», зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау

Отдела защиты интеллектуальной собственности № 39-164-2012 ОИС от 25.10.2012.

- Разработаны проект технического задания на выполнение опытно-конструкторских работ по теме «Разработка технологии получения нанокomпозиционных антифрикционных покрытий для работы в широком интервале температур» и лабораторный регламент на технологию нанесения нанокomпозиционных антифрикционных покрытий для работы в широком интервале температур

- В условиях серийного производства на заводе ОАО «Автофрамос», Renault, (г. Москва) проведены испытания штифтов (с покрытием Ti-Zr-C-O-N) точного позиционирования деталей на сварочных стендах. Результаты испытаний показали, что к настоящему времени штифты с покрытием Ti-Zr-C-O-N проработали в 1,5 раза дольше, по сравнению со штифтами с покрытием TiN, и продолжают работать дальше.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов обеспечена использованием широкого спектра современных аналитических методов исследований: оптической микроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, микрорентгеноспектрального анализа, Рамановской спектроскопии. Физико-механические и трибологические свойства покрытий определялись по стандартным сертифицированным методам и методикам на современном прецизионном оборудовании.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях: Международный семинар "Получение и

коммерциализация современных наноструктурных материалов и покрытий". Москва 22 октября 2009. Сборник тезисов. стр. 45 – 46; 4-ая международная конференция “Инновации в тонкопленочных технологиях и методах их анализа”, 17 – 20 ноября 2009, Нанси, Франция; IV Всероссийская конференция по наноматериалам. Москва. 01- 04 марта 2011г;; II-ая всероссийская молодёжная школа-конференция "Современные проблемы металловедения“. Пицунда. Абхазия; III E-MRS ICAM IUMRS 2011 Spring Meeting; Первая Научная Конференция Фонда “Сколково”. Санкт-Петербург 24 - 25 мая 2011; Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества”. Москва. 29 мая – 1 июня 2012, Всероссийская молодежная научная школа «Химия и технология полимерных и композиционных материалов; Европейская конференция по нанопленкам, Анкона, Италия, 17-21 июня, 2012; 13-ая международная конференция по плазменным технологиям и инженерии поверхности (Гармиш-Партенкирхен, Германия, 10 – 14 сентября, 2012), III, 4-ый международный семинар по нанотехнологиям (Гавана, Куба, 16 – 22 сентября 2012), Всероссийская молодежная научная школа «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (Москва. 26-28 ноября 2012); Международный вакуумный конгресс IVC-19(Париж, Франция, Сентябрь 9-13, 2013), 5-ый международный трибологический конгресс WTC 2013, (Турин, Италия, 8-13 сентября, 2013); V Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2013».(Звенигород, Россия, 23-27 сентября 2013 г).

Публикации

По материалам диссертации имеется 15 публикаций, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 11 тезисов докладов в сборниках трудов конференций и 2 “Ноу-хау” (Приложения Б и В).

- 1 Shtansky D.V., Bondarev A.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Pogoshev Yu.S.. Influence of Zr and O on the structure and properties of TiC(N) coatings deposited by magnetron sputtering of composite TiC_{0.5} + ZrO₂ and (Ti, Zr)C_{0.5} + ZrO₂ targets // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206. – Issues 8–9. – P. 2506 – 2514;
- 2 Shtansky D.V., Bondarev A.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Rojas T.C., Godinho V., Fernández A.. Structure and tribological properties of MoCN-Ag coatings in the range of 25-700 °C // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 273. – Pages 408-414;
- 3 Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В. Твердые износостойкие покрытия TiAlSiCN/MoSeC с низким коэффициентом трения при комнатной и повышенных температурах // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 4. – Стр. 60 – 67;
- 4 Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Bondarev A.V., Bashkova I.A., Levashov E.A., Shtansky D.V.. Structure, mechanical and tribological properties of hard Ti-Al-Si-C-N coatings // International Workshop "Synthesis and Commercialization of Advanced Nanostructured Materials and Coatings". October 22. 2009. Moscow, Russia. Book of abstracts p. P. 45 – 46;
- 5 Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Bondarev A.V., Shtansky D.V.. Hard Ti-(Al,Cr)-Si-C-N coatings produced by DC and pulse DC magnetron sputtering of SHS-targets // The 4th International conference on Innovations in thin films processing and characterization (IFPTC), November 17-20, 2009, Nancy, France, Book of abstracts, P. 119;
- 6 Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В.. Влияние парциального давления азота на механические и трибологические свойства покрытий Ti-C-N и Ti-Zr-C-O-N, полученных методом магнетронного распыления // IV Всероссийская конференция по наноматериалам. Москва. 01- 04 марта 2011г. Сборник материалов.

- 7 Бондарев А.В., Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Д.В. Штанский
Исследование структуры и свойств нанокпозиционных покрытий Ti-
Zr-C-O-N, полученных методом магнетронного распыления СВС-
мишеней.”// // II-ая всероссийская молодёжная школа-конференция
"Современные проблемы металловедения“. Пицунда. Абхазия. 16-20
мая 2011 г. Сборник трудов, Стр. 311 – 318 ;
- 8 Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В.. Влияние
добавок тугоплавких металлов на структуру и трибологические
свойства твердых наноструктурированных покрытий Ti-Al-C-O-N // III
Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы
“Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества”. Москва.
29 мая – 1 июня 2012, Сборник материалов, Стр. 88.;
- 9 Bondarev A.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Shtansky D.V.. Structure
mechanical and tribological properties of sputtered Ti-Al-C-O-N coatings //
European conference on nano films. Italy, Ancona, June 17-21, 2012, Book
of abstracts. P. 16
- 10 Андреев С.О., Бондарев А.В., Погожев Ю.С., Кирюханцев-Корнеев
Ф.В. Исследование структуры и свойств нанокпозиционных
покрытий в системе Mo-Si-B-(N), полученных методом магнетронного
распыления // Всероссийская молодежная научная школа «Химия и
технология полимерных и композиционных материалов». Москва. 26-
28 ноября 2012 г. Сборник материалов, Стр. 69;
- 11 Bondarev A.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kuptsov K.A., Rojas T.C.,
Godinho V., Fernandez A., Shtansky D.V.. Structure characterization and
wear performance of nanocomposite MoCN-Ag coatings // IVC-19/ICSS-
15/ICN+T/2013/2013/MIATEC 2013/CIP 2013/RSD 2013, Paris, France,
September 9-13, 2013, Abstracts, SE/ASS-1-Or-3, Pages 1578 – 1579;
- 12 Shtansky D.V., Bondarev A.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Rojas T.C.,
Godinho V., Fernandez A.. Structure and tribological properties of MoCN-

Ag coatings in the range of 25-700°C // 5th World tribology congress, September 8-13, 2013, Torino, Italy, Abstract 500, Pages 1 – 4.;

- 13 Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В.. Нанокмпозиционные покрытия MoCN-Ag триботехнического назначения // V Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2013». Звенигород, 23-27 сентября 2013 г.,
- 14 Штанский Д.В, Левашов Е.А., Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н. Нанокмпозиционные антифрикционные покрытия для работы в широком интервале температур // Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау отдела защиты интеллектуальной собственности № 39-164-2012 ЩИС от 25 октября 2012 г.
- 15 Штанский Д.В., Левашов Е.А., Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н. Способ осаждения нанокмпозиционных антифрикционных покрытий для работы в широком интервале температур // Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау отдела защиты интеллектуальной собственности № 9-164-2013 от 29 марта 2013 г.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка использованных источников и 3 приложений. Диссертация изложена на 165 страницах, содержит 14 таблиц, 51 рисунок. Список использованной литературы содержит источник 188.

Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Антифрикционные покрытия

Актуальной проблемой современной промышленности является снижение степени износа деталей и узлов машин, механизмов и инструмента. Во многих жёстких условиях эксплуатации (высокие и низкие температуры, глубокий вакуум, ионизирующее излучение, недоступность поверхности трения для периодического подвода масла и т.д.), использование жидких и большинства твердых смазок для снижения коэффициента трения не является продуктивным. Этим обстоятельством обусловлена необходимость проведения интенсивных исследований и поиска новых компонентов самосмазывающихся материалов, работающих как твердая смазка, которые улучшают их эксплуатационные характеристики.

Одним из перспективных возможных путей достижения необходимых свойств изделий триботехнического назначения является объединение материалов с различными свойствами в единый композиционный материал. Существует большое количество типов композиционных материалов, большинство из которых создавались для повышения таких характеристик как жесткость, прочность, сопротивление к усталостному разрушению. Дополнительная модификация поверхности объемных материалов может быть направлена на улучшение трибологических, механических, химических, магнитных, оптических и других свойств поверхности. Таким образом, материал основы (подложки) выбирается исходя из требований к жесткости, прочности, пластичности, стоимости и прочих требований, а затем на поверхность наносятся другие материалы в виде тонкого поверхностного слоя. Во многих случаях, наносимые покрытия обеспечивают требуемый комплекс эксплуатационных характеристик. Применение покрытий на деталях пар трения различного оборудования, всевозможных подшипниках,

гироскопах, режущем инструменте, штамповочном и прокатном оборудовании является перспективным путем понижения коэффициента трения и износа. Очевидно, что целью нанесения трибологических покрытий является увеличение срока службы, однако, есть и другие положительные моменты [1]:

- улучшение износостойкости покрытого металлического режущего инструмента и, как правило, увеличение скорости резания и производительности;

- уменьшение трения часто означает снижение энергетических затрат и отказ от дорогостоящих и вредных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ);

- снижение тенденции к налипанию, схватыванию с обрабатываемым материалом, что особенно необходимо при обработке металлов давлением, например формовке.

Более того есть области, в которых разработка новых антифрикционных материалов является одной из приоритетных задач. Например в аэрокосмической отрасли промышленности, в которой вопрос создания трибологических покрытий с низким коэффициентом трения в условиях меняющихся условий эксплуатации (температуры, влажности, давления, атмосферы) является принципиальным для дальнейшего прогресса и разработки нового вида оборудования. Космические летательные аппараты имеют большое количество подвижных деталей: маховики, гироскопы, приводы антенн и солнечных батарей, насосы, шестерни [2]. Все эти детали подвергаются разным нагрузкам и скоростям трения от значений близких к нулю до 20 м/с в гироскопических системах. Например, подшипники, применяемые в карданных подвесах гироскопов для быстрого позиционирования космических аппаратов на орбите, совершают вращение с частотой до 500 Гц при выполнении маневров. Стоит отметить, что помимо больших нагрузок и скоростей вращения, детали подвержены изменению условий эксплуатации: воздействию влаги при сборке и запуске летательных

аппаратов, воздействию окислительной атмосферы при прохождении через атмосферу Земли, колебаниям температуры от -100°C до 100°C на орбите и нагреву до 1000°C при вхождении в атмосферу. Требования к механическим характеристикам, работоспособности в различных условиях, сроку службы изделий для аэрокосмической отрасли в настоящее время превышают возможности существующих антифрикционных материалов, что обуславливает необходимость разработки и внедрения передовых материалов и технологий. Так на данный момент не существует антифрикционного материала, стабильно работающего в широком диапазоне температур от 25 до 1000°C , хотя данное обстоятельство является ключевым моментом для дальнейшей разработки и производства высокоскоростных реактивных двигателей самолетов и малогабаритных двигателей, работающих без систем охлаждения, для аэрокосмических аппаратов. Поэтому в последние годы появился большой интерес к разработке тонких покрытий для снижения трения и износа рабочих поверхностей не только со стороны ученых, но и со стороны предприятий военно-промышленного и авиа-космического комплекса. В связи с этим, многие работы в данном направлении носят закрытый характер. Недавние достижения в области ионно-плазменных технологий позволяют осаждать покрытия с заданными свойствами, которые были недостижимы даже пять-десять лет назад. В качестве примеров можно отметить многофазные покрытия типа “хамелеон” [3] и многослойные покрытия [4] с уникальными механическими и химическими свойствами.

1.2 Трибологические свойства твердых износостойких покрытий

Вопросам трибологии посвящено множество публикаций в научно-технической литературе, рассмотрены многие аспекты процессов трения и износа, однако, количество публикаций о трении и износе тонких трибологических покрытий при повышенных температурах, в настоящее время ограничено.

Для широко распространенных на практике покрытий TiN, TiCN, CrN авторами [5] получены важные результаты по трению и износу при различных температурах. В качестве метода осаждения были использованы вакуумно-дуговое (TiN, CrN) и магнетронное распыление (TiCN), а подложками служили диски из закаленной стали. Измерение коэффициента трения проводилось по схеме “стержень - диск” при линейной скорости 4 см/с. При оценке трибологических характеристик принимались во внимание износ покрытия и контртела (шарика) и коэффициент трения в ходе испытаний. Профили дорожек износа и составы продуктов трения были изучены с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Наблюдались следующие тенденции при трении в паре со стальным шариком 100Cr6: в случае покрытий TiN и TiCN коэффициент трения увеличивался с ростом температуры от комнатной до 200 °С. Для покрытий TiN коэффициент трения возрастал с 0,6 до 0,8, а для покрытий TiCN - с 0,25 до 0,55. Для покрытий CrN коэффициент трения достигает максимума при температурах 100–200 °С и составляет 0,75. Приведенный износ покрытий TiN и CrN увеличивается при повышении температуры; при этом основным механизмом износа являлась пластическая деформация. Также для покрытий CrN был характерен небольшой износ, в то время как износ контртела наблюдался значительный и сопровождался переносом продуктов износа шарика на поверхность покрытия.

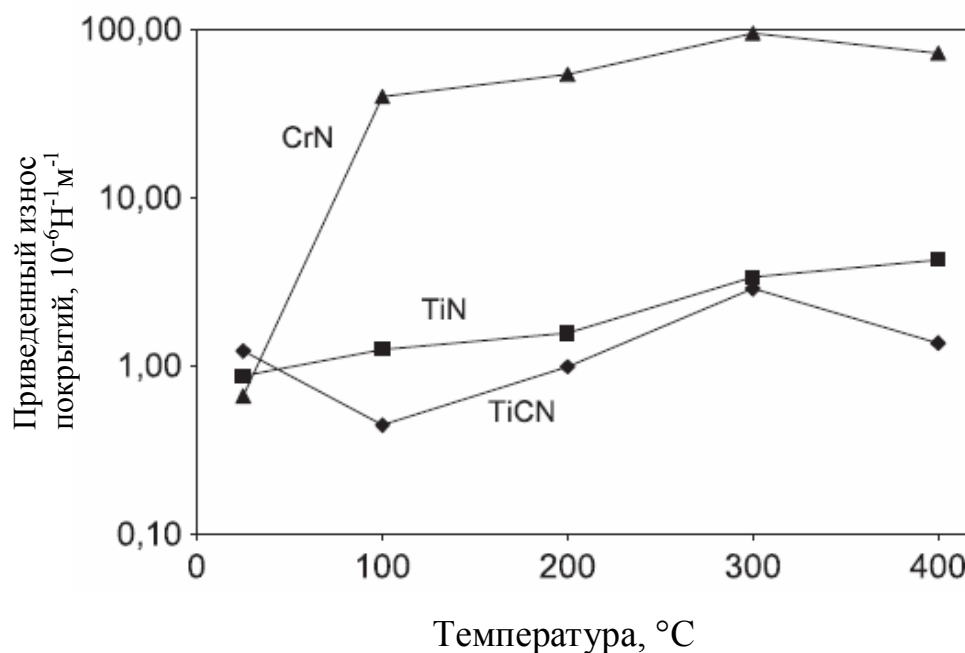


Рисунок 1 – Зависимость износа твердых покрытий от температуры трибологических испытаний

Для испытаний в более широком температурном диапазоне от комнатной температуры до 400 °С, в качестве контртела использовался спеченный керамический шарик Si_3N_4 . Коэффициент трения уменьшается с ростом температуры в случае покрытия CrN, однако, для покрытий TiN и TiCN наблюдалась более сложная зависимость. При испытании при повышенных температурах зачастую наблюдался полный износ покрытий, свидетельствующий об их низкой износостойкости. Как следует из рисунка 1, приведенный износ покрытий CrN был больше в 20–80 раз, чем покрытий TiCN и TiN.

Различие в значения коэффициента трения и приведенного износа покрытий объясняется различными механизмами износа, температурой начала формирования оксидов и, как следствие, ухудшением механических свойств и разными трибологическими свойствами оксидов титана и хрома.

В работе [6] покрытия из нитрида вольфрама различного состава (30, 47 и 58 ат. % азота), были нанесены методом магнетронного распыления на

стальную подложку и подвергнуты трибологическим испытаниям в температурном диапазоне от комнатной температуры до 600 °С. Предварительно было установлено, что покрытия всех составов содержали кубическую фазу β -W₂N, а при содержании азота на уровне 58 ат. % также в покрытии присутствовала гексагональная фаза δ -WN. Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА), увеличение температуры не вызывало структурных превращений в покрытия вплоть до 400 °С. После отжига при 500 °С на рентгенограмме присутствуют пики, соответствующие оксидам вольфрама, что свидетельствовало о частичном окислении поверхностного слоя. Дальнейший рост температуры приводил к полному окислению покрытия нитрида вольфрама. Исходная твердость покрытий была измерена с максимальной нагрузкой при индентировании 50 мН и составила 40 ГПа в исходном состоянии. Твердость уменьшалась по мере увеличения температуры отжига и после отметки 400 °С резко снижалась. После окислительного отжига при 600 °С твердость покрытий нитрида вольфрама составила 6 – 7 ГПа, что соответствовало значению для оксида вольфрама WO₃. Зависимости коэффициента трения в паре с шариком из оксида алюминия Al₂O₃ и приведенного износа от температуры для всех покрытий имело схожий характер. Коэффициент трения был минимален при комнатной температуре и составлял 0,25 – 0,44. В интервале от 200 до 300 °С наблюдался максимум коэффициента трения (0,6 – 0,7). С дальнейшим повышением температуры наблюдается некоторое снижение до 0,4 – 0,65. Приведенный износ минимален в интервале от комнатной температуры до 300 °С (10^{-7} мм³Н⁻¹м⁻¹), а при повышении температуры значения приведенного износа возрастают практически монотонно и максимальны при 500 °С - $6 \cdot 10^{-6}$ мм³Н⁻¹м⁻¹. При комнатной температуре процессу трения скольжения могут сопутствовать процессы окисления микронеровностей поверхности, так как в пятне контакта температура на миллисекунды может достигать сотен градусов по Цельсию [7]. Продукты износа состоят из более мягких по сравнению с покрытием частиц оксида вольфрама, которые

формируют защитный трибологический слой по бокам дорожки износа. Прямой контакт покрытия с контртелом (шариком) происходит только в самом центре дорожки износа [8]. При температуре 300 – 400 °С продукты износа выносятся из дорожки износа не налипая на боковых сторонах, при этом площадь контакта с контртелом увеличивается. Количества тепла выделяемого в результате трения достаточно для окисления покрытия на глубину несколько нанометров. Кроме того, окисление поверхности приводит к возникновению внутренних напряжений в покрытии за счет разности объемов оксидов и нитридов вольфрама, что в сочетании с нагрузкой в паре трения приводит к образованию трещин. При увеличении температуры покрытие окислялось, что подтверждалось результатами РФА и визуальными наблюдениями – происходило изменение цвета поверхности при температуре приблизительно 450 °С. Образование оксидов вольфрама в трещинах служило причиной возникновения дополнительных напряжений, приводящих к распространению трещин, что в итоге влекло за собой частичное отслоение покрытия от подложки. Таким образом, покрытия из нитрида вольфрама показывают удовлетворительные трибологические свойства до температуры 300 °С, после чего изменяется характер трения, обуславливающий сильный износ покрытия в центральной части дорожки. Полное окисление покрытия происходило при 600 °С.

Другим примером нитридных покрытий служит ZrN. Установлено [9], что изменение температуры испытаний влияло на трибологические свойства покрытий. Покрытия ZrN были нанесены на подложку из среднеуглеродистой стали методом магнетронного распыления. Трибологические испытания проводились по схеме “стержень-диск”; значения коэффициента трения в паре с шариком Al₂O₃ и приведенного износа получены при температурах 25, 400 и 700 °С. При комнатной температуре износ покрытия был очень незначительным, хотя на шарике наблюдались следы абразивного износа. В составе трибослоя, по данным РФЭС, главным образом наблюдали O, Zr, Al. При температуре 400 °С

покрытие подвергалось сильному абразивному износу до подложки и, в трибослое появляются элементы из подложки, которые формируют оксиды и частично закрепляются на краях дорожки износа. После практически полного окисления при 700 °C, покрытие ZrN частично отслаивается, а кромка дорожки износа крошилось. В составе продуктов износа преобладают элементы подложки (Fe) как на шарике, так и внутри дорожки. Также стоит отметить различие в два раза в коэффициентах термического расширения подложки и покрытия, поэтому трибологическое поведение при повышенной температуре определяется окислением стальной подложки. Увеличение температуры приводило к повышению коэффициента трения с 0,5 при комнатной температуре до 0,7-0,8 при 400 и 700 °C и падению твердости покрытия с 15,5 до 11,6 ГПа из-за структурных изменений в системе покрытия/подложка. Также было показано, что значения коэффициента трения и приведенного износа при высоких температурах оказываются ниже для стальной подложки без покрытия. Вероятно, применение в качестве подложек инструментальных сталей с большей термической стабильностью и сопротивлением нагрузке позволило бы избежать отрицательного результата.

Исходя из описанных выше, а также других имеющихся результатов [10 – 12], можно заключить, что применение широко известных и распространенных двух-, трехкомпонентных покрытий на основе нитридов и карбонитридов переходных металлов в условиях трения при высоких температурах не целесообразно из-за высоких значений коэффициентов трения, приведенного износа и относительно низкой температуры полного окисления покрытий.

Основными механизмами износа покрытий при трении скольжения являются: 1) абразивный износ, при котором твердый материал контртела под нагрузкой оставляет бороздки износа в более мягком материале 2) адгезивный износ, при которым материал покрытия налипает на контртело 3) усталостный износ – удаление частиц покрытия в результате усталости,

являющийся результатом циклических изменений напряжения 4) пластическая деформация материала покрытия [13].

Далее рассмотрим некоторые материалы, которые имеют низкий коэффициент трения и могут быть использоваться в качестве антифрикционных составляющих покрытий. Примерами таких материалов могут служить золото Au, серебро Ag, свинец Pb, дихалькогениды переходных металлов (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 и др.), углеродные материалы, некоторые оксидные фазы, например фазы Магнели, такие как MoO_3 .

1.3 Дихалькогениды переходных металлов

Наиболее часто используемой твердой смазкой является фаза MoS_2 ; результаты исследования свойств этого материала публикуются уже в течении 40 лет [14-17]. Благодаря гексагональной решетке MoS_2 легко происходит смещение межатомных плоскостей друг относительно друга, в то время как между атомами в одной плоскости существует сильная ковалентная связь. Несмотря на то, что сдвиг происходит между базисным атомными плоскостями, это, однако, не означает, что покрытие обязательно должно обладать структурой с текстурой зерен (002), когда базисные плоскости параллельны поверхности. Имеются многочисленные результаты свидетельствующие о том, что в зоне трибологического контакта с контртелом может происходить переориентация зерен. Кристаллические покрытия MoS_2 , осажденные вакуумным методом, обладали низкой удельной плотностью, состояли из столбчатых зерен толщиной 50 – 500 нм и длиной, сравнимой с толщиной пленки. На начальной стадии осаждения образовывался слой толщиной 5 – 20 нм с текстурой (002), после чего образуется столбчатая структура [18]. В структуре колонн в основном присутствуют плоскости S–Mo–S перпендикулярные поверхности подложки с кристаллографическим направлением (100). Эти атомные плоскости, выходящие на поверхность покрытия, имеют большую поверхностную

энергию и налипают на контртелo [19]. В процессе трибологического контакта При трении происходил частичный износ покрытия за счет деформации и разрыва столбчатых зерен и их переориентации под нагрузкой со стороны контртела [20]. Несмотря на то, что в процессе трибологических испытаний мелкие частицы (< 200 нм) покрытия могут выносятся из дорожки износа, внутри канавки износа формируется трибослой, который в течении некоторого времени может обеспечивать низкий коэффициент трения даже после полного износа покрытия. Для покрытий MoS_2 , для которых нехарактерна столбчатая структура, переориентировка зерен может происходить на атомном уровне. Например, методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения зафиксировано налипание нескольких атомных слоев дисульфида молибдена на поверхность контртела [21]. Типичный коэффициент трения в вакууме или инертной атмосфере для покрытий MoS_2 находился в пределах 0,005-0,05, а приведенный износ в паре трения с различными материалами приблизительно составлял $10^{-8} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$. На воздухе коэффициент трения покрытий MoS_2 , как правило, существенно возрастает и достигает 0,15 – 0,3, а приведенный износ оказывается на один–три порядка выше чем в вакууме. Конкретные величины зависят от морфологии и кристаллографии покрытия. Поверхностная энергия покрытия с текстурой (002) меньше, чем энергия поверхности (100), в результате процессы адсорбции и окисления происходят значительно на ней медленнее. Адсорбция влаги приводит к уменьшению когезионной прочности покрытия, образованию оксидов, которые абразивно разрушают покрытие MoS_2 . Отметим, что частицы оксидов, как правило, выносятся из дорожки износа и не налипали на контртелo [22]. Поэтому увеличение износостойкости покрытий MoS_2 на воздухе является актуальной задачей современной науки. Для снижения адсорбции молекул воды и кислорода необходимо увеличивать относительную плотность покрытий и уменьшить свободную энергию поверхности [23]. Известно, что введение металлов в количестве менее 10 ат. % позволило уменьшить коэффициент трения и

износ покрытий на воздухе. Это связано с увеличением твердости и плотности покрытий, причем особенно заметен данный эффект при легировании никелем [24]. Известно о положительном влиянии таких добавок как золото, свинец, политетрафторэтилен на свойства дихалькогенидов переходных металлов, в частности MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , NbSe_2 и MoTe_2 . Большинство из добавок увеличивает межплоскостное расстояние в решетке дихалькогенидов и ослабляет силы Ван-Дер-Ваальса, тем самым облегчая скольжение. Введение углерода также улучшает трибологические свойства MoS_2 , кроме того, легирование металлами и углеродом препятствует диффузии кислорода с поверхности, тем самым уменьшая окисление покрытия. Кроме химической и адсорбционной пассивации, улучшение свойств возможно также достичь за счет изменений микроструктуры покрытий. Так было установлено [25], что при легировании покрытий сульфида молибдена оксидом сурьмы Sb_2O_3 в процессе трения на поверхности покрытия формировались слои MoS_2 толщиной около 10 нм с текстурой (002) на более твердом слое Sb_2O_3 . Кроме легирования, эффективным путем улучшения трибологических свойств является осаждение композиционных или многослойных покрытий с чередованием твердых и антифрикционных слоев. Наиболее часто в нанокompозитах, равно как и в слоистых покрытиях, в качестве самосмазывающей фазы используется дисульфид молибдена MoS_2 . Также были изучены покрытия в системах Ti-MoS_2 [26, 27], TiN-MoS_2 [28, 29], Ti-Si-N-MoS_x [30], $\text{TiB}_2\text{-MoS}_2$ [31] и другие. Недавно были разработаны двухслойные покрытия WSe_x/TiC , $\text{WSe}_x/\text{Ti-C-N}$ и $\text{WSe}_x/\text{Ti-Si-N}$, в которых верхние слои состоят из нанокристаллических фаз nc- WSe_2 и nc- W_3O включённых в аморфную матрицу a- WSe_x [32]. Покрытия характеризовались стабильно низким коэффициентом трения, как на воздухе (0.015-0.05), так и в воде (0.06-0.07). Отличительной особенностью этих покрытий являлось отсутствие повышенного коэффициента трения на этапе приработки трущейся пары, типичного для покрытий с MoS_2 [33].

С помощью одновременного и попеременного распыления мишеней Ti-Cr-B и WSe₂ были синтезированы нанокompозитные и нанослойные покрытия Ti-Cr-B-N/WSe_x с различным содержанием фазы WSe_x [34]. Нанокompозитные покрытия при малом содержании WSe_x (около 5%) повторяли структуру покрытий Ti-Cr-B-N, а с увеличением содержания смазывающей фазы до 10% происходило существенное измельчение кристаллитов и увеличение доли аморфной фазы в покрытиях. Введение в состав покрытий вольфрама и селена в концентрациях 5-10 ат% приводило к понижению твёрдости и модуля упругости на 3 – 23 % и, в то же время, существенно улучшало адгезионную прочность покрытия. Коэффициент трения покрытий Ti-Cr-B-N/WSe_x понижался с ростом содержания самосмазывающей фазы и при 10 ат% WSe_x составлял всего 0,2, что в 2,5 раза ниже, чем у исходного покрытия Ti-Cr-B-N. Износостойкость покрытий Ti-Cr-B-N и Ti-Cr-B-N/WSe_x находилась на одном уровне.

1.4 Углеродсодержащие покрытия

Как и диалкогениды, графит имеет структуру, которая состоит из атомов, связанных ковалентной связью в пределах одной атомной плоскости, в то время как между плоскостями химическая связь очень слабая. Из-за своей слоистой структуры, открытой Брэггом методом рентгеновской дифракции [35], графит применялся в качестве антифрикционного материала во многих отраслях промышленности. Группа алмазоподобных углеродных покрытий (DLC) с различной структурой, наиболее хорошо изучена из всех трибологических материалов на основе углерода.

Алмазоподобные углеродные покрытия отличаются исключительно высокими механическими свойствами и трибологическими характеристиками [36 – 43]. Установлено, что свойства этих покрытий сильно зависят от метода и параметров процесса их формирования, а также от концентрации водорода. Высококачественные безводородные аморфные

углеродные (*a*-C) покрытия в последнее время часто получают осаждением с помощью вакуумно-дугового испарения с фильтрацией [44 – 49]. Свойства материала покрытий определяются в основном межатомными sp^3 связями. Микротвердость пленок составляет 50 – 60 ГПа, модуль упругости – в пределах 400 – 600 ГПа, а коэффициент сухого трения в паре трения со сталью составляет 0,05 – 0,1 (в зависимости от окружающей газовой среды) [36 – 43]. Однако эффективность *a*-C, как антифрикционного материала, снижается при повышенных температурах и/или в вакууме в связи с переходом sp^3 связей в sp^2 , что, в свою очередь, влечет за собой повышение коэффициента трения и снижение износостойкости [50 – 53].

Сравнительно недавно был разработан новый материал на основе углерода, соперничающий с *a*-C по трибологическим свойствам. Это – аморфный нитрид углерода (CN_x), который в виде защитных покрытий на жестких дисках памяти успешно конкурирует с алмазоподобным углеродом. В работе [54] сообщалось также об уникальной эластичности CN_x , который имел фуллереноподобную структуру. Первоначально этот материал получали методом магнетронного распыления [55]. В нем содержалось около 20 ат.% азота, и преобладали sp^2 связи. Материал имел четко выраженную графитную пластинчатую структуру с сильными поперечными связями. Микротвердость составляла 10 – 20 ГПа, модуль упругости был в пределах 40–120 ГПа, а коэффициент трения в воздушной атмосфере составлял около 0,3 [54, 56, 57].

В работе [58] проводился сравнительный анализ покрытий *a*-C и покрытий на основе CN_x , полученных с помощью вакуумно-дугового испарения в реакционной среде азота (в случае покрытий CN). По результатам Рамановской спектроскопии покрытие *a*-C имело одиночный максимум в районе 1560 см^{-1} , который являлся суперпозицией двух пиков: один с максимумом на 1565 см^{-1} (известный как D-пик), другой - на 1381 см^{-1} (G-пик). Отношение $I(D)/I(G)$ составило примерно 0,3. Это говорило о том, что пленки *a*-C, полученные дуговым методом, характеризовались преимущественно sp^3 связями [39, 40]. РФЭС покрытий CN_x показал

значительное количество sp^2 связей. Рамановские спектры для CN_x покрытий также свидетельствовали о присутствии в значительном количестве разупорядоченной графитовой компоненты. В соответствии с интерпретацией Рамановских спектров для безводородного аморфного углерода, приведенной в работах [59,60], подобные спектры можно трактовать как свидетельство формирования графитных кластеров небольших размеров (порядка нескольких нанометров в диаметре) в аморфной матрице покрытия.

Трибологические испытания покрытий при трении скольжения в паре со стальным шариком на воздухе с относительной влажностью 40% показали, что a -C покрытия отличаются низким коэффициентом трения (около 0,1), в то время как для покрытий CN_x коэффициент трения (μ) составлял примерно 0,3 и сопровождался высоким уровнем осцилляций μ . Полученный результат четко указывает на то, что присутствие азота в составе покрытия ведет не только к изменению его структуры и механических свойств, но и сильно влияет на его трибологические свойства.

После трибологических испытаний на покрытиях обоих типов оставались дорожки трения с полированной поверхностью. На контактной поверхности стального шарика, испытывавшегося в паре с a -C покрытием, наблюдалась графитоподобная пленка из продуктов износа. Формирование такой защитной пленки при скольжении по алмазоподобному углероду подтверждается во многих исследованиях и трактуется как результат фазового перехода $sp^3 \rightarrow sp^2$ [44, 61, 60]. Для покрытий CN_x видимых следов переноса продуктов износа обнаружено не было, а контактная поверхность стального шарика имела вид, характерный для абразивного износа. При испытаниях с шариком из SiC на воздухе картина существенно не изменялась, но в атмосфере сухого азота наблюдалось резкое снижение коэффициента трения для CN_x до 0,03 – 0,04. В тех же условиях коэффициент трения a -C колебался в пределах от 0,1 до 0,7. Объяснение столь низкому коэффициенту трения покрытий в паре с SiC было дано на основе анализа

Рамановских спектров, в результате которого было обнаружено присутствие графитоподобного аморфного углерода как на поверхности контртела, так и в частицах продуктов износа.

Модификацией покрытий, содержащих CN_x в виде твёрдой смазки, являются многослойные покрытия вида C-N/MeN_x. На данный момент имеются сведения о покрытиях C-N/NbN [62 – 64], C-N/ZrN [65] и C-N/TiN [66, 67], полученных с помощью реакционного магнетронного распыления металлических (Ti, Zr, Nb) и углеродной мишеней. Так, в работе [62] проводились трибологические испытания покрытий C-N/ZrN и C-N/NbN по схеме с возвратно-поступательным движением с использованием стального шарика и шарика из Si₃N₄. Исследования проводились при температурах от 25 до 500 °C с шагом 50 °C. Результаты, полученные для покрытий C-N/NbN, показали, что коэффициент трения при использовании обоих типов контртел существенно не зависел как от температуры, так и от дистанции, и находился на уровне порядка 0,2. Покрытия C-N/ZrN показали коэффициент трения на уровне 0,2-0,3 в диапазоне от 25 до 250 °C. С дальнейшим увеличением температуры, коэффициент трения стабилизировался и до 400 °C оставался на уровне порядка 0,18. Покрытия C-N/TiN [59] также обладали стабильно низким коэффициентом трения в диапазоне 0,2-0,3 при изменении температуры от 25 до 450 °C.

В ряде исследований [68 – 73] было показано, что введение углерода в состав твердых покрытий Ti-C-N, Ti-Al-N, Ti-Al-C-N, Ti-Si-C-(N) и Ti-B-C положительно влияет на трибологические свойства.

В работах [68, 69] исследовали покрытия в системе Ti-C-N. Было показано, что введение углерода в состав покрытий на основе TiN позволило снизить коэффициент трения с 0,7-0,8 до 0,25, что немногим выше значений коэффициента трения чистого TiC (0,2). Трибологические испытания покрытий Ti-C-N стальным шариком при температурах 25, 120 и 200 °C показали, что при увеличении температуры выше 100 °C коэффициент трения возрастает с 0,2 до 0,5-0,55. При испытаниях этих покрытий шариком из

Si_3N_4 при температурах до 400 °C зависимость коэффициента трения имела следующий вид: при комнатной температуре коэффициент трения составлял 0,2; при 200 °C наблюдался максимум с постоянным увеличением значения коэффициента трения до 0,5; после чего, при 400 °C происходило снижения коэффициента трения до 0,25. Такая зависимость коэффициента трения от температуры может быть связана со многими факторами. Так при комнатной температуре значительную роль играет взаимодействие кислорода и воды с поверхностью шарика. В этом случае низкий коэффициент трения связан с образованием аморфных и гибризованных трибологических слоёв SiO_2 и $\text{Si}(\text{OH})_4$ на трущихся поверхностях. С увеличением температуры происходит испарение воды с поверхности покрытия и контртела, что увеличивает коэффициент трения. С последующим увеличением температуры начинается образование оксида титана TiO_x , играющего роль твёрдой смазки.

Учитывая положительное влияние кремния на антифрикционные свойства пары шарик-покрытие, различными группами авторов проводились исследования влияния кремния на трибологические свойства покрытий на основе Ti-C-(N) [70–72]. В работах [70, 71] покрытия Ti-Si-C-N осаждались в газофазном реакторе с использованием газов TiCl_4 , SiH_4 , CH_4 , N_2 , H_2 и Ar. Было показано, что при комнатной температуре с увеличением содержания кремния в покрытии коэффициент трения по стали 100Cr6 уменьшался и составлял 0,2 при содержании кремния на уровне 23 ат.%. В работе [71] проводилось сравнение трибологических свойств покрытий TiSiN и TiSiCN как при комнатной, так и при повышенной (550 °C) температурах (Рис. 2).

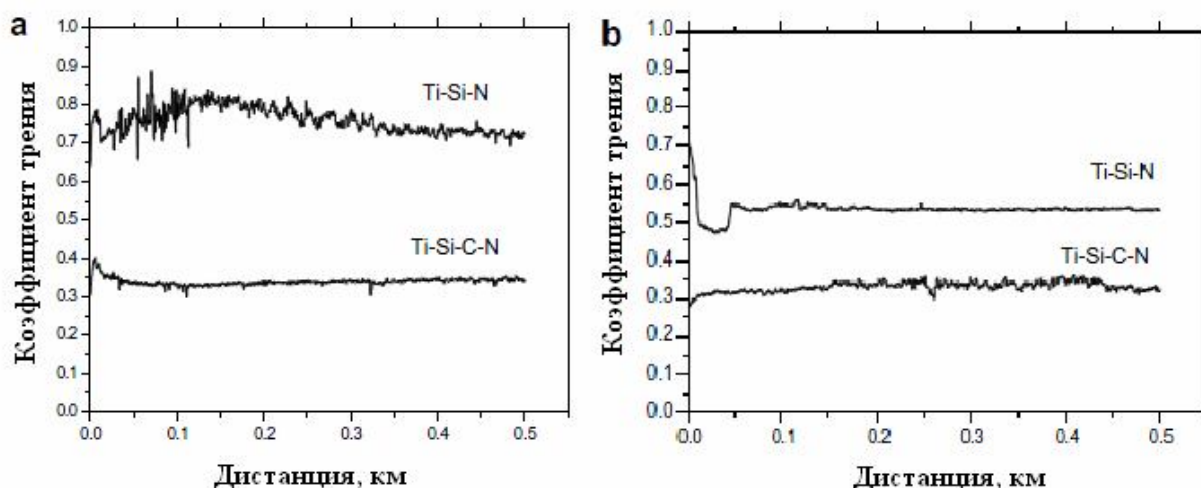


Рисунок 2 – Сравнение коэффициентов трения покрытий Ti-Si-N (3 ат.% Si) и Ti-Si-C-N (29.3 ат.% C, 2.8 ат.% Si) при комнатной температуре (а) и при 550 °C (б)

Видно, что покрытия, содержащие углерод, обладали существенно меньшим коэффициентом трения при испытании при обеих температурах: при комнатной температуре коэффициент трения снизился с $\sim 0,75$ до 0,35, а при 550 °C – с 0,55 до 0,3. Предложенный механизм снижения трения заключался в том, что в покрытиях Ti-Si-C-N, происходил перенос углерода из покрытия на поверхность контртела в качестве твёрдой смазки. Следовательно, улучшение трибологических свойств покрытия Ti-Si-C-N связано с введением углерода в состав покрытия Ti-Si-N, в результате чего происходит образование аморфного углерода, выполняющего роль смазывающего слоя в области трибологического контакта. Вследствие высокой твёрдости и модуля упругости нанокмпозиционных покрытий Ti-Si-C-N в процессе трения область контакта контртела и покрытия является незначительной, что совместно с образованием трибослоя приводит к снижению коэффициента трения.

При увеличении температуры во время трибологических испытаний оба покрытия Ti-Si-N и Ti-Si-C-N показали ещё большее снижение коэффициента трения, что также согласуется с работой [72]. Было

предположено, что это связано с образованием дополнительной твёрдой смазки на основе SiO_x в области контакта.

Покрyтия на основе Ti-Al-N, обладают прекрасными механическими свойствами, однако демонстрируют высокий коэффициент трения при комнатной температуре. В работе [69] проводился сравнительный анализ покрyтий Ti-Al-N и покрyтий Ti-Al-N, легированных углеродом. Было показано, что с введением углерода коэффициент трения снизился с 0,75 до 0,25 и оставался стабильным на протяжении всего цикла испытаний. В случае покрyтий Ti-Al-N на начальном этапе трибологических испытаний происходило образование трибослоя на основе продуктов износа материала шарика. Образование этого трибослоя приводит к абразивному износу материала шарика и в конечном итоге к стабильному высокому коэффициенту трения. В случае покрyтий Ti-Al-N, содержащих углерод, наблюдался только абразивный износ покрyтий.

Ещё одним примером повышения трибологических свойств твёрдых покрyтий является работа [73], в которой авторы исследовали влияние углерода на свойства покрyтий TiB_2 . Было установлено, что покрyтия TiB_2/C обладают низким коэффициентом трения в паре с шариком 100Cr6 на уровне 0,2 в температурном диапазоне от 25 до 200°C. С дальнейшим увеличением температуры коэффициент трения увеличивался до 1. Стоит отметить, что при последующем снижении температуры коэффициент трения опять снижался до уровня 0,2. Такое поведение покрyтий было связано с абсорбцией влаги, участвующей в образовании трибослоя, на их поверхности. Выше температуры 180 °C вся влага десорбируется, что приводит к высоким значениям коэффициента трения.

Дихалькогениды и углеродные материалы обладают низким значением коэффициента трения и износа в паре трения со многими материалами. Однако, оба материала чувствительны к влажности и составу окружающей среды, а также имеют ограниченный температурный диапазон работы. Так, например, дисульфид молибдена окисляется при температуре 350 °C, графит,

DLC и большинство других материалов на основе углерода окисляются на воздухе при температурах около 350 – 400 °С [74], что приводит к деградации покрытий. Таким образом, в качестве антифрикционных материалов для высоких температур должны быть рассмотрены другие вещества и соединения. К сожалению, большинство материалов, имеющих низкий коэффициент трения при повышенных температурах, являются абразивами при низких температурах, когда хорошо себя зарекомендовали DLC и диалкогениды переходных металлов. Рассмотрим несколько подходов к улучшению антифрикционных свойств в условиях высоких температур.

1.5 Пластичные металлы как твердые смазки

Серебро Ag и золото Au имеют низкое напряжение сдвига и незначительную зависимость механических свойств от состава окружающей среды и температуры вплоть до половины от температуры плавления. В виде тонких покрытий на твердых подложках эти материалы применяются в качестве антифрикционных в рентгеновских трубках и аэрокосмической промышленности, которые эксплуатируются в течение многих лет в условиях глубокого вакуума и иногда при повышенных температурах. Было показано [75], что покрытия из мягких металлов на поверхности твердых материалов обеспечивают низкие сдвиговые напряжения в зоне контакта при трении, тогда как материал подложки выполняет демпфирующие функции применительно к нормальным нагрузкам. Не удивительно, что коэффициент трения для таких двухслойных систем был гораздо ниже, чем у однослойных твердых покрытий [76, 77]. Также удалось установить оптимальную толщину слоя мягкого металла на поверхности твердого покрытия, она составила 300 – 1000 нм, в зависимости от исходной шероховатости подложки. При толщине больше 1000 нм нормальная нагрузка приходилась в большей степени на покрытие из мягкого металла, что приводило к увеличению

касательных нагрузок из-за пластической деформации и вдавливания покрытия. Значения коэффициента трения покрытий оптимальной толщины при комнатной температуре составляли 0,2 – 0,4. [76, 78]. При осаждении нанокomпозиционных покрытием с серебром важным фактором является то, что серебро не растворяется в кристаллических решетках твердых фаз карбидов и нитридов металлов, что способствует измельчению структуры и, как следствие, повышению механических свойств. В работах [79, 80] детально исследовались процессы образования трибослоя в покрытиях CrN–22 % Ag, полученных методом реакционного магнетронного распыления при повышенных температурах. Для изучения процессов диффузии Ag к поверхности покрытия был проведен ряд отжигов в вакууме при температурах 425, 525 и 625 °C (T_a). Методом СЭМ установлено, что серебро выходит на поверхность и собирается в конгломераты на поверхности покрытия, причем скорость этого процесса увеличивается по мере увеличения разницей между T_a и T_s (температурой подложки во время осаждения). При соотношении $T_a < T_s$ серебро остается в матрице CrN, не выходя на поверхность. Это объясняется тем, что размер конгломератов серебра внутри композиционного покрытия увеличивается с повышением T_s . Это приводит к уменьшению химического потенциала и замедлению диффузии серебра к поверхности до тех пор, пока T_a не превысит T_s . Трибологические характеристики покрытий при испытании по схеме “стержень - диск” в паре с шариком из Al_2O_3 на воздухе показали зависимость результатов как от температуры подложки при осаждении, так и температуры при проведении испытаний (T_t). Ключевым параметром, определяющим процессы образования и роста кристаллов серебра, которые в свою очередь обеспечивают антифрикционные свойства при трении, является соотношение $\Delta T = T_t - T_s$ [80]. При $\Delta T < 0$ уменьшение коэффициента трения происходит лишь за счет серебра, находящегося в матрице CrN. В этом случае коэффициент трения снижается лишь на 25 – 35 %, с 0,41 – 0,51 для чистого CrN до 0,31 – 0,34 для композиционного покрытия. При

соотношении $\Delta T > 0$, Ag диффундирует к поверхности и происходит формирование трибослоя из серебра, что позволяет снизить коэффициент трения на 60 % (до 0,16 – 0,24). Рисунок 3 отображает значения приведенного износа покрытий, осажденных при температурах подложки $T_s = 300, 400, 500, 600$ °C и температурах трибологических испытаний $T_t = 450, 550$ и 650 °C. Видно, что увеличение параметра $\Delta T = T_t - T_s$ приводило к более высоким значениям износа из-за ускоренной диффузии серебра и механическому разрушению оставшейся пористой матрицы CrN. Значения износа были достаточно велики при $\Delta T \geq 250$ °C и составляли $(3,9 - 4,7) \cdot 10^{-5}$ мм³Н⁻¹м⁻¹. При $\Delta T \geq 150$ °C наблюдается снижение износостойкости в три раза до $(1,3 - 1,7) \cdot 10^{-5}$ мм³Н⁻¹м⁻¹, а в диапазоне $\Delta T = \pm 50$ °C составляло $(0,4 - 1,2) \cdot 10^{-5}$ мм³Н⁻¹м⁻¹.

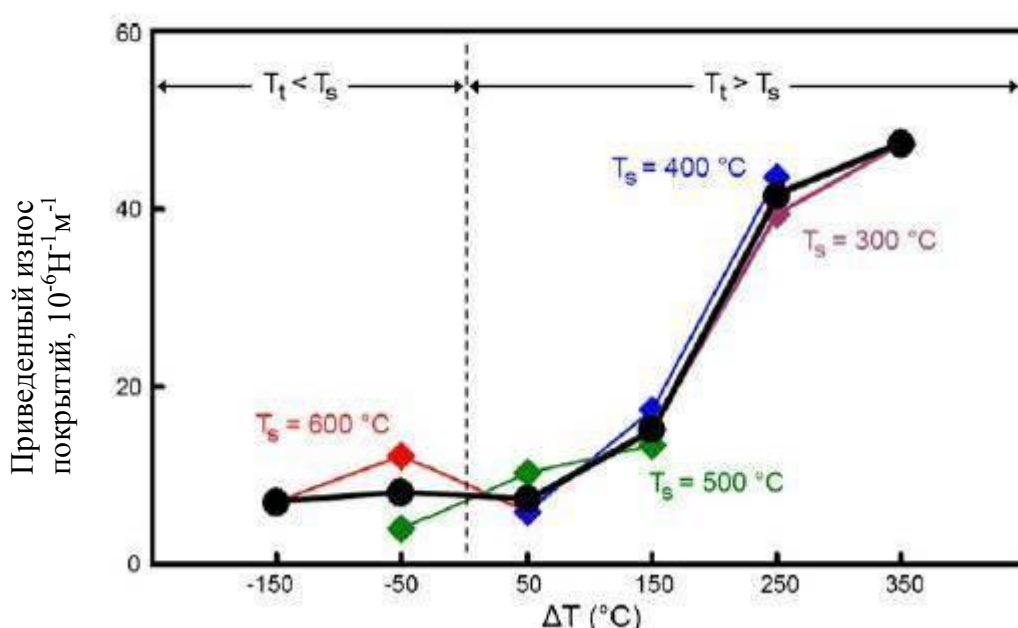


Рисунок 3 – Зависимость износа покрытий от параметра $\Delta T = T_t - T_s$ при различных температурах осаждения. Черным показано среднее значение для данного ΔT

Тем не менее, в ходе продолжительных испытаний при $\Delta T > 0$ происходит обеднение зоны контакта серебром и, как следствие, увеличение износа и коэффициента трения. Скорость переноса серебра в зону контакта

определяет продолжительность срока службы. Время до момента обеднения трибослоя серебром сильно зависит от параметра ΔT и, следовательно, может быть оптимизировано для определенных условий применения.

Авторами [81] рассмотрена возможность использования золота, как компонента антифрикционных покрытий. Покрытия на основе системы Al-Au осаждались методом магнетронного распыления алюминиевой мишени с некоторым с сегментами золота. Состав был подобран для получения плотных мелкозернистых покрытий Al_2Au . Твердость таких однофазных покрытий составляет 4 ГПа. Термическая стабильность покрытий достигает $850^{\circ}C$, т.е. температурой когда начинается окисление и формирование фазы Al_2O_3 . Коэффициент трения покрытий на твердосплавной подложке в паре с шариком из Al_2O_3 составлял 0,4 – 0,5 для диапазона температур от комнатной до $700^{\circ}C$, но при повышенных температурах наблюдались скачки коэффициента трения.

1.6 Многофазные наноконпозиционные покрытия

Методом магнетронного распыления, скомбинированным с лазерной абляцией, недавно были получены многокомпонентные наноконпозиционные покрытия $Al_2O_3/Au/MoS_2/C$ для работы в различных условиях окружающей среды. Образцы тестировались во влажном воздухе, атмосфере азота, а также и на воздухе при высоких температурах. Результаты работы [82] показали, что оптимальным составом покрытия с точки зрения трибологических тестов являлся состав $(Al_2O_3)_{0.47}(Au)_{0.15}(MoS_2)_{0.24}C_{0.12}$. Покрытия, содержащие большее количество Al_2O_3 (62 ат. %) или большее количество C (20 ат. %), имели менее стабильный и более высокий коэффициент трения, однако, долговечность покрытий возрастала. В тоже время, увеличение количества мягкой фазы Au в покрытии приводило к уменьшению срока службы покрытий, что говорит о необходимости более тщательного выбора состава покрытий для наилучшей износостойкости.

Результаты Рамановской спектроскопии свидетельствовали о наличии гексагональной фазы MoS_2 и графитоподобного углерода в трибослое после трибологических испытаний в условиях циклического изменения атмосферы с осушенного азота на влажный воздух. Конгломераты Au наблюдались в зоне трибологического контакта после тестов при высоких температурах. Таким образом, MoS_2 , углерод и золото вносят вклад в антифрикционные свойства покрытия, в то время как наличие Al_2O_3 обеспечивает твердость и износостойкость. Другим примером многофазных покрытий может служить система $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MoS}_2/\text{Ag}$ [83]. Покрытия $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MoS}_2/\text{Ag}$ были также получены методом магнетронного распыления. Результаты РФА показывали, что покрытия содержат следующие фазы: $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$, Ag, MoS_2 . Коэффициент трения в паре с контртелом из нитрида кремния измерялся при температурах 350, 600 °C и комнатной. Значения коэффициента трения были относительно велики при комнатной температуре (0,4 – 0,6), но снижались с ее увеличением до 0,3 при 350 °C и 0,1 при 600 °C. В ходе испытаний при 600 °C коэффициент трения оставался стабильно низким за счет образования фаз молибдата серебра – $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ или Ag_2MoO_4 в зависимости от исходного состава. Эти фазы имеют низкий коэффициент трения за счет слабых межатомных связей Ag–O, которые легко разрушаются при трении и происходит скольжение атомных плоскостей друг относительно друга [83].

1.7 Самоадаптация покрытий в процессе трения путем образования твердых смазок на основе оксидов

Еще одна концепция разработки антифрикционных покрытий основывается на применении металлов, которые в процессе нагрева образуют оксидные фазы со слабыми связями между атомными плоскостями. Такие фазы называются фазами Магнели [84]. Эти фазы обладают хорошей термической стабильностью и стойкостью к окислению в пятне

трибоконтакта. Оксиды W, Mo, V и Ti образуют ряд оксидов со слоистой структурой подчиняющихся общим формулам Me_nO_{2n-1} , Me_nO_{3n-1} Me_nO_{3n-2} . Такие кристаллические структуры типа рутила содержат цепочки октаэдрических элементов между атомными плоскостями, что облегчает их легкое смещение друг относительно друга [85]. Твердые антифрикционные материалы на основе фаз Магнели на данный момент не нашли широкого применения из-за трудности в достижении и поддержании стехиометрии оксидов в очень узком диапазоне, что необходимо для обеспечения высоких трибологических характеристик [86 – 88]. Было показано [89], что образование многочисленных легкоплавких и самосмазочных фаз Магнели приводит к уменьшению коэффициента трения в паре со стальным шариком и шариком из Al_2O_3 при росте температуры от комнатной до 700 °С. Результаты дифференциального термического анализа на воздухе подтверждали образование оксидов в интервале 500–525 °С и их плавление в интервале 625 – 660 °С. Формирование оксидных соединений также подтверждалось методом РФА. Стоит отметить, что никаких ограничений к высокотемпературному применению покрытий возможное плавление и испарение оксидов не накладывает, так как их образование происходит непосредственно на поверхности покрытия в зоне и в зоне трибоконтакта.

Одним из наиболее изученных соединений, образующих фазы Магнели при окислении является нитрид ванадия. Поскольку VN является соединением, потенциально способным придать антифрикционные свойства уже существующим покрытиям при окислении, были предприняты попытки по созданию покрытий со сверхрешеткой [90] (с чередованием слоев малой толщины) TiAlN/VN, в которых сочетались бы свойства обоих слоев. Коэффициент трения покрытий такого типа относительно низок при температурах 500 и 700 °С и составляет 0.3 – 0.5. Такие покрытия перспективны для защиты деталей пар трения и режущего инструмента из-за хорошей износостойкости и низкого коэффициента трения [91 – 95]. Покрытие TiAlN/VN показывают более низкий коэффициент трения по

сравнению с твердыми покрытиями со сверхрешеткой TiAlN/CrN, Ti-Al-Y-N/VN, CrN/NbN [95]. В работе [96] исследовался процесс окисления в покрытиях TiAlN/VN с периодом сверхрешетки 3,5 нм во время трения при повышенных температурах, а также стабильность образовавшихся оксидов. Коэффициент трения на воздухе в паре с шариком из Al_2O_3 при нормальной нагрузке 1 Н и разных температурах испытаний представлен на рисунке 4. При 500 °С коэффициент трения возрастал и достигал 0,96, хотя износ покрытия при этом был достаточно мал. Также отмечалось начало образования оксидных фаз в трибослое. Коэффициент трения резко падал с 0,96 до 0,18 при нагреве до 700 °С, что свидетельствовало об изменении механизма трения в пятне контакта. С увеличением времени испытаний коэффициент трения вновь увеличивался до 0,55 и стабилизировался на этом значении, что было обусловлено плавлением V_2O_5 при 685 °С, удалением его из трибослоя, а также образованием высокотемпературных модификаций других оксидов ванадия. Представленная концепция может быть использована при разработке антифрикционных покрытий для применения при высоких температурах. Так, например, появление жидкой фазы из-за плавления V_2O_5 может положительно сказываться на антифрикционных свойствах, если процесс будет контролируемым. Это возможно при образовании фаз Магнели в виде наноразмерных частиц в матрице твердого покрытия [97].

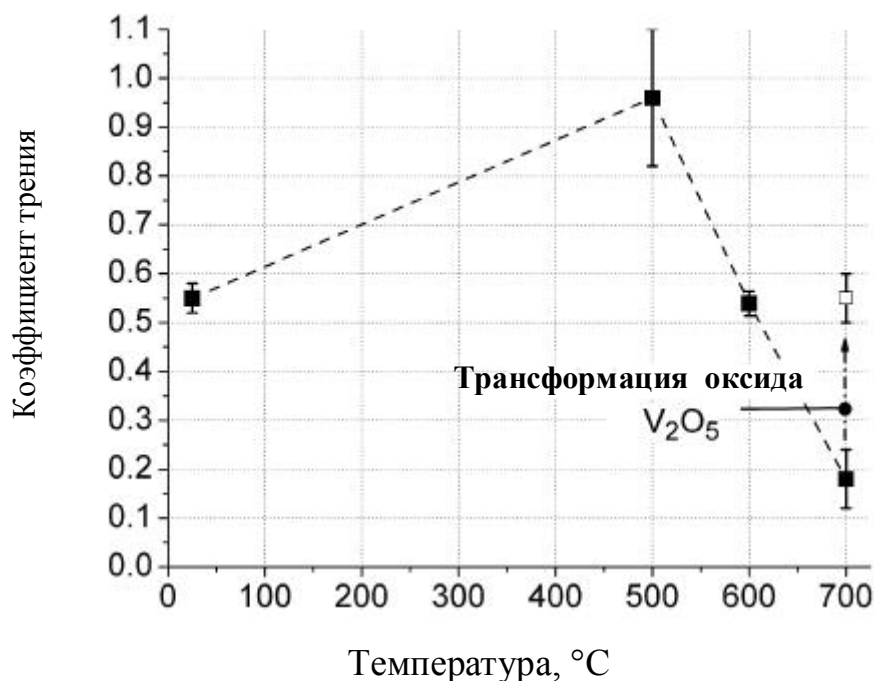


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента трения от температуры многослойных покрытий TiAlN/VN

В условиях высокоскоростной резки материалов или при эксплуатации деталей в аэрокосмической технике, где применение СОЖ невозможно, необходимо добиться сочетания хороших антифрикционных свойств и механических характеристик. Антифрикционные материалы на основе дихалькогенидов металлов и DLC широко применяются во многих отраслях промышленности, но они имеют определенные недостатки, в частности они обладают высокой чувствительностью к влажности окружающей среды и предназначены для работы в узком температурном интервале.

Таким образом, в представленном обзоре были рассмотрены как широко применяемые износостойкие покрытия, так и новые подходы к инженерии твердых покрытий с низким коэффициентом трения, рассмотрены механизмы самоадаптации к внешним условиям в процессе трения, а также возможности получения новых типов покрытий с различной структурой. Функциональность таких покрытий основывается на формировании трибологического слоя соответствующего внешним условиям для

уменьшения коэффициента трения, благодаря чему возможно снижение тепловых и механических нагрузок на покрытие и подложку.

1.8 Методы получения покрытий

Для получения антифрикционных покрытий, а также для введения в них дополнительных легирующих элементов, можно использовать несколько методов осаждения. Сравнительные характеристики различных методов, применяемых для осаждения тонких плёнок, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики различных методов осаждения тонких покрытий

Метод	Преимущества	Недостатки
Термическое испарение. Испарение электронным лучом	Высокая скорость осаждения	Возможность распылять только металлические мишени. Наличие рентгеновского излучения.
Вакуумно-дуговое испарение	Высокая скорость осаждения	Наличие капельной фазы в покрытиях, Возможно распылять только металлические мишени
Магнетронное распыление	Возможность распылять любые типы мишеней (в том числе и диэлектрические, используя ВЧ источники питания), возможность работать в различных режимах: на постоянном токе, в импульсном и дуальном режиме. Возможность применения высокоомощного импульсного распыления	Относительно низкая скорость распыления (* - но за счёт этого есть возможность применять керамические мишени. Также существует возможность повышения скорости распыления, применяя специальные источники питания (HPPMS [98])

Химическое осаждение (CVD)	Высокая скорость осаждения покрытий, в том числе диэлектрических плёнок.	Не все элементы возможно ввести в виде газовой фазы, высокая температура подложки (* - существует возможность снизить температуру применяя лазерное излучение). Высокая трудоёмкость при осаждении многокомпонентных покрытий.
----------------------------	--	--

Для осаждения трибологических покрытий также могут быть использованы различные методы, такие как электролитическое осаждение, газотермическое напыление, диффузионное насыщение и др. Однако, можно с достаточной долей уверенности утверждать, что ионно-плазменные вакуумные методы осаждения покрытий являются основной технической составляющей новых достижений в области инженерии поверхности. С помощью этих методов возможно создавать на поверхности подложек покрытия с комбинацией свойств и низкой шероховатостью, которые необходимы в условиях эксплуатации готовых изделий. Эта группа методов характеризуется минимальным изменением геометрии и нагревом подложки, высоким качеством покрытия, возможностью получать многокомпонентные покрытия различных составов. С помощью этих методов можно создавать на поверхности подложек покрытия с заданной комбинацией свойств, которые необходимы в условиях эксплуатации готовых изделий. Наиболее гибким и подходящим для решения поставленных задач методом получения покрытий является магнетронное распыление [99 – 101]. Оно позволяет варьировать большое число технологических параметров, влияющих на структуру и свойства покрытий: температуру подложки, интенсивность бомбардировки растущей плёнки энергетическими частицами (напряжение смещения, расстояние подложка-мишень, а также режим работы магнетрона: на

постоянном токе, на импульсном токе, дуальный режим и т.д.), парциальное давление реакционного газа и мощность разряда магнетрона [99, 102 103,]. Основная проблема при использовании магнетронного распыления для получения многокомпонентных покрытий заключается в трудности введения большого числа элементов. Обычно, для этого используют несколько магнетронов с различными мишенями [104].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является перспективным способом получения многокомпонентных мишеней [105]. СВС обеспечивает достижение высокой плотности, однородности структуры продуктов синтеза, низкого содержания примесей благодаря явлению самоочистки в волне горения, а также требуемых механических, тепло- и электрофизических свойств, необходимых для материала мишени. При этом существенно снижаются материальные и энергетические затраты. Преимущество керамических многокомпонентных СВС-мишеней состоит в том, что основной элементный состав осаждаемого покрытия уже заложен в распыляемой мишени и не требуется высокоточного поддержания многих параметров осаждения (тока, мощности магнетронов, состава газа) покрытия для получения стабильного уровня свойств покрытия [106]. Помимо этого, использование сегментных СВС-мишеней позволяет существенно упростить варьирование состава покрытий, что позволяет с лёгкостью вводить в состав базового покрытия дополнительные легирующие элементы и использованием различных сегментов одновременно: СВС-мишеней, литых и порошковых.

Также, в случае необходимости введения в состав покрытий дополнительного легирующего элемента, возможно использовать специальный ионный источник, предназначенный для распыления любых типов мишеней, в том числе непроводящих. Это простая, но эффективная техника, в которой ионный пучок от источника направляется непосредственно на мишень, тем самым распыляя её материал, который осаждается на подложку [107].

1.9 Постановка задачи исследования

Проведенный анализ литературных данных позволяет сделать вывод о перспективности работ по дальнейшей разработке составов и методов осаждения тонких наноструктурных покрытий. Задачу по увеличению ресурса работы пар трения и расширению областей применения существующих материалов можно решить за счет нанесения на их поверхности нанокomпозиционных покрытий триботехнического назначения для работы в широком интервале температур. Достижение необходимого комплекса свойств возможно за счет разработки многокомпонентных покрытий с несколькими функциональными структурными составляющими. В таблице 2 приведены значения коэффициентов трения при разных температурах для ряда покрытий. Видно, что многокомпонентные и многофазные покрытия $\text{ZrO}_2(\text{YSZ})\text{-Ag-Mo}$, а также покрытия содержащие молибден и серебро (NbN-Ag , Mo_2N) обладают самыми низкими значениями коэффициента трения при комнатной и повышенных температурах. Однако, зачастую в публикациях не рассмотрены износостойкость покрытий и их физико-механические свойства (твердость, модуль упругости, адгезия). Высокотемпературные трибологические испытания зачастую проводились всего при двух или трех температурах, что не дает полного представления о поведении покрытий в реальных условиях эксплуатации. Таким образом, целью работы является разработка новых видов износостойких нанокomпозиционных покрытий с низким коэффициентом трения в широком диапазоне температур, оптимизация режимов осаждения, комплексное изучение взаимосвязи между структурой и физико-механическими и трибологическими свойствами покрытий, изучение трибологических свойств покрытий в условиях непрерывного нагрева. Решение данной задачи включает два направления работ. Первое - это выбор основного состава покрытия, имеющего высокие механические свойства и износостойкость для дополнительного легирования функциональными элементами. Второе

направление посвящено выбору функциональных добавок, повышающих трибологические свойства покрытий. Не менее важным для дальнейшего прогресса в создании перспективных материалов, является накопление фундаментальных знаний о механизме трения и износа различных пар трения.

Таблица 2 - Коэффициент трения различных трибологических покрытий

Покрытие	Контртело	Коэффициент трения	Источник
Mo ₂ N	Al ₂ O ₃	0.38(25 °C) 0.38(500 °C) 0.37(700 °C)	[108]
TiN	GCr15	0.6 (25°C) 0.7 (550°C)	[109]
TiSiN		0.55-0.7 (25°C) 0.4-0.5 (550°C)	
TiAlN + X (X=Hf, Nb, B)	X5CrNi1810	0.9-1 (25°C) 0.95 (500°C) 0.9-1.05 (700°C)	[110]
TiAlVN	Al ₂ O ₃	0.7-0.8 (25°C) 0.9-1.0 (500°C)	[111]
CrAlBN	100Cr6	0.6(25°C) 0.2(600°C)	[112]
CrAlN	Al ₂ O ₃	0.5-0.6 (25-700°C)	[113]
TiSiC	Al ₂ O ₃	0.3 (25°C) 0.45 (450°C)	[10]
TiBN	Al ₂ O ₃	1-1.1 (25°C) 0.7-0.9 (500-600°C)	[114]
TiSiCN	GCr15	0.35 (25°C) 0.3-0.35 (550°C)	[71].
NbN	Si ₃ N ₄	0.90(25 °C) 0.70(350 °C) 0.55(750 °C)	[115]
NbN-Ag		0.35(25 °C), 0.30(350 °C) 0.27(750 °C)	
YSZ-Ag-Mo	Si ₃ N ₄	0.4(25 °C) 0.3(300 °C) 0.35(500 °C) 0.35(700 °C)	[116]

Глава 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ

2.1 Исходные материалы

2.1.1 Материалы подложек и их подготовка

При выполнении работ по осаждению покрытий использовались подложки из монокристаллического кремния КЭФ-4,5 с кристаллографической ориентацией (100) (ОАО «ЭЛМА», г. Зеленоград), диски из твёрдого сплава марки ВК6М (ЗАО «Твердосплавная компания», г. Москва), а также диски из никелевого сплава ХН65ВМТЮ (ООО «Ласмет», г. Челябинск)

Подложки из кремния поставлялись уже полированными, шероховатость поверхности R_a (среднее арифметическое отклонение профиля) измеренная на площадке 100×100 мкм была не более 5 нм. Шлифовка дисковых заготовок подложек из сплава на основе никеля марки ХН65ВМТЮ и твердого сплава марки ВК6М осуществлялась на шлифовально-полировальных машине фирмы Struers (Дания). Шлифование сплавов цветных металлов имеет ряд особенностей из-за своей относительно низкой твердости и высокой пластичности. Процесс подготовки поверхности производился в несколько этапов с использованием на шлифовальной бумаги с разной зернистостью абразива (абразивный материал – карбид кремния) в проточной воде. Финишная полировка никелевого сплава производилась на специальном мягком диске с использованием оксидной пасты (Al_2O_3) и химических реагентов. Полировка подложек из твердого сплава осуществлялась на алмазных полировальных дисках с добавлением суспензий с синтетическими алмазами в качестве дополнительных абразивов. Размер абразивных частиц при полировке на дисках составлял 9 и 6 мкм. Для финишной полировки твердосплавных подложек использовались

специальный суконный диск для алмазного полирования и суспензия с размером алмазов 1 мкм. Шероховатость поверхности после операции полировки измеренная на площадке 100×100 мкм была не более $R_a = 20$ нм. В целях очистки поверхности подложек от органических загрязнений осуществлялась ультразвуковая обработка в смеси растворителей: ацетона и изопропилового спирта. Время промывки составляло 5 минут. Вторая стадия очистки (для всех видов подложек) заключалась в промывке образцов в изопропиловом спирте с использованием ультразвуковой установки в течение пяти минут.

2.1.2 Катоды-мишени для осаждения покрытий

Для осаждения покрытий Ti-Zr-C-O-(N) применялись дисковые мишени, произведённые методом силового СВС-компактирования в ЗАО НПО «Металл» $TiC_{0,5} - x \text{ \% } ZrO_2$ ($x = 10$ и 20 вес. %), $(Ti,Zr)C_{0,5} - 10 \text{ \% } ZrO_2$. Литые металлические мишени-катоды (молибден, серебро) для магнетронов и ионного источника производства ООО «Лигамет», графитовые мишени (ОАО «НИИГрафит») использовались при в качестве катодов при осаждении покрытий Mo-C-N-Ag. Графитовая мишень вырезалась из блока графита марки МПГ. Для осаждения покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C использовалась сегментная мишень $0,1 \times (TiAl_3) + 0,9 \times (44,8 \text{ \% } TiC_{0,5} + 55,2 \text{ \% } \times (Ti_5Si_3 + 4AlN))$, и порошковые сегменты ($MoSe_2 + C$; 1:1). При производстве сегментных мишеней после окончательной механической обработки (шлифовке и обрезке по диаметру) мишень разрезалась на четыре сегмента на электроэрозионном отрезном станке. Один или несколько сегментов при монтаже на магнетрон могли быть заменены на аналогичный сегмент из легирующего материала (смесь графита с селенидом молибдена). Сегмент из смеси порошков (1:1) селенида молибдена с графитом был изготовлен методом холодного прессования.

Крепление всех типов мишеней на титановой водоохлаждаемой пластине магнетрона осуществлялось с помощью механического прижима внешним накладным кольцом из титанового сплава с помощью винтов с потайной головкой

2.1.3 Используемые газы

Для процессов ионно-плазменного осаждения покрытий использовались следующие газы:

- Аргон газообразный высокой чистоты 99,993 %, ГОСТ 10157-79 (производитель ООО «НИИ КМ»)
- Азот газообразный особой чистоты 99,999 %, ГОСТ 9293-74 (ОАО «Московский газоперерабатывающий завод»)
- Смесь газовая аргон-азот, ТУ 2114-002-00153318-02 (ОАО «Московский газоперерабатывающий завод»)

2.2 Осаждение покрытий

Осаждение покрытий производилось с использованием вакуумной установки, оснащенной планарными магнетронами, ионным источником для очистки подложек, ионным источником для распыления материалов и имплантером высокоэнергетических ионов металлов. Откачной пост состоял из роторно-пластинчатого насоса модели 2HBP-60Д (ОАО «Вакууммаш») и диффузионного насоса ДУ 250. Питание магнетронов осуществлялось с помощью импульсного источника питания Pinnacle Plus (Advanced Energy, США). Подача и расход газа или газовой смеси контролировалась с помощью автоматического блока газоподдачи MKS (MKS Instruments, США) Основные параметры установки приведены в таблице 3

Конструктивно рабочее пространство вакуумной камеры было организовано таким образом, что все ионные пучки и потоки распыляемого

материала сориентированы в одну технологическую зону, что позволяет проводить обработку подложек при одновременной работе всех устройств. В процессе нанесения покрытия обеспечивалось непрерывное вращение магнетроном для исключения теневых участков. В процессе подготовки и тренировки мишеней карусель была выведена из рабочей зоны и развернута за экран.

Таблица 3 – Основные параметры установки для осаждения покрытий

Параметр	Максимальное значение
Потребляемая мощность, КВт	12
Ток магнетрона, А	0,5 – 5
Напряжение на магнетроне, В	800
Ток ионного источника очистки подложек, мА	70
Напряжение источника очистки подложек, В	3000
Ток имплантора металлических ионов, мА	20
Ускоряющее напряжение имплантора металлических ионов, В	50 000
Напряжение смещения, В	1000
Температура подложек, С ⁰	600

Нагрев и тренировка новых мишеней проводилась путем распыления материала катода при парциальном давлении аргона 0,1 – 0,2 Па при постепенном повышении тока магнетрона до 2 А в течение 2 часов. Нагрев и вывод на рабочий режим тренированной мишени проводился при парциальном давлении аргона 0,1 – 0,2 Па при постепенном повышении тока до рабочего значения в течение 10 минут.

Технологический цикл осаждения покрытий включал следующие последовательные операции:

- очистка камеры и технологической оснастки от продуктов предыдущих технологических циклов;
- установка образцов и изделий в держатели;
- разворот столика с подложками за экран;

- протирка тканью, смоченной в изопропиловом спирте, уплотнения колпака вакуумной камеры и опорной плиты;
- подача горячей воды в рубашку колпака вакуумной установки и систему охлаждения испарителей насоса;
- откачка воздуха из рабочей камеры вакуумной установки форвакуумным насосом до давления 10 Па;
- откачка воздуха из рабочей камеры вакуумной установки диффузионным насосом до высокого вакуума – давление 10^{-3} Па;
- Включение газоподачи и регулировка рабочего давления газов в интервале 0,1 – 0,2 Па
- тренировка магнетрона, ионного источника очистки и ионного источника для распыления мишени, предварительный нагрев подложек с помощью нагревательного элемента под предметным столиком;
- разворот держателя в позицию ионной очистки и очистка подложек в потоке ионов аргона;
- изменение расхода и состава газовой смеси в камере в соответствии с режимом осаждения;
- поворот столика в позицию над магнетроном и осаждение основного слоя покрытия в течение времени согласно заданному режиму;
- по истечении времени, необходимого для осаждения покрытия заданной толщины, выключение вращения поворотного столика или карусели;
- разворот столика с закрепленными на них подложками за экран или в положение противоположное положению осаждения покрытия;
- выключение магнетрона;
- охлаждение и напуск воздуха в камеру, демонтаж подложек-изделий.

Время ионной очистки подбиралось для каждого типа подложек исходя из требования достаточной очистки при минимизации селективного

травления. Для используемых типов подложек время ионной очистки не превышало 10 минут.

Технологические режимы осаждения покрытий варьировались в зависимости от используемых материалов мишеней и дальнейшего использования образцов покрытий на различных подложках. Основные данные по режимам осаждения приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Технологические режимы осаждения покрытий

Мишень	Температура, °C	Напряжение смещения, В	Ток магнетрона, А	Содержание азота, %	Частота F, гц
TiAlSiCN	350	-50	2	15	50
TiAlSiCN (3/4) + MoSeC (1/4)	350	-50	1,5	15	50
TiAlSiCN (1/2) + MoSeC (1/2)	350	-50	1,5		50
TiC _{0,5} O _{0,08}	350	-250	2	0	
				10	
				15	
				20	
				25	
TiC _{0,5} - 10 % ZrO ₂	350	-250	2	0	
				10	
				15	
				20	
TiC _{0,5} - 20 % ZrO ₂	350	-250	2	0	
				10	
				15	
				20	
(Ti,Zr)C _{0,5} -10 % ZrO ₂	350	-250	2	10	
				15	
				20	
Mo+C	350	-50	Mo 0,5 C 0,5	15	50
			Mo 0,5 C 0,5	0	50
Mo+C+Ag	350	-50	Mo 0,5 C 0,5 Ag 15 мА	15	50
			Mo 0,5 C 0,5 15 мА	100	50
			Mo 0,5 C 0,5 Ag 30 мА	15	50

			Mo 0,5 C 0,5 Ag 30mA	100	50
			Mo 0,5 C 1 Ag 30mA	100	50

2.3 Определение химического состава и структуры покрытий

Использование прецизионного аналитического оборудования и современных методик исследования необходима для получения комплексной информации и структуре и свойствах покрытий. Материаловедческая часть исследований наноструктурных покрытий включает в себя: определение их элементного и фазового состава, периода кристаллической решётки и размера структурных составляющих покрытия, изучение химических связей между элементами покрытия, изучение морфологии и топографии поверхности, величины внутренних напряжений.

При анализе тонких наноструктурных покрытий методом СЭМ изучается морфология поперечных изломов и поверхность, сплошность, а также СЭМ позволяет исследовать процессы деформации и разрушения наноструктурных покрытий после различных испытаний (индентирование, трибологические испытания, импакт-тестирование, скрэтч-тестирование). Энергодисперсионный микроанализ рассеяния также используется для оценки элементного состава покрытий, более полно исследовать процессы изнашивания, окисления наноструктурных покрытий.

Одним из наиболее распространённых методов исследования структуры кристаллических материалов является рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА). Основные преимущества рентгенографического анализа заключается в том, что это неразрушающий метод анализа, и результатом анализа является непосредственно определение вещества или его составляющих. Дифракционные методы позволяют улавливать малейшие изменения в состоянии атомной решетки кристалла. Несмотря на трудности при РФА тонких покрытий связанные с невысокой интенсивностью линий,

существенным уширением линий из-за дисперсности кристаллической фазы, суперпозицией линий от нескольких фаз, переменным составом кристаллической составляющей с разными параметрами решетки, наличием внутренних напряжений этот метод получил широкое распространение. Для решения перечисленных проблем могут быть использованы несколько путей: метод скользящего рентгеновского пучка, использование материалов сравнения более простого известного состава. РФА часто используется для определения внутренних напряжений с использованием методики $\sin^2\psi$.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) дополняет результаты РФА и позволяет точно определять фазовый состав покрытий и оценивать размер кристаллитов в наноструктурных покрытиях. В случае очень дисперсной структуры просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения является мощным инструментом для определения кристаллической структуры индивидуальных зёрен с размером менее 1 нм. Большинство современных микроскопов имеют разрешение около 0,2 нм, что позволяет наблюдать двумерный контраст от нанокристаллита, находящегося в отражающем положении.

Комбинирование электронной микроскопии с другими методами, такими как, спектроскопия энергетических потерь электронов позволяет более точно идентифицировать фазовый состав наноструктурных покрытий. Среди наиболее распространённых спектроскопических методов исследования наноструктурных покрытий можно выделить рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия может быть успешно использована для определения элементного и фазового состава наноструктурных покрытий, содержащих мелкодисперсные кристаллические и аморфные фазы, когда применение дифракционных методов ограничено.

Спектроскопия комбинационного рассеяния позволяет оценивать фазовый состав, по которому можно судить о термической стабильности

структуры покрытий, о происходящих трибохимических реакциях в пятне контакта с контртелом в ходе испытаний на автоматической машине трения.

Среди спектроскопических методов исследования следует также выделить оптическую эмиссионную спектроскопию тлеющего разряда. Этот метод позволяет с минимальными затратами времени получать информацию об элементном составе и распределении элементов по глубине в покрытии, позволяет более полно исследовать процессы диффузии, окисления и коррозии в наноструктурных покрытиях.

Оптическая профилометрия обычно используется при исследовании топографии поверхности и оценке параметров шероховатости покрытий.. Бесконтактная профилометрия используется при анализе механизмов адгезионного и когезионного разрушения в покрытиях после скрэтч-теста, исследовании процессов коррозии наноструктурных покрытий, изучении трибологических процессов, а также при изучении покрытий на стойкость к ударно-динамическим нагрузкам.

2.3.1 Определение химического состава покрытий

Химический состав и профиль распределения элементов по глубине покрытий определялся методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на установке PROFILER-2 (Horiba Jobin Yvon, Франция). Анализ состава проводился для покрытий в исходном состоянии и после термической обработки. Данный прибор содержит предустановленные каналы (детекторы) для анализа следующих элементов: Ti, Mo, Al, Cr, Ta, Y, Hf, Zr, V, Mn, Ni, Co, W, S, Si, C, O, N, B в полихроматоре. Присутствие дополнительных элементов, например Se или Sr, может быть определено с помощью монохроматора, который работает в режиме контроля интенсивности излучения на фиксированной длине волны, т.е. выполняющий роль дополнительного канала. Кроме того монохроматор в ряде экспериментов был использован для качественного анализа покрытий, при котором осуществлялась съёмка обзорных спектров во всём диапазоне длин

волн, включая ультрафиолетовую область. Для вычисления средних по толщине покрытий концентраций использовались возможности программного обеспечения QUANTUM XP (Horiba Jobin Yvon).

2.3.2 Рентгенофазовый анализ

Исследования покрытий с помощью рентгено-фазового анализа проводились на установке D8 Advance фирмы Bruker (США). Дифрактометрическую съемку проводили с использованием монохроматизированного Cu K_α излучении в интервале Брегговских углов $2\theta = 10 - 90$ угл. град. с шагом $0,1^\circ$ и экспозицией 10 секунд на каждую точку. Фазовый анализ был выполнен с помощью программы EVA и международной базы данных PDF2. На первом этапе исследований каждого из типов покрытий съёмка проводилась по стандартной методике. Для минимизации отражений от подложек для отдельных образцов с покрытиями проводилась рентгеновская съёмка по схеме «скользящего пучка» при наклоне образца на угол $2-5^\circ$. При расчётах положений дифракционных пиков, использовались значения для $\text{Cu K}_{\alpha 1-2}$ излучения, а на углах 2θ свыше 50° – $\text{Cu K}_{\alpha 1-2}$. Ряд экспериментов был выполнен на дифрактометре Ultima IV (Rigaku, Япония) при использовании монохроматизированного излучение Co K_α .

2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры поперечных изломов покрытий, поверхности покрытий после трибологических, адгезионных и ударно-динамических испытаний проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа с термоэмиссионным вольфрамовым катодом S-3400N (Hitachi, Япония), обеспечивающем разрешение до 3 нм при

ускоряющем напряжении 30 кВ. Для получения изображения с более высоким разрешением использовался микроскоп с автоэмиссионным катодом JEM7700F (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 0,1-30 кВ и разрешением 0,6 нм при 5кВ. Съемка образцов велась как в режиме обратно отраженных электронов, так и в режиме вторичных электронов.

Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводился с использованием безазотного энергодисперсионного спектрометра Termo Scientific Ultra Dry с разрешением 138 эВ. МРСА проводился как в отдельных точках, так и с составлением карт распределения элементов по поверхности или по заданной линии. Ускоряющее напряжение выбиралась в зависимости от размеров объекта исследования.

2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Покрытия были исследованы с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии. Для изготовления образцов на микроскопические исследования использовались покрытия, нанесенные на пластины монокристаллического кремния КЭФ-4.5 (100) толщиной 500 мкм и металлическую фольгу (никель марки Н-2, сталь) толщиной 250 мкм. Металлические подложки с покрытиями подвергались односторонней механической полировке с использованием шлифовальной бумаги различной крупности до получения толщины около 50 мкм. Далее выполнялась односторонняя электрохимическая полировка до образования сквозного отверстия. Затем осуществлялось ионное травление (доводка) образца пучком низкоэнергетических частиц в колонне электронного микроскопа. В работе использовался просвечивающий электронный микроскоп марки JEM 200CX (JEOL, Япония). Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ, разрешение 0,3 нм. В ходе исследований проводилась съемка электронной дифракции, темнопольных и светлопольных изображений.

Для ряда образцов были проведены исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Использовался электронный микроскоп Philips CM200 (Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Микроскоп оборудован спектрометром энергетических потерь электронов и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. Для данного вида анализа использовались покрытия, осажденные на кремниевые подложки. Сначала вырезали прямоугольные образцы приблизительно равного размера, которые затем склеивались друг с другом сторонами с покрытиями во внутрь. Далее для увеличения толщины образца приклеивались дополнительные пластины кремния толщиной каждая около 1,5 мм таким образом, что суммарная толщина составляла порядка 4 мм. С помощью ультразвукового станка Gatan 601 (США) из образца вырезались диски диаметром 3 мм. Затем диски механически утонялись до толщины 40–70 мкм. Следующей операцией было, уменьшение толщины диска в центральной части за счет формирования лунки с помощью установки Gatan 656 (США). Окончательное утонение образца проводилась с помощью ионной пушки, на приборе Fischione 1010 (США).

2.3.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Энергетические обзорные спектры и спектры высокого разрешения записывались с использованием приборов PHI-5500 (Physical Electronics, США) и ESCALAB 210 (VG Scientific, Швеция).

Съёмка велась как с исходной поверхности покрытий, так и а также после её обработки в течение 6 минут пучком ионов Ar^+ с целью удаления адсорбированных слоёв с повышенным содержанием углерода и кислорода. Съёмку высокого разрешения проводили с помощью рентгеновского монохроматического и полихроматического излучения Mg K_α и Al K_α при мощности 200 – 300 Вт и напряжении 14 кВ. Давление в камере для анализа находилось на уровне 7×10^{-8} Па.

2.3.6 Спектроскопия комбинационного рассеивания света (рамановская спектроскопия)

Спектры рамановского (комбинационного) рассеяния света покрытий были получены на спектрометре с CCD-матрицей LABRAM (Horiba Jobin Yvon, Франция) объединённым с конфокальным микроскопом, оборудованном He-Ne лазером мощностью 5 мВт и длиной волны излучение 532 нм. Прибор обеспечивает спектральное разрешение 1 см^{-1} .

2.4 Исследование физико-механических и трибологических свойств покрытий

2.4.1 Измерение твердости, модуля упругости и упругого восстановления покрытий

Для измерения твердости, модуля упругости и упругого восстановления покрытий использовался прибор Nano-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария). Прибор конструктивно объединяет прецизионный твердомер и оптический микроскоп, размещенные на едином антивибрационном предметном столе с программируемым цифровым моторизованным приводом.

Измерение твердости, модуля упругости и упругого восстановления проводилось методом измерительного индентирования по методу Оливера – Фарра согласно стандарту ASTM E 2546-07.

Суть метода состоит в аппроксимации начального участка разгрузочной кривой степенной функцией $P_{max} = B(h - h_f)^m$, где P_{max} – максимальная нагрузка, h – глубина проникновения индентора, h_f – глубина проникновения индентора после снятия нагрузки, B и m – эмпирически определяемые параметры (рисунок 5). Наклон начального этапа разгрузочной кривой определяет жесткость материала:

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{\max}} = mB(h_{\max} - h_f)^{m-1}$$

Глубина проникновения индентора h_c при которой отпечаток повторяет форму алмазной пирамиды также определяется из графика нагружение-разгрузка по формуле $h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}$, где h_{\max} - максимальная глубина проникновения индентора, $\varepsilon=0.75$ для пирамиды Берковича. H и E рассчитываются по формулам: $H = \frac{P_{\max}}{A}$, $E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}$ и $\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$, где ν – коэффициент Пуассона покрытия, $\beta=1.034$ для пирамиды Берковича, A – площадь проекции отпечатка, определяемая из глубины максимального проникновения индентора h_{\max} . Для алмазного индентора коэффициент Пуассона ν_i и модуль упругости E_i соответственно составляют 0.07 и 1141 ГПа. Величину упругого восстановления покрытий определяют по формуле:

$$W_e = \frac{(h_{\max} - h_f)}{h_{\max}}.$$

Для оценки стойкости материалов к упругой деформации разрушения использовалась величина отношения твердости к модулю упругости, H/E , называемую также индексом пластичности материала, а для оценки сопротивления материала пластической деформации - параметр H^3/E^2 .

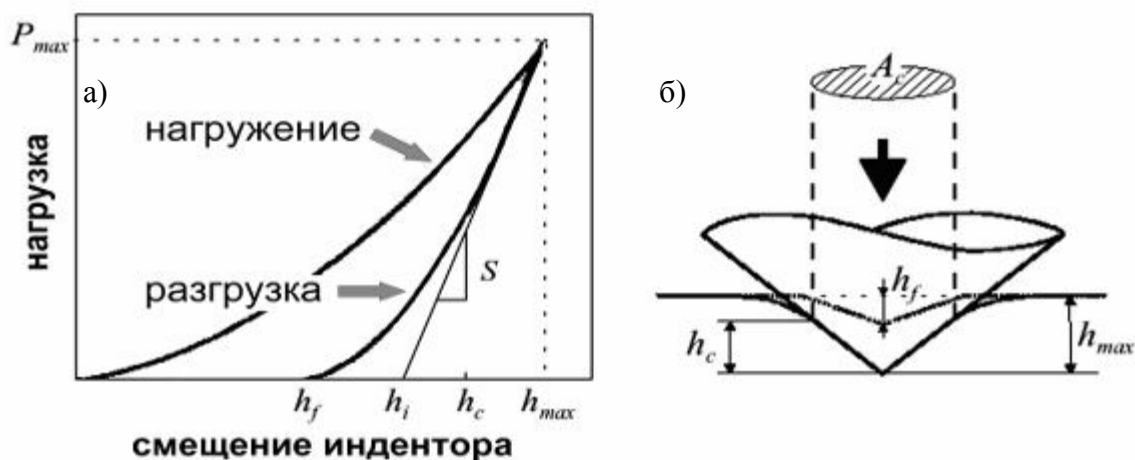


Рисунок 5 – Общий вид кривой нагружения (а), и схема контакта индентора с поверхностью (б)

Площадь проекции отпечатка определяли по максимальной глубине внедрения алмазного индентора h_m , принимая, что он не деформируется при испытании. Таким образом, в методе измерительного индентирования твердость определяется как в методе Роквелла, исходя из глубины проникновения индентора, но без предварительного нагружения индентора. В этом состоит основное отличие измерительного индентирования от методов измерения твердости, предложенных Виккерсом и Бринелем, в которых визуально измеряются параметры восстановленного отпечатка: диагональ или диаметр соответственно.

Корректными измерениями твердости покрытий (без влияния подложки) можно считать такие измерения, при которых глубина погружения индентора не превышала 10 – 12 % от его толщины. Практически устойчивые экспериментальные кривые получают для глубин погружения более 25–30 нм. Поэтому наноиндентирование успешно применяют для оценки механических свойств тонких пленок толщиной более 250 нанометров.

В процессе измерения на поверхность образца опускается сапфировое кольцо с внутренним диаметром 5 мм, которое остается в контакте с исследуемым материалом во время цикла нагружения-разгружения, затем опускается индентор. Такая схема позволяет термостатировать область измерения и минимизировать возможный прогиб тонких пластин. Индентором при измерениях служила алмазная трехгранная пирамида - индентор Берковича. Перед началом серии испытаний проводилась калибровка нанотвердомера по эталонному образцу с известным модулем упругости и твердостью (плавленый кварц, $E=72$ ГПа, $H=9,5$ ГПа) с целью определения точки контакта индентора с поверхностью образца и поправки на несовершенство формы острия индентора.

2.4.2 Определение трибологических свойств покрытий

Трибологические свойства покрытий изучались с помощью автоматической машины трения High-temperature Tribometer (CSM Instruments, Швейцария). Для испытаний образцов использовалась схема «шарик – диск», когда контртелом являлся шарик из сертифицированного материала, закрепленный неподвижно в торце полого стержня, а перпендикулярно стержню закрепляется образец в виде диска с нанесённым на него покрытием (рисунок 6). Стержень связан с двумя датчиками перемещения: один фиксирует радиус R, другой замеряет отклонение стержня от первоначального положения, которое пропорционально силе трения скольжения для пары трения, что позволяет установить экспериментально значение коэффициента трения f в определенный момент времени.

Схема испытаний позволяет использовать аналитическое решение задачи Герца и оценить максимальное напряжение, создаваемое в изучаемом образце при приложении заданной нагрузки. Модель Герца позволяет математически рассчитать начальные напряжения, возникающие в паре “образец – контртело” перед началом испытаний

$$\sigma = \frac{3F_n}{2\pi a^2},$$

где F_n – нормальная нагрузка;

a – площадь пятна контакта;

π – трансцендентное число, $\pi = 3,1415$.

Напряжения Герца называются стартовыми, так как в ходе эксперимента меняются из-за изменения площади контакта.

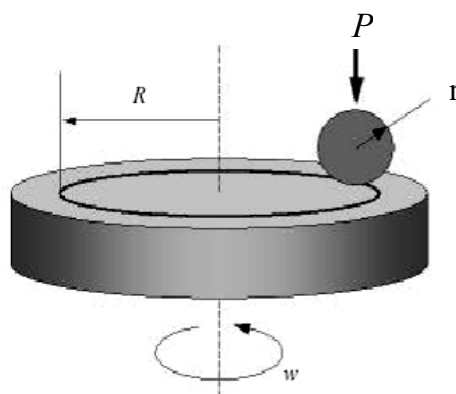


Рисунок 6 – схема трибологических испытаний “шарик - диск”

Для изучения трибологических свойств покрытий в качестве контртела использовались шарики диаметром $R = 6$ мм из твердого сплава WC - 6 % Co, стали 100Cr6, оксида алюминия Al_2O_3 и нитрида кремния Si_3N_4 . Нагрузка, P , прикладываемая на стержень, составляла 1 или 5 Н, а линейная скорость – 1, 5, 10, 20 см/с. При испытаниях покрытий при комнатной температуре влажность воздуха колебалась в пределах от 50 до 75 %. Высокотемпературные трибологические испытания проводились при постоянной температуре (100, 300, 500, и 700 °C), контртелом служил шарик Al_2O_3 . Также трибологические испытания образцов с покрытием проводились при непрерывном нагреве со средней скоростью 18 град/мин в интервале температур 25 – 700°C. Нагрев образцов осуществлялся с помощью нагревательного элемента, установленного непосредственно под держателем образца. Для определения скорости износа покрытия, проводили измерения профиля дорожки износа. Для этого использовался бесконтактный оптический профилометр WYKO NT1100 (Veeco, США) и контактный профилометр SJ-402 (Япония).

Скорость износа покрытия рассчитывалась по формуле:

$$V = \frac{2 * \pi * R * A}{P * l},$$

где A - площадь поперечного сечения канавки износа;

l - пройденная шариком дистанция.

P – нагрузка

R – радиус дорожки износа

2.4.3 Измерение когезионной и адгезионной прочности покрытий

Для испытаний покрытий с целью определения адгезионной/когезионной прочности использовали «скрэтч-тестер» (REVETEST. CSM Instruments. Швейцария). Внешний вид и принципиальная схема прибора показаны на рисунке 7.

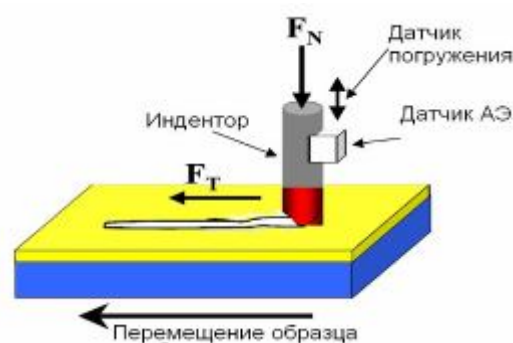


Рисунок 7 – Внешний вид прибора и схема определения адгезионной/когезионной прочности на приборе REVETEST

На этом приборе проводили царапание поверхности покрытия алмазным конусным индентором типа Роквелла с вершиной с радиусом закругления 200 мкм при непрерывно нарастающей нагрузке. Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытий фиксировался после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по изменению одного из пяти параметров: акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения, глубины проникновения индентора и остаточной глубины царапины. В результате испытаний определялась минимальная (критическая) нагрузка (L_c), которая приводила к разрушению покрытия. Следует отметить, что не все регистрируемые параметры, связанные с разрушением покрытия, описывали

собственно адгезию покрытия к подложке. Так L_{c1} обозначало момент появления первой трещины, L_{c2} – отслаивание участков покрытия и L_{c3} – пластичное истирание или отслоение покрытия до подложки. Совокупность различных параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки.

2.4.4 Оптическая профилометрия

Изучение топографии поверхности покрытий, построение поперечных профилей и определение геометрических размеров дорожек и лунок износа соответственно после трибологических испытаний и циклических, ударно-динамических испытаний, проводилось с использованием метода оптической профилометрии на профилометре WYKO NT1100 производства компании Veeco (США).

Данный оптический профилометр снабжен двумя типами интерференционных объективов: объективами Михельсона с увеличением 2,5х, 5х, 10х и зеркальными объективами типа Мירו (Mirau) с увеличением 20х, 50х. Кроме того, в его оптической схеме используются линзы поля зрения (линзы FOV), имеющие увеличения кратные 0,5х, 0,75х, 1х, 1,5х и 2х. Требуемое увеличение достигается использованием различных комбинаций «объектив – линза FOV».

Для увеличения поля зрения использовалась функция «склейки» соседних измерений. Количество «склеенных» кадров определялось программным обеспечением после указания области на поверхности образца, изображение которой необходимо было получить.

Съемка поверхности проводилась в режиме вертикальной сканирующей интерферометрии (VSI) с предварительной калибровкой прибора при выбранной комбинации «объектив-линза поля зрения». При использовании режима VSI в качестве калибровочного использовался

стеклянный образец, на поверхности которого имеется ступенька известной величины.

2.4.5 Проведение ударно-динамических испытаний

Исследование трещиностойкости, адгезионной и усталостной прочности покрытий на подложках из твердого сплава проводилось с помощью импакт-тестера (СемеСоп, Германия). Поршень импакт-тестера, на котором закреплён держатель для контртела (шарик из сплава ВК6М Ø5 мм), обеспечивает циклическую нагрузку до 1500 Н с постоянной частотой 50 Гц. Во время испытаний зона деформации образца охлаждается с помощью сжатого воздуха, подаваемого сбоку. Двухпозиционный столик для установки образцов имеет отверстия для крепления специальной оснастки, которая выбирается в зависимости от геометрии исследуемых образцов и условий проведения экспериментов. Программное обеспечение “ИТЕС”, позволяет определять усталостные свойства покрытий в форме диаграмм Смита и Велера. Каждый образец подвергался трём сериям испытаний при различных количествах циклов: 10^4 , 5×10^4 и 10^5 . В каждой серии, при фиксированном количестве циклов, определялась критическая нагрузка, т.е. та нагрузка, при которой происходило разрушение покрытия (частичное или полное). Величина критической нагрузки позволяет косвенно оценить усталостную прочность системы покрытие-подложка. Обычно разрушение покрытия контролируется с помощью сканирующей электронной микроскопии МРСА.

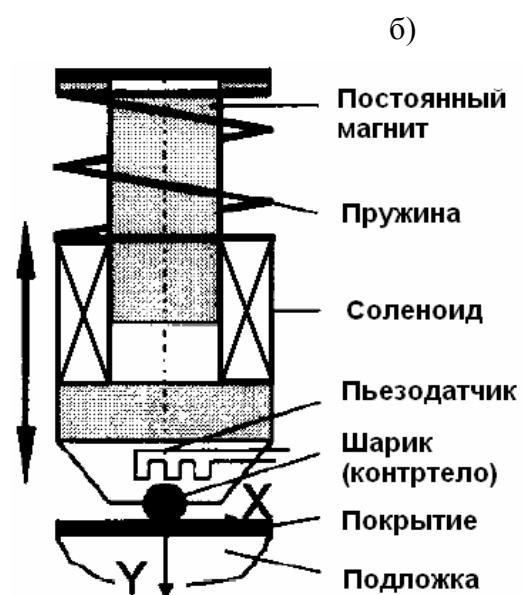
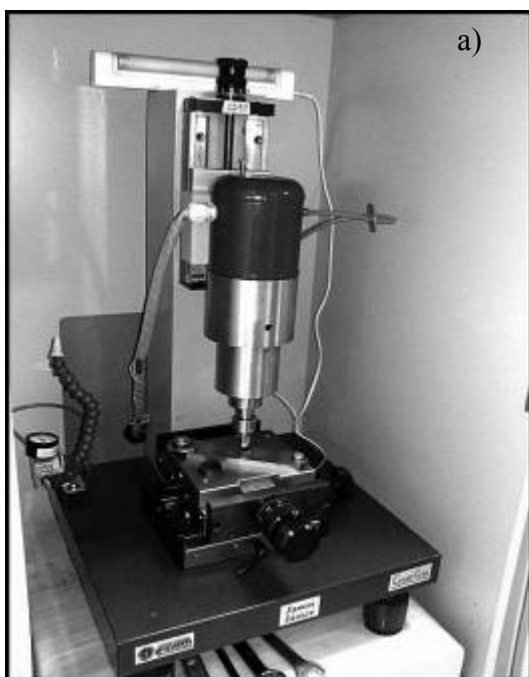


Рисунок 8 – Внешний вид (а) и схема импакт-тестера (б)

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ti-Zr-C-O-(N)

В главе 1 рассмотрены трибологические характеристики твердых износостойких покрытий на основе TiCN и основные пути снижения коэффициента трения и износа. Анализ литературных данных показал, что подавляющее большинство двух-, трехкомпонентных систем обладают низкими трибологическими свойствами в условиях сухого трения. Износостойкость покрытий, в свою очередь, определяется механическими свойствами: твердостью, модулем упругости, адгезией. Эффективным способом повышения свойств бинарных систем (TiN, TiC) является легирование другими металлами (Zr, Al, Mo, Ta, Hf, Nb). Цирконий представляет особый интерес, прежде всего как переходный металл с высокой вязкостью и коррозионной стойкостью. Покрытия (Ti,Zr)N обладали более высокой твердостью по сравнению с двойными системами [117 – 119]. Покрытия Ti-Zr-N, Zr-C-N, Zr-C-N-O хорошо зарекомендовали себя как покрытия для режущего инструмента [65, 124]. Механические свойства наноструктурных покрытий во многом определяются химическим составом, а именно относительной концентраций неметаллов (C/N) [65, 120, 121] и металлических компонентов [118, 122]. При повышении концентрации неметаллических компонентов наблюдается переход от полностью кристаллического состояния твердого раствора к формированию структуры, в которой нанокристаллиты окружены матрицей разупорядоченного sp^2 -углерода [123]. Введение кислорода в состав покрытий может повысить жаростойкость, износостойкость, снизить модуль упругости и, что самое важное, коэффициент трения покрытий [125 – 131]. При постановке исследований, результаты которых описаны в главе 3 ставилась задача по изучению влияния циркония и кислорода на структуру и свойства покрытий системы Ti-Zr-C-O-(N), установлению зависимостей между параметрами осаждения и свойствами, а также по выбору параметров трибологических

испытаний: линейной скорости и материала контртела. Покрывтия были получены методом магнетронного распыления мишеней $\text{TiC}_{0,5}$ - x % ZrO_2 ($x=10$ и 20 вес. %) и $(\text{Ti,Zr})\text{C}_{0,5}$ - 10 % ZrO_2 , далее А, Б, В.

3.1 Состав и структура покрытий

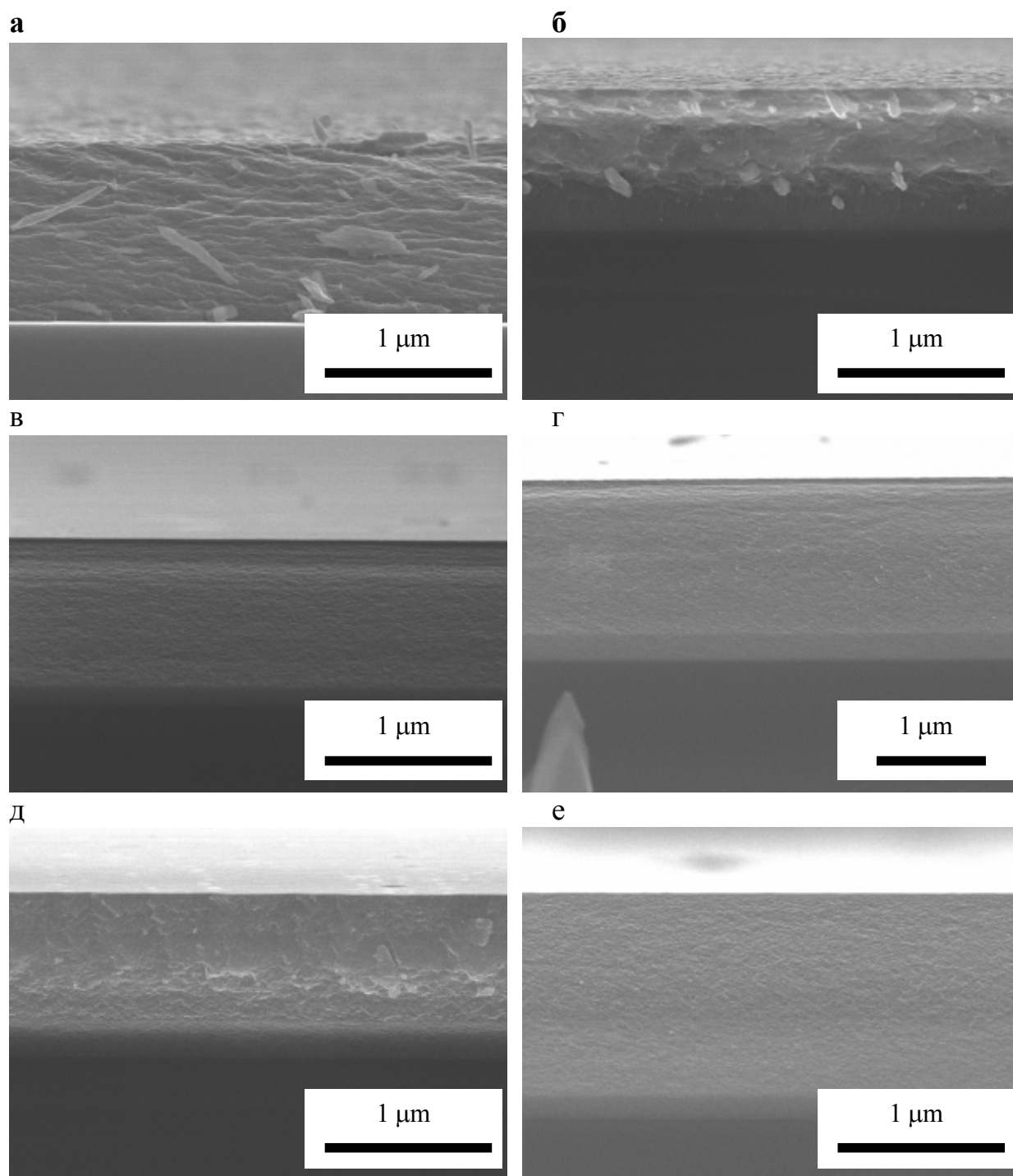
Химический состав покрытий Ti-C-O-N и Ti-Zr-C-O-N, определенный методом ОЭСТР представлен в таблице 5. Все покрытия имеют близкое содержание углерода и кислорода, но отличаются по содержанию титана, азота, циркония. Содержание азота в покрытиях изменялось за счет варьирования состава газовой смеси аргон-азот, тогда как концентрация Zr в покрытиях зависела от содержания циркония в мишени. Для покрытий, полученных распылением мишеней Б и В в среде $\text{Ar} + 10$ % N_2 соотношение металлических и неметаллических компонентов (Me/nMe) близко к единице. Покрывтия, полученные при распылении мишени А имели соотношения $\text{Me}/\text{nMe} = 0,6$ ($\text{Ar} + 15$ % N_2) и $\text{Me}/\text{nMe} = 0,45$ ($\text{Ar} + 25$ % N_2).

Таблица 5 – Химический состав полученных покрытий

Мишень	N_2 , %	Содержание, ат. %					Me/nMe
		Ti	C	N	O	Zr	
$\text{TiC}_{0,5}$	25	31	24	34	11	0	0,45
$\text{TiC}_{0,5}+10\%\text{ZrO}_2$ (А)	15	36	22	30	11	1	0,6
$\text{TiC}_{0,5}+20\%\text{ZrO}_2$ (Б)	10	46	21	21	8	4	1,0
$(\text{Ti,Zr})\text{C}_{0,5}+10\%\text{ZrO}_2$ (В)	10	38	22	21	8	11	1,0

Изображения поперечного излома покрытий Ti-Zr-C-O-(N) представлены на рисунке 9. Покрывтия обладают плотной гомогенной структурой, столбчатых зерен не наблюдалось. Покрывтия, осажденные в среде аргона, разрушаются более хрупко, о чем свидетельствует наличие множества мелких осколков и фрагментов на поверхности излома (Рис. 9, а,б). Реакционное осаждение (в газовой среде $\text{Ar} + \text{N}_2$) покрытий приводит к

дополнительному уплотнению межзеренных границ и, как результат, способствует формированию очень мелкой и плотной структуры (Рис. 9, в-е).

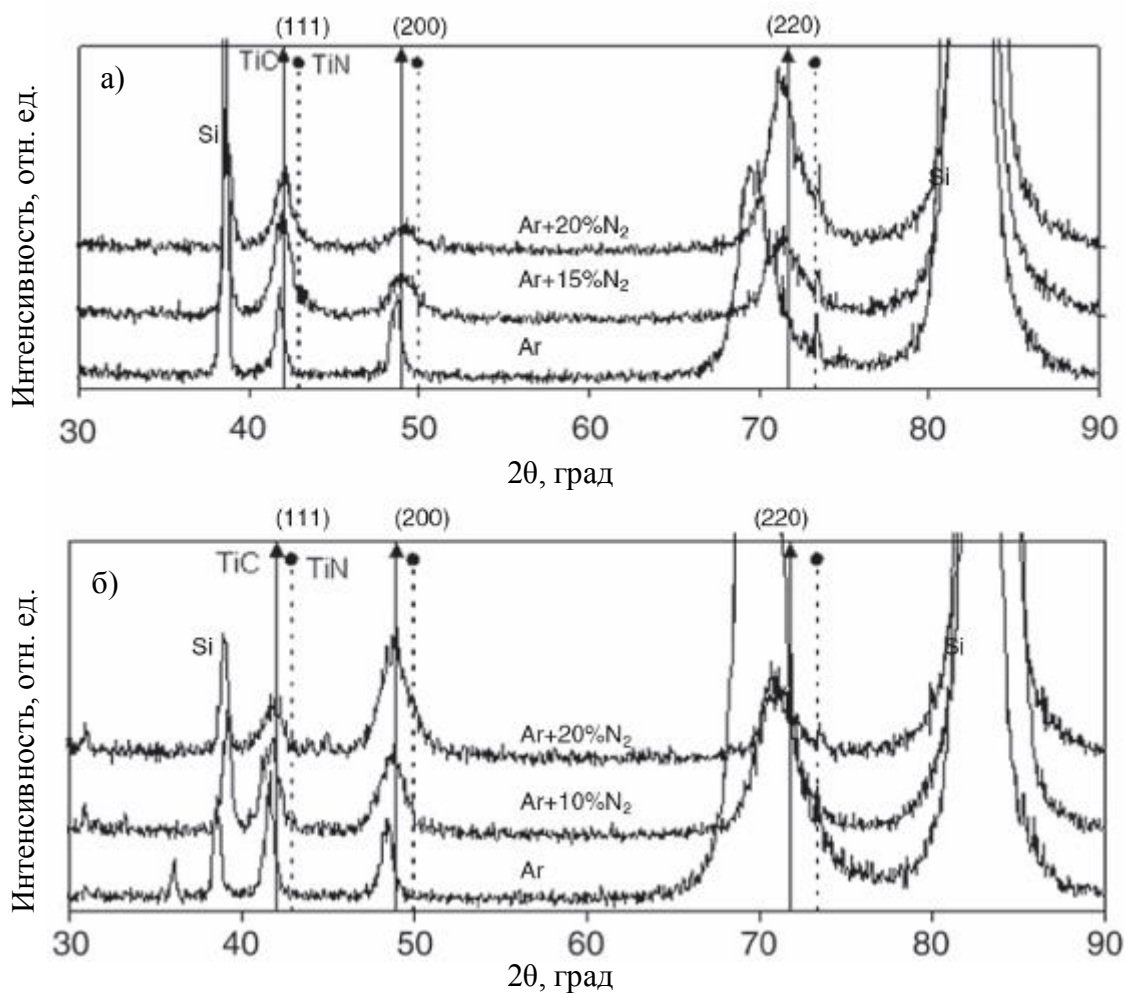


а,в,д – покрытия, осажденные с использованием мишени А; б,г,е – мишень Б;
концентрации азота в газовой смеси 0 (а,б), 15 (в), 10 (г), 20 % (д,е)

Рисунок 9 – Структура поперечного излома покрытий Ti-Zr-C-O-(N)

Скорость роста покрытий была оценена исходя из толщины покрытий, измеренной на изображениях, полученных на сканирующем электронном микроскопе. При распылении мишени А скорость роста составляла 76 нм/мин (Ar) и 50 нм/мин (Ar + 15 %N₂, Ar + 20 %N₂). При распылении мишени Б в смесях Ar + 10 % N₂ и Ar + 20 % N₂ скорость роста соответственно составляла 75 и 70 нм/мин, , 58 нм/мин – при осаждении в аргоне.

На рисунке 10 (а,б) показаны рентгенограммы покрытий Ti-Zr-C-O-(N) с указанием положения пиков TiC (ICDD карточка No. 89-3828) и TiN (ICDD карточка No. 38-1420). На рентгенограммах присутствуют пики (111), (200) и (220) кубической фазы типа B1 NaCl и подложки из монокристаллического кремния. Покрытия Ti-Zr-C-O обладают преимущественной текстурой (110). При добавлении азота в газовую смесь интенсивность пика (220) уменьшается, что свидетельствует о вырождении текстуры и формировании равноосной структуры покрытия. Изменение текстуры покрытий может быть вызвано изменением соотношения между двумя факторами: минимализацией свободной поверхностной энергии и эффектом анизотропии роста покрытий [132]. При осаждении в аргоне, энергия, сообщаемая поверхности покрытия во время роста, мала, поэтому рост покрытия происходит преимущественно в направлении с наименьшей свободной энергией (110) [133]. При осаждении в реакционной атмосфере большее влияние оказывает эффект анизотропного роста покрытий: рост по направлениям (100) и (110) замедляется, происходит переход от преимущественной ориентации (110) к смешанной (111) и (110), или кристаллографическая текстура покрытий не выявляется.



а – мишень А, б – мишень Б

Рисунок 10 – Рентгенограммы покрытий Ti-Zr-C-O(N)

Размер области когерентного рассеивания (ОКР), вычисленный по уширению пиков кристаллической фазы на рентгенограмме (формула Шеррера), представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Размер ОКР в покрытиях Ti-Zr-C-O-(N)

Мишень	N ₂ , %	Пик	Размер ОКР, нм
TiC _{0.5} + 10%ZrO ₂ (А)	0	(111)	33
		(200)	30
		(220)	6
	15	(111)	20
		(200)	14
		(220)	8
	20	(111)	18
		(200)	-
		(220)	7
TiC _{0.5} + 20%ZrO ₂ (Б)	0	(111)	15
		(200)	13
		(220)	9
	10	(111)	9
		(200)	5
		(220)	6
	20	(111)	8
		(200)	6
		(220)	5

В соответствии с данными, приведенными в таблице 6, размер кристаллитов существенно зависит от концентрации азота в смеси. Средний размер кристаллитов, ориентированный по направлению (110) имеет малый разброс и составляет 5 – 9 нм. Кристаллиты с ориентацией (111), то есть с атомными плоскостями, параллельными поверхности подложки, имеют наибольший размер в направлении роста покрытий по сравнению с кристаллитами (100) и (110). Причиной этого, возможно, является тот факт, что кристаллиты с кубической структурой растут в направлении [111] наиболее интенсивно [133]. Для покрытий, полученных при реакционном осаждении, размер кристаллитов, вычисленный из уширения пиков (111) и (200), становится меньше по сравнению с покрытиями, полученными в аргоне. В результате формируются покрытия с очень плотной гомогенной структурой. Следует также отметить, что нельзя полностью исключить влияния внутренних напряжений и дефектов в покрытии на уширение пиков при

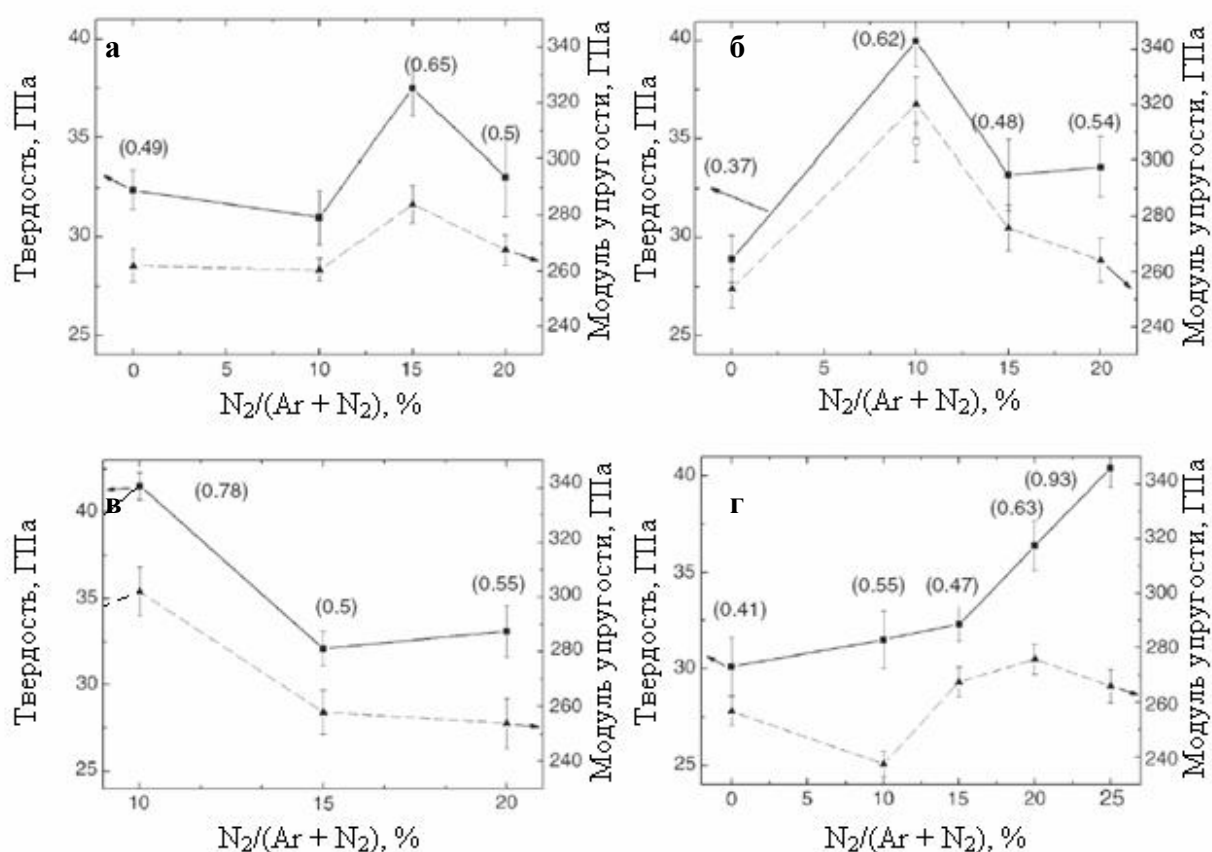
проведении РФА, по результатам которого проводился расчет размера кристаллитов.

Параметр решетки кристаллической фазы a , вычисленный из положения пиков на рентгенограмме, находится в диапазоне 0,440 – 0,441 нм (Ti-Zr-C-O) и 0,432 – 0,436 нм (Ti-Zr-C-O-N), что существенно больше по сравнению со значениями для объемного $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_y)$ $0,04 < x < 0,86$) [134]. Полученные высокие значения параметра решетки ГЦК фазы могут быть связаны с высокими сжимающими напряжениями в покрытии, локальными напряжениями из-за искажения кристаллической решетки при замещении атомов титана на атомы циркония и при внедрении атомов кислорода в октаэдрические и тетраэдрические поры. Это предположение согласуется с экспериментальными результатами предыдущей работе [131], в которой при расчете внутренних напряжений по методу $\sin^2\theta$ было показано, что внутренние напряжения в покрытии Ti-Zr-C-O-N достигали -10 ГПа. Это подтверждает предположение о том, что высокие значения параметра решетки связаны с наличием внутренних напряжений в покрытии.

3.2 Механические свойства покрытий

В предыдущих работах была установлена взаимосвязь между химическим составом и твердостью покрытий (Ti,Zr)(C,N) [65, 118, 120 – 122]. Для оптимизации характеристик покрытий установление взаимосвязи между структурой и их свойствами является важной задачей. Значения твердости H и модуля упругости E покрытий Ti-Zr-C-O-(N) в зависимости от содержания азота в камере приведены на рисунке 11. Было установлено, что покрытия Ti-Zr-C-O-N имели максимум твердости соответственно при содержании азота в смеси 10 (мишень Б и В) и 15 % (мишень А). В случае покрытий Ti-C-O-N, которые были использованы для сравнения, твердость возрастает с увеличением содержания азота и достигает 40 ГПа при 25 % N_2 . Следует отметить, что зависимости между твердостью и структурными

характеристиками покрытий Ti-Zr-C-O(N), такими как текстура, морфология, параметр кристаллической решетки, размер кристаллитов, выявлено не было. Как уже было отмечено выше, внутренние напряжения в покрытии могут быть одной из причин возникновения максимума твердости, поэтому для оценки вклада этого параметра были выполнены дополнительные расчеты.



а) покрытие Ti-Zr-C-O(N), мишень А; б) покрытие Ti-Zr-C-O(N), мишень Б; в) покрытие Ti-Zr-C-O-N, мишень В; г) покрытие Ti-C-O(N)

Рисунок 11 – Твердость (сплошная линия) и модуль упругости (пунктир) покрытий в зависимости от содержания азота в газовой смеси

Значения внутренних сжимающих напряжений, вычисленные по формуле Стони, приведены в таблице 7.

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \cdot \frac{E_s \cdot t_s^2}{(1 - \nu_s) \cdot t_f}$$

Где R – радиус кривизны подложки с покрытием

R_0 – радиус кривизны подложки до осаждения покрытия.

E_s – модуль Юнга подложки

t_s – толщина подложки

t_f – толщина покрытия

ν_s – коэффициент Пуассона подложки

Толщина покрытий при вычислении внутренних напряжений составляла 350 – 370 нм. Покрытия Ti-Zr-C-O-N с максимальной твердостью 40 ГПа демонстрируют самые высокие значения внутренних напряжений – 6,1 ГПа. На рисунке 12 показан профиль изгиба пластины кремния с осажденным на него покрытием.



Рисунок 12 – Профиль поверхности пластины кремния с покрытием
Ti-Zr-C-O-N

С целью оценки вклада сжимающих напряжений в общую твердость покрытия Ti-Zr-C-O-N был проведен отжиг в вакууме при температуре 600 °С в течение 1 часа и повторное измерение твердости. После отжига характерного искривления поверхности образца обнаружено не было, что означало полную релаксацию напряжений после термообработки. Тем не менее, твердость снизилась только на 10 %, по сравнению с изначальным значением, с 40 до 35 ГПа (Рис. 11, б). Таким образом, наблюдаемый у

покрытий Ti-Zr-C-O-N пик твердости, может быть связан с образованием твердого раствора и оптимальным фазовым составом, определяемым соотношением C/N. Как было показано ранее, при введении азота в состав рабочего газа при осаждении покрытий, атомы азота заменяют атомы углерода в неметаллической подрешетке карбида титана, и формируя карбонитрид титана $Ti(C,N)$, а вытесненный углерод переходит в квазиаморфное состояние [135].

Таблица 7 – Расчетные значения внутренних напряжений в покрытиях Ti-Zr-C-O-(N)

Мишень	Состав газа	Внутренние напряжения, ГПа
TiC _{0,5} - 20 % ZrO ₂	Ar + 10 % N ₂	-6,1
	Ar + 20 % N ₂	-4,8
	Ar + 10 % N ₂ (после отжига)	0
	Ar + 20 % N ₂ (после отжига)	0

Наряду с высокой твердостью, покрытия Ti-Zr-C-O-(N) обладают относительно невысоким модулем упругости (модулем Юнга) E , что может быть связано с наличием в составе кислорода. Соотношение величин H^3/E^2 характеризует способность материала покрытия препятствовать пластической деформации и называется индексом сопротивления пластической деформации. Чем больше значение H^3/E^2 , тем труднее материал покрытия подвергается пластической деформации [136]. Для покрытий Ti-Zr-C-O-(N) значения H^3/E^2 составляли 0,62 – 0,78, поэтому покрытия обладали высоким значением упругого восстановления при наноиндентировании 67 – 70 %. Еще одним положительным моментом является то, что низкий модуль упругости, близкий по значению к модулю подложки позволяет минимизировать межфазные напряжения на границе покрытие – подложка.

3.3 Трибологические свойства покрытий

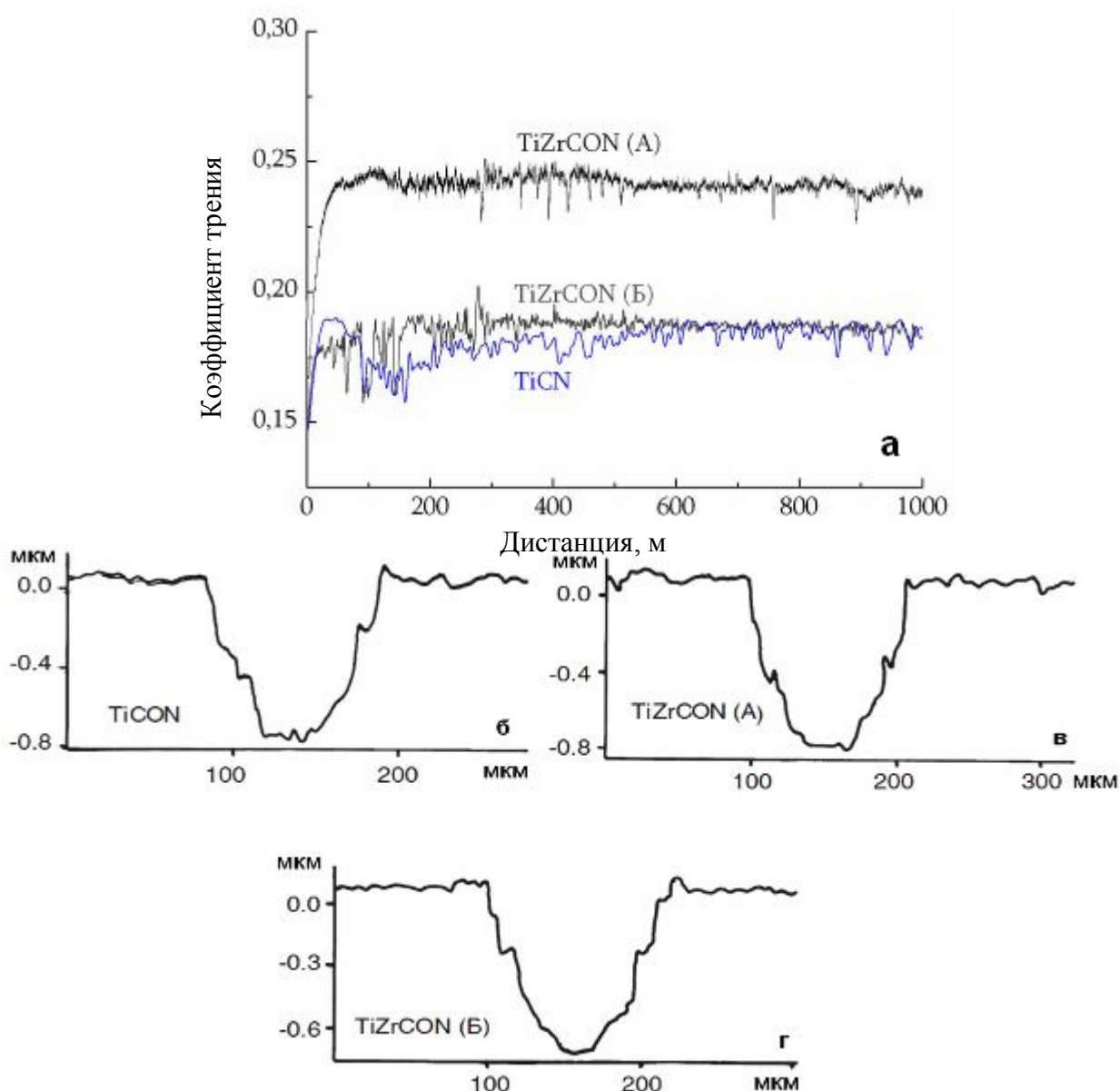
На первом этапе испытаний были проведены эксперименты по изучению влияния материала контртела на значения коэффициента трения скольжения в паре шарик-покрытие при комнатной температуре. Эти эксперименты были необходимы для получения информации о характере и степени износа пары трения и для выбора материала контртела для высокотемпературных испытаний. Эксперименты проводились при комнатной температуре 25 °С и длине свободного пробега 300 м. Было установлено, что использование твердых материалов в качестве контртел (Si_3N_4 , WC-6%Co, Al_2O_3) приводит к более низким значениям коэффициента трения по сравнению с более мягкой и пластичной сталью. Контртело из стали 100Cr6 сильно изнашивается в ходе испытаний, его механические свойства оказываются ниже свойств покрытия, поэтому в процессе трения на шарике образуется площадка износа, что приводит к увеличению площади контакта и силы трения. Значение коэффициента трения в паре со стальным шариком превышает 1, это говорит о кратковременном схватывании трибологической пары в процессе трения. Также стоит отметить, что глубина канавки износа циклично изменяется в пределах одной дорожки, что свидетельствует о возникновении сдвиговых напряжений превышающих модуль сдвига материала покрытия, что в свою очередь, является результатом схватывания при трении. Шарик из нитрида кремния, несмотря на высокую твердость, имеет склонность к абразивному износу. В процессе трения частицы, выкрошенные из шарика, являются абразивом как для покрытия, так и для самого шарика, что приводит к значительному увеличению износа и получению высоких результатов приведенного износа. Этим же объясняются флуктуации коэффициента трения в ходе испытаний. Величины среднего установившегося коэффициента трения в паре с контртелами из WC – 6 % Co и Al_2O_3 практически совпадают, при этом оба контртела практически не подвергаются износу, не выкрашиваются и не истираются. Однако при

высокотемпературных испытаниях ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) шарик из твердого сплава WC – 6 % Co начинает окисляться, при этом меняются его механические и химические свойства, что, в свою очередь, оказывает влияние на значения коэффициента трения и характер износа, так как оксиды вольфрама являются дополнительными абразивами. Контртело из оксида алюминия не претерпевает никаких фазовых превращений в широком интервале температур, демонстрирует наименьший износ и не вступает в химические реакции с компонентами покрытий. Поэтому все высокотемпературные ($\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) трибологические испытания покрытий во всех системах Ti-C-O-N и Ti-Zr-C-O-N проводились в паре с контртелом из спеченного оксида алюминия (Al_2O_3).

В работе были выполнены трибологические эксперименты с разной линейной скоростью испытаний. Скорость вирировалась от 1 до 20 м/с. Нагрузка для всех экспериментов была одинакова и составляла 1 Н. Изменение скорости вращения существенно не повлияло на значение среднего коэффициента трения на дистанции 50 м; во всех случаях значение коэффициента трения покрытия Ti-Zr-C-O-N было в диапазоне от 0,21 до 0,24. Таким образом было показано, что при малых нагрузках изменение линейной скорости вращения в диапазоне от 1 до 20 см/с не оказывает существенного влияния на получаемые значения коэффициента трения скольжения. При трибологических испытаниях во всем температурном диапазоне использовалась скорость 10 см/с, как наиболее часто встречаемая в российской и зарубежной научной литературе.

При комнатной температуре покрытия в системе Ti-Zr-C-O-(N) в паре с шариком WC + Co стадии установившегося режима трения обладали коэффициентом трения 0,18 (мишень А) и 0,25 (мишень Б). Покрытия обладали стабильным коэффициентом трения и коротким периодом приработки (меньше 15 м). При одинаковых условиях испытаний покрытия Ti-Zr-C-O-N (мишень А) и Ti-C-O-N имели близкие по значению коэффициенты трения (рис. 13, а). Покрытия с большим содержанием

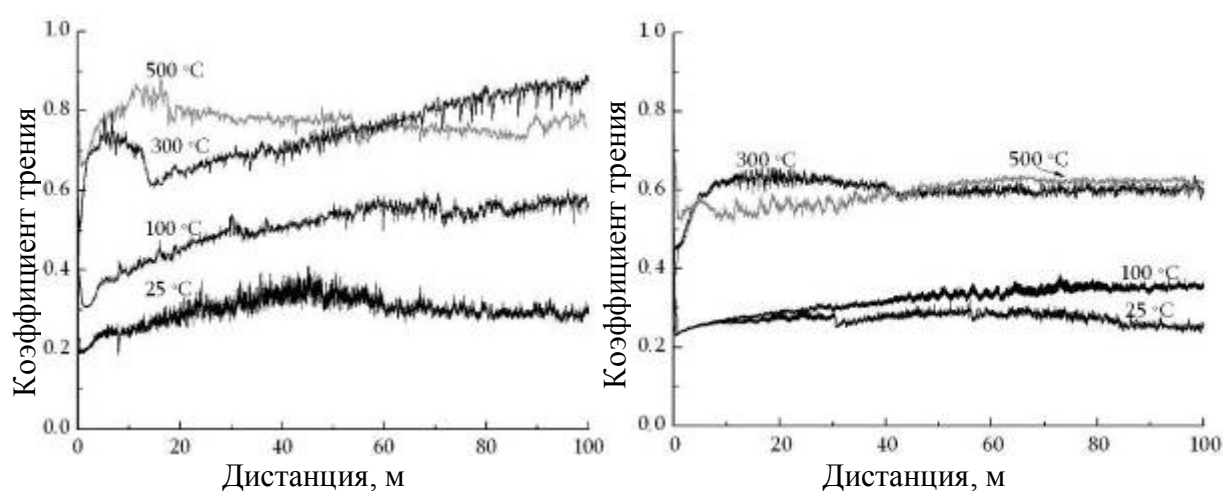
неметаллических компонентов обладали более низким коэффициентом трения, что может быть связано с тем, что избыток углерода и азота может формировать DLC, фазы на основе CN, выступающие в роли твердых смазок. Исходя из анализа формы дорожек износа, покрытия Ti-C-O-N и Ti-Zr-C-O-N изнашиваются по абразивному механизму (рис. 4,б-г). Все покрытия обладают высокой износостойкостью, значения приведенного износа составляют: $7,2 \times 10^{-7}$ (Ti-C-O-N), $8,0 \times 10^{-7}$ (Ti-Zr-C-O-N, мишень А), и $5,7 \times 10^{-7}$ $\text{мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ (Ti-Zr-C-O-N, мишень Б). Износ контртела был также невысоким и варьировался в интервале $(1,6 \div 3,2) \times 10^{-9}$ $\text{мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$.



а) шариком WC-Co; б-г – профили дорожек износа

Рисунок 13 – Коэффициенты трения покрытий Ti-Zr-C-O-N и Ti-C-O-N

Покрyтие Ti-Zr-C-O-N (мишень Б, Ar + 10 % N₂), как обладающие максимальной твердостью и минимальным значением приведенного износа, было выбрано для дальнейших трибологических исследований при повышенных температурах. В качестве материала контртела был выбран шарик из спеченного оксида алюминия Al₂O₃, как химически инертный к материалу покpытия в широком диапазоне температур. На рисунке 14, а,б представлено сравнение коэффициентов трения покpытий Ti-Zr-C-O-N и Ti-C-O-N в паре с шариком диаметром 6мм. Для покpытий Ti-Zr-C-O-N коэффициент трения возрастает от 0,25 при комнатной температуре до 0,35 при 100 °C и 0,60 при 300 °C, затем незначительно падает до 0,57 при температуре 500 °C. Значение коэффициента трения при комнатной температуре согласуется с ранее полученными результатами в системе Ti-Zr-C-N [137]. В сравнении с системой Ti-C-O-N, покpытия Ti-Zr-C-O-N демонстрируют более низкие значения коэффициента трения как при комнатной, так и при повышенных температурах.



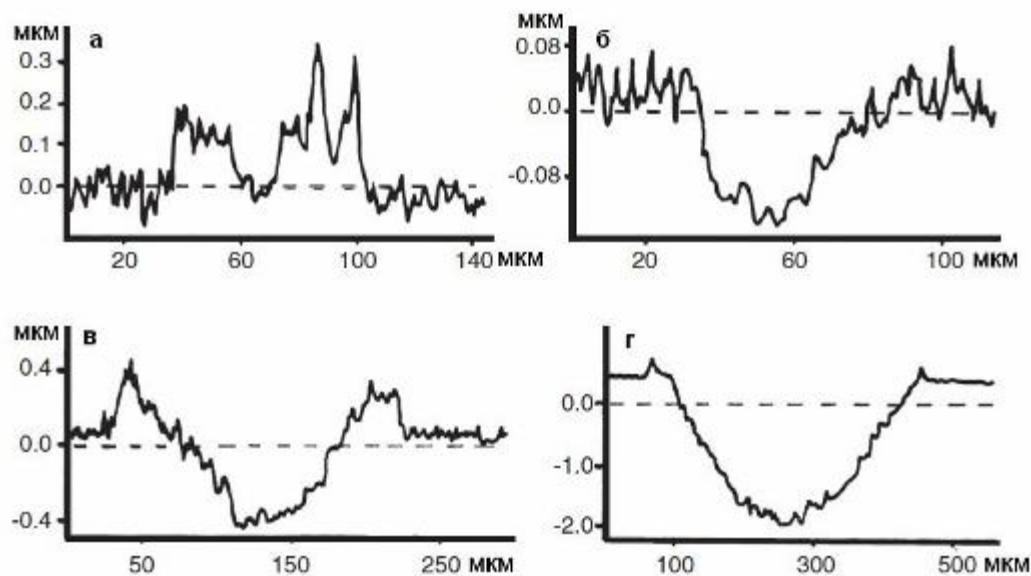
а) Ti-C-O-N, б) Ti-Zr-C-O-N (мишень Б)

Рисунок 14 – Коэффициент трения покpытий при разных температурах

Анализ поперечных сечений дорожек износа после испытаний свидетельствует о том, что в диапазоне температур 25 – 500 °C покpытия Ti-C-O-N изнашиваются по абразивному механизму. Износостойкость покpытий

падает с увеличением температуры, приведенный износ увеличивается с $3,1 \times 10^{-6}$ (25 °C) до $3,7 \times 10^{-6}$ (100 °C) и далее до $1,5 \times 10^{-5}$ $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$. При испытаниях при комнатной температуре покрытий Ti-Zr-C-O-N (мишень Б) наблюдался интенсивный перенос материала шарика на покрытие, что сопровождалось образованием трибослоя на поверхности покрытия (рис. 15а). Отметим, что при нагреве механизм износа изменяется с адгезионного на абразивный (рис. 15, б-г), о чем свидетельствует отсутствие продуктов износа на дне канавки. После испытаний при 100 °C ширина и глубина дорожки износа очень малы, продуктов износа практически не наблюдается, после испытаний при 300 °C навалы из продуктов износа по краям дорожки четко выражены (рис. 15, в). После триботеста при 500 °C дорожка износа приобретает большую глубину и ширину, однако, навалы по краям практически отсутствуют, что говорит об изменении механизмов износа при нагреве.

Зависимость износа покрытий Ti-Zr-C-O-N от температуры имеет схожий характер с покрытиями для Ti-C-O-N. После испытаний при комнатной температуре износ фактически отсутствует, а при повышении температуры он составляет $2,7 \times 10^{-6}$ (100 °C), $1,3 \times 10^{-5}$ (300 °C) и $1,5 \times 10^{-4}$ $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ (500 °C). Глубина и ширина дорожки износа возрастают с ростом температуры (рис. 15). Отметим, что износостойкость покрытий Ti-Zr-C-O-N превышала износостойкость покрытий Ti-C-O-N при всех температурах испытаний.



а – 25 °С, б – 100 °С, в – 300 °С г - 500 °С

Рисунок 15 – Профили дорожек износа покрытий TiZrCON (мишень Б) после испытаний при разных температурах

Для покрытий Ti-Zr-C-O-N с большим содержанием циркония (мишень В) при комнатной температуре был зафиксирован стационарный коэффициент трения в диапазоне 0,27 – 0,32 (рис. 16). При нагреве до 100 °С коэффициент трения возрастает до 0,4 – 0,45, при испытаниях при 300 °С коэффициент трения достигает величины 1,25, однако потом снижается при максимальной температуре испытаний 500 °С до 0,8 – 0,9. Несмотря на то, что покрытия Ti-Zr-C-O-N с высоким содержанием циркония демонстрируют высокий коэффициент трения при повышенных температурах, они обладают наилучшей износостойкостью среди рассмотренных покрытий.

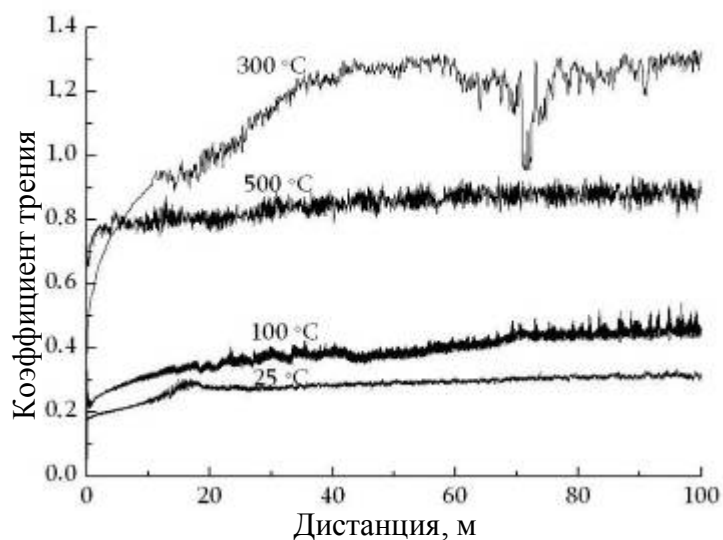
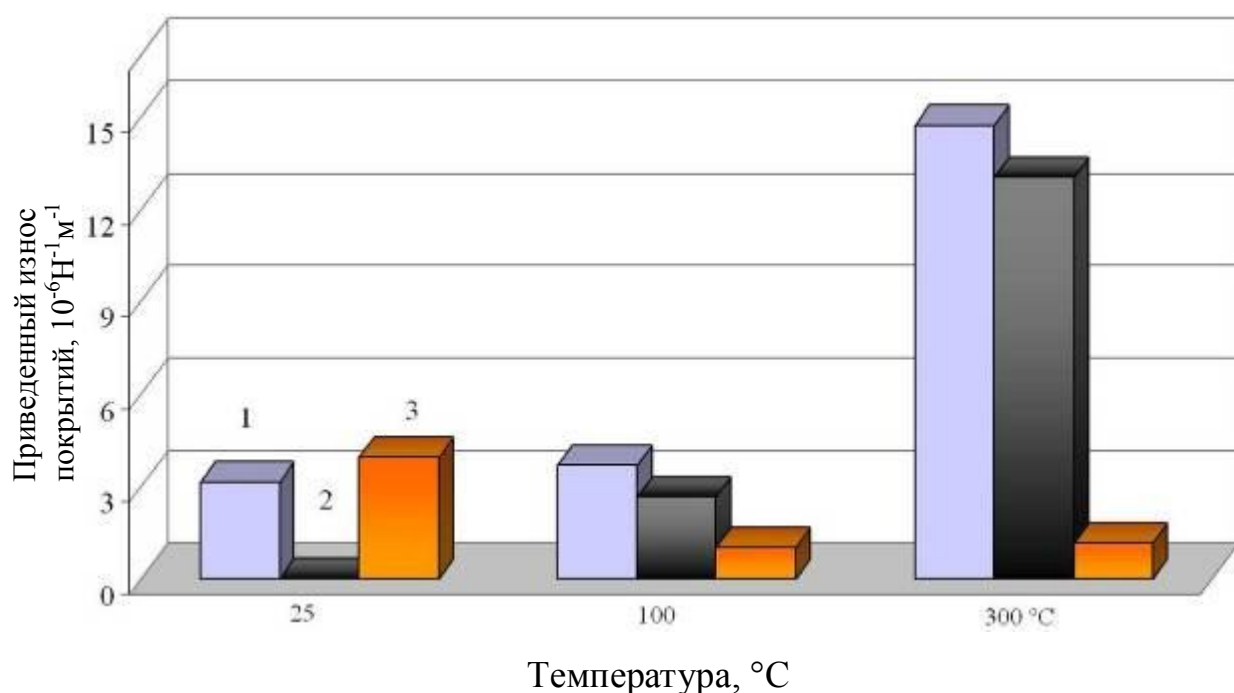


Рисунок 16 – Коэффициент трения покрытий Ti-Zr-C-O-N(мишень В) в зависимости от дистанции пробега при разных температурах

Приведенный износ покрытий снижается с $3,9 \times 10^{-6}$ при комнатной температуре до $1,0 - 1,2 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ при 100 – 300 °C. Однако, при 500 °C покрытие изнашивается быстрее – $1,3 \times 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$, что согласуется с результатами, приведенными для системы покрытий Ti-Zr-C-O-N (мишень Б).

Сравнивая полученные результаты литературными данными, можно сделать вывод о том, что покрытия Ti-Zr-C-O-N с содержанием циркония 4%, обладают более низким значением коэффициента трения по сравнению покрытиями TiN, Ti-B-N [138], CrN [139], WN_x [140], Cr-C-N [141] при комнатной и повышенной температурах. Еще одним преимуществом покрытий Ti-Zr-C-O-N является высокая износостойкость в интервале 25 – 300 °C (рис. 17). В качестве контртела для всех испытаний был использован шарик из оксида алюминия.



1 – Ti-C-O-N, 2 – Ti-Zr-C-O-N мишень Б, 3 – Ti-Zr-C-O-N мишень В

Рисунок 17 – Приведенный износ покрытий

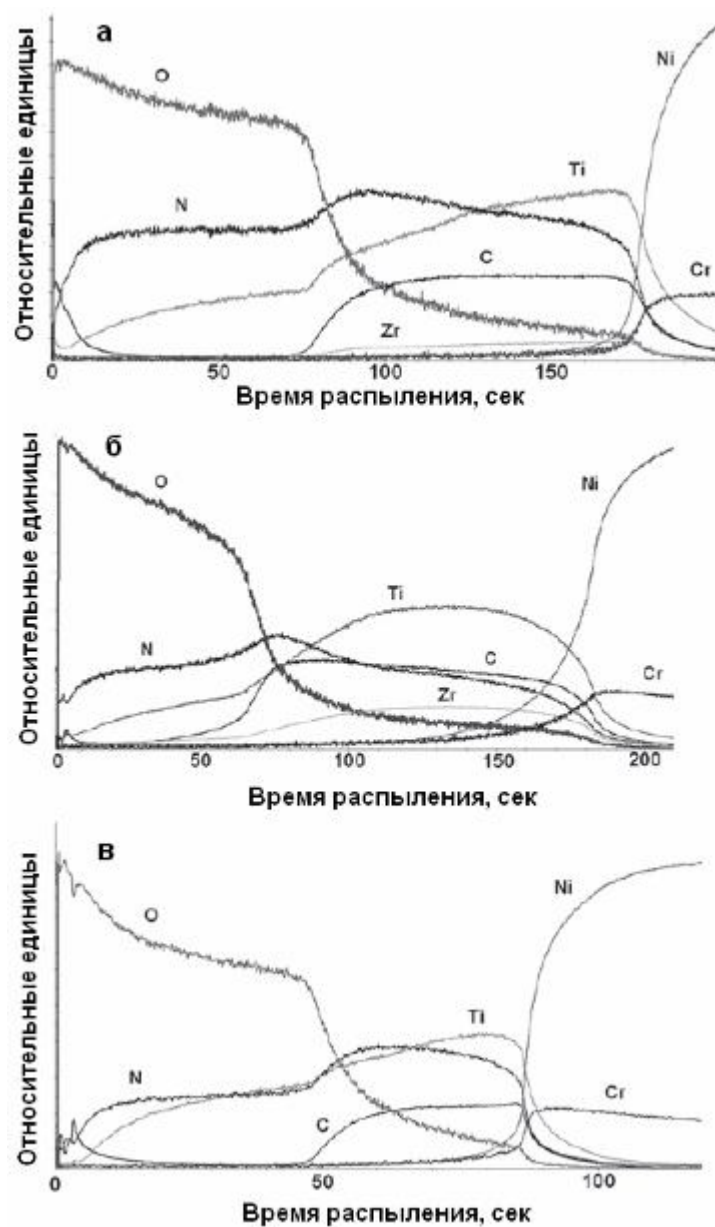
Покрyтия Ti-Zr-C-O-N, испытанные в паре с шариком из твердого сплава, обладают коэффициентом трения 0,18 – 0,25, что сопоставимо со значениями, полученными для покрытий TiBC/a-C с высоким содержанием углерода 60 % [142]. Таким образом, комбинация антифрикционных свойств, высокой твердости порядка 40 ГПа и высокой износостойкости ($\sim 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$) делает покрытия Ti-Zr-C-O-N перспективными тонкопленочными материалами в качестве упрочняющих слоев на поверхности деталей пар трения. Отметим, что для того, чтобы считать конкретный материал перспективным для его применения в сухих парах трения, материал должен обладать высокой износостойкостью ($\sim 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$) и низким коэффициентом трения ($<0,2$) [143].

Тем не менее, трудной задачей остается определение влияния добавок кислорода и циркония на трибологическое поведение покрытий Ti-Zr-C-O-N, так как на это влияет множество факторов: твердость, химия поверхности, шероховатость покрытия, состав продуктов износа и его изменение с нагревом, размер и механические свойства частиц в трибослое.

3.4 Жаростойкость покрытий

С помощью метода ОЭСТР были получены профили распределения элементов в покрытиях Ti-Zr-C-O-N и Ti-C-O-N (образец сравнения). Эксперимент проводился в муфельной печи, время отжига 1 час, температура составляла 400, 550 и 600 °C. После отжига при 400 °C на поверхности покрытий формируется тонкий слой оксида титана толщиной 0,2 – 0,3 мкм, что согласуется с экспериментальными результатами работы [144], в которой установлено, что окисление покрытий Ti-C-N начинается при 300 °C вне зависимости от стехиометрии и содержания углерода.

После отжига покрытия Ti-Zr-C-O-N (мишень Б) при 550 °C толщина оксидного слоя увеличивается до 0,7 мкм (рис. 18а). При температуре отжига 600 °C происходит полное окисление покрытия Ti-Zr-C-O-N (мишень Б). Покрытия с большим содержанием циркония Ti-Zr-C-O-N (мишень В), однако полностью не окислилось после отжига в течении 1 часа при температуре 600 °C (Рис. 18б). Формирование тонких слоев плотных оксидов на поверхности покрытий является эффективным способом защиты от полного окисления [145]. Отметим, что в нашем случае не наблюдается диффузии циркония к поверхности покрытия и формирования слоя ZrO_2 , как это, например, часто наблюдается в покрытиях, легированных Al. Как следует из профилей распределения элементов, на поверхности образуется комплексный оксинитрид титана (рис. 8а,б). Можно сделать вывод, что содержание циркония в покрытиях Ti-Zr-C-O-(N) было недостаточным для повышения стойкости к окислению по сравнению с составом Ti-C-O-N (рис. 18в). Это подтверждается результатами предыдущих работ [146], где было установлено, что в системе Ti-Al-N при низком содержании алюминия (6 – 14%) не происходит формирования плотного оксидного слоя после двухчасового отжига при 550 °C. Из полученных результатов следует, что применение покрытий Ti-Zr-C-O-N ограничивается температурой 600 °C.



а) покрытие TiZrCON (мишень Б) 550 °С , б) покрытие TiZrCON (мишень В) 600 °С,
в) покрытие TiCON 600 °С

Рисунок 18 – Профили распределения элементов по глубине покрытия
после отжигов, полученные методом ОЭСТР

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C

В главе 4 реализован альтернативный подход по повышению трибологических свойств покрытий – дополнительная модификация состава твердых износостойких покрытий антифрикционными компонентами. Данный подход был успешно реализован при разработке самоадаптирующихся нанокпозиционных покрытий типа «хамелеон» [82,83]. В таких композитах твердые фазы (нитриды, карбиды или бориды) обеспечивают высокую износостойкость при повышенных нагрузках, а мягкая составляющая (a-C, WS₂, a-Si₃N₄, a-BN) значительно снижает коэффициент трения контактной пары [147]. Например, введение в состав покрытия Ti-Cr-B-N фазы WSe_x позволило снизить коэффициент трения с 0.5 до 0.2-0.25 при неизменной твердости и износостойкости [34].

В качестве твердой износостойкой составляющей нанокпозиционного покрытия были выбраны покрытия Ti-Al-Si-C-N, обладающие исключительно высокой термической стабильностью. Твердость этих покрытий возростала с 41 до 49 ГПа после вакуумного отжига при 1000 °C после чего снижалась всего до 37 ГПа после термической обработки при 1300°C [148]. Кроме того, покрытия данной структуры и состава обладали комплексом других важных характеристик, таких как: высокая стойкость к циклическим ударно-динамическим нагрузкам, износостойкость, жаро- и коррозионная стойкость [148, 149].

К наиболее известным материалам, используемым в качестве самосмазывающейся твердой фазы, относятся графит и дихалькогениды Mo и W. Целью работы была разработка покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C с высокой твердостью и износостойкостью, низким коэффициентом трения при комнатной и повышенных температурах.

Покрyтия Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C были получены методом магнетронного распыления сегментных CBC-мишеней Ti-Al-Si-C-N и прессованных мишеней Mo-Se-C.

4.1 Состав и структура покрyтий

В работе были исследованы 3 группы покрyтий, полученных при распылении мишеней с различной комбинацией сегментов Ti-Al-Si-C-N и $\text{MoSe}_2 + \text{C}$: 4:0 (покрyтие 1), 3:1 (покрyтие 2) и 2:2 (покрyтие 3). Химический состав покрyтий, определенный методом ОЭСТР, представлен в таблице 8. Видно, что с увеличением количества сегментов $\text{MoSe}_2 + \text{C}$ происходит закономерное увеличение абсолютного содержания молибдена и селена в покрyтии при сохранении величины их отношения друг к другу. Содержание углерода во всех трех покрyтиях остается постоянным, а содержание остальных элементов (Ti, Al и N) уменьшается по мере увеличения числа сегментов $\text{MoSe}_2 + \text{C}$. По данным ОЭСТР все элементы, входящие в состав покрyтий, были распределены равномерно по толщине покрyтия.

Таблица 8 – Состав покрyтий и режимы их осаждения.

№	Сегменты $\text{MoSe}_2 + \text{C}$	$T_{\text{под}}, ^\circ\text{C}$	F, кГц	Концентрация, ат. %						
				Ti	Al	Si	C	N	Mo	Se
1	0	350	50	32	15	7	20	27	0	0
2	$\frac{1}{4}$			26	8	6	21	18	12	9
3	$\frac{1}{2}$			18	6	4	19	16	20	17

Результаты рентгенофазового анализа покрyтий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C представлены на рисунке 18. В случае покрyтия Ti-Al-Si-C-N на дифрактограмме наблюдаются линии (111), (200) и (220) от ГЦК фазы на основе (Ti,Al)(C,N).

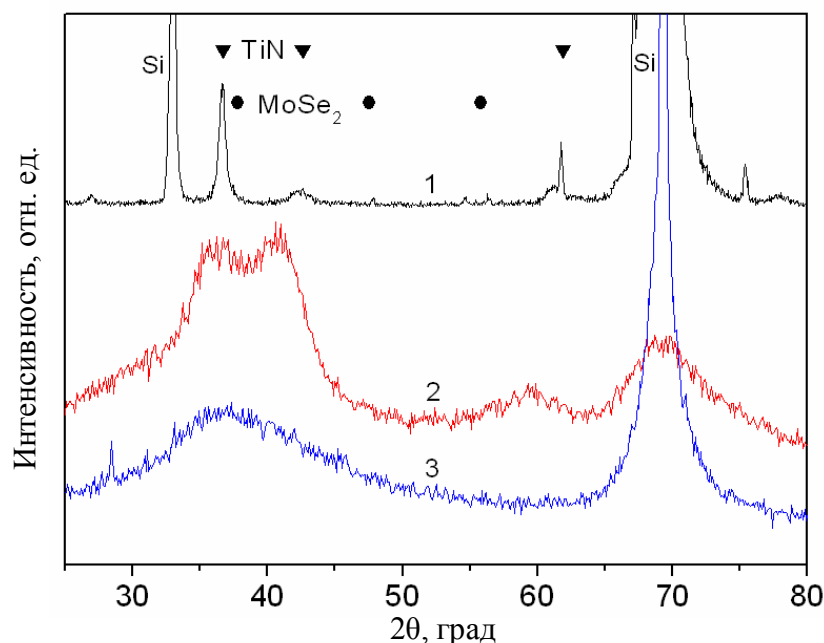
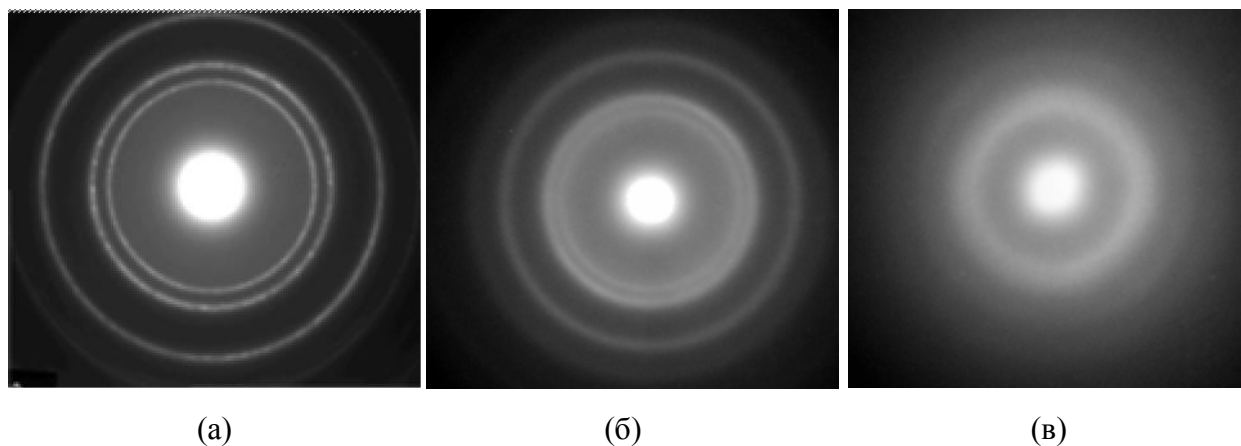


Рисунок 18 – Рентгенограммы покрытий Ti-Al-Si-C-N (1) и Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C (2 и 3)

При формировании покрытия происходит частичное замещение атомов титана на атомы алюминия в узлах металлической подрешетки ГЦК-фазы. Размер ОКР в покрытии Ti-Al-Si-C-N, вычисленный по формуле Шерера, исходя из полуширины пиков, составляет 5 – 15 нм. На дифрактограмме покрытия, полученного при распылении мишени Ti-Al-Si-C-N/MoSeC в соотношении сегментов 3:1, также присутствуют пики от ГЦК-фазы, однако наблюдается существенное уширение линий и их смещение в сторону меньших значений углов 2θ . Наблюдаемое уширение линий, по-видимому, связано с уменьшением размера зерен и степени их кристалличности. Это согласуется с результатами работы [30] в которой уширение пиков связывалось с уменьшением размера зерен в покрытии Ti-Si-N/MoS_x при увеличении содержания молибдена до 10 – 14 %. Размер ОКР в покрытии 2, вычисленный с помощью аппроксимации пиков (111) и (200), составляет порядка 2 нм. Также нельзя исключить суперпозицию пиков ГЦК-фазы с наиболее интенсивной линией от фазы MoSe₂, 37,9° 2θ [150]. На рентгенограмме покрытия 3 наблюдается только широкий максимум в

диапазоне углов $30 - 45^\circ 2\theta$, свидетельствующий об образовании аморфной структуры. Отметим, что пиков, соответствующих гексагональному или кубическому карбидам молибдена, в покрытиях 2 и 3 не обнаружено, что также согласуется с результатами по системе Mo-Se-C [151].

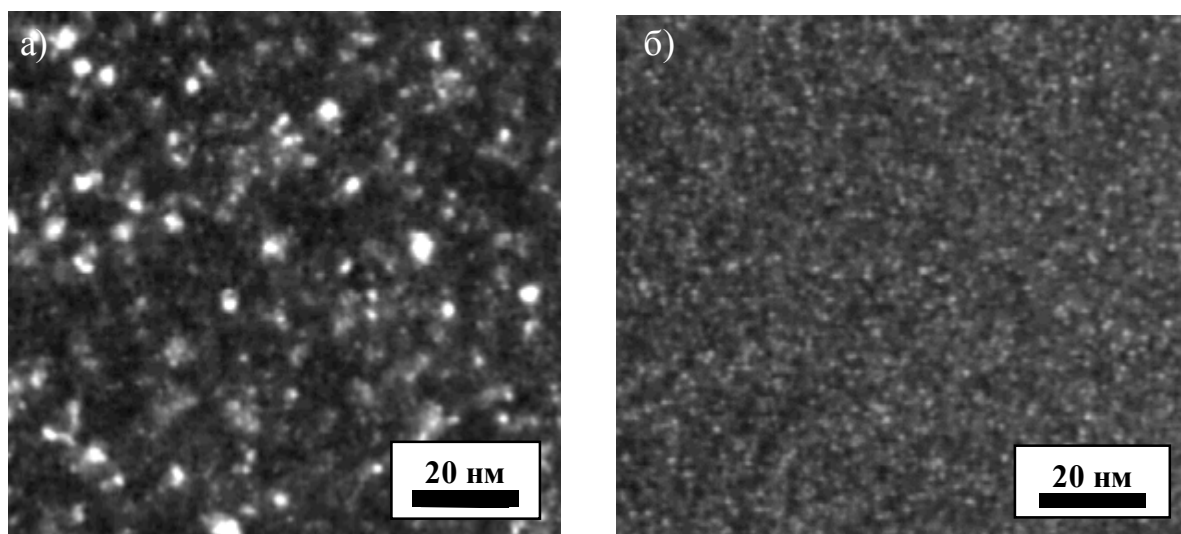


а) покрытие 1, б) покрытие 2, в).покрытие 3
Рисунок 19 – Электронограммы покрытий

Результаты РФА полностью согласуются с данными просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 19 представлены электронограммы покрытий 1, 2 и 3. Видно, что при увеличении содержания Mo и Se (покрытие 2), происходит уширение линий ГЦК фазы, подтверждающие уменьшении размера зерен и снижение степени кристалличности структуры. При распылении сегментной мишени с соотношением 2:2 результаты ПЭМ покрытия свидетельствуют о формировании преимущественно аморфной структуры покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C.

На рисунке 20 приведены светопольные изображения структуры покрытий 2 и 3, полученные на просвечивающем электронном микроскопе. На изображении наглядно видно уменьшение размера структурных составляющих при добавлении и увеличении содержания углерода, молибдена, селена. При сравнении покрытий 2 и 3 видно, что размер кристаллитов уменьшается с 2 – 5 нм до 1 – 2 нм. Как видно из рисунка 20б, в

покрытии 3 уменьшается разброс по размеру структурных составляющих, все кристаллиты примерно одного размера.



а) покрытие 2, б) покрытие 3

Рисунок 20 – Структура покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C

Детальные структурные исследования покрытия Ti-Al-Si-C-N были выполнены в работе [148]. Было показано, что столбчатые зерна основной фазы (Ti,Al)(C,N) окружены тонкими аморфными прослойками, в которых обнаруживаются связи C-N, C=C, Si-C, Si-Si и Si-N. Для более подробного изучения фазового состава покрытия 2, были проведены дополнительные структурные исследования методами рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для идентификации пиков от селенида молибдена, была проведена предварительная съемка порошка MoSe₂. Наблюдаемые пики от MoSe₂ в положениях 84, 120, 250 см⁻¹ обозначены на спектре рамановского рассеяния света, представленном на рисунке 21. На рамановском спектре покрытия 1, приведенного в качестве образца сравнения, наблюдаются два широких дублета в положениях 255 (TA), 362 (LA), 568 (TO), и 697 см⁻¹ (LO), соответствующие фазе TiC_xN_y [152, 153]. В спектре покрытия 2 дополнительно появляется пик в положении 100 – 200 см⁻¹, который, по-видимому, связан с присутствием фазы MoSe₂. Отметим, что добавление углерода в состав MoSe₂ может приводить к смещению и

уширению пиков из-за частичной деструкции связей между молибденом и селеном[150]. Уширение спектра в области от 800 до 1000 см^{-1} может быть связано с частичным окислением поверхности покрытия [154]. В области 1100 – 1800 см^{-1} на спектре покрытия 2 заметен широкий максимум низкой интенсивности, наличие которого может быть связано с присутствием свободного углерода.

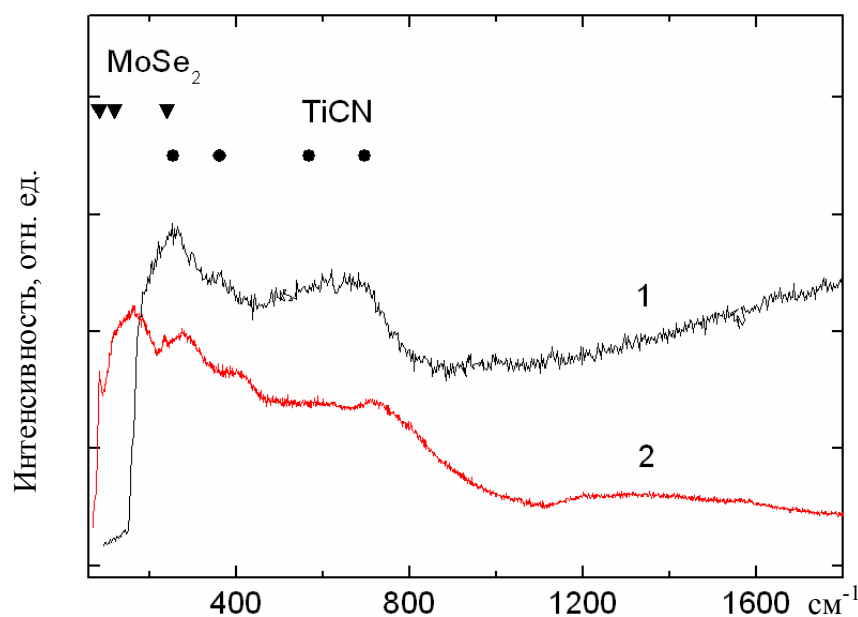


Рисунок 21 – Спектры рамановского рассеяния для покрытий Ti-Al-Si-C-N(1) и Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C (2)

Обзорный РФЭС спектр покрытия 2 представлен на рисунке 22. Результаты исследования покрытия 2 методом РФЭС свидетельствуют о наличии связи титана с азотом и углеродом, $E_{\text{св}} = 455,1$ эВ. На исходной поверхности спектр углерода C1s соответствует адсорбированным углеводородам, после травления – карбидный углерод (пик 282,7 эВ) и остатки адсорбированного углерода. Часть кремния связана с азотом (101,6 эВ), а часть находится в свободном состоянии, о чем свидетельствует наличие пика 199,4 эВ. Алюминий, главным образом, связан с азотом и частично с углеродом и примесным кислородом. Положения пиков Mo3d при

энергии связи 228,5 и 231 эВ свидетельствует о том, что молибден химически связан с селеном (рис. 23).

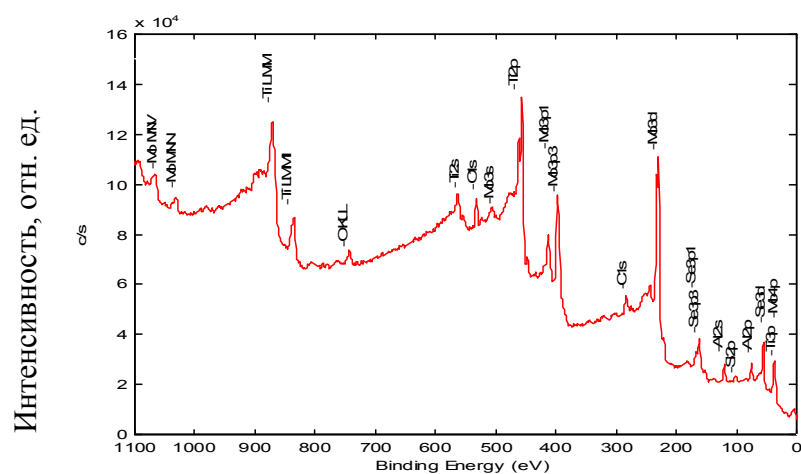


Рисунок 22 – Обзорный спектр покрытия 2 после травления

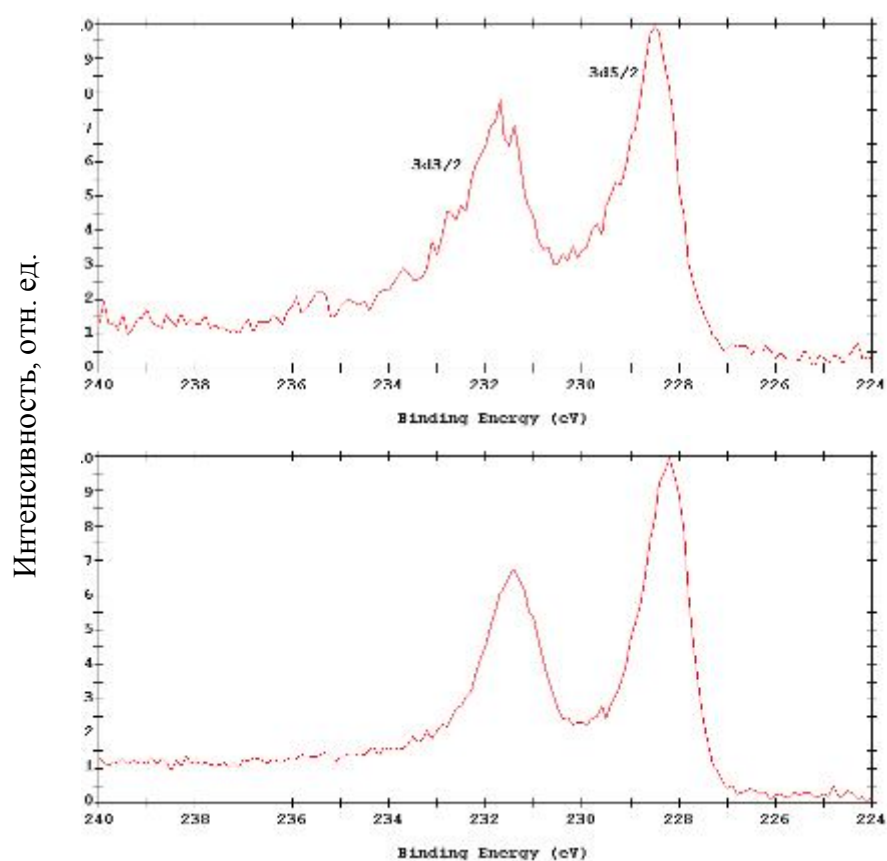


Рисунок 23 - Спектры Mo3d: верхний – до травления, нижний – после травления

Пик на спектре селена Se3d в положении 54,2 эВ (Рис. 24) соответствует фазе MoSe₂ [155, 156]. После травления ситуация изменилась из-за деструкции ионным пучком: отношение концентраций Se/Mo уменьшилось в два раза и Δ уменьшилась до 173,5 эВ (228,2 эВ и 54,7 эВ), что свидетельствует о недостатке Se [157].

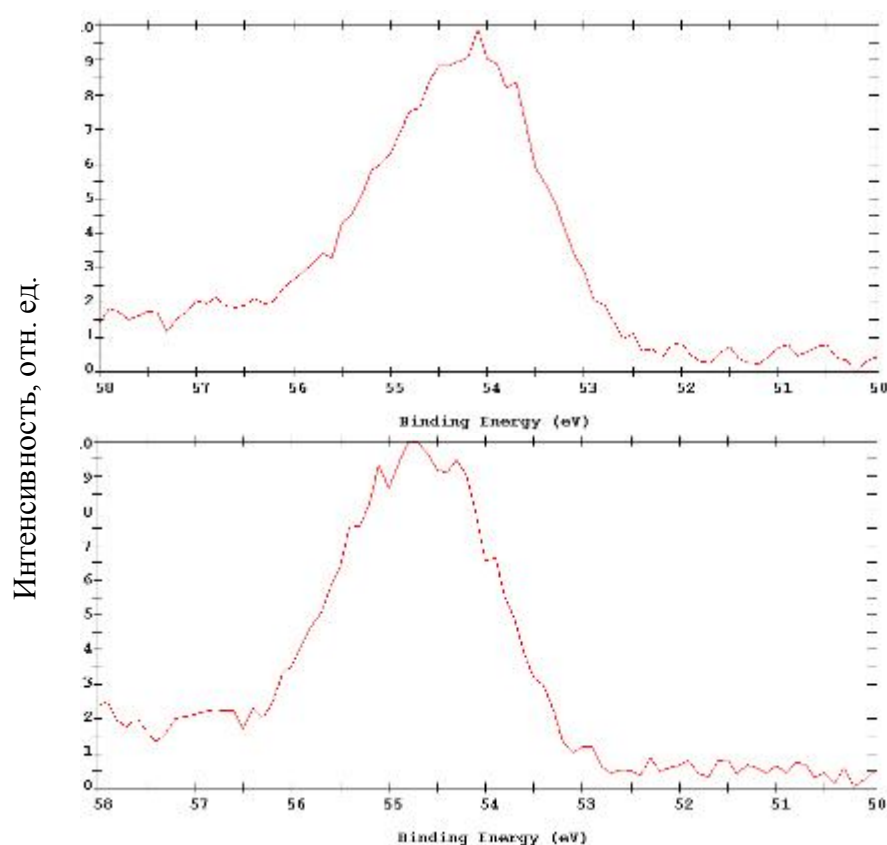


Рисунок 24 – спектры Se3d: верхний – до травления, нижний – после травления

4.2 Механические и трибологические свойства покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C

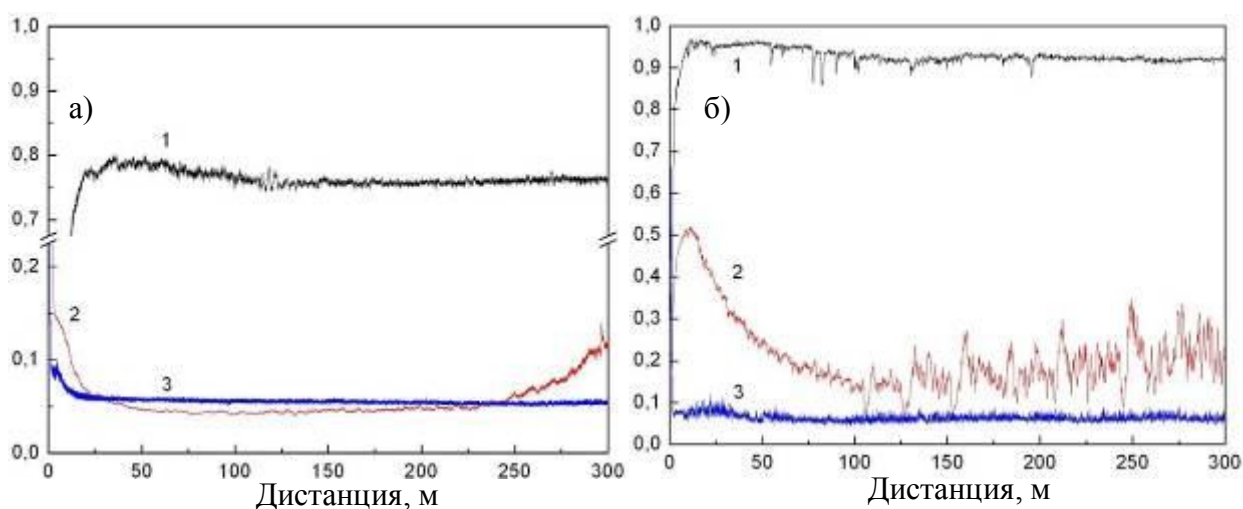
Результаты измерения механических и трибологических свойств покрытий при комнатной температуре представлены в таблице 9. Покрытие Ti-Al-Si-C-N имеет высокую твердость 40 ГПа и модуль упругости 400 ГПа. С увеличением содержания Mo и Se твердость покрытий снижается с 40 до

28 (соотношение сегментов 3:1) и 12 ГПа (соотношение сегментов 2:2). Падение твердости обусловлено увеличением объемной доли аморфной фазы и формированием фазы MoSe₂ с низкими механическими свойствами. Так, известно, что твердость покрытий MoSe₂ составляет около 0,5 ГПа, а добавка углерода позволяет увеличить значение твердости до 4 ГПа [158].

Таблица 9 – Механические и трибологические свойства покрытий

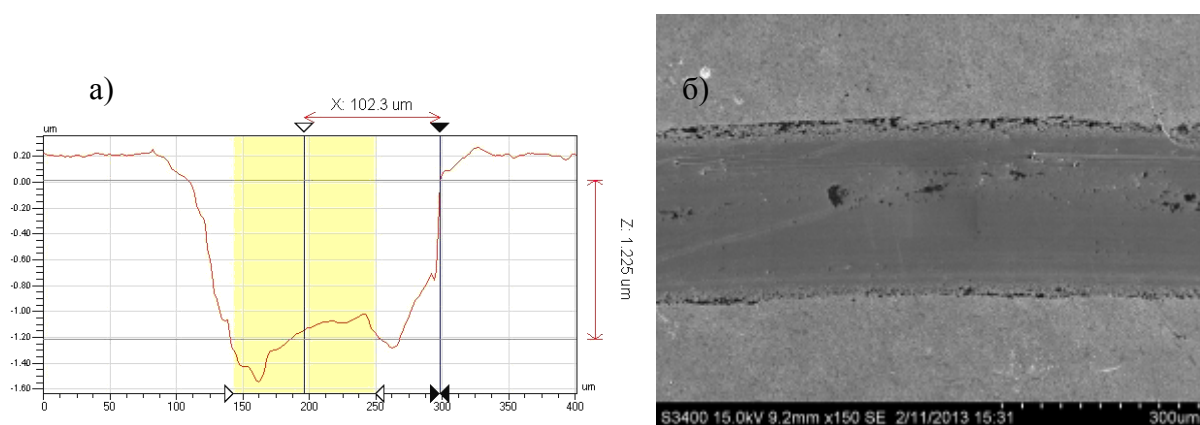
Покрытие	Твердость H, ГПа	Модуль упругости E, ГПа	W, %	Приведенный износ, мм ³ /(Н·м)	
				Контртело Al ₂ O ₃	Контртело WC-Co
1	39,6±3,2	399,4±65,1	64	3,9·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻⁵
2	27,9±3,3	280,9±32,6	59	1,2·10 ⁻⁶	-
3	11,5±1,4	146,5±12,6	45	1,7·10 ⁻⁶	3,3·10 ⁻⁷

Результаты трибологических испытаний покрытий при комнатной температуре приведены на рисунке 25. Все покрытия имели стабильный коэффициент трения и короткий период приработки (менее 25 м), за исключением покрытия 2, испытанного в паре с шариком из Al₂O₃, у которого период приработки составлял 100 м, а коэффициент трения был нестабильным. Покрытия Ti-Al-Si-C-N обладают высоким коэффициентом трения при испытаниях в паре с шариками из Al₂O₃ и WC-Co, 0,95 и 0,75, соответственно. Износостойкость покрытия 1 относительно невысокая, профиль дорожки износа и вид сверху представлены на рисунке 26, а,б. Отметим значительно большую ширину дорожки износа на покрытии 1 по сравнению с покрытиями 2 и 3. Так как материал покрытия Ti-Al-Si-C-N обладает очень высокой твердостью и не содержит фаз твердых смазок, его продукты износа могут являться дополнительным абразивом в процессе трения, тем самым увеличивая износ.



а) контртело WC–Co; б)контртело Al_2O_3

Рисунок 25 – Коэффициент трения покрытий в зависимости от дистанции пробега



а) 2D профиль; б) СЭМ изображение

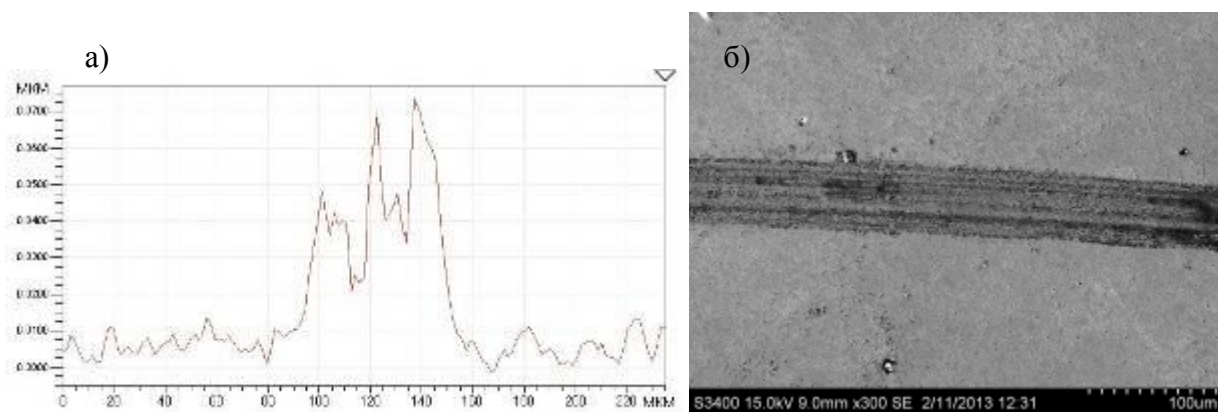
Рисунок 26 –дорожки износа покрытия 2, контртело WC-Co

Введение Mo и Se снижает коэффициент трения более чем на порядок по сравнению с базовым покрытием Ti-Al-Si-C-N (с 0,75 до 0,05). Важно отметить, что помимо низкого коэффициента трения покрытия Ti-Al-Si-C-N/MoSeC показали более высокую износостойкость (Таблица 9). Так, по данным оптической профилометрии (2D и 3D изображения профилей дорожек износа), на покрытии 2 износ фактически отсутствовал (контртело WC-Co). На поверхности покрытия наблюдается тонкий трибослой толщиной

до 50 нм (рис. 27а). На рисунке 27б, видно, что трибослой равномерно распределен по длине дорожки износа. Согласно микрорентгеноспектральному анализу (МРСА), темные области (на изображении) содержат несколько большее количество кислорода. Возможно, в процессе трения происходит частичное окисление материала покрытия. Интересно отметить, что в паре с контртелом из оксида алюминия трибослой образуется не так интенсивно. На рисунке 28а,б приведены профили дорожки износа и их СЭМ изображения, анализ которых позволяет прийти к заключению, что происходит образование небольших навалов по краям дорожки, а на дне дорожки обнаруживаются небольшие темные области с повышенным содержанием кислорода. Приведенный износ покрытия 3, испытанного в паре трения с шариком WC-Co, также был на 2 порядка меньше, чем у покрытия Ti-Al-Si-C-N, несмотря на наименьшую твердость. Вероятно, образующийся трибослой, содержащий фазу MoSe₂ и углерод, играет роль твердой смазки и защищает поверхность от преждевременного износа. Износостойкость покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C, испытанных в паре трения с шариком Al₂O₃, также возрастала на порядок, однако была ниже, чем в паре трения с шариком из твердого сплава. Наилучшие трибологические характеристики покрытия 3 с рентгеноаморфной структурой можно объяснить максимальным содержанием Mo и Se. Высокие контактные напряжения Герца и локальное увеличение температуры в зоне трибоконтакта могут приводить к формированию ориентированных кристаллитов фазы селенида молибдена и, как следствие, к снижению коэффициента трения [159, 160].

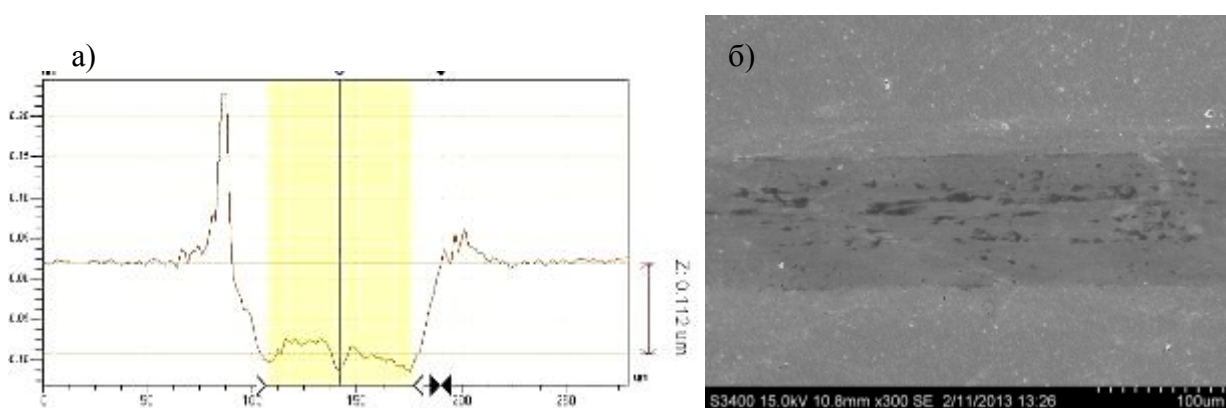
Анализ литературных данных показывает, что по механическим и трибологическим характеристикам покрытия Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C превышают ряд нанокпозиционных покрытий, в которых в качестве твердой смазки использовались фазы WSe₂, MoS₂ и свободный углерод. Так, с точки зрения величины коэффициента трения при комнатной температуре (<0.1), покрытие Ti-Al-Si-C-N/MoSeC (№2) превосходило покрытие Ti-Cr-B-

N/WSe₂ (0.2–0.25) при сопоставимой величине твердости: 27 (Ti-Al-Si-C-N/MoSeC) и 30 ГПа (Ti-Cr-B-N/WSe₂) [34]. Покрытия в системе TiN/MoS₂ также уступали покрытиям Ti-Al-Si-C-N/MoSeC по механическим и трибологическим характеристикам (твердость 14 – 20 ГПа, коэффициент трения >0,1) [29]. Для покрытий TiC и TiN, содержащих свободный углерод, при твердости в интервале 8 – 20 ГПа коэффициент трения составлял 0,1–0,25, а приведенный износ 10^{-5} – 10^{-7} мм³/Н·м [161].



2D профиль (а) и СЭМ изображение (б)

Рисунок 27 –Дорожка износа покрытия 2, контртело Al₂O₃



а) 2D профиль, б)СЭМ изображение

Рисунок 28 –Дорожка износа покрытия 2, контртело Al₂O₃

Высокотемпературные трибологические испытания проводились с использованием контртела Al₂O₃, так как этот материал химически инертен и

не претерпевает изменения механических свойств при повышенных температурах (Рис. 29).

Видно, что покрытие Ti-Al-Si-C-N имело высокие значения коэффициента трения 0,75 – 1,1 во всем температурном интервале от 25 до 500 °С.

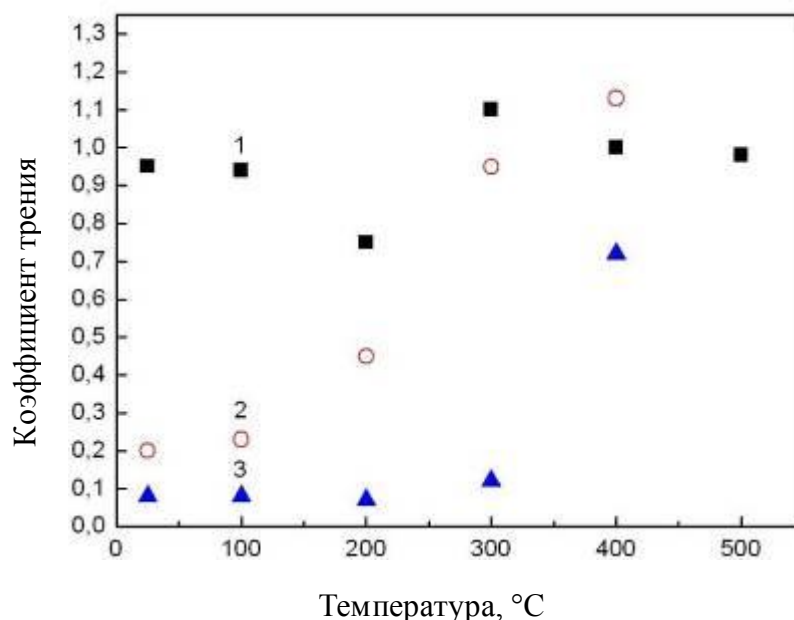


Рисунок 29 – Результаты трибологических испытаний покрытий при нагреве

Коэффициент трения покрытия 2 остается низким до температуры 100 °С, после чего начинает возрастать и при температурах 300 – 400 °С сравнялся с покрытием 1. Таким образом, температурный интервал работы покрытия 2 ограничен диапазоном 25 – 100 °С. Коэффициент трения покрытия 3 начинает возрастать только при нагреве свыше 300 °С. Отметим, что стабильно низкий коэффициент трения ($\sim 0,1$) в диапазоне температур 25 – 300 °С также наблюдали в покрытии TiN/MoS₂ [162]. Использование данных нанокпозиционных покрытий при повышенных температурах ограничено в связи с окислением самосмазывающихся компонентов MoS₂ и MoSe₂. Так, значения коэффициентов трения покрытий MoS₂ и MoSe₂ резко возрастали при повышении температуры выше 300 °С [163]. Применение покрытий Mo-Se-C, обладающих невысокой твердостью (< 5 ГПа), но более низким

коэффициентом трения по сравнению с Ti-Al-Si-C-N/MoSeC ($<0,05$), также ограничено температурой 300 °C [164].

4.3 Адгезионные свойства покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C

Адгезионная прочность покрытий на подложках из твердого сплава ВК6 измерялась методом скрэтч-тестирования. На рисунке 30 представлены фотографии поверхности покрытий 1, 2, 3 после проведения тестов. Для покрытия 1 значения критических нагрузок были максимальными. Появление первых небольших трещин наблюдалось при $L_{c1} \approx 29$ Н. Отметим, что при увеличении нагрузки заметного распространения трещин по поверхности покрытия не наблюдается. Небольшие поперечные трещины заметны по границе царапины покрытия 1 в интервале нагрузок от 30 до 40 Н, однако они не распространяются на значительное расстояние от края царапины и не приводят к разрушению покрытия. Когезионное разрушение происходило путем растрескивания в плоскости, перпендикулярной направлению роста покрытия. Распространение трещин может идти как границы раздела покрытие/подложка, так и от края царапины, где растягивающие напряжения максимальны. Радиус кривизны при деформации минимален именно на краях царапины, а растягивающие напряжения в данной области максимальны, чаще всего когезионное разрушение наноструктурных покрытий начинается именно с этой области. Первое появление трещины, связанное с когезионным разрушением покрытия было зафиксировано при $L_{c2} \approx 44$ Н. Однако отметим, что появление трещины носило единичный характер; как правило, появление трещин наблюдалось при нагрузках > 50 Н. Признаков адгезионного разрушения не наблюдается вплоть до нагрузок более 70 Н. Для покрытия 1 первые признаки истирания до подложки были зафиксированы при нагрузке $L_{c3} \approx 77$ Н. Также по краям царапины были обнаружены отдельные отслоения покрытия до подложки. Иная картина наблюдается при испытании покрытий 2 и 3. До начала

адгезионного разрушения, на поверхности покрытий практически не наблюдалось появления трещин, сколов или локальных когезионных разрушений. Критическая нагрузка L_{c3} для покрытий 2 и 3, однако, была существенно ниже, чем для покрытия 1. Для покрытия 2 критическая нагрузка составляла $L_{c3} \approx 15$ Н, для покрытия 3 значение L_{c3} составляет 8 Н. Исходя из характера отслоений, можно предположить, что основной вклад в разрушения вносят сдвиговые напряжения. На рисунках 30б, в видно, что при увеличении нагрузки, покрытия 2 и 3 в основном разрушаются по краю царапины, то есть при большем вдавливании покрытия в материал подложки существенную роль в разрушении начинают играть сжимающие и растягивающие напряжения по краям царапины.

Как известно, одним из недостатков покрытий из дихалькогенидов переходных металлов является низкая адгезия. Использование твердых составов в качестве основы покрытий позволяет существенно повысить адгезию покрытий с низким коэффициентом трения. По сравнению с другими износостойкими покрытиями Ti-Cr-B-C/MoS₂ [165] адгезионная прочность покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C находится на одном уровне. Критическая нагрузка адгезионного разрушения для покрытий TiN – MoS₂ составляет 45 Н, что скорее всего, связано с большей пластичностью и меньшими внутренними напряжениями в покрытиях на основе нитрида титана [166].

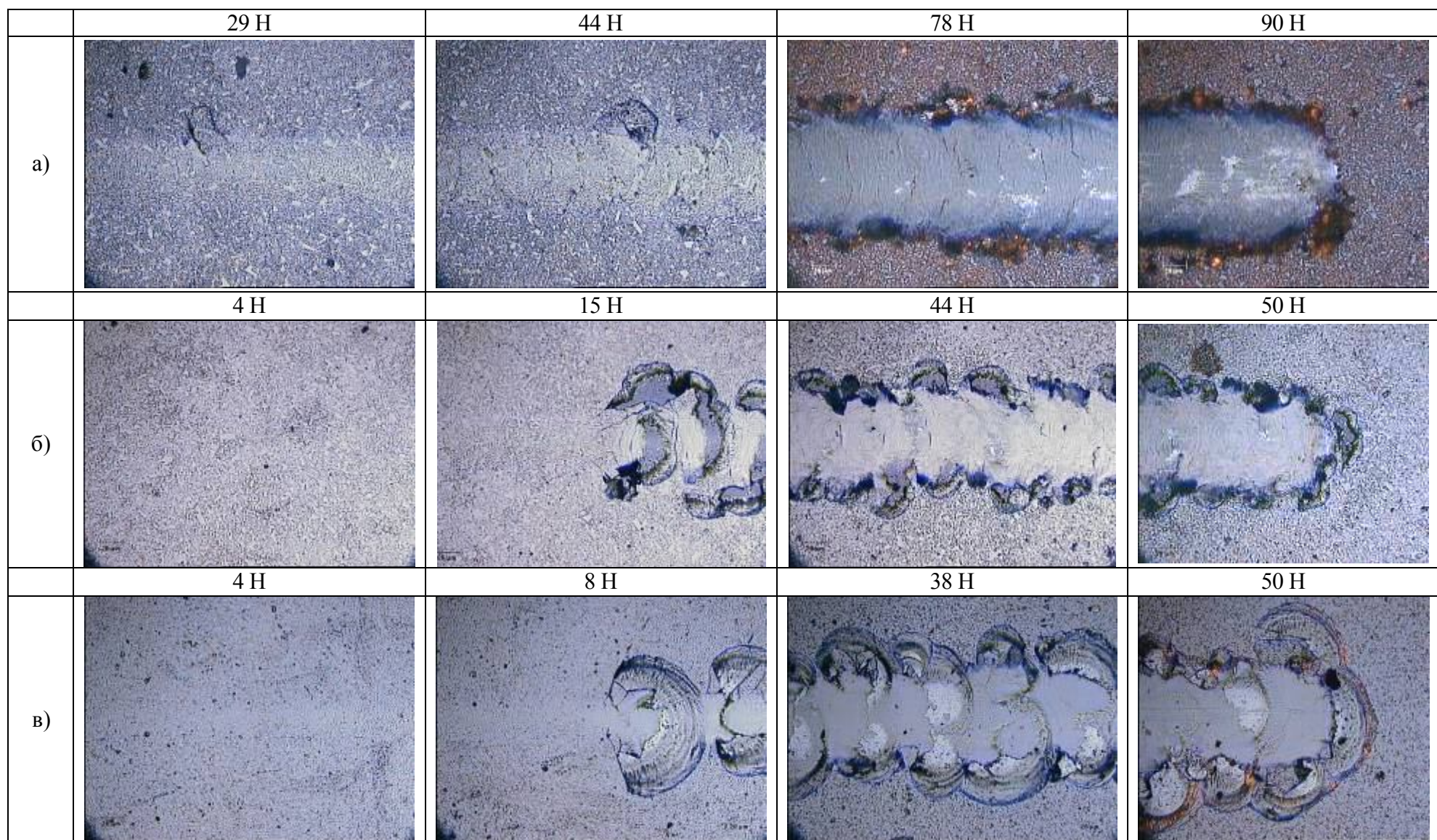
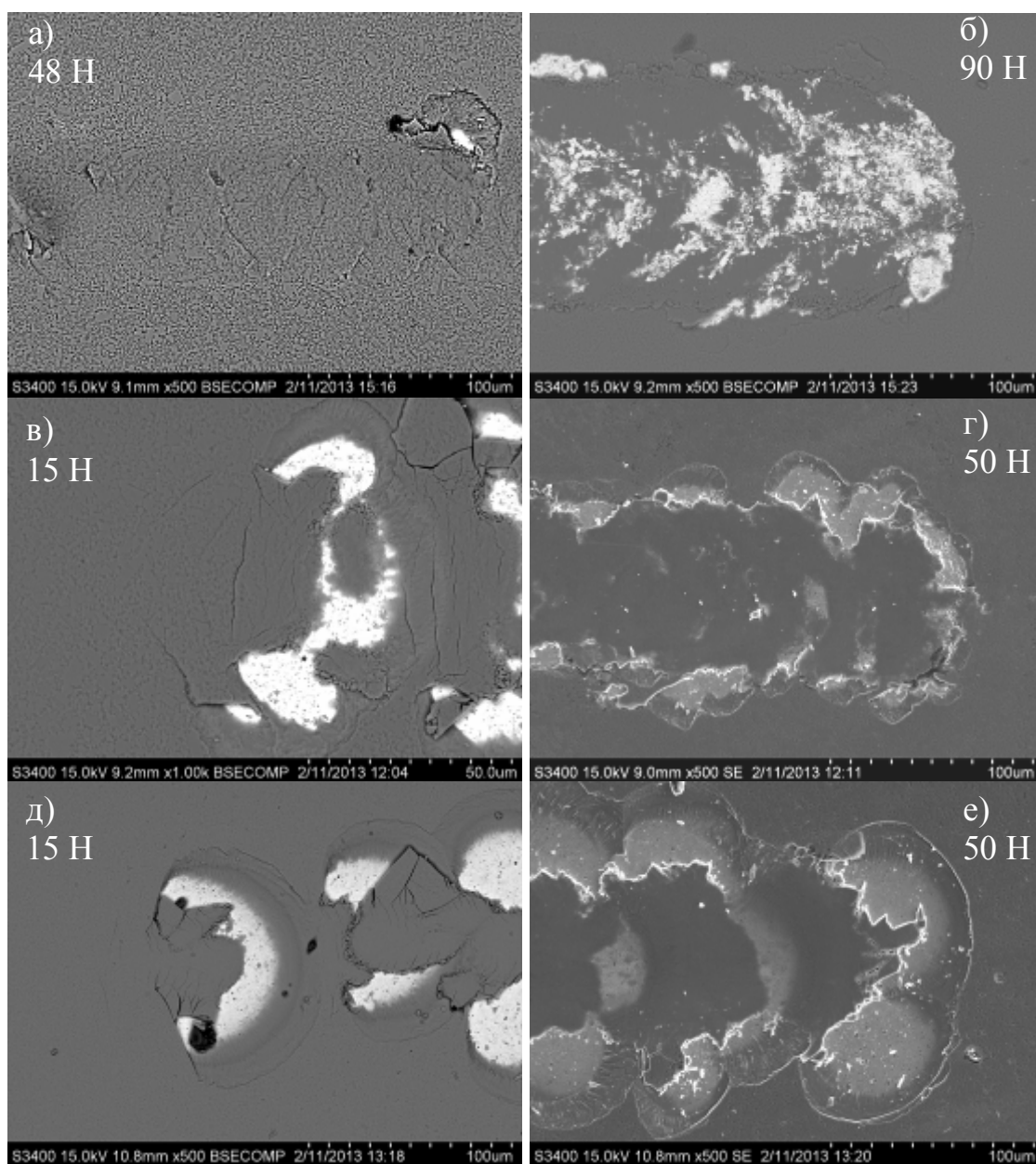


Рисунок 30– Фотографии участков царапин (x800) на образцах покрытий 1(а), 2(б) и 3(в) при различных нагрузках на индентор

Отметим, что полного удаления и истирания покрытий не происходило вплоть до максимальных нагрузок испытаний: 50 и 90 Н. Покрытие 3 также обладает самым низким коэффициентом трения, который регистрируется при проведении скрэтч-тестирования. В среднем он составляет 0,05 на протяжении всего испытания, но в моменты локальных адгезионных разрушений покрытия повышается до 0,07. Для покрытий 1 и 2 коэффициент трения равен приблизительно 0,1.



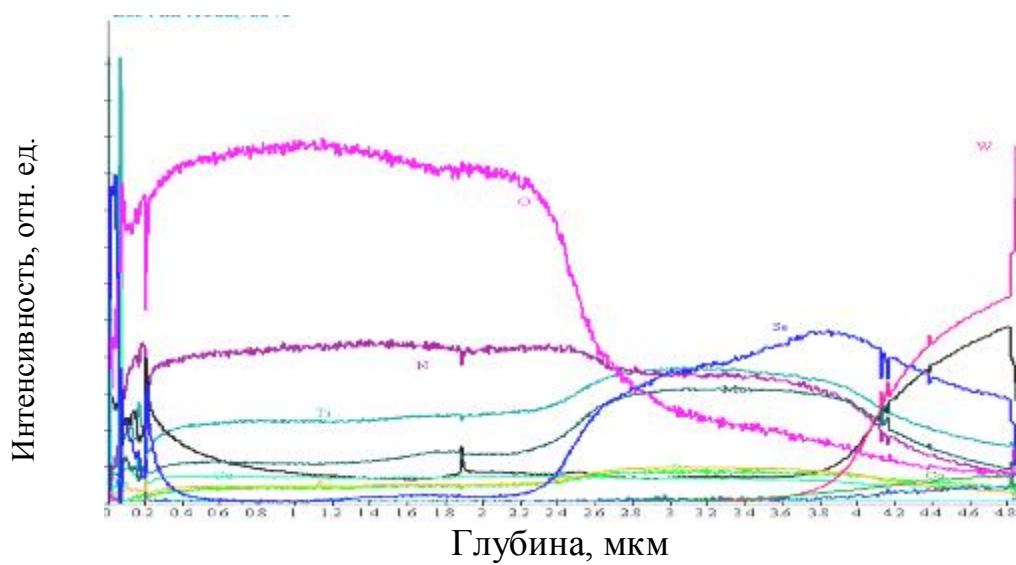
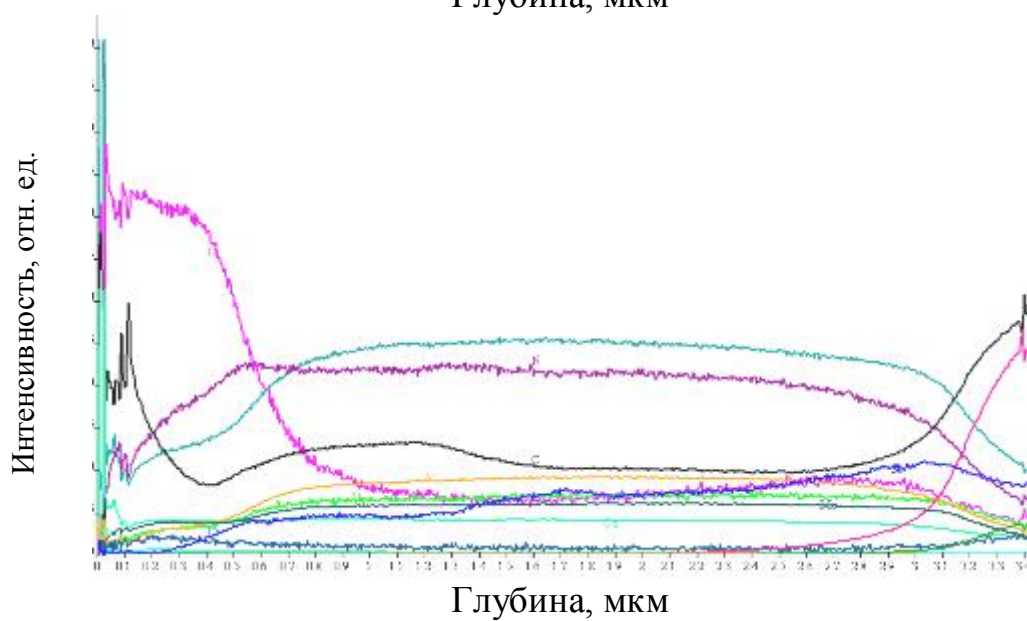
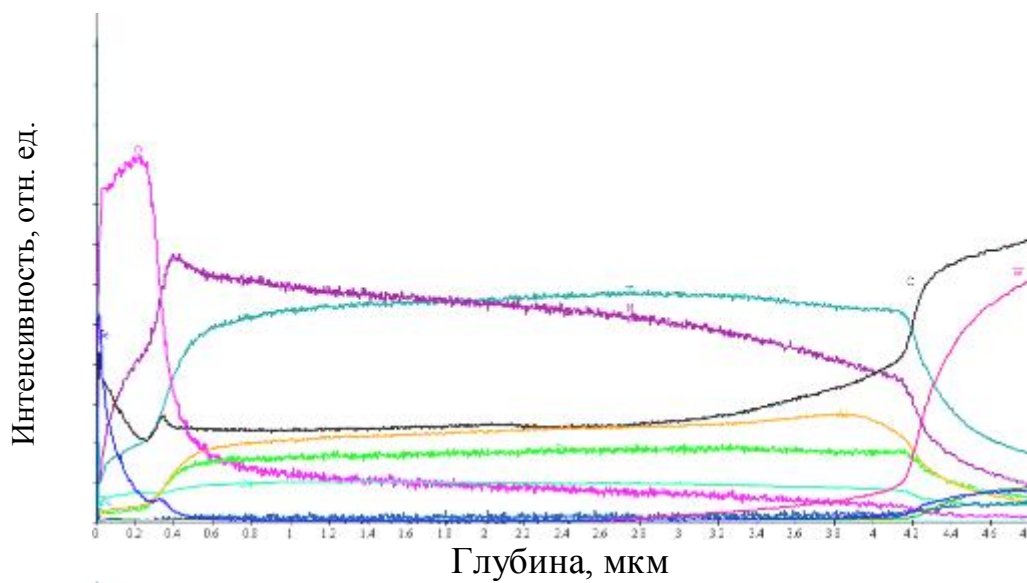
а,б) покрытие 1, в,г) покрытие 2, д,е) покрытие 3

Рисунок 31– Изображения участков покрытий после проведения скрэтч-тестирования

Различия в адгезионной прочности покрытий (рис. 31) вызваны их отличиями в структуре и механических свойствах. Покрытия Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C обладают меньшим индексом сопротивления пластической деформации H^3/E^2 , 0,28 и 0,07 для покрытий 2 и 3 соответственно, по сравнению с покрытием 1 ($H^3/E^2 = 0,39$). Напряжения в покрытиях Ti-Al-Si-C-N/MoSeC по краям царапины возникают при меньших нагрузках, и адгезионное разрушение происходит значительно раньше.

4.4 Жаростойкость покрытий

Покрытия Ti-Al-Si-C-N обладали комплексом таких важных характеристик, как высокая стойкость к циклическим, ударно-динамическим нагрузкам, износостойкость, жаростойкость до 1000 °C и коррозионная стойкость [148, 167]. Данный раздел посвящен изучению влияния добавок селенида молибдена и углерода на жаростойкость нанокмпозиционных покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C. Для оценки жаростойкости были проведены отжиги покрытий 1, 2 и 3 при температуре 700 °C в течении часа, после чего проводился анализ глубины окисления методом ОЭСТР. На рисунке 32 приведены профили распределения химических элементов по глубине покрытий. Для покрытия Ti-Al-Si-C-N после отжига при 700 °C характерно образование тонкого оксидного слоя толщиной 300 нм (рис. 32а), что составляет менее 10 % от общей толщины покрытия. Для покрытия Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C полученного с использованием одного сегмента Mo-Se-C толщина оксидного слоя после отжига увеличивается незначительно – до 400 – 500 нм, в этом слое наблюдается полное выгорание селена и пониженная концентрация молибдена. Покрытие 3, с наибольшей концентрацией селенида молибдена и углерода, окисляется на 60 % от своей толщины. В окисленном слое также наблюдается выгорание антифрикционных компонентов, однако, в неокисленном слое их концентрация не изменяется.



а - покрытие 1, б – покрытие 2, в – покрытие 3

Рисунок 32 – Профили распределения элементов в покрытии после отжига при 700 °С

Таким образом, было показано, что несмотря на то, что применение селенида молибдена и углерода в качестве твердых смазок ограничивается температурой 300 – 350 °С, введение этих компонентов в состав жаростойких покрытий позволяет существенно расширить температурный диапазон использования материалов.

Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Mo-C-N-Ag

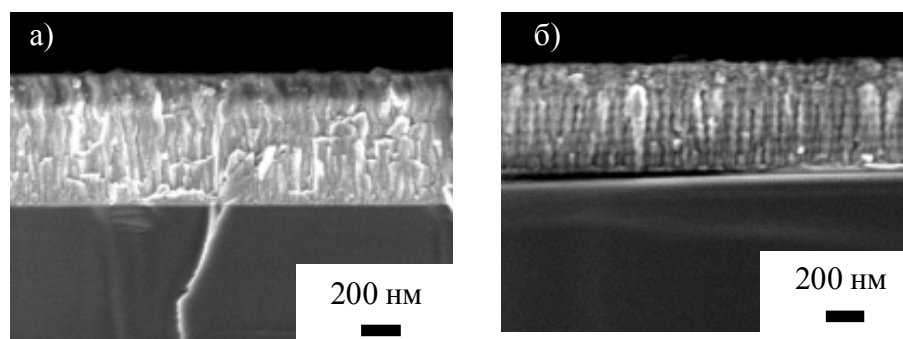
Как следует из результатов, представленных в предыдущей главе, нанокпозиционные покрытия Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C обладали низким значениями коэффициента трения ($<0,1$) в интервале температур 25 – 300 °С. Несмотря на относительно высокую жаростойкость покрытий при температурах > 300 °С, коэффициент трения возрастал, что не позволяет использовать данный класс материалов в широком температурном интервале. Как было показано в аналитическом обзоре литературы, на данный момент не существует однофазного материала, обладающего антифрикционными свойствами в диапазоне температур от комнатной до 700 °С. Одним из путей расширения рабочего температурного интервала покрытий, является разработка нанокпозиционных материалов, в которых могут протекать фазовые превращения в процессе нагрева приводя к образованию новых фаз, способных работать как твердая или жидкая смазка в данных температурных условиях. Такой механизм называется самоадаптацией покрытий. На примере износостойких покрытий MoN, являющихся альтернативой TiN в условиях трения, наблюдается процесс образования твердой смазки MoO₃ в зоне трибоконтакта при температурах больше 250 °С, что обеспечивает снижение коэффициента трения [168 – 170]. Еще одним путем повышения трибологических свойств является введение углерода в состав покрытий, так добавка углерода позволяет повысить твердость покрытий MoN до 28 ГПа [171], что значительно больше, чем твердость бинарных систем MoC [172] и MoN [173]. Серебро и его оксиды являются антифрикционными материалами для высоких температур и используются как самостоятельно, так и в роли добавок в составе твердых покрытий. Легирование покрытий MoN серебром обеспечивает низкий коэффициент трения и износ покрытий при повышенных температурах благодаря диффузии и размазыванию серебра по

поверхности, образованию молибдата серебра AgMo_xO_y – еще высокотемпературной смазки [173, 174.

В рамках данной концепции были получены покрытия Mo-C-N-Ag комбинированным методом магнетронного распыления элементных мишеней (графит, молибден) и ионным распылением серебра.

5.1 Структура покрытий

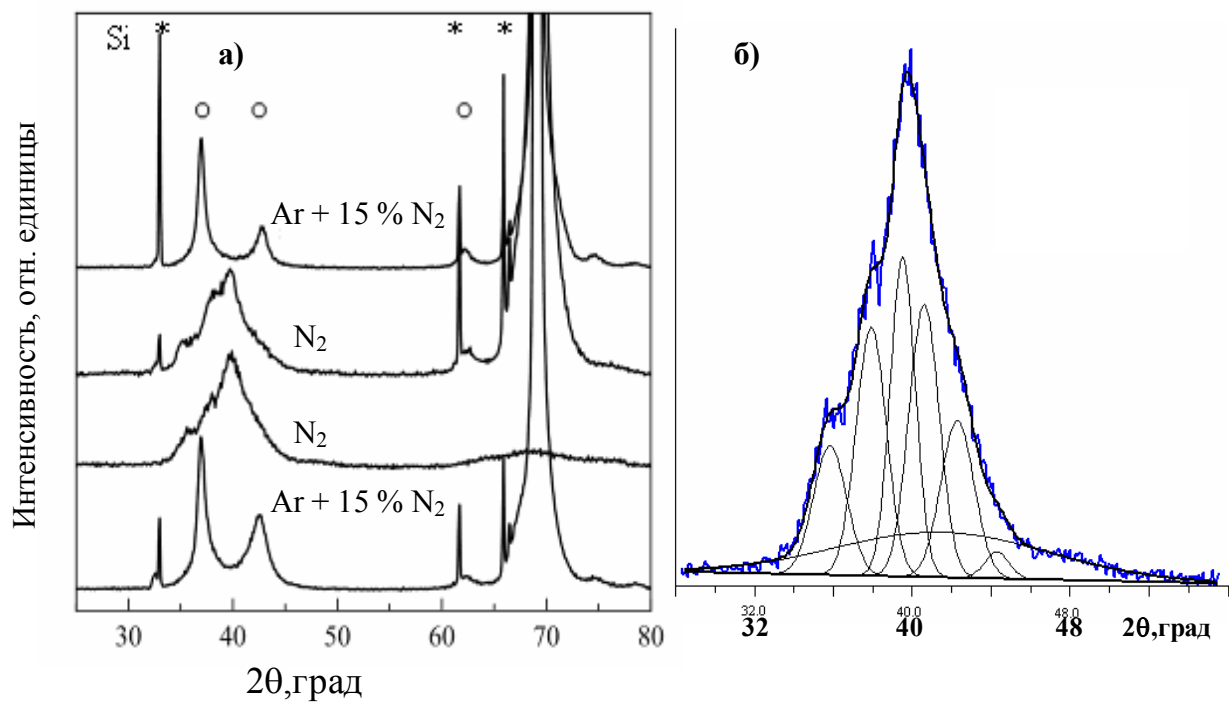
На изображениях поперечного излома покрытий Mo-C-N-Ag, представленных на рисунке 33, видно, что покрытия обладают столбчатой структурой с поперечным размером столбчатых зерен 35–90 нм. С точки зрения морфологии покрытий, принципиальной разницы между покрытиями, осажденными в смеси $\text{Ag} + 15\% \text{N}_2$ и в чистом N_2 , обнаружено не было. Влияние содержания азота на структуру и фазовый состав покрытий было изучено с помощью РФА и ПЭМ (Рисунки 34 и 35).



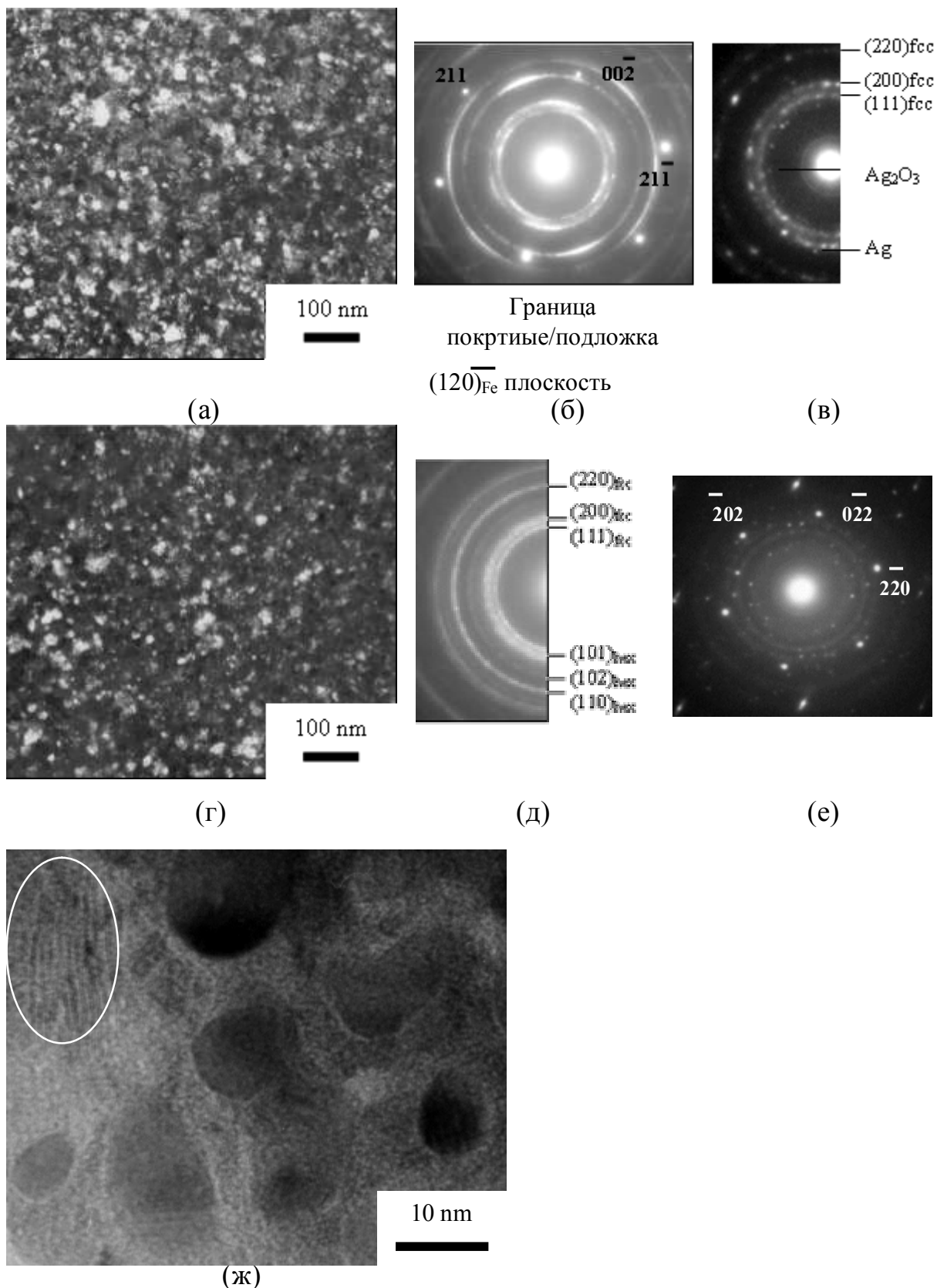
а) Покрытия, осажденные в смеси $\text{Ag} + 15\% \text{N}_2$

б) Покрытия, осажденные в N_2

Рисунок 33 – Поперечный излом покрытий Mo-C-N-Ag



а) рентгенограммы покрытий, б) математическое разложение пика
Рисунок 34 – Дифрактограммы покрытий Mo-C-N-Ag



а – в) покрытия Мо-С-Н-Аg, осажденные в атмосфере Аг – 15% N₂,

г – ж) 100 % N₂ (г – ж); а, б, г, д – стальная подложка, в, е, ж – кремниевая подложка

Рисунок 35 – Результаты проверочной микроскопии и электронограммы покрытий Мо-С-Н-Аg

Покрyтия Mo-C-N-Ag, осажденные в смеси Ar + 15% N₂, обладают кубической структурой с преимущественной текстурой (111) и параметром решетки 0,421 нм. Введение в состав серебра не оказывает влияния на структуру покрывтий. Наличие ГЦК-фазы также подтверждается результатами электронной микродифракции (Рис. 35б). Постоянная прибора была вычислена исходя из положения линий от ОЦК железа (подложка), наблюдаемых при получении картины электронной дифракции из области границы раздела подложка/покрытие. Величина постоянной прибора использовалась для расчета параметров решетки фаз покрытия. Полученное значение 0,426 нм совпадает с данными для фазы карбида молибдена (ICDD карточка №. 89-2868). Разница между расчетами по результатам РФА и ПЭМ может быть объяснена релаксацией напряжений в покрытии в процессе приготовления тонкой фольги для ПЭМ. По темнопольному ПЭМ изображению видно, что покрытие содержит кристаллиты размером около 10 нм, включенные в аморфную матрицу (Рис. 35а). Кроме дифракционных колец, характерных для кубической фазы (111), (200) и (220), на электронограмме (Рис. 35в) присутствует точечных рефлексов в результате отражения от плоскостей крупных кристаллитов Mo(C,N). Также на электронограмме наблюдаются единичные рефлексy вне колец дифракции, соответствующие оксиду серебра (Ag₂O₃, d₁₁₁ = 0,283 нм) и металлическому серебру (d₂₀₀ = 0,203 нм). Эти результаты подтверждаются данными РФЭС, согласно которым на поверхности покрытия обнаруживаются связи серебра и кислорода, а после травления поверхности образца ионным пучком обнаруживается металлическое серебро.

При осаждении покрывтий в среде азота на рентгенограмме наблюдается значительное уширение пика в диапазоне углов 35 – 45° 2θ, что свидетельствует об образовании смеси фаз в покрытии (Рис. 34а). Математическое разложение пика представлено на рисунке 34б, а положения пиков приведены в таблице 10.

Таблица 10– Результаты математического разложения дифракционных пиков

	Положение пиков					
2 θ , град,	35,9	37,9	39,5	40,5	42,5	44,4
d, нм	0,250	0,237	0,228	0,222	0,212	0,204
Фаза	ГЦК MoN	Ag, Mo ₂ C	Mo ₂ C	Mo	fcc	Ag

Форма и положение пиков свидетельствует о наличии в покрытии кубической фазы MoN, гексагональной Mo₂C (ICDD карточка №. 35-0787), металлического молибдена и серебра. Присутствие перечисленных фаз также было подтверждено методом ПЭМ. Характерные дифракционные кольца на электронограмме (Рис. 35д) соответствуют плоскостям (111), (200) и (220) MoN, (101), (102) и (110) Mo₂C. Электронограмма, представленная на рисунке 35е, была получена при анализе крупной (70 нм) частицы серебра. Также нельзя исключить присутствия частиц свободного молибдена в покрытии также нельзя исключать, так как зафиксированы единичные рефлексy, соответствующие межплоскостному расстоянию Mo $d_{111} = 0,224$ нм. На рисунке 35ж представлено светлoпольное изображение высокого разрешения покрытия Mo-C-N-Ag. На котором наблюдается периодический контраст изображения, соответствующий межплоскостному расстоянию 0,85 – 0,9 нм, что может соответствовать нанокристаллитам графита. В дальнейшем это предположение подтвердилось результатами Рамановской спектроскопии представленными на рисунке 37. В диапазоне длин волн ниже значений 1000 см^{-1} , на спектре покрытий Mo-C-N-Ag, осажденных в азоте, наблюдаются размытые пики, соответствующие оксиду и карбонитриду молибдена [170, 175]. Еще два пика находятся в положениях 1370 и 1590 см^{-1} , характерных для графита. Формирование смеси фаз MoN + Mo₂C + C (Рисунок 36) может быть объяснено тем, что с увеличением содержания азота в газовой смеси, азота становится достаточно для формирования нитрида стехиометрического состава. Избыточные атомы углерода

реагируют с оставшимся молибденом, образуя Mo_2C . При дальнейшем увеличении содержания углерода дополнительно может формироваться сильно неупорядоченный графит.

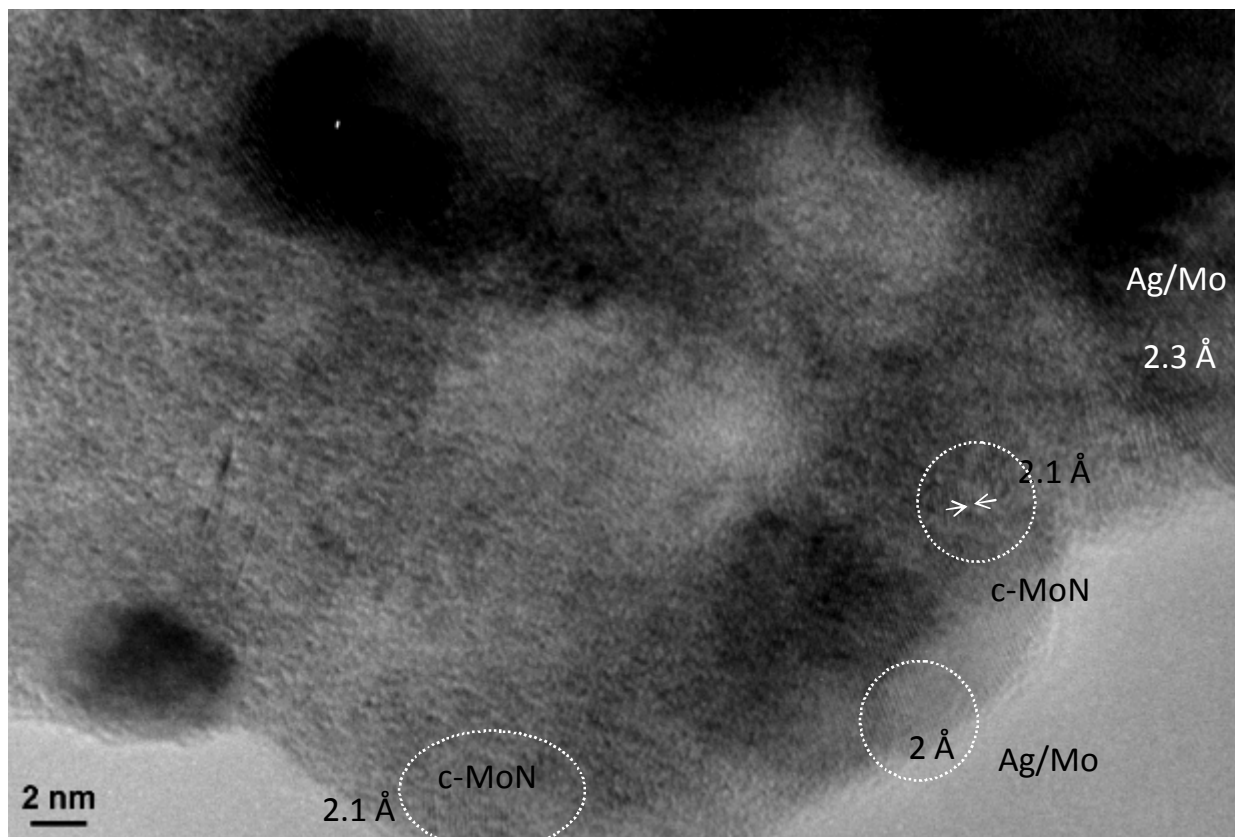


Рисунок 36 – Структура покрытия Mo-C-N-Ag (N_2 , $\text{Ag}_{\text{ток}}$ 30мА)

Стоит обратить внимание на то, что анализ фазового состава в системе Mo-C-N сопряжен с определенными трудностями. Во-первых, фазовый состав сильно зависит от парциального давления азота [176, 177]. При низком содержании азота образуется тетрагональная фаза $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ или кубическая $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, которая постепенно трансформируется в фазу MoN типа B1 (иногда также возможно формирование пересыщенной фазы $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ [178]), а при дальнейшем увеличении парциального давления азота в гексагональную $\delta\text{-MoN}$ [176, 179]. Во-вторых, кубические фазы MoN и Mo_2N имеют очень схожее положение дифракционных пиков, поэтому их можно различить только на основе сравнения параметров решетки, который для

фазы MoN имеет несколько большее значение [179]. В системе Mo – C также существует несколько карбидов, различающихся последовательностью упаковки плотноупакованных плоскостей молибдена с атомами углерода в междоузлиях [16]. Кубические фазы MoC (ICDD карточка № 89-2868) и Mo₂N (ICDD карточка № 03-0907) имеют одинаковую кристаллическую структуру, при этом параметр решетки оказывается чуть больше у карбида [180]. Так, при большом парциальном давлении азота гексагональная фаза Mo₂C может растворять до 65 ат. % Mo₂N, а между фазами MoC и MoN существует полная взаимная растворимость [134]. Образование двух фаз, гексагональной и кубической, в покрытии Mo(C,N) было также зафиксировано в предыдущих работах [171].

Зачастую внутренние напряжения в покрытии влияют на положение пиков на дифрактограмме по сравнению с данными базы данных. Так, в работе [181] для решения этой проблемы пики на дифрактограмме покрытий в системе Mo-N были смещены на 1° в сторону меньших значений 2θ. Учет данных количественного химического анализа позволяет идентифицировать фазовый состав более точно.

5.2 Состав и механические свойства покрытий

Для покрытий Mo-C-N-Ag химический состав определялся методами РФЭС, ОЭСТР, МРСА. Результаты представлены в таблице 11, значительный разброс данных объясняется особенностями каждого метода в отдельности. Так метод МРСА дает большую погрешность при измерении концентрации легких элементов, а при анализе состава методом РФЭС исследователям приходится сталкиваться с проблемой наложения спектра N1s на спектр Mo3р в диапазоне 388 – 408 эВ, что требует дополнительного математического разложения пиков [182, 183]. В дальнейшем, для обозначения составов в работе будут использоваться средние значения полученные на основе методов ОЭСТР и МРСА. Содержание серебра в

покрытиях составляло 7,0 – 7,4 ат.% за исключением образца 3, в котором его содержание было 8,8 ат.%. При повышении тока ионного источника, используемого для распыления мишени серебра соотношение концентраций C/N уменьшалось. Это может быть связано с обратным распылением легких атомов углерода с поверхности покрытия при увеличении потока тяжелых атомов серебра.

Таблица 11 – Химический состав покрытий Mo-C-N-Ag

№		Элементный состав, ат. %					
			Mo	Ag	C	N	O
1	15 mA Ar + 15% N ₂	МРСА	48,4	8,3	26,8	9,7	6,7
		ОЭСТР	57,7	6,0	18,6	14,2	3,3
		РФЭС					
2	30 mA Ar + 15% N ₂	МРСА	45,6	9,0	24,7	12,2	8,5
		ОЭСТР	52,4	5,0	17,9	16,7	7,9
		РФЭС					
3	15 mA 100 % N ₂	МРСА	19,9	8,6	30,1	37,6	3,7
		ОЭСТР	27,8	9,0	22,1	37,1	3,8
		РФЭС	47,5	2,1	37,6	*	12,8
4	30 mA 100 % N ₂	МРСА	33,4	7,3	18,0	35,7	5,6
		ОЭСТР	47,7	7,5	13,9	25,9	4,9
		РФЭС	53,5	4,9	10,4	31,2	-

При содержании серебра в покрытиях 7,0 – 8,8 ат.% твердость покрытий была в диапазоне 12 – 16 ГПа (Таблица 12). Это согласуется с результатами других авторов, в работах которых наблюдалось значительное снижение твердости наблюдается при содержании серебра более 6 ат.%.

Таблица 12 – Физико-механические свойства покрытий и соотношение концентраций между элементами

№	Параметры осаждения		Механические свойства, ГПа		C/N	Mo/(C+N)
	Ток ионного источника, мА	Содержание N ₂ , %	Твердость, Н	Модуль упругости, Е		
1	15	15	13	209	2,1	1,5
2	30	15	15	214	1,6	1,4
3	15	100	12	255	0,7	0,6
4	30	100	16	363	0,5	0,8

5.3 Трибологические свойства покрытий

Трибологические испытания всех покрытий были проведены при температурах 25, 500 и 700 °С (Таблица 13). При комнатной температуре использовалось два вида контртел: Al₂O₃ и WC-Co. Тогда как при высокотемпературных испытаниях только шарик из Al₂O₃. При повышенных температурах все покрытия продемонстрировали достаточно низкие значения коэффициента трения менее 0,5. Однако, при комнатной температуре наблюдались существенные отличия между покрытиями Mo-C-N-Ag осажденными в чистом азоте и газовой смеси Ar + N₂. Так покрытия, осажденные в смеси Ar + N₂, обладали стационарным коэффициентом трения порядка 0,8, а покрытия Mo-C-N-Ag, осажденные в чистом азоте, обладали коэффициентом трения около 0,3. Более низкий коэффициент трения последнего типа покрытий, вероятно, связан с наличием свободного углерода в покрытии, выполняющего роль твердой смазки в процесс трения при комнатной температуре. В качестве образцов сравнения были использованы покрытия MoN и Mo(C,N), которые показали коэффициент трения 0,5 только при 500 °С, а при комнатной температуре и при 700 °С он составил 0,7 – 0,8, более того при испытаниях при 700 °С произошел полный износ покрытий MoN и MoCN.

Таблица 13 – Трибологические свойства покрытий MoN, MoCN, Mo-C-N-Ag

Покрытие	Ag, mA	Газ	Коэффициент трения и приведенный износ покрытий 10^{-6} мм ³ /Н м (с скобках) 25 °C→500 °C→700 °C
Mo-C-N-Ag	30	Ar+15% N ₂	0,85→0,49→0,48
Mo-C-N-Ag	30	N ₂	0,30(0,54)→0,47(3,8)→0,45(33)
Mo-C-N-Ag	15	N ₂	0,45→0,60→0,50
Mo-C-N-Ag	15	Ar+15%N ₂	0,80→0,51→0,59
MoN	-	Ar+15%N ₂	0,80(1,3)→0,50(5,8)→0,75(-)
MoCN	-	Ar+15%N ₂	0,70(1,2)→0,52(11)→0,71(-)

После трибологических испытаний при постоянных температурах были проведены исследования дорожек износа и поверхности покрытий методом рамановской спектроскопии (рисунок 37).

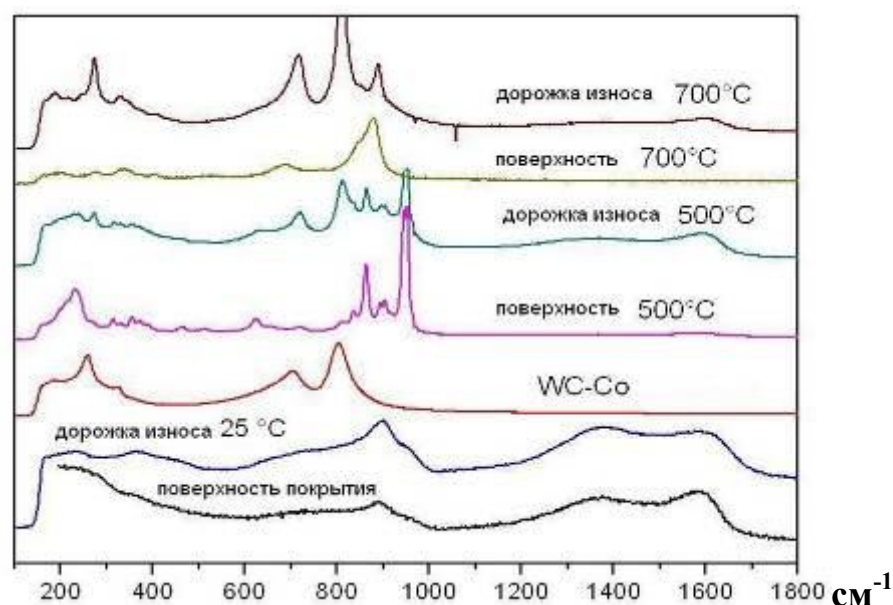


Рисунок 37 – Рамановские спектры с поверхности покрытия и из дорожки износа после испытаний при комнатной температуре и с нагревом

5.4 Исследование изменение структуры покрытий в зоне трибоконтакта при испытаниях с нагревом

Покрытие 4, показавшее наилучшие трибологические характеристики при испытаниях с постоянной температурой, было выбрано для дальнейших исследований в условиях нагрева. На рисунке 38 представлены результаты трибологических испытаний с непрерывным нагревом до 700 °С. Хотя испытания проводились с разными линейными скоростями: 0,1 и 0,05 м/с, тем не менее результаты были практически одинаковы. При комнатной температуре был зафиксирован коэффициент трения меньше 0,3. Рамановские спектры, полученные с поверхности покрытия и из дорожки износа, были практически идентичными, что свидетельствует об отсутствии структурных превращений в зоне трибоконтакта при комнатной температуре. Подтверждается наличие свободного углерода – пики разупорядоченного sp^2 -связанного углерода, что может объяснить низкое значение коэффициента трения при комнатной температуре (рис. 37). При нагреве до 100 °С происходит десорбция воды с поверхности покрытия, коэффициент трения увеличивается до 0,35. Таким образом, отличные трибологические свойства покрытий Mo-C-N-Ag в температурном диапазоне 25–100 °С обеспечиваются присутствием сильно разориентированного sp^2 -связанного углерода, работающего, в качестве смазывающей фазы [184]. Отметим, что покрытия MoN с добавкой серебра, но не содержащие свободный углерод, обладают относительно высоким коэффициентом трения при низких температурах. Например, коэффициент трения покрытий Mo₂N [169] и Mo₂N-Ag[173], испытанных на воздухе был высоким, порядка 0,65. Для решения этой проблемы авторами работ [174, 83] была предпринята попытка ввести дополнительно в состав покрытий фазу MoS₂, однако, из-за ее аморфной структуры, этот компонент не оказал какого-либо дополнительного самосмазывающего эффекта.

При нагреве от 100 до 350 °С коэффициент трения покрытий Mo-C-N-Ag монотонно возрастает и достигает 0,8, а затем резко снижается до 0,35 при 400 °С. С целью объяснения падения коэффициента трения был проведен дополнительный РФА анализ покрытия Mo-C-N-Ag после отжига. Нагрев образцов при отжиге проводился в муфельной печи, далее производилась выдержка при 400 °С в течение получаса с последующим охлаждением на воздухе. На полученной дифрактограмме, представленной на рисунке 38, зафиксировано начало окисления покрытия, о чем свидетельствует появление пиков оксида молибдена MoO_3 . Известно, что для нитрида молибдена [185] и серебра [186] окисление начинается примерно при 350 °С. В связи с этим, стоит отметить, что в данной работе окисления серебра при 400 °С зафиксировано не было. Также стоит отметить, что пики кубической Mo(C,N) и гексагональной Mo_2C фаз также присутствуют на дифрактограмме, что говорит лишь о частичном окислении поверхности покрытия. Соотношение относительных интенсивностей пиков (111) Mo(C,N) и (101) Mo_2C значительно изменяется по сравнению с соотношением интенсивностей до отжига, что свидетельствует о том, что процесс окисления начинается с фазы карбида Mo_2C . Таким образом, снижение коэффициента трения при 400 °С может быть объяснено образованием оксида молибдена, выполняющего роль высокотемпературной твердой смазки.

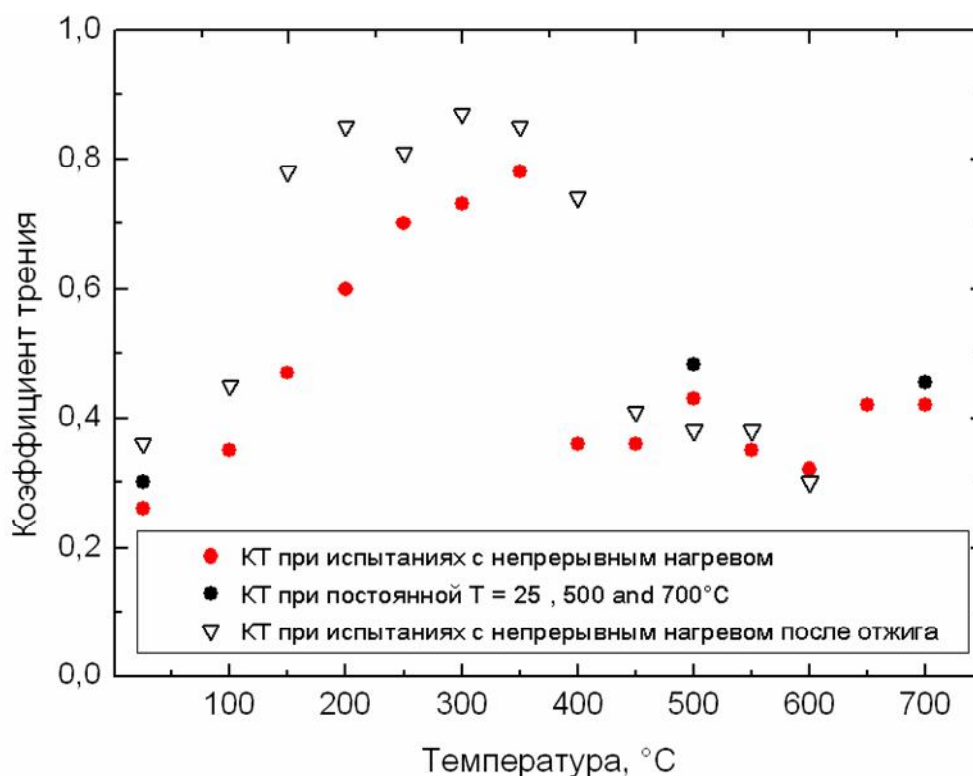


Рисунок 38 – Зависимость коэффициента трения покрытия Mo-C-N-Ag (№ 4) от температуры испытаний

Методом МРСА был проведен химический анализ в поперечном изломе покрытия после отжига при 400 °C. Полученные результаты свидетельствуют о диффузии серебра к поверхности: концентрация его у границы покрытие/подложка была 2,8 ат.%, а ближе к поверхности – 9 ат.%.

В диапазоне температур 500 – 600 °C коэффициент трения снижается с 0,43 до 0,32. В этом интервале температур эффект самосмазывания обеспечивается за счет дальнейшего химического взаимодействия между элементами покрытия. Для более детального изучения процесса был проведен отжиг покрытий при температурах 500 и 600 °C. Результаты представлены на рисунке 39. Символом (●) обозначены пики, принадлежащие фазе молибдата серебра $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$. Объемная доля молибдата серебра в покрытии была на уровне 75% при проведении РФА. Это представляется вполне реальной оценкой исходя из того, что концентрация серебра в покрытии составляла 6–8 % и дополнительное серебро поступало к поверхности образца за счет его диффузии при нагреве.

Пики в положениях $44,3$ и $51,7^\circ 2\theta$ можно отнести к металлическому серебру (межплоскостное расстояние $d_{111} = 2.37$ и $d_{200} = 2.05$ нм, соответственно), а пики в положениях $26,8$ и $29,3^\circ 2\theta$ можно приписать к наличию оксида вольфрама WO_3 (ICDD карточка №. 47-1081, $d_{011} = 3.86$ и $d_{200} = 3.55$ нм, соответственно), который образуется из-за частичного окисления поверхности подложки.

Дополнительно были проведены эксперименты по наноиндентированию покрытий с нагрузкой 8 мН после отжигов на воздухе при температурах 200 , 300 , 400 и 500°C . Твердость, модуль упругости и глубина проникновения индентора приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Механические свойства и результаты наноиндентирования покрытий Mo-C-N-Ag до и после отжигов

Температура отжига покрытий Mo-C-N-Ag, $^\circ\text{C}$	Твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Глубина индентирования, нм
До отжига	$17,7 \pm 1,1$	$200,5 \pm 6,4$	108 ± 2
200	$19,2 \pm 1,0$	$225,3 \pm 14,7$	103 ± 2
300	$17,1 \pm 1,4$	$217,7 \pm 12,1$	107 ± 4
400	$4,0 \pm 0,8$	$136,9 \pm 22,9$	210 ± 27
500	$1,1 \pm 0,2$	$84,6 \pm 6,6$	399 ± 50

Твердость и модуль упругости остаются неизменными (в пределах ошибки) после отжигов при 200 и 300°C , что косвенно подтверждает отсутствие структурных изменений. Снижение коэффициента трения покрытий Mo-C-N-Ag при 400°C связано с началом окислительного процесса. При измерении твердости образцов после отжига при температуре 400°C глубина проникновения индентора увеличивается вдвое и, соответственно, твердость поверхностного слоя покрытия резко снижается с $17 - 19$ до 4 ГПа. При 500°C окислительные и диффузионные процессы

интенсифицируются, глубина проникновения индентора при нагрузке 8 мН увеличивается до 400 нм. Результаты измерения механических свойств подтверждают факт формирования мягких фазовых составляющих, обеспечивающих низкий коэффициент трения скольжения покрытий при нагреве до 400 °С

Пики в положениях 860, 900, и 950 см^{-1} на рамановском спектре покрытия 4 после испытаний при 500 °С (рис. 37) соответствуют молибдату серебра $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ [173], а интенсивный пик в положении 234 см^{-1} принадлежит оксиду серебра AgO [186]. Присутствующие структурные составляющие обладают различной морфологией: кристаллы $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ имеют вытянутую форму длиной до 40 мкм и серебро и его оксиды присутствует в виде капель 0,5 – 1,5 мкм в диаметре. Дополнительно был проведен МРСА, который подтвердил фазовый состав покрытий (Рис. 40а,б), что согласуется с ранее полученными результатами для покрытий $\text{Mo}_2\text{N-Ag}$ [173].

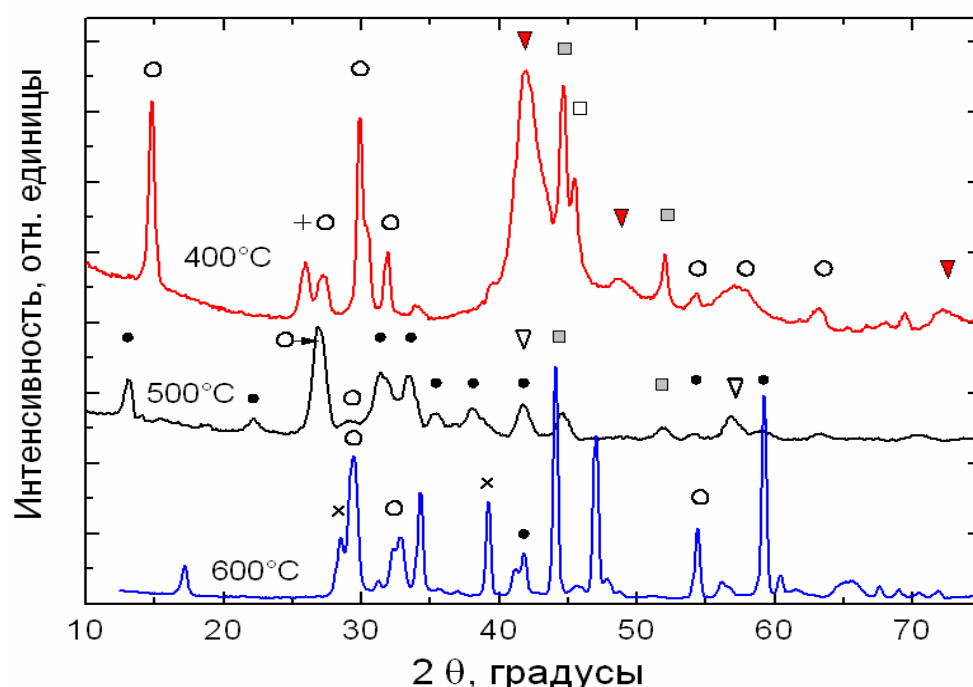
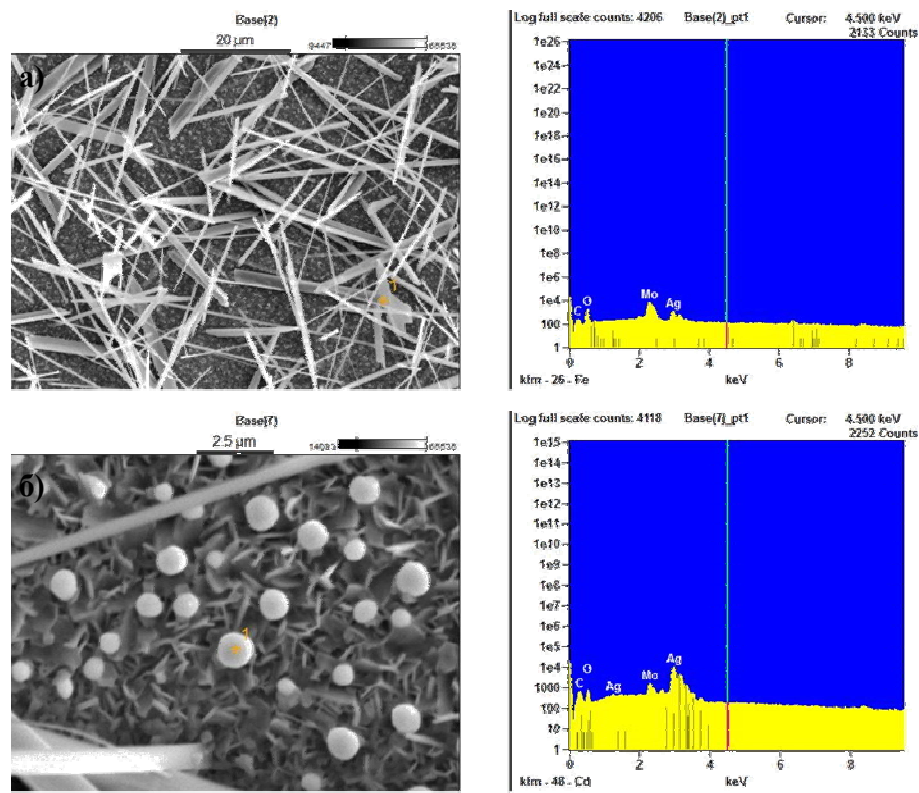


Рисунок 39 – Дифрактограммы покрытий Mo-C-N-Ag после отжигов при 400, 500, 600 °С. \circ - MoO_3 , \bullet - $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, \square - Mo_2C , \blacksquare – Ag , \blacktriangledown – ГЦК, $+$ - MoO_x , \times - WO_3

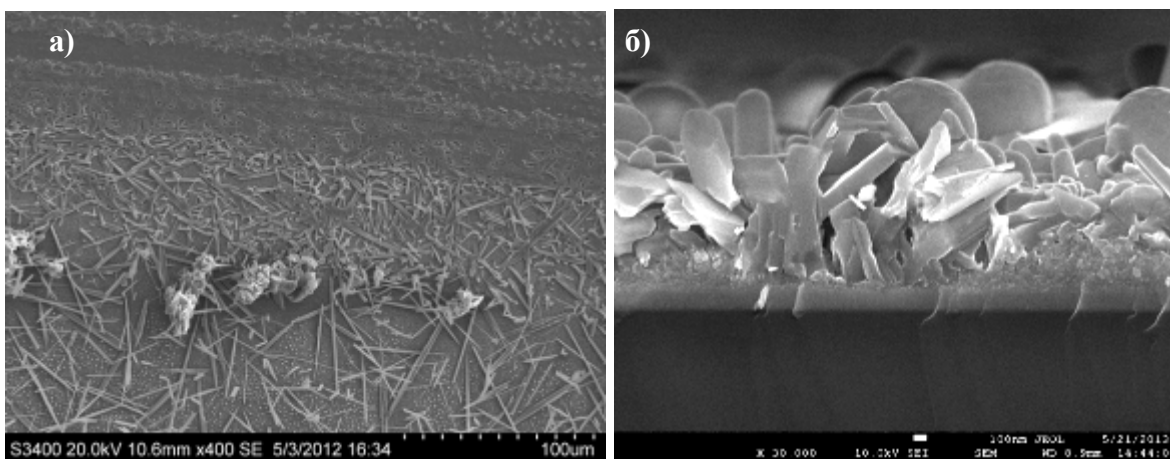


а) поверхность покрытия и МРСА с поверхности кристалла $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$; б)

поверхность покрытия и МРСА в с поверхности капли

Рисунок 40 – Поверхность покрытия Мо-С-Н-Аг и МРСА после отжига

Внутри дорожки износа происходит формирования трибослоя, а на краю дорожки наблюдаются измельченные кристаллы $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (Рис. 41а). На рисунке 41б приведено изображение поперечного излома покрытия Мо-С-Н-Аг на кремнии после отжига при 500 °С. Этот модельный эксперимент был проведен для того, чтобы определить глубину окисления покрытия. Интересно отметить тот факт, что по результатам РФА фазы оксида серебра обнаружено не было. Однако, рамановская спектроскопия и МРСА свидетельствуют об окислении Ag. Это означает, что процесс окисления происходит лишь локально и только на поверхности покрытия.



а) Поверхность покрытия Mo-C-N-Ag в зоне контакта с контртелом после трибологических испытаний при 500 °С

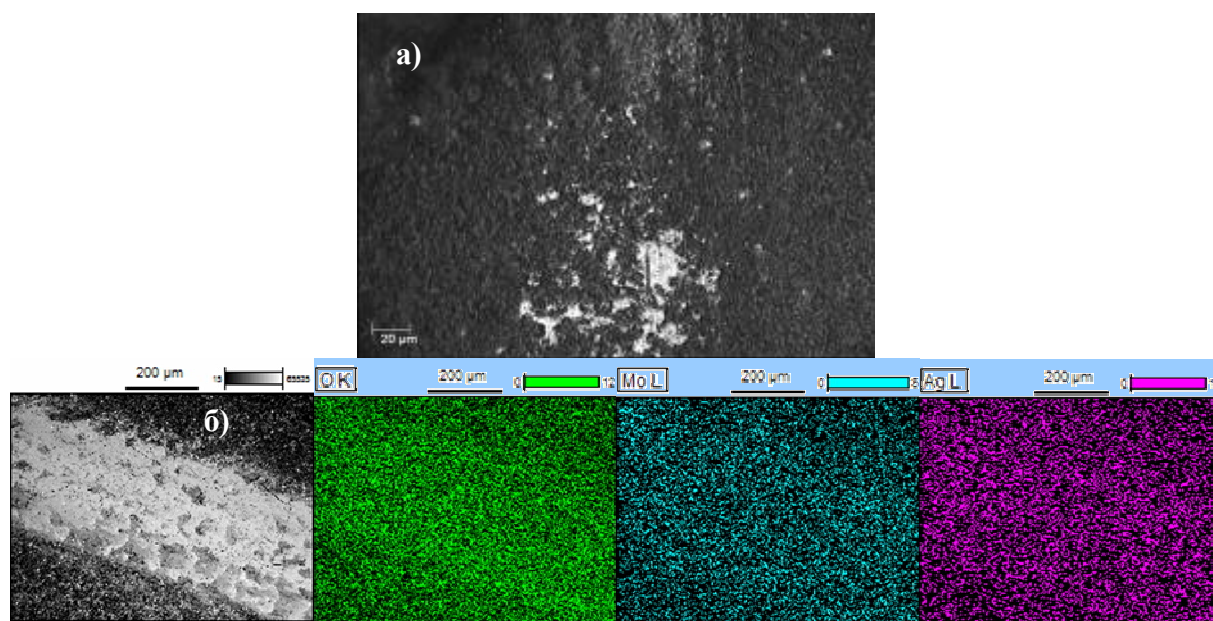
б) поперечный излом покрытия после отжига при 500 °С.

Рисунок 41 – Структура покрытий Mo-C-N-Ag после нагрева

Также при получении рамановских спектров с участков образца внутри дорожки износа после испытаний покрытия при температуре 500 °С были зарегистрированы пики от материала подложки - карбида вольфрама, что указывает на частичный износ покрытия (рис. 37).

Таким образом, суммируя результаты РФА и рамановской спектроскопии можно заключить, что в процессе нагрева происходит образование фаз молибдата серебра, дополнительно к присутствующим металлическому серебру и оксиду серебра, при этом формирование оксида молибдена не обнаружено. Антифрикционные свойства молибдата серебра при повышенных температурах были подтверждены множеством практических и теоретических работ [84, 173, 187, 188]. В данной работе наименьшее значение коэффициента трения было равно 0,30 при 600 °С, что может быть связано с плавлением $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ при температуре 528 °С [173]. Для проверки данного предположения был выполнен отжиг покрытия в течении 30 минут при 600 °С для проведения РФА. Полученная дифракционная картина свидетельствует только о наличии оксида молибдена MoO_3 и металлического серебра на поверхности, которые также являются высокотемпературными смазками. Это согласуется с теоретической моделью

Стоуна [187], которая предсказывает разложение молибдата серебра на MoO_3 и Ag при 600 °С. При дальнейшем росте температуры коэффициент трения несколько повышается до 0,42, но при этом остается стабильно низким в интервале температур 400 – 700 °С. Спектры комбинационного рассеяния, полученные после испытаний при 700 °С, имеют характерные пики, принадлежащие, главным образом, оксидам и оксинитридам молибдена. Также наблюдаются следы остатков молибдата серебра. Пики аморфного углерода полностью исчезают (рис. 37). После испытаний при максимальной температуре были проведены исследования дорожки износа метом СЭМ и оптической микроскопии (рис. 42а,б). Полученные результаты свидетельствуют о неполном износе покрытия в зоне трибологического контакта



а) поверхность покрытия в зоне контакта; б) карта распределения элементов в дорожке износа

Рисунок 42 – Покрытие после трибологических испытаний при 700 °С

На карте распределения элементов внутри дорожки износа (рис. 42б) видно, что все основные элементы, обеспечивающие низкий коэффициент трения, присутствуют в области контакта с контртелом. Изображение,

полученное на оптическом микроскопе, также подтверждает, что полного износа покрытия не наблюдается.

Исходя из результатов, приведенных выше, можно сделать заключение о том, что низкие значения коэффициента трения при низких температурах обеспечиваются наличием свободного углерода в покрытии, тогда как при высоких температурах снижение коэффициента трения обеспечивается за счет формирования молибдата серебра и оксида молибдена. Процесс окисления при повышенных температурах изменяет исходную структуру покрытий, что в свою очередь, должно оказывать влияние на трибологические свойства покрытий при охлаждении, если материал с покрытием эксплуатируется в условиях постоянного изменения температуры. С целью изучения свойств покрытий Mo-C-N-Ag в таких условиях эксплуатации был проведен предварительный отжиг покрытия при 500 °C, а затем трибологические испытания с нагревом с комнатной температуры до 700 °C (рисунок 38). Важно отметить, что при этом коэффициент трения покрытия при комнатной температуре полностью соответствовал значению при 500 °C покрытия Mo-C-N-Ag до отжига. Было выявлено, что температурная зависимость коэффициента трения имеет хорошую повторяемость, хотя несколько большие значения были зарегистрированы при 350 °C, что, по-видимому, связано с предварительным окислением. Толщина оксидного слоя, образующегося после отжига при 500 °C, очевидно, незначительна, он легко удаляется из зоны трибологического контакта на начальном этапе испытаний. Это объясняет тот факт, что зависимость коэффициента трения от температуры носит повторяемый характер.

Далее для преодоления проблемы высоких значений коэффициента трения (200 – 400 °C) были проведены дополнительные эксперименты по осаждению покрытий Mo-C-N-Ag с использованием другого источника питания магнетронов. В результате удалось повысить ток магнетрона с графитовой мишенью, тем самым увеличив его концентрацию в покрытии до

43 ат.%. Осаждение покрытий проводилось в чистом азоте, ток ионного источника для распыления серебра составлял 30 мА. В составе покрытия, определенном методом ОЭСТР, было зафиксировано 6 % серебра. Содержание углерода значительно возросло: соотношения концентраций C/N и Mo/(C+N) стали равны 3 и 0,8, соответственно. Покрытие нового состава было испытано на трибометре с непрерывным нагревом до 700 °С в паре с шариком Al₂O₃. На рисунке 43 приведена зависимость коэффициента трения покрытия Mo-C-N-Ag с высоким содержанием углерода от температуры. Также были проведены испытания при комнатной температуре. Дистанция пробега составляла 300 м, среднее значение коэффициента трения в установившемся режиме составила 0,27 (рисунок 43, черная точка), что чуть ниже значения для покрытия 4. Основное отличие состоит в том, что для покрытия Mo-C-N-Ag с максимальным содержанием углерода интервал температур с высоким коэффициентом трения снизился до 50 градусов Цельсия (300 – 350 °С). Данный результат согласуется с известными литературными данными по алмазоподобным покрытиям и другим углеродным материалам, для которых предельная температура эксплуатации как правило, не превышает 300 °С, после чего начинается интенсивное выгорание углерода.

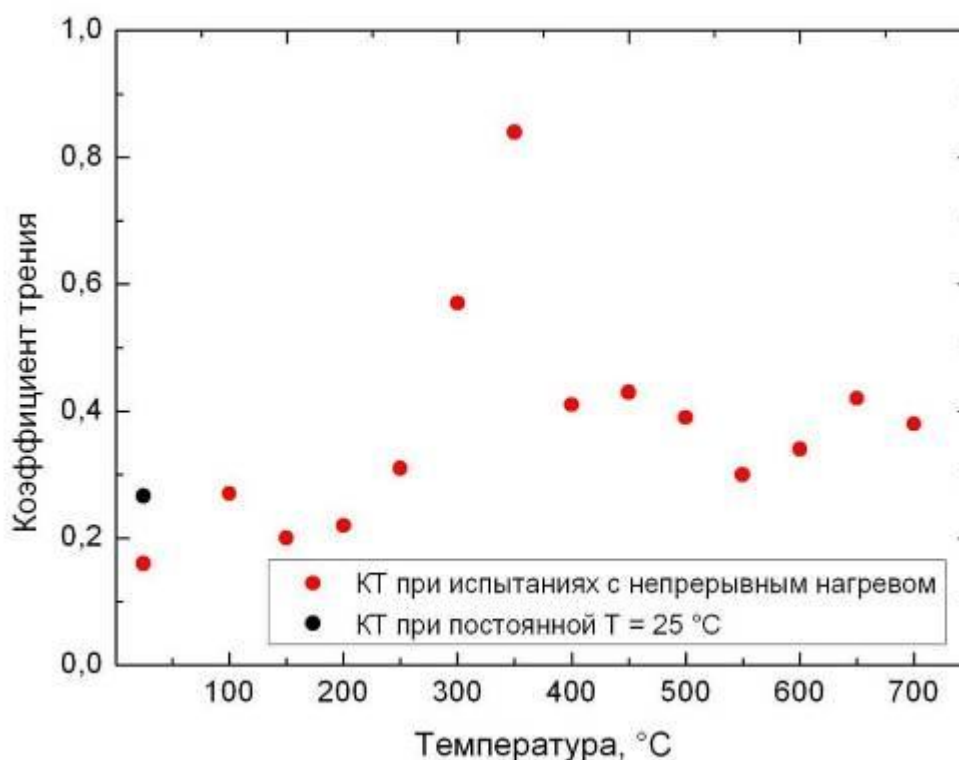
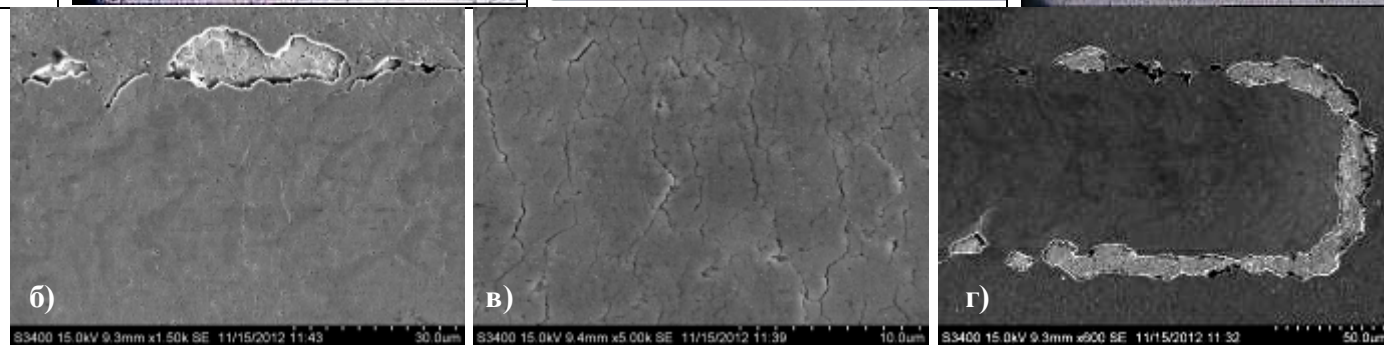
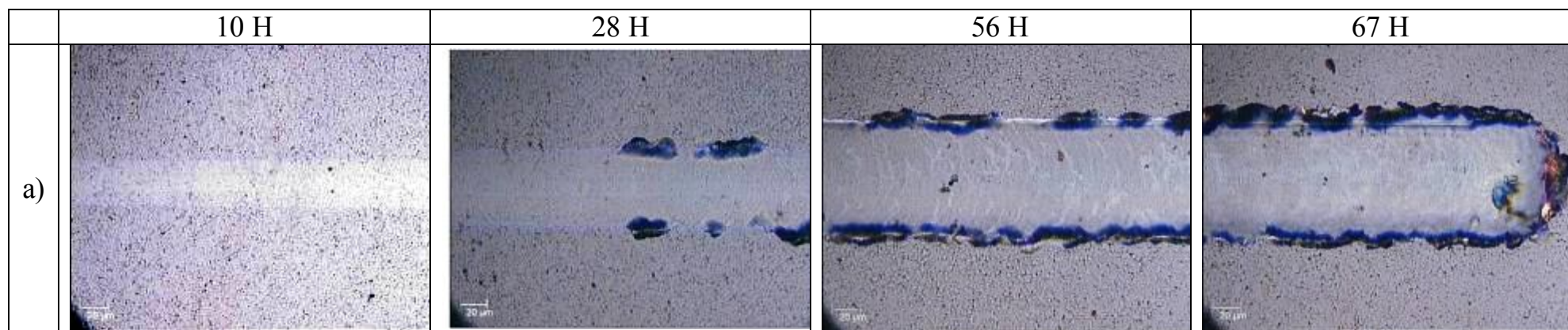


Рисунок 43 – Зависимость коэффициента трения покрытия Mo-C-N-Ag с максимальным содержанием углерода от температуры испытаний

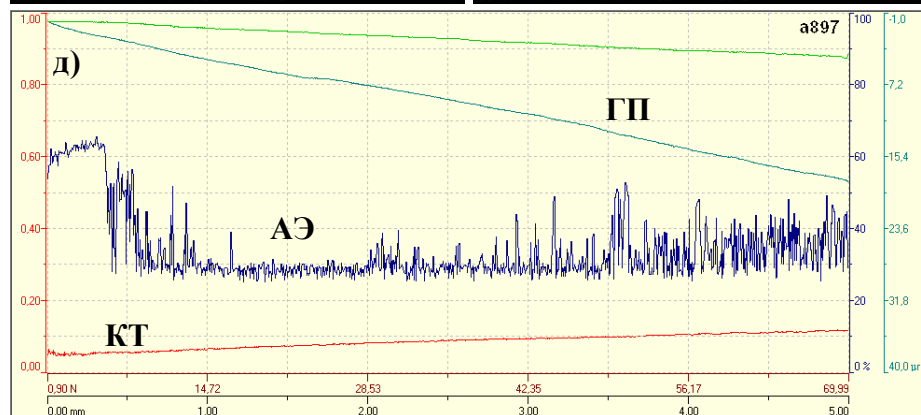
5.5 Адгезионные свойства покрытий Mo-C-N-Ag

Исследование адгезионной прочности методом скрэтч-тестирования проводилось для покрытия 4, обладающего наилучшими механическими и трибологическими свойствами. На рисунке 44а представлено изображение царапины при различных нагрузках. Видно, что первые следы когезионного разрушения наблюдаются при критической нагрузке $L_{c2} = 28$ Н, что сопровождается увеличением акустической эмиссии при этой нагрузке (рис. 44в). Когезионное разрушение происходило путем растрескивания в плоскости, перпендикулярной направлению роста покрытия от края, где растягивающие напряжения максимальны. Образование трещин внутри царапины при этой нагрузке не происходит. С увеличением глубины вдавливания индентора напряжения по краю царапины возрастают, что в конечном итоге, приводит к локальному адгезионному разрушению при

нагрузке $L_{сз} = 40$ Н (рис. 44б). При нагрузке 55 Н на дне царапины начинает образовываться развитая сеть трещин, однако, это не приводит к полному разрушению покрытия, видимо, из-за его достаточной пластичности. Заметного увеличения сигнала акустической эмиссии при этом не наблюдается. Основной вклад в акустическую эмиссию вносит локальное когезионное и адгезионное разрушение, а не образование трещин в покрытии на дне царапины. При дальнейшем увеличении нагрузки значительных изменений в механизмах разрушения не происходит, при максимальной нагрузке процесс локального отслоения по границе царапины лишь интенсифицируется (рисунок 44в,г). Несмотря на то, что критическая нагрузка $L_{сз}$ составляет 40 Н, полного истирания покрытия зафиксировано не было. Об этом косвенно свидетельствуют значения силы и коэффициента трения, регистрируемые в ходе теста. Оба эти параметра изменяются монотонно (рис. 44г), индентор контактирует только с материалом покрытия в ходе всего испытания. Покрытие Mo-C-N-Ag обладает низкими индексами сопротивления пластической и упругой деформации, благодаря чему не происходит хрупкого разрушения по границе раздела подложка/покрытие.



б – г) СЭМ изображения



д) показатели датчиков скрэтч-тестера

Рисунок 44 – Результаты скрэтч-тестирования покрытий и внешний вид царапины

5.6 Оценка усталостной прочности покрытий Mo-C-N-Ag

Оценка усталостной прочности покрытий Mo-C-N-Ag, осаждённых на круглые подложки из твёрдого сплава ВК6М Ø 30 мм, проводилась с помощью импакт-тестера.

Результаты импакт-тестирования образцов с покрытиями Mo-C-N-Ag приведены на рисунке 45. На данном рисунке представлена зависимость критической нагрузки от количества циклов испытаний. Зелёными (круглыми) маркерами обозначены значения нагрузок, при которых разрушения покрытий обнаружено не было, а красными (квадратными) символами – значения, при которых происходило разрушение покрытия согласно принятому критерию разрушения. Таким критерием являлось отслоение (разрушение) покрытий в лунке. Усталостная кривая получалась путём соединения точек, находящихся в диапазоне нагрузок, при которых существует вероятность появления первых разрушений в покрытии, т.е. в промежутке, ограниченном маркерами «Без разрушений» и «С разрушением». Ось X соответствует количеству циклов, ось Y – приложенной нагрузке во время ударно-циклических испытаний.

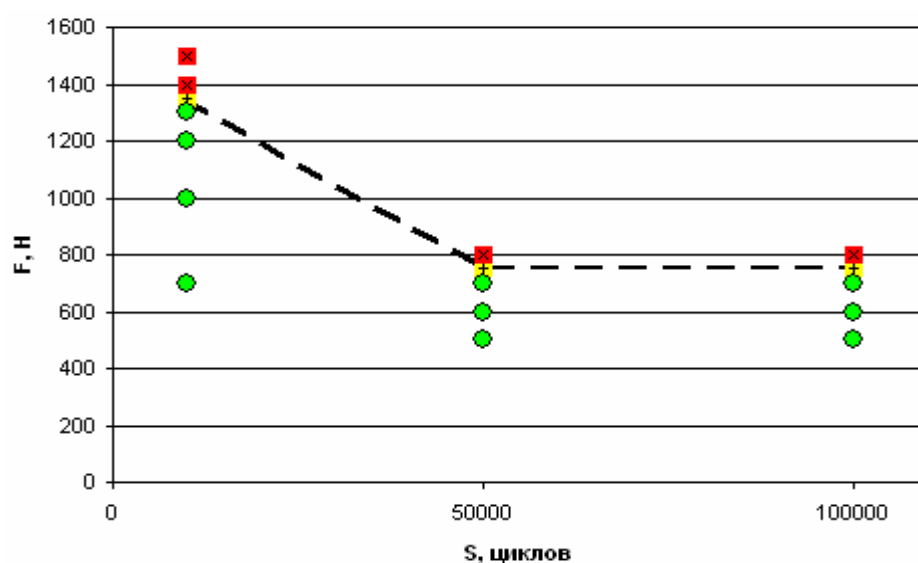


Рисунок 45 – Зависимость критической нагрузки от количества циклов.

Покрытие Mo-C-N-Ag

На рисунках 46 – 48 приведены изображения лунок, полученных после импакт-тестирования исследуемых образцов. На рисунках присутствуют 2 фотографии лунок, полученных при нагрузках близких к критическим, но при которых разрушение покрытий ещё не происходит и уже произошло. Также, отдельно показаны характерные для данной критической нагрузки разрушения при большем увеличении.

Эксперименты при 10^4 циклов показали, что помимо выкрашивания материала покрытия, по краям лунки наблюдается кольцевая трещина, появление которой связано с максимальными растягивающими напряжениями, возникающими в покрытии во время приложения нагрузки (рисунок 46). Отметим практически полное отсутствие внутри лунок продуктов износа.

При увеличении количества циклов происходит снижение критической нагрузки до значений 700 – 800 Н при которых в покрытиях отсутствуют признаки разрушений. (рисунок 47). При 700 Н продуктов износа в лунке обнаружено не было. При увеличении нагрузки до 800 Н было обнаружено небольшое количество продуктов износа, расположенных ближе к периферии зоны нагружения, где разрушение покрытия максимально. Это свидетельствует о том, что, скорее всего, продукты износа состоят из материала покрытия. Стоит отметить, что разрушение покрытия происходит в промежуточной области между центром и краем лунки.

Дальнейшее увеличение количества циклов испытаний до 10^5 не привело к дополнительному снижению критической нагрузки. Она осталась также на уровне 700 – 800 Н. Однако интенсивность разрушения покрытия значительно увеличилась (рисунок 48). Как и при 5×10^4 циклов, основные разрушения происходили в промежуточной зоне лунки, между центром и краем.

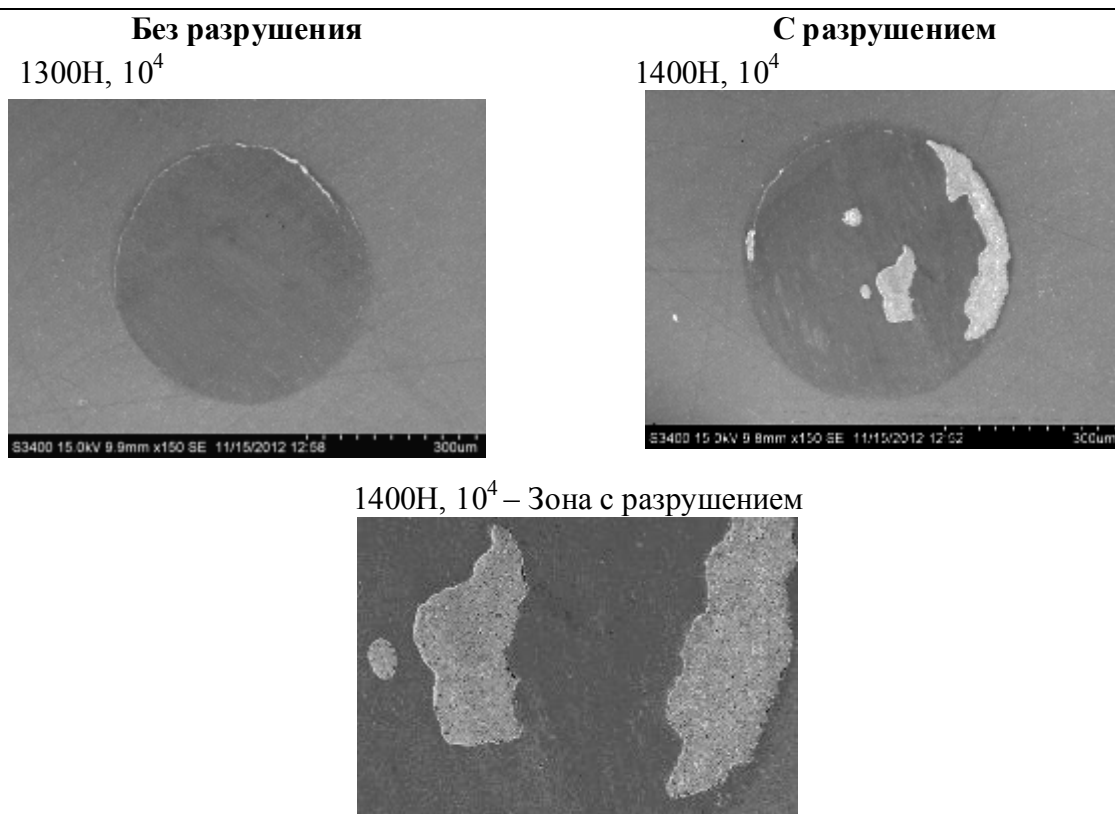


Рисунок 46 – Фотографии лунок после импакт-тестирования покрытия Мо-С-
N-Ag. 10^4 циклов

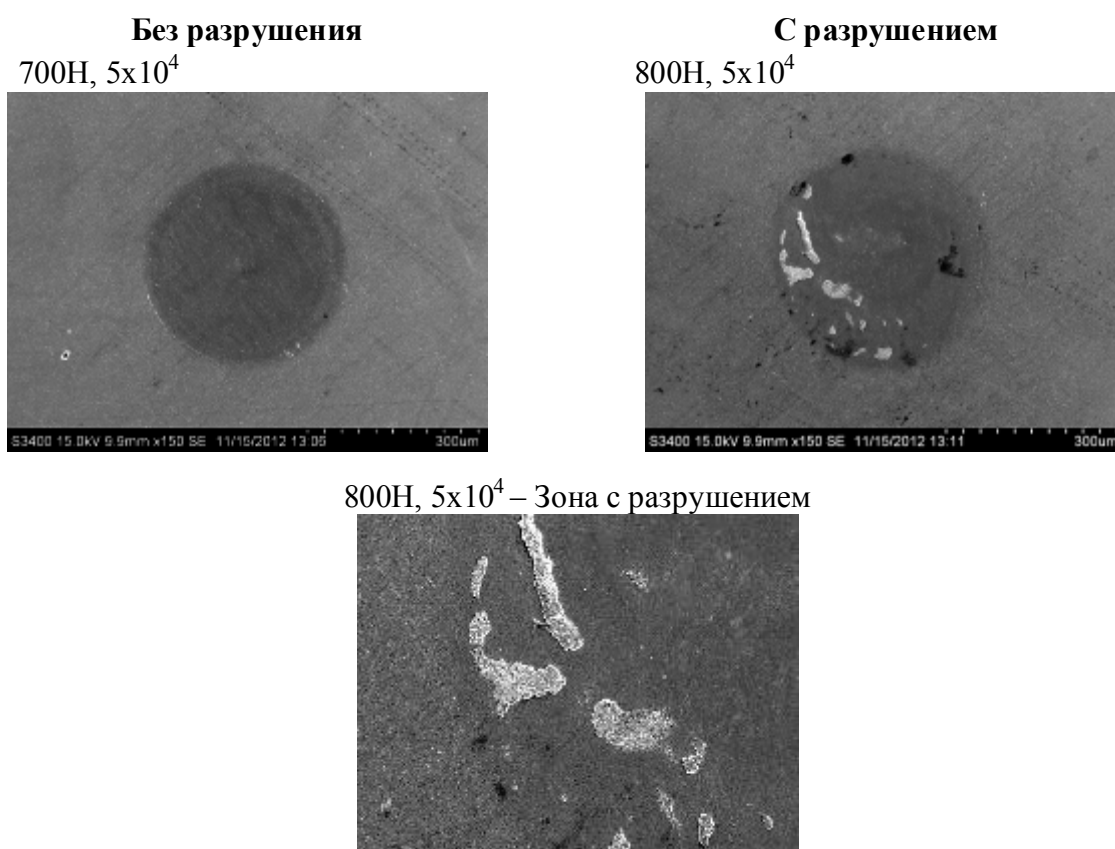


Рисунок 47 – Фотографии лунок после импакт-тестирования покрытия Мо-С-
N-Ag. 5×10^4 циклов

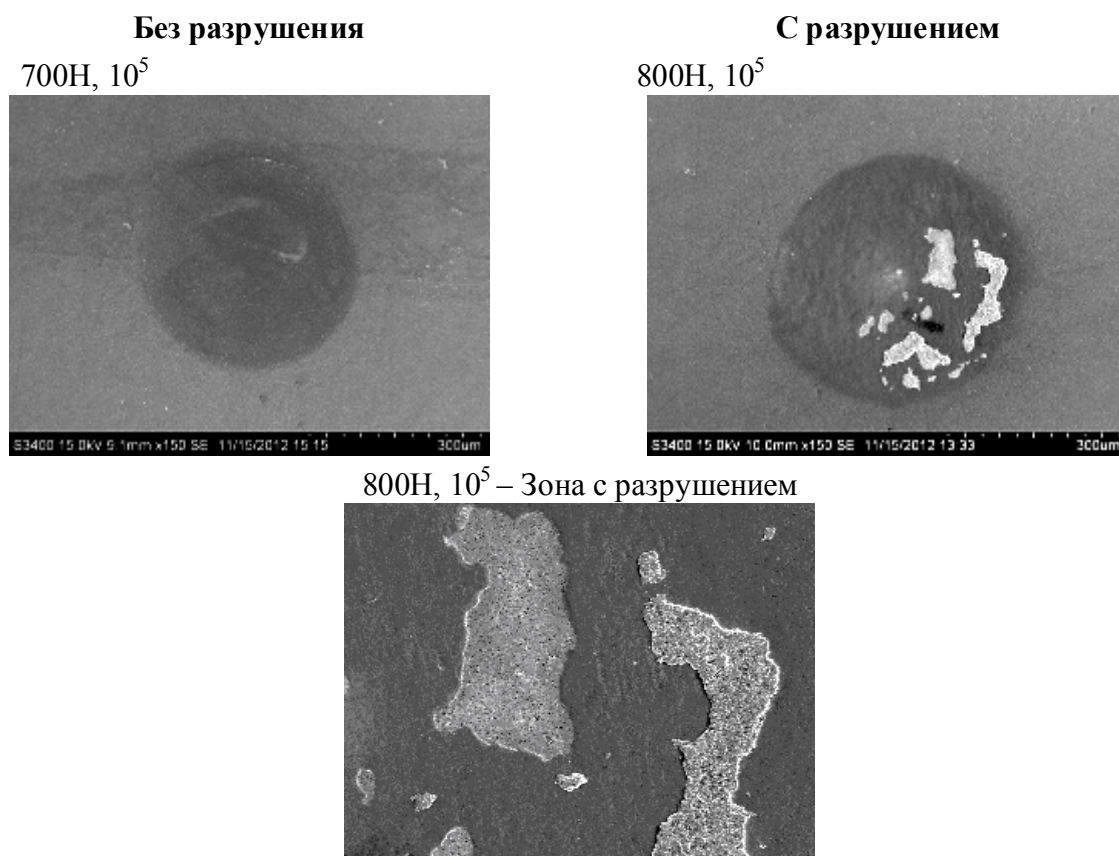


Рисунок 48 – Фотографии лунок после импакт-тестирования покрытия Мо-С-
N-Ag 10^5 циклов

5.7 Покрyтия Мо-С-N-Au

Известно, что золото, наряду с серебром, являясь пластичным металлом с низким модулем сдвига, может использоваться как компонент антифрикционных покрытий [82].

Покрyтия Мо-С-N-Au были получены методом магнетронного распыления элементных мишеней (молибден, углерод) комбинированным с ионным распылением мишени из золота по режимам, использованным для покрытий Мо-С-N-Ag. Ток ионного источника составлял 20, 30 и 40 мА. Было проведено сравнение механических, трибологических и прочностных свойств покрытий Мо-С-N, легированных золотом и серебром. Полученные результаты показали, что твердость покрытий Мо-С-N-Au была выше в сравнении с покрытиями Мо-С-N-Ag, полученными по аналогичным

режимам. Покрyтия Mo-C-N-Au (20 мА, N₂), с содержанием золота 1 ат.%, обладали наибольшей твердостью $35,0 \pm 1,9$ ГПа. Твердость покрyтий Mo-C-N-Au (30 мА, N₂) с содержанием золота 6% составляла $27,1 \pm 2,7$ ГПа. Увеличение тока ионного источника (40 мА) приводило к повышению концентрации золота в покрyтии Mo-C-N-Au до 8 ат.%, что сопровождалось снижением твердости до $17 \pm 1,6$ ГПа. Покрyтия Mo-C-N-Au вне зависимости от содержания золота обладали низкими значениями коэффициента трения при комнатной температуре (0,30 – 0,35).

Значения коэффициентов трения для покрyтия (40 мА, N₂) при динамических трибологических испытаниях приведены на рисунке 49.

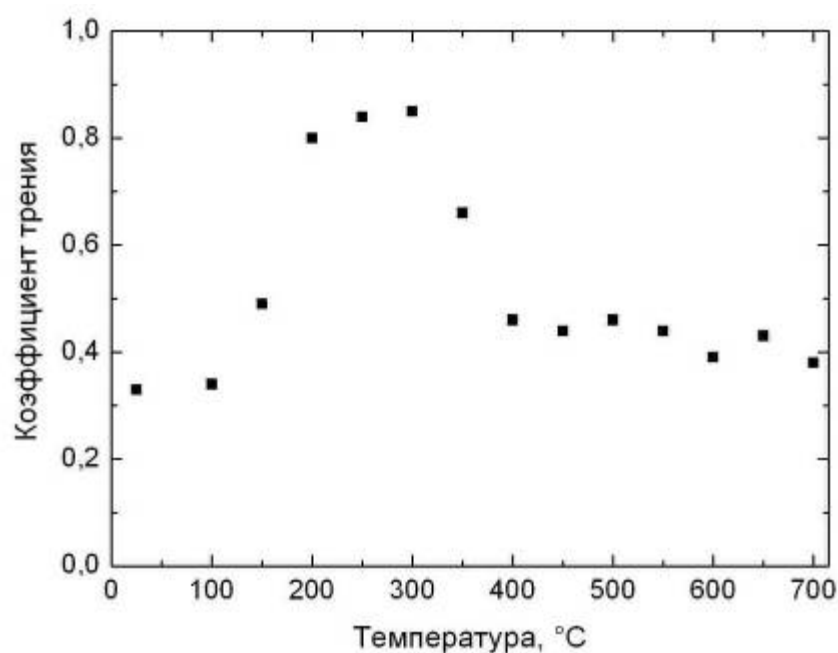


Рисунок 49 – Зависимость коэффициента трения покрyтия Mo-C-N-Au (40 мА, N₂) от температуры испытаний

Видно, что в диапазоне температур 25 – 100 °C значения коэффициента трения покрyтий Mo-C-N-Au практически не меняются и составляют 0,32 – 0,33. Это свидетельствует о том, что десорбция влаги на поверхности покрyтия не влияет на трибологические характеристики. При нагреве до температуры 150 °C коэффициент трения начинал возрастать. При 200 °C его значение достигало 0,80 и сохранялось до температуры 300 °C. Аналогично

покрытиям Mo-C-N-Ag, наблюдалось снижение коэффициента трения до 0,45 при температуре 400 °С, что, по-видимому, связано с частичным окислением поверхности покрытия. Значения коэффициента трения покрытий Mo-C-N-Au при температурах 400 – 700 °С находились в диапазоне 0,39 – 0,45. Таким образом, зависимость коэффициента трения от температуры в системе Mo-C-N-Au практически не отличалась от системы Mo-C-N-Ag.

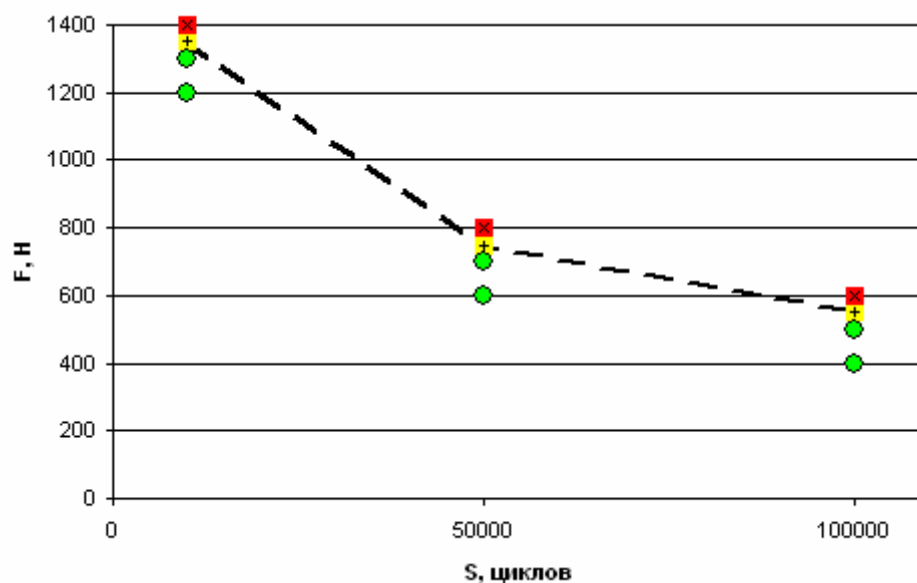


Рисунок 50 – Зависимость критической нагрузки от количества циклов.

Покрyтие Mo-C-N-Au

Также была выполнена оценка усталостной прочности покрытий Mo-C-N-Au. Анализ полученных усталостных кривых позволил сделать вывод о том, что оба покрытия Mo-C-N-Au и Mo-C-N-Ag обладают высокой стойкостью к ударно-циклическим воздействиям: при 10^4 и 5×10^4 циклов значения критических нагрузок у покрытий совпадают. При увеличении количества циклов до 10^5 покрытия Mo-C-N-Ag продемонстрировали большую стойкость к циклическим ударно-динамическим нагрузкам. В покрытиях Mo-C-N-Ag следы разрушений обнаружены не были после испытаний при 700 Н, тогда как для покрытий Mo-C-N-Au максимальная нагрузка без разрушения составляла 500 Н. Для покрытий Mo-C-N-Au по

сравнению с покрытиями Mo-C-N-Ag характерна меньшая выраженность лунок и большее количество продуктов износа.

Таким образом установлено, что введение пластичных металлов (Ag, Au) в состав покрытий Mo(C,N) позволяет существенно повысить трибологические характеристики при повышенных температурах. Тем не менее стоит отметить следующее: использование серебра в качестве легирующего элемента приводит к образованию дополнительной высокотемпературной твердой смазки (молибдата серебра) при нагреве, что в сочетании с его меньшей стоимостью относительно золота делает его более перспективным материалом для нанокпозиционных покрытий с низким коэффициентом трения.

Глава 6. ИСПЫТАНИЯ ДЕТАЛЕЙ С ПОКРЫТИЯМИ Ti-Zr-C-O-N

В период с 06.12.2013 по 12.02.2014 на предприятии ОАО «Автофрамос», производящем автомобили Renault, в цехе сварки были проведены испытания стойкости направляющих штифтов Pilot 200/201 длиной 90 мм и диаметром рабочей части 16 мм, изготовленных из стали 38NCD4 (аналог 35XГН) (58 – 62 HRC). Данные штифты используются для точного позиционирования деталей кузова автомобилей на стендах точечной сварки и подвергаются сильному трению и износу. К рабочей поверхности направляющих штифтов приложены сильные касательные напряжения со стороны стальных деталей, подвергающихся сварке в момент их установки и снятия со сварочного стенда. Вследствие чего происходит постепенный износ штифтов, в конечном итоге сказывающийся на точности установки деталей. С целью увеличения срока службы штифтов на их рабочую поверхность были осаждены нанокomпозиционные износостойкие покрытия Ti-Zr-C-O-N методом магнетронного распыления СВС-мишеней. Осаждение покрытий проводилось в лаборатории НУЦ СВС НИТУ «МИСиС». На предприятии ОАО «Автофрамос» проводились сравнительные испытания двух групп образцов: штифтов с покрытиями TiN, осажденными катодно-дуговым методом, и штифтов с покрытиями Ti-Zr-C-O-N, разработанными и полученными в НУЦ СВС НИТУ «МИСиС». Результаты испытаний показали (Приложение А), что к настоящему времени штифты с покрытием Ti-Zr-C-O-N проработали в 32000 сварочных циклов, что в 1,5 раза дольше, по сравнению со штифтами с покрытием TiN. Испытания штифтов с покрытием Ti-Zr-C-O-N продолжаются.

ОБЩИЕ ВЫВОодЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработаны новые составы и оптимизированы технологические параметры получения нанокomпозиционных покрытий триботехнического назначения в системах Ti-Zr-C-O-(N), Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C и Mo-C-N-Ag методом магнетронного распыления с использованием различных типов металлических, неметаллических и композиционных мишеней.
2. Выполнен сравнительный анализ структуры, механических и трибологических характеристик покрытий в системе Ti-Zr-C-O-N. Установлено, что введение азота в состав рабочего газа приводит к вырождению текстуры покрытий и уменьшению размера кристаллитов твердого раствора (Ti,Zr)(C,O,N), что приводит к увеличению твердости. Показано, что оптимальным, с точки зрения трибологических свойств в интервале температур 25 – 500 °C, является покрытие с 4 ат.% Zr, имеющее максимальную твердость 40 ГПа. Увеличение содержания Zr приводит к существенному снижению скорости изнашивания покрытий при температурах ниже 300°C, однако сопровождается возрастанием коэффициента трения.
3. Получены нанокomпозиционные покрытия Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C методом магнетронного распыления композиционных мишеней, состоящих из сегментов Ti-Al-Si-C-N и Mo-Se-C. Показано, что с увеличением содержания MoSe₂ и C происходит уменьшение размера кристаллитов ГЦК-фазы и снижение степени кристалличности структуры. При этом коэффициент трения μ при комнатной температуре снижался более чем на порядок с 0,75 до 0,05 по сравнению с базовым покрытием Ti-Al-Si-C-N. При увеличении доли антифрикционных компонентов твердость покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C снижалась. Значения приведенного износа покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C оказались на один-два порядка ниже, чем у базового покрытия Ti-Al-Si-C-N. Показано, что наноструктурные покрытия Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C демонстрируют низкий коэффициент трения ($\mu < 0,15$) до 300 °C.

4. Получены нанокпозиционные покрытия Mo-C-N-Ag путем одновременного распыления Mo, C и Ag мишеней. Показано, что покрытия, полученные в газовой смеси Ar + 15 %N₂ состоят из ГЦК-фазы Mo(C,N) и металлического серебра, а при осаждение покрытий в чистом азоте формируется многофазная структура, состоящая из c-MoN, h-Mo₂C, Ag, Mo, и a-C. Установлено, что в процессе нагрева в покрытиях Mo-C-N-Ag происходит образование фаз оксида молибдена и молибдата серебра, выполняющих роль высокотемпературных твердых смазок в интервале температур 400 – 700 °С и обеспечивающих не только снижение коэффициента трения более чем в два раза ($\mu < 0,40$) по сравнению с покрытиями MoN и Mo(C,N), но и увеличение износостойкости. Формирование покрытий Mo-C-N-Ag с высокой объемной долей свободного углерода, который выполняет роль твердой смазки, обеспечивает низкий коэффициент трения ($< 0,30$) в интервале температур 25 – 300 °С.

5. Зарегистрированы “ноу-хау” на новые составы покрытий и способ их получения: «Нанокпозиционные антифрикционные покрытия для работы в широком интервале температур» зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау ОИС № 39-164-2012 от 25.10.2012 и «Способ осаждения нанокпозиционных антифрикционных покрытия для работы в широком интервале температур», № 9-164-2013 ОИС от 29 марта 2013 г.

6. В условиях серийного производства на заводе ОАО “Автофрамос”, Renault, (г. Москва) проведены испытания изделий с износостойким покрытием Ti-Zr-C-O-N. Осаждение покрытий Ti-Zr-C-O-N на поверхность штифтов точного позиционирования деталей на сварочных стендах позволило повысить ресурс работы данных деталей более чем в полтора раза по сравнению с штифтами с покрытием TiN. Штифты с покрытием Ti-Zr-C-O-N продолжают работать дальше.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Hogmark S., Jacobson S., Larsson M. Design and evaluation of tribological coatings // *Wear*. – 2000. – V. 246. – P. 20 – 33.
- 2 Conley P.L., Packard D., Purdy W. Space vehicle mechanisms. – Wiley, 1998. – P. 794.
- 3 Muratore C., Voevodin A.A. Chameleon Coatings: Adaptive Surfaces to Reduce Friction and Wear in Extreme Environments // *Annual Review of Materials Research*. – 2009. – V. 39. – P. 297 – 324.
4. Kutschej K., Mayrhofer P.H., Kathrein M., Polcik P., Mitterer C. A new low-friction concept for $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ based coatings in high-temperature applications // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 188 – 189. – P. 358 – 363.
- 5 Soković M., Bahr M., On the inter-relationships of some machinability parameters in finish machining with cermet TiN (PVD) coated tools // *Journal of Materials Processing Technology*. – 1998. – V. 78. – P. 163 – 170.
- 6 Polcar T., Parreira N.M.G., Cavaleiro A. Structural and tribological characterization of tungsten nitride coatings at elevated temperature // *Wear*. – 2008. – V.265. – P. 319 – 326.
- 7 Bowden F.P., Tabor D. The Friction Lubrication of Solids. Part I. – Clarendon Press, Oxford. – 1954. – P. 374.
- 8 Polcar T., Parreira N.M.G., Cavaleiro A. Structural and tribological characterization of tungsten nitride coatings at elevated temperature // *Wear*. – 2008. – V.265. – P. 319 – 326.
- 9 López G., Staia M.H. High-temperature tribological characterization of zirconium nitride coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V. 200. – P. 2092 – 2099.
- 10 Gulbiński W., Suszko T., Gilewicz A., Warcholiński B., Kukliński Z. Structure and high-temperature tribological behavior of Ti–Si–C nanocomposite thin films // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V. 200. – P. 4179 – 4184.
- 11 Scheerer H., Hoche H., Broszeit E., Berger C. Tribological properties of sputtered CrN coatings under dry sliding oscillation motion at elevated

- temperatures // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V. 142 – 144. – P. 1017 – 1022.
- 12 Polcar T., Cvrček L., Šíroky P., Novák R. Tribological characteristics of CrCN coatings at elevated temperature // Vacuum. – 2005. – V. 80. – P. 113 – 116.
- 13 Singer I.L., Fayeulle S., Ehni P.D. Wear Behavior of triode-sputtered MoS₂ coatings in dry sliding contact with steel and ceramics // Wear. – 1996. – V.195. – P. 7 – 20.
- 14 Buck V. Morphological properties of sputtered MoS₂ films // Wear. – 1983. – V.91. – P. 81 – 88.
- 15 Hilton M.R., Bauer R., Fleischauer P.D. Tribological performance and deformation of sputter-deposited MoS₂ solid lubricant films during sliding wear and indentation contact // Thin Solid Films. – 1990. – V. 188. – P. 19 – 36.
- 16 Jamison W.E., Cosgrove S.L. Friction characteristics of transition metal disulfides and diselenides // A S L E Transactions. – 1971. – V. 14. – P. 62 – 72.
- 17 Spalvins T. A review of recent advances in solid film lubrication // The Journal of Vacuum Science and Technology A – 1987. – V. 5. – P. 12 – 19.
- 18 Moser J., Levy F. Crystal reorientation and wear mechanisms in MoS₂ lubricating thin films investigated by TEM // Journal of Materials Research – 1993. – V. 8. – P. 6 – 13.
- 19 Spirko J.A., Neiman M.L., Oelker A.M., Klier K. Electronic structure and reactivity of defect MoS₂: Relative stabilities of clusters and edges, and electronic surface states // Surface Science. – 2003. – V. 542. – P. 192 – 204.
- 20 T. Spalvins, Tribological properties of sputtered MoS₂ films in relation to film morphology // Thin Solid Films. – 1980. – V. 73. – P. 91 – 97.
- 21 Hu J.J., Wheeler R., Zabinski J.S., Shade P.A., Shiveley A., Voevodin A.A., Transmission electron microscopy analysis of Mo-W-S-Se film sliding contact obtained by using focused ion beam microscope and in situ microtribometer // Tribology Letters – 2008. – V. 32. – P. 49 – 57.
- 22 Lauwerens W., Wang J., Navratil J., Wieers E. // Humidity resistant MoS₂ films

prepared by pulsed magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology – 2000. – V. 131. – P. 16 – 21.

23 Roberts E.W., Price W.B. Advances in molybdenum disulphide film technology for space applications // Proceedings of European Space Mechanisms and Tribology Symposium. – 1996. – V. 6. – P. 73–78.

24 Stupp B.C. Synergistic effects of metals co-sputtered with MoS₂ // Thin Solid Films. – 1981. – V. 84. – P. 257 – 266.

25 Zabinski J.S., Bultman J.E., Sanders J.H., Hu J.J., Multi-environmental lubrication performance and lubrication mechanism of MoS₂/Sb₂O₃/C composite films // Tribology Letters. – 2006. – V. 23. – P. 55 – 63.

26 Teer D.G. New solid lubricant coatings // Wear. – 2001. – V. 251. – P. 1068 – 1074.

27 Renevier N. M., Hampshire J., Fox V., Witts C., Allen J., Teer D. G. Advantages of using self-lubricating, hard, wear-resistant MoS₂-based coatings // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V. 142 – 144. – P. 67 – 77.

28 Savan A., Pfluger E., Goller R., Gissler W. Use of nanoscaled multilayer and compound films to realize a soft lubrication phase within a hard, wear-resistant matrix // Surface and Coatings Technology. – 2000. – V. 126. – P. 159 – 165.

29 Gilmore R., Baker M. A., Gibson P. N. Gissler W., Stoiber M., Losbichler P., Mitterer C. Low-friction TiN–MoS₂ coatings produced by dc magnetron co-deposition // Surface and Coatings Technology – 1998. – V. 108 – 109. – P. 345 – 351.

30 Ding X., Zeng T., Unbalanced magnetron sputtered Ti–Si–N: MoS_x composite coatings for improvement of tribological properties // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 198. – P. 432 – 436.

31 Gilmore R., Baker M.A., Gibson P.N., Gissler W. Preparation and characterisation of low-friction TiB₂-based coatings by incorporation of C or MoS₂ // Surface and Coatings Technology. – 1998. – V. 105. – P. 45 – 50.

32 Shtansky D.V., Lobova T.A., Fominski V.Yu., Kulinich S.A., Lyasotsky I.V., Petrzhyk M.I., Levashov E.A., Moore J.J. Structure and

- tribological properties of WSe_x , WSe_x/TiN , WSe_x/TiCN and $\text{WSe}_x/\text{TiSiN}$ coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 183. – P. 328 – 336.
- 33 Donnet C., Martin J.M., Le Mogne Th., Belin M. Super-low friction of MoS_2 coatings in various environments // *Tribology International*. – 1996. – V. 29. – P. 123 – 128.
- 34 Shtansky D.V., Sheveyko A.N., Sorokin D.I., Lev L.C., Mavrin B.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Structure and properties of multi-component and multilayer $\text{TiCrBN}/\text{WSe}_x$ coatings deposited by sputtering of TiCrB and WSe_2 targets // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – V. 202. – P. 5953 – 5961.
- 35 Bragg W.H. *An Introduction to Crystal Analysis*. – London: G. Bell. – 1928. – P. 168.
- 36 Аксенов И.И., Стрельницкий В.Е. Синтез безводородных пленок алмазоподобного углерода. Обзор // 12 Международный. Симпозиум “Тонкие пленки в электронике”, Харьков. – 2001. – С. 96 – 105.
- 37 Robertson J. Properties of diamond-like carbon // *Surface and Coatings Technology* – 1992. – Vol. 50. – P. 185 – 203.
- 38 Grill A. Tribology of diamond-like carbon and related materials: an updated review // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – Vol. 94 – 95. – P. 507 – 513.
- 39 Donnet C. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review // *Surface and Coatings Technology*. – 1998. – Vol. 100 – 101. – P. 180 – 186.
- 40 Wei Q., Narayan J., Superhard diamond-like carbon: preparation, theory, and properties // *International Materials Reviews*. – 2000. – Vol. 45. – P. 133 – 164.
- 41 Voevodin A.A., Donley M.S., Zabinski J.S. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – Vol. 92. – P. 42 – 49.
- 42 Стрельницкий В.Е., Кулеба В.И., Гамуля Г.Д., Островская Е.Л., Остапенко И.Л., Падалка В.Г., Тимошенко А.И. Исследование триботехнических

характеристик углеродных покрытий на воздухе и в вакууме // Сверхтвердые материалы. – 1987. – № 6. – С. 7 – 10.

43 Aksenov I.I., Maksimov M.G., Palij Yu.Ya, Strel'nitskij V.E. Tribological behavior of diamond-like carbon coating at high rate of sliding // Diamond and Related Materials. – 1999. – Vol. 2. – P. 866 – 870.

44 Aksenov I.I., Strel'nitskij V.E., Vacuum-arc discharge as an instrument for PVD process of DLC films deposition // Proceedings of ISDF – 5. – Kharkov. – 2002. – P. 39 – 64.

45 Aksenov I.I., Strel'nitskij V.E. Properties of diamond-like coatings prepared by vacuum arc deposition // Surface and Coatings Technology. – 1991. – V. 47. – P. 98 – 105.

46 Boxman R.L., Zhitomirsky V., Alterkop B., Gidalevich E., Beilis I.I., Keidar M., Goldsmith S. Recent progress in filtered vacuum arc deposition // Surface and Coatings Technology. – 1996. – V. 86 – 87. – P. 243 – 253.

47 Martin P.J., Bendavid A. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 396. – P. 1 – 15.

48 Hakovirta M., Tiainen V.M., Pekko P. Techniques for filtering graphite macroparticles in the cathodic vacuum arc deposition of tetrahedral amorphous carbon films // Diamond and Related Materials. – 1999. – Vol. 8. – P. 1183-1192.

49 Takikawa H., Izumi K., Miyano R., Sakakibara T. DLC thin film preparation by cathodic arc deposition with a super droplet-free system // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 163 – 164. – P. 368 – 373.

50 Aksenov I.I., Strel'nitskij V.E. Wear resistance of diamond-like carbon coatings // Surface and Coatings Technology. – 1991. – Vol. 47. – P. 252 – 256.

51 Voevodin A.A., Phelps A.W., Donley M.S., Zabinski J.S. Friction induced phase transformation of pulsed laser deposited diamond-like carbon // Diamond and Related Materials. – 1996. – Vol. 5. – P. 1264 – 1269.

52 Krumpiegl T., Meerkamm H., Fruth W., Schaufler C., Erkens G., Bohner H. Amorphous carbon coatings and their tribological behaviour at high temperatures

and in high vacuum // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 120-121. – P. 550 – 560.

53 Liu H., Tanaka A., Umeda K. The tribological characteristics of diamond-like carbon films at elevated temperatures // Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 346. – P.162 – 168.

54 Hultman L., Neidhardt J., Hellgren N., Sjostrom H., Sundgren J.E. Fullerene-like carbon nitride: a resilient coating material // MRS Bulletin. – 2003. – Vol. 28. – P. 194-202.

55 Sjostrom H., Stafstrom S., Boman M., Sundgren J.-E. Superhard and elastic carbon nitride thin films having fullerene-like microstructure // Physical Review Letters.– 1995. – Vol. 75. – P. 1336 – 1339.

56 Neidhardt J., Czigany Z., Brunell I.F., Hultman L. Growth of fullerene-like carbon nitride thin solid films by reactive magnetron sputtering; role of low-energy ion irradiation in determining microstructure and mechanical properties // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 93. – P. 3002 – 3014.

57 Broitman E., Hellgren N., Wanstrand O., Johansson M.P., Berlind T., Sjostrom H., Sundgren J.-E., Larsson M., Hultman L. Mechanical and tribological properties of CN_x films deposited by reactive magnetron sputtering // Wear. – 2001. – Vol. 248. – P. 55 – 64.

58 Стрельницкий В.Е., Аксенов И.И., Васильев В.В., Воеводин А.А., Джонс Дж. Г., Забински Дж. С. Исследование плёнок алмазоподобного углерода и соединений углерода с азотом, синтезированных вакуумно-дуговым методом // ФИП. – 2005. – т. 3. – № 1 – 2.

59 Voevodin A.A., Jones J.G., Zabinski J.S., Czigany Zs., Hultman L. Growth and structure of fullerene-like CN_x thin films produced by pulsed laser ablation of graphite in nitrogen // Journal of Applied Physics. – 2002. – Vol. 92. – P. 4980 – 4988

60 Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61. – P. 1409 – 1410.

- 61 Chhowalla M., Ferrari A.C., Robertson J., Amaratunga G.A.J. Evolution of sp^2 bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol. 76. – P. 1419 – 1421.
- 62 Sobota J., Sorensen G., Jensen H., Bochnicek Z., Holy V. C-N/MeN nanocomposite coatings, deposition and testing of performance // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 142 – 144. – P. 590 – 595.
- 63 Jensen H., Sorensen G., Mannike I., Muktepavela F., Sobota J. Reactive sputtering of nanostructured multilayer coatings and their tribological properties // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 116 – 119. – P. 1070 – 1075.
- 64 Sobota J., Sorensen G., Jensen H., Kubena J., Holy V. Temperature stability of C-N/NbN nanocomposite multilayers // *Diamond and Related Materials*. – 2000. – Vol. 9. – P. 587 – 591.
- 65 E. Silva, M. Rebelo de Figueiredo, R. Franz, R. Escobar Galindo, C. Palacio, A. Espinosa, S. Calderon V., C. Mitterer, S. Carvalho. Structure-property relations in ZrCN coatings for tribological applications // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 205. – P. 2134 – 2141.
- 66 Jensen H., Sobota J., Sørensen G. // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – Vol. 94-95. – P. 174 – 178.
- 67 Sobota J., Bochnicek Z., Holy V. Friction and wear properties of C-N/MeN_x nanolayer composites // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 433. – P. 155 – 159.
- 68 Polcar T., Novák R., Šíroky P. The tribological characteristics of TiCN coating at elevated temperatures // *Wear*. – 2006. – Vol. 260. – P. 40 – 49.
- 69 Lackner J.M., Waldhauser W., Ebner R., Keckés J., Schöberl T. Room temperature deposition of (Ti,Al)N and (Ti,Al)(C,N) coatings by pulsed laser deposition for tribological applications // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 177 – 178. – P. 447 – 452.
- 70 Abraham S., Choi E.Y., Kang N., Kim K.H. Microstructure and mechanical properties of Ti-Si-C-N films synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 202. – P. 915 – 919.

- 71 Ma S.L., Ma D.Y., Guo Y., Xu B., Wu G.Z., Xu K.W., Chu P. K. Synthesis and characterization of super hard, self-lubricating Ti–Si–C–N nanocomposite coatings // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – P. 6350 – 6355.
- 72 Gulbiński W., Suszko T., Gilewicz A., Warcholiński B., Kukliński Z. Structure and high-temperature tribological behavior of Ti–Si–C nanocomposite thin films // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200. – P. 4179 – 4184.
- 73 Gilmore R., Baker M.A., Gibson P.N., Gissler W. Comparative investigation of multilayer TiB₂/C and co-sputtered TiB₂-C coatings for low-friction applications // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 116–119. – P. 1127 – 1132.
- 74 Sliney H. E. Solid lubricant materials for high temperatures – a review // *Tribology International*. – 1982. – Vol. 15. – P. 303 – 315.
- 75 Bowden F.P., Tabor D. *The Friction and Lubrication of Solids*. – New York: Oxford University Press, 2001. – P. 424.
- 76 Arnell R.D., Soliman F.A. The effects of speed, film thickness and substrate surface roughness on the friction and wear of soft metal films in ultrahigh vacuum // *Thin Solid Films*. – 1978. – Vol. 53. – P. 333 – 341.
- 77 Spalvins T. A review of recent advances in solid film lubrication // *The Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1987. – Vol. 5. – P. 212 – 219.
- 78 Sliney H.E. The use of silver in self-lubricating coatings for extreme temperatures // *ASLE Trans.* – 1986. – Vol. 29. – P. 370 – 376.
- 79 Mulligan C.P., Blanchet T.A., Gall D. CrN–Ag nanocomposite coatings: Tribology at room temperature and during a temperature ramp // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204. – P. 1388 – 1394.
- 80 Mulligan C.P., Blanchet T.A., Gall D. CrN – Ag nanocomposite coatings: High-temperature tribological response // *Wear*. – 2010. – Vol. 269. – P. 125 – 131.
- 81 Mitterer C., Lenhart H., Mayrhofer P.H., Kathrein M. Sputter-deposited Al–Au coatings // *Intermetallics*. – 2004. – Vol. 12. – P. 579 – 587.

- 82 J.J. Hu, C. Muratore, A.A. Voevodin, Silver diffusion and high-temperature lubrication mechanisms of YSZ–Ag–Mo based nanocomposite coatings // *Composites Science and Technology*. – 2007. – Vol. 67. – P. 336 – 347.
- 83 S.M. Aouadi, Y. Paudel, W.J. Simonson, Q. Ge, P. Kohli, C. Muratore, A.A. Voevodin, Tribological investigation of adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag coatings with high sulfur content // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 203. – P. 1304 – 1309.
- 84 Magnelli A. Structures of the ReO₃-type with recurrent dislocations of atoms – homologous series of molybdenum and tungsten oxides // *Acta Crystallographica* – 1953. – Vol. 6. – P. 495 – 500.
- 85 Woydt M., Skopp A., Dorfel I., Witke K. Wear engineering oxides/anti-wear oxides // *Wear*. – 1998. – Vol. 218. – P. 84 – 95.
- 86 Lugscheider E., Knotek O., Bobzin K., Barwulf S. Tribological properties, phase generation and high temperature phase stability of tungsten- and vanadium-oxides deposited by reactive MSIP-PVD process for innovative lubrication applications // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 133 – 134. – P. 362 – 368.
- 87 Bhushan B. *Modern tribology handbook*, Vol. II. – CRC Press, 2001. – P. 1760.
- 88 Lugscheider E., Barwulf S., Barimani C. Properties of tungsten and vanadium oxides deposited by MSIP–PVD process for self-lubricating applications // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 120–121. – P. 458 – 464.
- 89 Gassner G., Mayrhofer P.H., Kutschej K., Mitterer C., Kathrein M. A new low friction concept for high temperatures: lubricious oxide formation on sputtered VN coatings // *Tribology Letters*. – 2004. – Vol. 7. – P. 751 – 756.
- 90 Hovsepian P.Eh., Lewis D.B., Munz W.D. Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 133 – 134. – P. 166 – 175.
- 91 Constable C.P., Yarwood J., Hovsepian P.Eh., Donohue L.A., Lewis D.B., Munz W.D. Structural determination of wear debris generated from sliding wear

- tests on ceramic coatings using Raman microscopy // The Journal of Vacuum Science and Technology A. – 2000. – Vol.18. – P. 1681 – 1689.
- 92 Zhou Z., Rainforth W.M., Rother B., Ehasarian A.P., Hovsepian P.Eh., Munz W.D. Elemental distributions and substrate rotation in industrial TiAlN/VN superlattice hard PVD coatings // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 183. P. 275 – 282.
- 93 Lewis D.B., Creasey S., Zhou Z., Forsyth J.J., Ehasarian A.P., Hovsepian P.Eh. The effect of (Ti + Al)/V ratio on the structure and oxidation behaviour of TiAlN/VN nano-scale multilayer coatings // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 177 – 178. – 252 – 259.
- 94 Meidia H., Cullis A.G., Schonjahn C., Munz W.D., Rodenburg J.M. Investigation of intermixing in TiAlN/VN nanoscale multilayer coatings by energy-filtered TEM // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 151–152. – P. 209 – 213.
- 95 Munz W.D., Lewis D.B., Hovsepian P.Eh., Schonjahn C., Ehasarian A., Smith I.J. Industrial scale manufactured superlattice hard PVD coatings // Surface Engineering. – 2001. – Vol. 17. – P. 15 – 27.
- 96 Mayrhofer P.H., Hovsepian P.Eh., Mitterer C., Munz W.D. Calorimetric evidence for frictional selfadaptation of TiAlN/VN superlattice coatings // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 177 – 178. – P. 341 – 347.
- 97 Kutschej K., Mayrhofer P.H., Kathrein M., Polcik P., Mitterer C. A new low friction concept for $Ti_{1-x}Al_xN$ based coatings in high temperature applications // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 188–189. – P. 358 – 363.
- 98 Sarakinos K., Alami J., Konstantinidis S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art // Surface and Coatings Technology. – 2010. – V. 204. – P. 1661 – 1684.
- 99 Musil J., Baroch P., Vlček J., Nam K.H., Han J.G. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends // Thin Solid Films. – 2005. – V. 475. – P. 208 – 218.

- 100 Alami J., Bolz S., Sarakinos K. High power pulsed magnetron sputtering: Fundamentals and applications // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 483. – P. 530 – 534.
- 101 Musil J, Vlček J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties // Surface and Coatings Technology. – 2004. – V. 142 – 144. – P. 142 – 144.
- 102 Safi. I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 127. – P. 203-219.
- 103 Kelly P.J., Arnell R.D., Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // Vacuum. – 2000 Vol. 56. – P. 159 – 172.
- 104 Barshilia H.C., Acharya S. Ghosh M., Suresh T.N., Rajam K.S., Konchady S.M., Pai Sankar J. Performance evaluation of TiAlCrYN nanocomposite coatings deposited using four-cathode reactive unbalanced pulsed direct current magnetron sputtering system // Vacuum. – 2010. – Vol. 85. – P. 411 – 420.
- 105 Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 377 с.
- 106 Shtansky D. V., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Bashkova I. A., Sheveiko A. N., Levashov E. A.. Multicomponent nanostructured films for various tribological applications //, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2010. – Vol. 28. – P. 32–39.
- 107 Murty M.V.R. Sputtering: the material erosion tool // Surface Science. 2002. – Vol. 500. P. 523 – 544.
- 108 Gassner G., Mayrhofer P. H., Kutschej K., Mitterer C., Kathrein M. Magnéli phase formation of PVD Mo-N and W-N coatings // Surface & Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201.P. – 3335–3341.
- 109 Ma S., Procházka J., Karvánková P., Ma Q., Niu X., Wang X., Ma D., Xu K., Vepřek S. Comparative study of the tribological behaviour of superhard

- nanocomposite coatings nc-TiN/a-Si₃N₄ with TiN // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 194. – pp. 143 – 148.
- 110 Kutschej, N. Fateh, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, C. Mitterer. Comparative study of Ti_{1-x}Al_xN coatings alloyed with Hf, Nb, and B // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 113 – 117.
- 111 M. Pfeiler, K. Kutschej, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein. The effect of increasing V content on structure, mechanical and tribological properties of arc evaporated Ti–Al–V–N coatings // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2009. – Vol. 27. – P. 502 – 506.
- 112 Bobzin K., Bagcivan N., Ewering M., Brugnara R.H., Theiß S.. DC-MSIP/HPPMS (Cr,Al,V)N and (Cr,Al,W)N thin films for high-temperature friction reduction // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205. – pp. 2887 – 2892.
- 113 Pulugurtha S.R., Bhat D.G., Gordon M.H., Shultz J., Staia M., Joshi S.V., Govindarajan S. Mechanical and tribological properties of compositionally graded CrAlN films deposited by AC reactive magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 202. – pp. 1160 – 1166.
- 114 Wagner J., Hochauer D., Mitterer C., Penoy M., Michotte C., Wallgram W., Kathrein M. The influence of boron content on the tribological performance of Ti–N–B coatings prepared by thermal CVD // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201. – pp. 4247 – 4252
- 115 Stone D.S., Migas J., Martini A., Smith T., Muratore C., Voevodin A.A., Aouadi S.M. Adaptive NbN/Ag coatings for high temperature tribological applications // Surface and Coatings Technology. 2012. – Vol. 206. – P. 4316 – 4321.
- 116 Muratore C., Voevodin A.A., Hu J.J., Zabinski J.S. Tribology of adaptive nanocomposite yttria-stabilized zirconia coatings containing silver and molybdenum from 25 to 700 °C // Wear. – 2006. – Vol. 261. – P. 797 – 805.

- 117 Wang D.Y., Chang C.L., Hsu C.H., Lin H.N. Synthesis of Ti, Zr N hard coatings by unbalanced magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 130 P. 64 – 68.
- 118 Uglov V.V., Anishchik V.M., Zlotski S.V., Abadias G., Dub S.N. Structural and mechanical stability upon annealing of arc-deposited Ti–Zr–N coatings // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – P. 2394 – 2398.
- 119 Lin Y. W., Huang J.-H., Yu G.-P. Effect of nitrogen flow rate on properties of nanostructured TiZrN thin films produced by radio frequency magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 518. – P. 7308 – 7311.
- 120 Grigore E., Ruset C., Li X., Dong H. Zirconium carbonitride films deposited by combined magnetron sputtering and ion implantation (CMSII) // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 1889 – 1892.
- 121 Larijani M.M., Zanjanbar M.B., Majdabadi A. The effect of carbon fraction in Zr(C, N) films on the nano-structural properties and hardness // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 492. P. 735 – 738.
- 122 Donohue L.A., Cawley J., Brooks J.S. Deposition and characterisation of arc-bond sputter $\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{N}$ coatings from pure metallic and segmented targets // Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol.72. – P. 128 – 138.
- 123 Lu Y.H., Shen Y.G., Zhiu Z.F., Li K.Y. Phase configuration, nanostructure evolution, and mechanical properties of unbalanced magnetron-sputtered $\text{Ti-C}_x\text{-N}_y$ thin films // The Journal of Vacuum Science and Technology A. – 2007. – Vol. 25. – P. 1539 – 1546.
- 124 Hoerling A., Sjöln J., Willmann H., Larsson T., Odén M., Hultman L. Thermal stability, microstructure and mechanical properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$ thin films // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 6421 – 6431.
- 125 Ho W.Y., Hsu C.H., Huang D.H., Lin Y.C., Chang C.L., Wang D.Y. Corrosion behaviors of Cr(N,O)/CrN double-layered coatings by cathodic arc deposition // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 1303 – 1309.

- 126 Huang D.H., Hsu C.H., Lin Y.C., Chang C.L., Wong K.W., Ho W.Y. Thermal stability behaviors of Cr(N,O)/CrN double-layered coatings by TGA/DTA analysis // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 6681 – 6685.
- 127 Ho W.Y., Shen C.H., Chang C.L., Wang D.Y. Corrosion behaviors of Cr(N,O)/CrN multi-layered coatings by cathodic arc deposition // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 202. – P. 745 – 749.
- 128 Ariza E., Rocha L.A., Vaz F., Cunha L., Ferreira S.C., Carvalho P., Rebouta L., Alves E., Goudeau Ph., Rivière J.P. Corrosion resistance of ZrN_xO_y thin films obtained by RF reactive magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 469/470 – P. 274 – 281.
- 129 K. Tonshoff, B. Karpuschewski, A. Mohlfeld, T. Leyendecker, G. Erkens, H.G. Fuß, R. Wenke. Performance of oxygen-rich TiAlON coatings in dry cutting applications Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 108/109. – P. 535 – 542.
- 130 Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Bashkova I.A., Kharitonova M.A., Moizhess T.G., Sheveiko A.N., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Petrzhik M.I., Levashov E.A. Multifunctional Ti-(Ca,Zr)-(C,N,O,P) films for load-bearing implants // Biomaterials. – 2006. – Vol. 27. – P. 3519 – 3531.
- 131 Shtansky D.V., Levashov E.A., Glushankova N.A., D'yakonova N.B., Kulinich S.A., Petrzhik M.I., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Rossi F. Structure and properties of CaO- and ZrO₂- doped TiC_xN_y coatings for biomedical applications // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 182. – P. 101 – 111.
- 132 Smith D.L. Thin-Film deposition principles and practice. – McGraw-Hill, New York, 1995. – p. 327.
- 133 Wang Z.L., Liu Y., Zhang Z. Handbook of nanophase and nanostructured materials. – Kluwer Acad. Plenum Publishers, New York, v. 2, 2003.
- 134 Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справ. изд. / Холлек X.; под ред. Левинского Ю.В. – М.: Металлургия, 1988. – 313 с.

- 135 Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Bashkova I.A., Kharitonova M.A., Moizhess T.G, Sheveiko A.N., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Osaka A., Mavrin B.N., Levashov E.A. Ta-doped multifunctional bioactive nanostructured films // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – P. 3615 – 3624.
- 136 Tsui T.Y., Pharr G.M., Oliver W.C., Bhatia C.S., White R.L., Anders S., Brown I.G., Nanoindentation and Nanoscratching of Hard Carbon Coatings for Magnetic Disks // MRS Symposium Proceedings. – 1995. – Vol. 383. – P. 447 – 452.
- 137 Braic M., Balaceanu M., Vladescu A., Zoita C.N., Braic V. Study of (Zr,Ti)CN, (Zr,Hf)CN and (Zr,Nb)CN films prepared by reactive magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – P. 4092 – 4096.
- 138 Polcar T., Parreira N.M.G., Novák R. Friction and wear behaviour of CrN coating at temperatures up to 500 °C // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 5228 – 5235.
- 139 Polcar T., Parreira N.M.G., Cavaleiro A. Structural and tribological characterization of tungsten nitride coatings at elevated temperature // Wear. – 2008. – Vol. 265. – P. 319 – 326.
- 140 Polcar T., Vitu T., Cvrcek L., Vyskocil J., Cavaleiro A. Effects of carbon content on the high temperature friction and wear of chromium carbonitride coatings // Tribology International. – 2010. – Vol. 43. – P. 1228 – 1233.
- 141 Kutschej K., Mayrhofer P.H., Kathrein M., Polcik P., Mitterer C. A new low-friction concept for $Ti_{1-x}Al_xN$ based coatings in high-temperature applications // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 188/189. – 358 – 363.
- 142 Abad M.D., Sánchez-López J.C., Brizuela M., García-Luis A., Shtansky D.V. Influence of carbon chemical bonding on the tribological behavior of sputtered nanocomposite TiBC/a-C coatings // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 518 – P. 5546 – 5552.
- 143 Czhichos H., Klaffke D., Santer E., Woydt M. Advances in tribology: the materials point of view // Wear. – 1995. – Vol. 190. – P. 155 – 161.

- 144 Lu Y.H., Wang J.P., Shen Y.G. Effect of oxidation temperature on microstructure, mechanical behaviors and surface morphology of nanocomposite Ti-C_x-N_y thin films // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257. – P. 2769 – 2774.
- 145 Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Mavrin B.N., Rojas C., Fernandez A., Levashov E.A. Comparative investigation of TiAlC(N), TiCrAlC(N), and CrAlC(N) coatings deposited by sputtering of MAX-phase Ti_{2-x}Cr_xAlC targets // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 203. – P. 3595 – 3609.
- 146 Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N. and Moore J.J. The Structure and Properties of Ti-B-N, Ti-Si-B-N, Ti-Si-C-N and Ti-Al-C-N Coatings Deposited by Magnetron Sputtering Using Composite Targets Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) // *Journal Materials Synthesis and Processing*. – 1998. – Vol. 6. – P. 61–72.
- 147 Muratore C., Voevodin A.A. Chameleon Coatings: Adaptive Surfaces to Reduce Friction and Wear in Extreme Environments // *Annual Review of Materials Research*. – 2009. – Vol. 39. – P. 297 – 324.
- 148 Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveiko A.N. High thermal stability of TiAlSiCN coatings with “comb” like nanocomposite structure // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206. – P. 4840 – 4849.
- 149 Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveiko A.N., Shtansky D.V. Comparative study of electrochemical and impact wear behavior of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 216. – P. 273 – 281.
- 150 Polcar T., Evaristo M., Stueber M., Cavaleiro A. Synthesis and structural properties of Mo-Se-C sputtered coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 2418 – 2422.

- 151 Polcar T., Cavaleiro A. // Review on self-lubricant transition metal dichalcogenide nanocomposite coatings alloyed with carbon // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 206. – P. 686 – 695.
- 152 Dreiling I., Haug A., Holzschuh H., Chasse T. Raman spectroscopy as a tool to study cubic Ti–C–N CVD coatings // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol. 204. – P. 1008 – 1012.
- 153 L. Escobar-Alarcon, E. Camps, S. Romero, S. Muhl, I. Camps, E. Haro-Poniatowski TiCN thin films grown by reactive crossed beam pulsed laser deposition // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 2010. – Vol. 101. – P. 771 – 775.
- 154 Voevodin A.A., Zabinski J.S. Laser surface texturing for adaptive solid lubrication // Wear. – 2006. – Vol. 261. – P. 1285 – 1292.
- 155 Fominski V.Yu., Romanov R.I., Gusarov A.V., Celis J.-P. Pulsed laser deposition of antifriction thin-film MoSe_x coatings at the different vacuum conditions // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 7813 – 7821.
- 156 Mallouky A., Bernede J. C. Characterization of MoSe₂ thin films // Thin Solid Films. – 1988. – Vol. 158. – P. 285 – 298.
- 157 Pouset J., Bernede J.C. MoSe₂ Thin films synthesized by solid state reactions between Mo and Se thin films. – Revue de Physique Appliquée. – 1990. – Vol. 25. – P. 807 – 815.
- 158 Polcar T., Evaristo M., Colac R., Silviu Sandu C., Cavaleiro A. Nanoscale triboactivity: The response of Mo–Se–C coatings to sliding // Acta Materialia. – 2008. – Vol. 56. – P. 5101 – 5111.
- 159 Matthews D.T.A., Ocelik V., Bronsveld P.M., De Hosson J.Th.M. An electron microscopy appraisal of tensile fracture in metallic glasses // Acta Materialia. – 2008. Vol. 56. – P. 1762 – 1773.
- 160 Voevodin A.A., O'Neill J.P., Zabinski J.S. Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 116. – P. 36 – 45.

- 161 Martínez-Martínez D., López-Cartes C., Fernández A., Sánchez-López J.C. Comparative performance of nanocomposite coatings of TiC or TiN dispersed in a-C matrixes // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 203. – P. 756 – 760.
- 162 Bae Y.W., W.Y. Lee, Besmann T.M., Yust C.S., Blau P.I. Preparation and friction characteristics of self-lubricating TiN-MoS₂ composite coatings // Materials Science and Engineering: A. – 1996. – Vol. 209. – P. 372 – 376.
- 163 Kubart T., Polcar T., Kopecky L., Novak R., Novakova D. Temperature dependence of tribological properties of MoS₂ and MoSe₂ coating // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 193. – P. 230 – 233.
- 164 Polcar T., Evaristo M., Stueber M., Cavaleiro A. Mechanical and tribological properties of sputtered Mo–Se–C coatings // Wear. – 2009. – Vol. 266. – P. 393 – 397.
- 165 Audronis M., Kelly P.J., Arnell R.D., Leyland A., Matthews A. Deposition of multicomponent chromium boride based coatings by pulsed magnetron sputtering of powder targets // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 1616 – 1623.
- 166 Gangopadhyay S., Acharya R., Chattopadhyay A.K., Paul S. Composition and structure property relationship of low friction, wear resistant TiN–MoS_x composite coating deposited by pulsed closed-field unbalanced magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol. 203. – P. 1565 – 1572.
- 167 Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sheveiko A.N., Fernandez A., Petrzhik M.I. Comparative investigation of Al- and Cr-doped TiSiCN coatings // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205. – P. 4640 – 4648.
- 168 Rudnik P.J., Graham M.E., Sproul W.D., High rate reactive sputtering of MoN_x coatings. – Surface and Coatings Technology. – 1991. – Vol. 49. – P. 293 – 297.

- 169 Anitha V.P., Major S., Chandrashekhar D., Bhatnager M. Deposition of molybdenum nitride thin films by R.F. reactive magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. – 1996. – Vol. 79. – P. 50 – 54.
- 170 Suszko T., Gulbiński W., Jagielski J. The role of surface oxidation in friction processes on molybdenum nitride thin films // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 194. – P. 319 – 324.
- 171 Liu Q., Liu T., Fang Q.F., Liang F.J., Wang J.X. Preparation and characterization of nanocrystalline composites Mo–C–N hard films // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 503 – P. 79 – 84.
- 172 Huang Q.F., Yoon S.F., Rusli H., Yang H., Ahn J., Zhang Q. Molybdenum-containing carbon films deposited using the screen grid technique in an electron cyclotron resonance chemical vapor deposition system // Diamond and Related Materials. – 2000. – Vol. 9 – P. 534 – 538.
- 173 Gulbiński W., Suszko T. Thin films of Mo₂N/Ag nanocomposite – the structure, mechanical and tribological properties // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201. – P. 1469 – 1476.
- 174 Aouadi S.M., Paudel Y., Luster B., Stadler S., Kohli P., Muratore C., Hager C., Voevodin A.A. Adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag Tribological Nanocomposite Coatings for Aerospace Applications // Tribology Letters. – 2008. – Vol.29 – P. 95 – 103.
- 175 Öztürk A., Ezirmik K.V., Kazmanlı K., Ürgen M., Eryılmaz O.L., Erdemir A. Comparative tribological behaviors of TiN–, CrN– and MoN– Cu nanocomposite coatings // Tribology International. – 2008. – Vol.41. – P. 49 – 59.
- 176 Kazmanli M.K., Ürgen M., Cakir A.F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo–N coatings produced by cathodic arc PVD // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 167. – P. 77 – 82.
- 177 Donovan E.P., Hubler G.K., Mudholkar M.S., Thompson L.T. Ion-beam-assisted deposition of molybdenum nitride films // Surface and Coatings Technology. – 1994. – Vol. 66. – P. 499 – 504.

- 178 Linker G., Schmidt H., Politis C., Smithey R., Ziemann P. Magnetic susceptibility and defect structure of B1 phase MoN sputtered films // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1986. – Vol. 16. – P. 2167 – 2175.
- 179 Perry A.J., Baouchi A.W., Petersen J.H., Pozder S.D. Crystal structure of molybdenum nitride films made by reactive cathodic arc evaporation // *Surface and Coatings Technology*. – 1992. – Vol. 54/55. – P. 261 – 265.
- 180 Patterson P.M., Das T.K., Davis B.H. Carbon monoxide hydrogenation over molybdenum and tungsten carbides // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 251. – P. 449 – 455.
- 181 Gassner G., Mayrhofer P.H., Kutschej K., Mitterer C., Kathrein M. Magnéli phase formation of PVD Mo–N and W–N coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201. – P. 3335 – 3341.
- 182 Inumary K., Baba K., Yamanaka S. Synthesis and Characterization of Superconducting β -Mo₂N Crystalline Phase on a Si Substrate: An Application of Pulsed Laser Deposition to Nitride Chemistry // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol. 17. – P. 5935 – 5940.
- 183 Inumary K., Baba K., Yamanaka S. Preparation of superconducting molybdenum nitride MoN_x ($0.5 \leq x \leq 1$) films with controlled composition // *Physica B: Condensed Matter*. – 2006. – Vol. 383. – P. 84 – 85.
- 184 Abad M.D., Sanchez-Lopez J.C., Brizuela M., Garcia-Luis A., Shtansky D.V. Influence of carbon chemical bonding on the tribological behavior of sputtered nanocomposite TiBC/a-C coatings // *Thin solid films*. – 2010. – Vol. 518. – P. 5546 – 5552.
- 185 Solak N., Ustel F., Urgan M., Aydin S., Cakir A.F. Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 174 – 175. – P. 713 – 719.
- 186 Lv J., Lai F., Lin L., Lin Y., Huang Z., Chen R. Thermal stability of Ag films in air prepared by thermal evaporation // *Applied Surface Science*. – 2007. – Vol. 253. – P. 7036 – 7040.

187 Stone D., Liu J., Singh D.P., Muratore C., Voevodin A.A., Mishra S., Rebholz C., Ge Q., Aouadi S.M. Layered atomic structures of double oxides for low shear strength at high temperatures // *Scripta Materialia*. – 2010. – Vol. 62. – P. 735 – 738.

188 Gulbiński W., Suszko T., Sienicki W., Warcholiński B. Tribological properties of silver- and copper-doped transition metal oxide coatings // *Wear*. – 2003. – Vol. 254. – P. 129 – 135.



DRIVE THE CHANGE

Renault Russie - RTRu35, Vorontsovskaya rue, Moscou 109147
42/38, Volgogradskiy Prospekt, Moscou 109316

Téléphone : +7 (495) 775 40 00

Fax : +7 (495) 775 40 13

Internet : www.renault.ru**ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ**

направляющих штифтов Pilot 200/201 для точного позиционирования деталей кузова автомобилей на стендах точечной сварки

В период с 06.12.2013 по 12.02.2014 на предприятии ОАО «Автофрамос» в цехе Сварки были проведены испытания стойкости направляющих штифтов Pilot 200/201 длиной 90 мм и диаметром рабочей части 16 мм, изготовленных из стали 38NCD4 (аналог 35XГН) (58 – 62 HRC). Данные штифты используются для точного позиционирования деталей кузова автомобилей на стендах точечной сварки и подвергаются сильному трению и износу в момент установки и снятия изделия со стенда. С целью увеличения срока службы штифтов на их рабочую поверхность были осаждены нанокompозиционные износостойкие покрытия Ti-Zr-C-O-N методом магнетронного распыления. Осаждение покрытий проводилось в лаборатории НУЦ СВС НИТУ «МИСиС» (ответственный Бондарев А.В.). На предприятии ОАО «Автофрамос» проводились сравнительные испытания двух групп образцов: штифтов с покрытиями TiN, осажденными катодно-дуговым методом, и штифтов с покрытиями Ti-Zr-C-O-N, разработанными и полученными в НУЦ СВС НИТУ «МИСиС». Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний штифтов позиционирования.

№	Штифт	Сварочные циклы
А	Покрытие TiN (стандартное)	21500
Б	Покрытие Ti-Zr-C-O-N	32000

Результаты испытаний показали, что к настоящему времени штифты с покрытием Ti-Zr-C-O-N проработали в 1,5 раза дольше, по сравнению со штифтами с покрытием TiN. Испытания штифтов с покрытием Ti-Zr-C-O-N продолжаются.

Инженер по оборудованию,
Кандидат технических наук



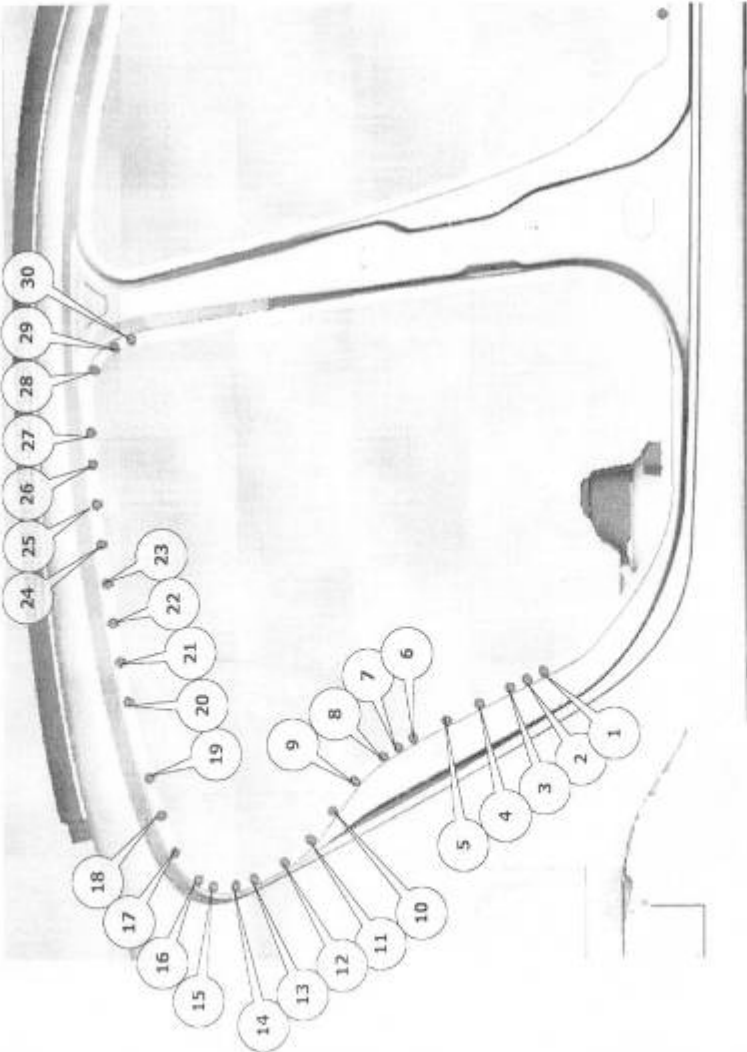
Маранц А.В.

Начальник технологического отдела



Березин И.

	PROPRIÉTÉ RENAULT ОАО «АВТОФРАМОС» 109147, Москва, ул. Воронцовская, дом 35
--	---

Операционная Карта Технологического Процесса 'А' 5				Д. разработки	Утвердил	Разработал
				24.07.2012	Jonathan LARCHER	Милослав КТМ
				Номер иллекции CSC070-IR70R3 J5		
				Порядок сборки 1 SCCD90041531 2 SCCD90041544 3 SCCD90041532 4 SCCD90041533 5 SCCD90041534 6 SCCD90041546 7 SCCD90041587 8 SCCD90041545 9 SCCD90041535 10 SCCD90041536 11 SCCD90041537 12 SCCD90041538 13 SCCD90041539 14 SCCD90041540 15 SCCD90041576 16 SCCD90041575 17 SCCD90041567 18 SCCD90041471 19 SCCD90041470 20 SCCD90041468 21 SCCD90041467 22 SCCD90041466 23 SCCD90041465 24 SCCD90041464 25 SCCD90041463 26 SCCD90041462 27 SCCD90041461 28 SCCD90041444 29 SCCD90041445 30 SCCD90041512		
				Send to CSC070, R3		
Автомобиль	Л38	Номер сборки	600507408R	Тип модели	L38	
Наименование операции		Номер операции		Лист	//10	
Кузов в сборе		CSC070		Изм.	Утв.	Раз.
				1	Creation	
						Дата
						24.07.12
						Содержание



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» на основании Положения о порядке учета и передаче на хранение сведений об объектах интеллектуальной собственности, в отношении которых установлен режим коммерческой тайны, утвержденного приказом № 216 о.в. от 19 ноября 2002 г., выдано настоящее свидетельство о регистрации следующего объекта интеллектуальной собственности:

**НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ АНТИФРИКЦИОННЫЕ
ПОКРЫТИЯ ДЛЯ РАБОТЫ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ
ТЕМПЕРАТУР**

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

Авторы: **Д.В. Штанский,
Е.А. Левашов,
А.В. Бондарев
Ф.В. Кирюханцев-Корнеев,
А.Н. Шевейко**



Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау
Отдела защиты интеллектуальной собственности
№ 39-164-2012 ОИС от “25” октября 2012 г.

Проректор по науке и инновациям

М.Р. Филонов



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» на основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного приказом ректора № 636 о.в. от «30» октября 2012 г., выдано настоящее свидетельство о регистрации следующего объекта интеллектуальной собственности:

СПОСОБ ОСАЖДЕНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ РАБОТЫ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

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

Авторы: Д.В. Штанский,
Е.А. Левашов,
А.В. Бондарев,
Ф.В. Кирюханцев-Корнеев,
А.Н. Шевейко

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау
Отдела защиты интеллектуальной собственности
№ 9-164-2013 ОИС от «29» марта 2013 г.



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/