

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

**Научный руководитель:** **Штанский Дмитрий Владимирович**  
доктор физико-математических наук

**Официальные оппоненты:**

**Лажоткин Юрий Викторович** доктор химических наук, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), заведующий лабораторией гетерогенного синтеза тугоплавких соединений

**Хрущов Михаил Михайлович** кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН), ведущий научный сотрудник лаборатории механики термоциклического разрушения

**Ведущая организация** Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина» (ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»)

Защита диссертации состоится «5» июня 2014 года в 14-00 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ул. Крымский вал, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан «    »    2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

 Т.А. Лобова

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

Во многих механических системах материалы подвергаются трению и износу, что приводит к значительным энергетическим потерям и снижению эффективности работы узлов и механизмов. 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. Кроме того, решение задачи по разработке покрытий с низким коэффициентом трения в широком диапазоне температур, является необходимым условием дальнейшего прогресса в аэрокосмической отрасли промышленности.

По оценкам ведущих отечественных и зарубежных специалистов, доля энергоресурсов, и, в частности, электроэнергии составляет порядка 30 – 40% в стоимости продукции. При эксплуатации машин, двигательных установок и трансмиссий существенная часть энергии теряется на трение, что приводит к значительным энергетическим и финансовым потерям. Поэтому определенной тенденцией в области трибологии 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 материалов. Однако, в условиях сухого трения, распространенные на практике покрытия (TiN, TiCN, CrN, TiAlN, CrAlN и др.) имеют высокий коэффициент трения, что приводит к большим расходам энергии и нежелательному локальному нагреву в зоне трибологического контакта и повышенному износу. Эффективными путями повышения трибологических свойств покрытий являются как дополнительное легирование другими металлами (Zr, Mo, Ta, Hf, Nb) и неметаллами (Si, B, C, O), так и более инновационный подход – создание нанокomпозиционных покрытий, в которых каждая структурная составляющая выполняет определенную роль. Карбонитриды, бориды и оксиды используются в качестве твердой износостойкой составляющей, а пластичные металлы, диалкогениды молибдена и вольфрама, фазы Магнелли - в качестве твердых смазок. Создание градиентных по составу и многослойных покрытий является не только более сложной технологической задачей, но и не всегда позволяет добиться требуемых физико-механических и трибологических свойств.

Актуальность работы определяется необходимостью разработки новых научных подходов к получению износостойких нанокomпозиционных покрытий с низким коэффициентом трения, способных работать в широком диапазоне температур, а также установления взаимосвязи между структурой и свойствами покрытий.

Актуальность работы 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 диссертационной 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.

#### **Методы исследования**

Эксперименты по осаждению покрытий выполнялись в НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН. Покрытия наносили методом магнетронного распыления нескольких типов мишеней (композиционных, полученных методами СВС и порошковой металлургии, а также литых металлических). Структуру и состав покрытий исследовали методами рентгенофазового анализа

(РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в том числе высокого разрешения (ПЭМВР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР). Состав покрытий и продуктов износа в зоне трибологического контакта изучался с использованием микрорентгеноспектрального анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

### **Научная новизна**

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 MoSe<sub>2</sub> 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 °С достигается за счет формирования нанокomпозиционной структуры в которой свободный углерод выполняет роль твердой смазки при T < 300 °С, а оксид молибдена и молибдат серебра, образующиеся при нагреве, обеспечивают низкий коэффициент трения при T > 400 °С.

### **Практическая значимость**

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

- Ноу-хау «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.

- Ноу-хау «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.

#### **На защиту выносятся:**

- 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 °С.

#### **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 теме диссертации**

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”.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка использованных источников и 3 приложений. Диссертация имеет объем 165 страниц, включая 14 таблиц, 51 рисунок, список использованных источников из 188 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены основные типы твердых износостойких покрытий на основе карбидов, нитридов, боридов и оксидов переходных металлов. Анализ литературных данных показал, что подавляющее большинство двух-, трехкомпонентных систем (TiN, WN, ZrN, CrN, TiCN, Ti-Si-N, TiAlN и др.) обладают низкими трибологическими свойствами в условиях сухого трения. Износостойкость покрытий, в свою очередь, определяется механическими свойствами: твердостью, модулем упругости и адгезией. Рассмотрены трибологические характеристики твердых наноструктурных покрытий в широком диапазоне температур и основные пути их повышения за счет дополнительного легирования диалкогенидами молибдена и вольфрама, углеродом, пластичными металлами, оксидами металлов (фазы Магнели). Приведены результаты практических и теоретических работ по изучению процессов формирования трибослоя, состав и структура которого во многом определяет коэффициент трения и износостойкость покрытий. Рассмотрены основные способы получения покрытий, типы используемых мишеней-катодов, их преимущества и недостатки.

Проведенный анализ литературных данных позволяет сделать вывод о перспективности работ по дальнейшей разработке составов и технологий получения тонких наноструктурных покрытий методами ионно-плазменного осаждения. Достижение необходимого комплекса свойств возможно за счет разработки многокомпонентных покрытий с несколькими функциональными структурными составляющими, что позволит изменять фазовый состав в области трибоконтакта при нагреве за счет диффузии, окисления или химического взаимодействия компонентов. Показано, что многокомпонентные покрытия содержащие молибден и серебро (ZrO<sub>2</sub>-Ag-Mo, NbN-Ag, Mo<sub>2</sub>N) обладают наиболее низкими значениями коэффициента трения при комнатной и повышенных температурах. Отмечено, во многих публикациях, посвященных вопросам трибологии многокомпонентных покрытий, не рассмотрены износостойкость и физико-механические свойства (твердость, модуль упругости, адгезия), а высокотемпературные

трибологические испытания зачастую проводились всего при двух или трех температурах, что не дает полного представления о поведении покрытий в реальных условиях эксплуатации.

По результатам анализа литературы сформулированы направления исследований: получение наноструктурных покрытий на основе карбонитрида титана, легированных дополнительными функциональными элементами; получение нанокomпозиционных покрытий, состоящих из твердой и самосмазывающей фаз; получение многофазных нанокomпозиционных покрытий со способностью изменения фазового состава при нагреве.

**Во второй главе** описаны характеристики исходных материалов (подложек, мишеней-катодов, газов), приведены методики ионно-плазменного осаждения покрытий, а также методики изучения их свойств.

При осаждении покрытий Ti-Zr-C-O-(N) в качестве мишеней-катодов для магнетронного распыления были использованы планарные СВС-мишени:  $\text{TiC}_{0,5} + 10\% \text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiC}_{0,5} + 20\% \text{ZrO}_2$  и  $(\text{Ti,Zr})\text{C}_{0,5} + 10\% \text{ZrO}_2$ . Покрытия осаждались как в аргоне, так и газовых смесях  $\text{Ar} + x\% \text{N}_2$  ( $x = 10, 15, 20, 25$ ). При осаждении нанокomпозиционных покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C использовались сегментная СВС-мишень состава  $\text{TiAl}_3 + \text{TiC}_{0,5} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{AlN}$  и порошковая прессованная сегментная мишень  $\text{MoSe}_2 + \text{C}$  (1:1). Эксперименты по осаждению покрытий проводили в реакционной среде  $\text{Ar} + 15\% \text{N}_2$ . Для осаждения покрытий Mo-C-N-Ag применялись одноэлементные мишени из молибдена, серебра и графита. Осаждение покрытий проводилось в смеси  $\text{Ar} + 15\% \text{N}_2$  и чистом азоте. Диаметр всех мишеней составлял 125 мм, за исключением мишени из серебра, диаметр которой был 50 мм. Дистанция от мишени до подложки составляла 90 – 100 мм. В процессе осаждения покрытий давление в камере составляло 0,1 – 0,2 Па. Осаждение покрытий проводилось на подложки из монокристаллического кремния, твердого сплава ВК6М и никелевого сплава. В процессе осаждения покрытий отрицательный потенциал смещения на подложке поддерживался на уровне -50 или -250В, а температура была постоянной и составляла 350 °С. Для увеличения адгезионной прочности покрытий поверхность подложек предварительно подвергалась очистке ионами  $\text{Ar}^+$  (энергия ионов 1,5 – 2 кэВ, плотность тока на подложке 3 – 10  $\text{mA/cm}^2$ ).

Структура и химический состав покрытий изучались методами: оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на установке PROFILER-2 (Horiba Jobin Yvon), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборах PHI-5500 (Physical Electronics) и ESCALAB 210 (VG Scientific), сканирующей электронной микроскопии с микрорентгеноспектральным анализом на микроскопах S-3400N (Hitachi) и JEM7700F (JEOL). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (США). Дифрактометрическую съемку проводили с использованием монохроматизированного  $\text{CuK}_\alpha$  излучения. Покрытия были исследованы с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM 200CX (JEOL), ускоряющее напряжение составляло 200 кВ.



Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения проводились на микроскопе CM200 (Philips) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Спектры комбинационного рассеяния света покрытий были получены на спектрометре с CCD-матрицей LABRAM (Horiba Jobin Yvon).

Для измерения твердости, модуля упругости и упругого восстановления покрытий по методу Оливера и Фарра использовался твердомер Nano-Hardness Tester (CSM Instruments) с трехгранной алмазной пирамидой в качестве индентора (индентор Берковича). Определение адгезионной прочности покрытий, а также изучение особенностей их деформации и разрушения проводилось с помощью скрэтч-тестера Revetest. (CSM Instruments) путем царапания поверхности покрытия индентором Роквелла. Трибологические испытания проводились по схеме “шарик - диск” на машине трения (High-temperature Tribometer (CSM Instruments)). Для испытаний при комнатной температуре 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, прикладываемая на стержень, составляла 1 или 5 Н, а линейная скорость – 1, 5, 10, 20 см/с. Высокотемпературные трибологические испытания проводились при постоянной температуре (100, 300, 500, и 700 °C) и нагрузке 1 Н; 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. Исследование трещиностойкости, адгезионной и усталостной прочности покрытий на подложках из твердого сплава проводилось с помощью импакт-тестера (CemeCon). 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.

**В третьей главе** приведены результаты исследований влияния циркония и кислорода на структуру и свойства покрытий на основе карбонитрида титана, полученных путем магнетронного распыления композиционных мишеней  $TiC_{0.5} + ZrO_2$  и  $(Ti,Zr)C_{0.5} + ZrO_2$ . Цирконий представляет особый интерес как переходный металл с высокой вязкостью и коррозионной стойкостью, растворимый в карбонитриде титана. Атомы циркония, имея больший ионный радиус по сравнению с атомами титана, встраиваясь в металлическую подрешетку карбонитридов Ti, способствуют возникновению микронапряжений, увеличивающих твердость материала. Известно также, что механические свойства наноструктурных покрытий во многом определяются химическим составом, а именно соотношением концентраций неметаллов и металлических компонентов. При повышении концентрации неметаллических компонентов наблюдается переход от полностью кристаллического состояния твердого раствора к формированию нанокомпозиционной структуры. Введение кислорода приводит к дополнительным изменениям в

структуре – уменьшению размера зерна и снижению степени кристалличности. Введение кислорода в состав покрытий также может повысить жаростойкость, износостойкость, снизить модуль упругости и коэффициент трения покрытий.

Исходя из опыта предыдущих работ по осаждению твердых наноструктурных покрытий (Ti-Cr-B-N, Ti-Si-N, Ti-Si-C-N и др.), проведенных в НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН, температура подложки и напряжение смещения были выбраны на уровне 350 °С и -250 В, соответственно.

Эксперименты по осаждению покрытий с различным содержанием азота в вакуумной камере проводились для выявления влияния этого параметра осаждения на структуру и свойства покрытий. Содержание азота в покрытиях изменялось за счет варьирования содержания реакционного газа азота в вакуумной камере, тогда как концентрация Zr в покрытиях зависела от содержания циркония в мишени -  $\text{TiC}_{0.5}+10\% \text{ ZrO}_2$  (А),  $\text{TiC}_{0.5}+20\% \text{ ZrO}_2$  (Б),  $(\text{Ti,Zr})\text{C}_{0.5}+10\% \text{ ZrO}_2$  (В). Химический состав ряда покрытий Ti-C-O-N и Ti-Zr-C-O-N, определенный методом ОЭСТР представлен в таблице 1. Все покрытия имеют близкое содержание углерода и кислорода, но отличаются по содержанию титана, азота, циркония. Варьирование содержания азота в газовой смеси является эффективным путем оптимизации состава и свойств получаемых покрытий. Показано, что при введении азота в состав рабочего газа при осаждении покрытий, атомы азота заменяют атомы углерода в неметаллической подрешетке карбида титана, и формируют карбонитрид титана  $\text{Ti}(\text{C,N})$ . Вытесненный углерод переходит в аморфное состояние, что приводит к увеличению твердости материала за счет создания нанокomпозиционной структуры и повышения степени дефектности кристаллической решетки твердого раствора. Данный эффект характерен для PVD-покрытий, что обусловлено неравновесными условиями формирования кристаллической фазы в процессе осаждения.

Таблица 1 – Химический состав покрытий Ti-Zr-C-O-N и Ti-C-O-N

Покрытие	Газ Ar+x% N <sub>2</sub>	Содержание, ат.%					(Ti+Zr)/(C+N+O)
		Ti	C	N	O	Zr	
Ti-C-O-N	25	31	24	34	11	0	0.45
Ti-Zr-C-O-N (мишень А)	15	36	22	30	11	1	0.6
Ti-Zr-C-O-N (мишень Б)	10	46	21	21	8	4	1.0
Ti-Zr-C-O-N (мишень В)	10	38	22	21	8	11	1.0

Можно предположить, что при использовании мишени А образуется нанокomпозиционная структура покрытий Ti-Zr-C-O-N с избытком углерода и азота, состоящая из кубической фазы  $(\text{Ti,Zr})(\text{C,O,N})$  и аморфной фазы на основе углерода.

Методом СЭМ установлено, что все исследованные покрытия обладают плотной гомогенной структурой, столбчатых зерен в покрытии не наблюдалось. Однако, осаждение покрытий в газовой среде Ar + N<sub>2</sub> приводит к дополнительному измельчению структуры по

сравнению с покрытиями полученными в Ar. Методом РФА установлено, что основу покрытия составляет ГЦК-фаза типа NaCl. 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 объяснено влиянием двух конкурирующих факторов: минимизацией свободной поверхностной энергии и эффектом анизотропии скорости роста покрытий. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) для всех покрытий, вычисленный по формуле Шеррера, находился в диапазоне 5 – 33 нм. В то же время, при осаждении покрытий в смеси Ar + N<sub>2</sub> размер ОКР не превышал 20 нм.

Установлено, что параметр решетки  $a$  кристаллической фазы, составляет 0,440 – 0,441 нм (Ti-Zr-C-O) и 0,432 – 0,436 нм (Ti-Zr-C-O-N), что существенно больше, чем у порошкового Ti(C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) (0,04< $x$ <0,86),  $a = 0,426 - 0,427$  нм. Полученные высокие значения параметра решетки ГЦК фазы могут быть обусловлены возникновением высоких макронапряжений в покрытии, локальными напряжениями из-за искажения кристаллической решетки при замещении атомов титана на атомы циркония и внедрением атомов кислорода в октаэдрические и тетраэдрические поры. Внутренние напряжения, в свою очередь, оказывают влияние на механические свойства покрытий.

Зависимости значений твердости  $H$  и модуля упругости  $E$  покрытий Ti-Zr-C-O-(N) от содержания азота в смеси приведены на рисунке 1. Установлено, что в зависимости от состава используемой композиционной мишени TiC<sub>0,5</sub>+10% ZrO<sub>2</sub> (А) или TiC<sub>0,5</sub>+10% ZrO<sub>2</sub> (Б) покрытия Ti-Zr-C-O-(N) имели пик твердости соответственно при содержании азота в смеси 15 % (мишень А) или 10 % (мишень Б).

Для оценки вклада сжимающих макронапряжений напряжений в твердость покрытий были выполнены дополнительные расчеты по формуле Стони.

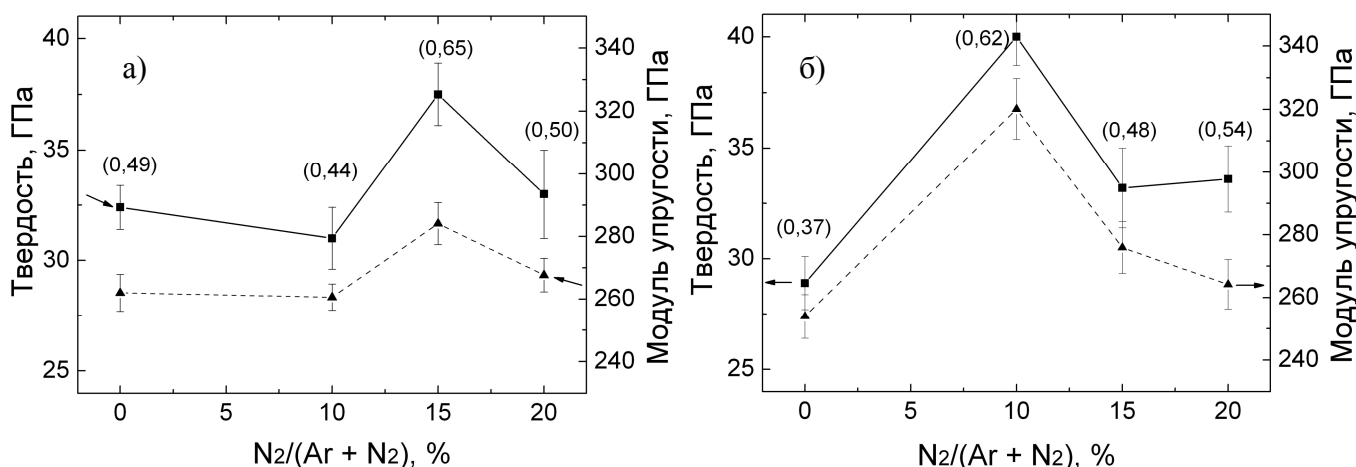
$$\sigma = \frac{1}{6} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \cdot \frac{E_s \cdot t_s^2}{(1 - \nu_s) \cdot t_f},$$

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,  $\nu_s$  – коэффициент Пуассона подложки.

Покрытия Ti-Zr-C-O-N с максимальной твердостью 40 ГПа (Ar + 10% N<sub>2</sub>) демонстрируют самые высокие значения внутренних напряжений – 6,1 ГПа, значения внутренних напряжений для покрытий осажденных в Ar и Ar + 10% N<sub>2</sub> составляют 4,2 и 4,8 ГПа, соответственно. Снижение внутренних напряжений при повышении парциального давления азота согласуется с известными данными и объясняется замедлением скорости роста покрытий с 76 нм/мин до 50 нм/мин. С целью оценки вклада сжимающих напряжений в общую твердость покрытия Ti-Zr-C-O-N был проведен

отжиг в вакууме при температуре 600 °С и повторное измерение твердости. Установлено, что в результате термической обработки произошла полная релаксация напряжений (исчезновение изгиба всех образцов), однако твердость во всех случаях снизилась только 3 – 4 ГПа, а период решетки и размер кристаллитов не изменился. Таким образом показано, что высокие сжимающие напряжения вносят вклад не более 10% в общую величину твердости.

Установленное наличие пика твердости при различных составах рабочего газа для мишеней А и Б может быть связано с различной структурой покрытий. Наблюдаемый пик твердости у покрытий Ti-Zr-C-O-N (мишень Б), может быть связан с упрочнением твердого раствора на основе (Ti,Zr)(C,O,N) (в частности, за счет возникновения микронапряжений вследствие проникновения Zr и О в ГЦК решетку), а при использовании мишени А – с образованием нанокомпозиционной структуры с оптимальным соотношением фазовых составляющих (твердого раствора и аморфной). Как известно, для нанокомпозиционных покрытий максимум твердости достигается при формировании структуры, в которой нанокристаллиты окружены 1-2х атомным аморфным слоем CN.



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

Рисунок 1 – Зависимость твердости (сплошная линия) и модуля упругости (пунктир) покрытий от содержания азота в газовой смеси. В скобках указан индекс сопротивления пластической деформации ( $H^3/E^2$ )

При проведении трибологических испытаний покрытий Ti-Zr-C-O-N при варьировании линейной скорости установлено, что изменение в диапазоне 1 – 20 см/с практически не влияет на значения коэффициента трения скольжения. В дальнейших экспериментах значение этого параметра было выбрано равным 10 см/с. Кроме того, результаты испытаний при линейной скорости 10 см/с наиболее часто встречаются в российской и зарубежной научной литературе, что удобно для сравнения результатов. В качестве контртела использовали шарики WC + Co и  $Al_2O_3$ .

Трибологические испытания покрытий с наилучшими механическими свойствами (таблица 2) показали, что покрытия Ti-Zr-C-O-N (мишень А) с большим содержанием неметаллических компонентов обладают более низким коэффициентом трения, что вероятно связано с тем, что при избытке углерода и азота могут формироваться фазы на основе свободного углерода, 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. Все покрытия обладают высокой износостойкостью. Износ контртела также невысокий и варьируется в интервале  $(1,6 - 3,2) \times 10^{-9} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ .

Таблица 2 – Трибологические свойства покрытий Ti-C-O-N и Ti-Zr-C-O-N

Покрытие	Твердость, Н, ГПа	Коэффициент трения, f	Приведенный износ $V_w$ , $\text{мм}^3/\text{м} \cdot \text{Н}$
Ti-C-O-N	40,4	0,17-0,19	$7,15 \cdot 10^{-7}$
Ti-Zr-C-O-N (мишень А)	37,5	0,18-0,19	$8,04 \cdot 10^{-7}$
Ti-Zr-C-O-N (мишень Б)	39,9	0,23-0,25	$5,74 \cdot 10^{-7}$

Покрытие Ti-Zr-C-O-N (мишень Б, Ar + 10 % N<sub>2</sub>), как обладающие максимальной твердостью и минимальным значением приведенного износа, было выбрано для дальнейших трибологических исследований при повышенных температурах (Таблица 3). Для всех покрытий Ti-C-O-N и Ti-Zr-C-O-N наблюдалось возрастание коэффициента трения с увеличением температуры от 25 до 300 °С. В сравнении с системой Ti-C-O-N, покрытия Ti-Zr-C-O-N (Б) имели более низкие значения коэффициента трения при всех температурах испытаний. Износостойкость покрытий Ti-Zr-C-O-N также превышала износостойкость покрытий Ti-C-O-N при всех температурах испытаний. Сравнение трибологических характеристик покрытий Ti-Zr-C-O-N с известными литературными данными по твердым износостойким покрытиям в системах TiN, CrN, WN, CrCN и TiAlVN показало, что покрытия Ti-Zr-C-O-N имели более низкий коэффициент трения, как при 25, так и при 500 – 550 °С.

Результаты трибологических испытаний также показали, что увеличение содержания циркония в покрытиях Ti-Zr-C-O-N приводит к повышению износостойкости как при комнатной, так и при повышенных (100 и 300 °С) температурах.

Таблица 3 – Трибологические свойства покрытий

Покрытие	Температура, T, °C	Коэффициент трения, f	Приведенный износ $V_w$ , мм <sup>3</sup> /м·Н
Ti-C-O-N	25	0,25-0,3	$3,14 \cdot 10^{-6}$
	100	0,3-0,6	$3,69 \cdot 10^{-6}$
	300	0,65-0,9	$1,47 \cdot 10^{-5}$
Ti-Zr-C-O-N (мишень Б)	25	0,20-0,22	-
	100	0,35-0,38	$2,69 \cdot 10^{-6}$
	300	0,65-0,69	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Ti-Zr-C-O-N (мишень В)	25	0,18-0,33	$3,94 \cdot 10^{-6}$
	100	0,23-0,45	$1,04 \cdot 10^{-6}$
	300	0,5-1,25	$1,18 \cdot 10^{-6}$

Таким образом, комбинация высокой твердости, износостойкости и пониженного коэффициента трения позволяет считать покрытия Ti-Zr-C-O-N перспективными тонкопленочными материалами в качестве трибологических упрочняющих слоев на поверхности деталей, работающих при температурах до 300 °C.

На предприятии ОАО “Автофрамос”, концерна Renault, (г. Москва) проведены испытания штифтов точного позиционирования деталей на сварочных стендах. Рабочая поверхность штифтов подвергаются сильному трению и износу в момент установки и снятия свариваемых деталей со сварочного поста. Для испытаний использовались стандартные детали с покрытием TiN и детали с покрытием с покрытием Ti-Zr-C-O-N. Результаты испытаний показали, что к настоящему времени штифты с покрытием Ti-Zr-C-O-N проработали в 1,5 раза дольше (32000 сварочных циклов), по сравнению со штифтами с покрытием TiN, и продолжают работать дальше.

**В четвертой главе** приведены результаты исследований структуры и свойств твердых покрытий с добавкой антифрикционных компонентов. В качестве твердой износостойкой составляющей нанокмпозиционных покрытий были выбраны ранее разработанные в НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН покрытия Ti-Al-Si-C-N, обладающие высокой термической стабильностью, твердостью и жаростойкостью. К недостатку покрытий Ti-Al-Si-C-N можно отнести высокий коэффициент трения. Поэтому для снижения коэффициента трения при сохранении высоких механических характеристик в покрытие Ti-Al-Si-C-N вводились дополнительные фазы, выполняющие роль твердой смазки: углерод и дихалькогенид Мо. Варьирование объемной доли самосмазывающихся фаз осуществляли путем распыления мишеней с различной комбинацией сегментов Ti-Al-Si-C-N и MoSe<sub>2</sub>+C: 4:0 (покрытие 1), 3:1 (покрытие 2) и 2:2 (покрытие 3).

Химический состав покрытий, определенный методом ОЭСТР, представлен в таблице 4. Установлено, что с увеличением количества сегментов MoSe<sub>2</sub>+C происходит закономерное увеличение абсолютного содержания молибдена и селена в покрытии при сохранении величины их отношения друг к другу.

Таблица 4 – Состав покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C.

Покрытие №	Доля сегментов MoSe <sub>2</sub> +C от общей площади мишени	Концентрация, ат.%						
		Ti	Al	Si	C	N	Mo	Se
1	0	32	15	7	20	27	0	0
2	1/4	26	8	6	21	18	12	9
3	1/2	18	6	4	19	16	20	17

Результаты структурных исследований показали, что все покрытия Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C обладают плотной гомогенной структурой, так на рисунке 2 показан поперечный излом покрытия Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C (2). Методом РФА установлено, что основу покрытий Ti-Al-Si-C-N без добавок составляет ГЦК фаза (Ti,Al)(C,N). Размер ОКР в покрытии Ti-Al-Si-C-N, определенный по данным РФА, составляет 5 – 15 нм. Показано, что для покрытия, полученного при распылении мишени Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C в соотношении сегментов 3:1, характерна кристаллическая структура, однако наблюдается существенное уширение линий и их смещение в сторону меньших значений углов 2θ. Наблюдаемое уширение линий связано с уменьшением размера кристаллитов фазы твердого раствора. Размер кристаллитов в покрытии 2 составляет порядка 3 нм. В случае покрытия 3, методом РФА зафиксировано образование рентгеноаморфной структуры. Результаты РФА полностью согласуются с данными просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 3 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 дальнейшем увеличении добавок Mo и Se происходит аморфизация структуры. Также на темнопольных изображениях зафиксировано измельчение структурных составляющих, размер кристаллитов уменьшается 5 – 15 нм (Ti-Al-Si-C-N) до 2 – 5 нм (покрытие 2).

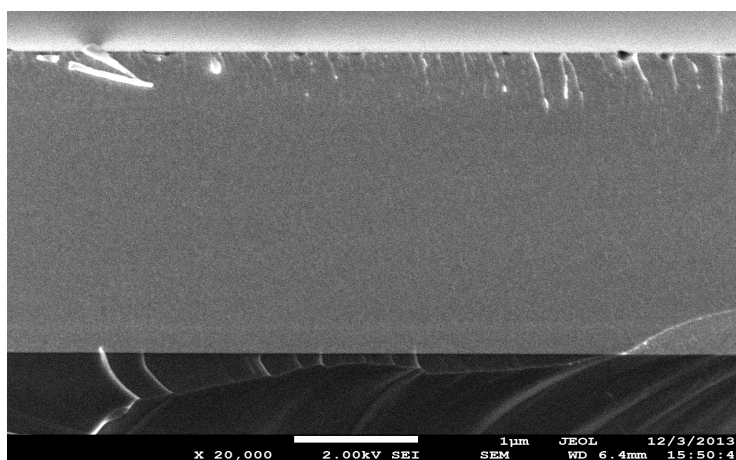
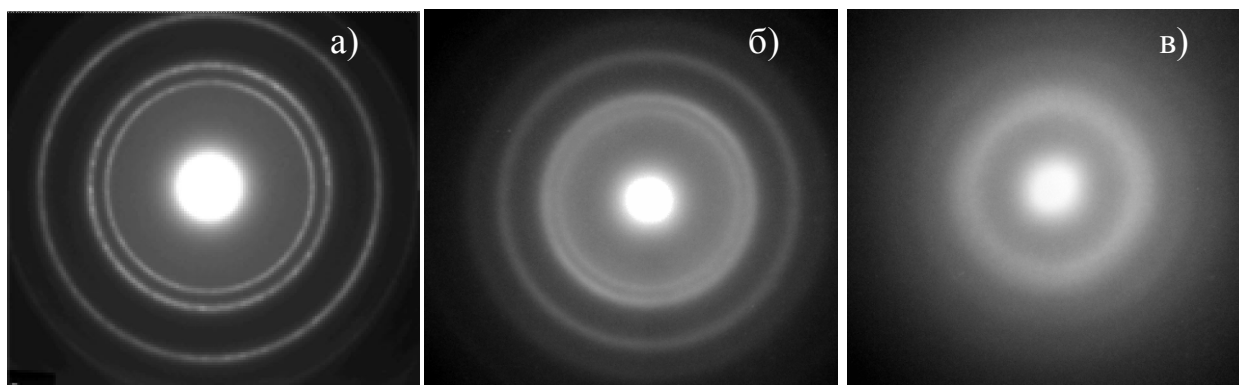


Рисунок 2 – Поперечный излом покрытия Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C (2)



а) покрытие 1, б) покрытие 2, в).покрытие 3

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

Для более подробного изучения фазового состава покрытий 1 и 2, были проведены дополнительные структурные исследования методами рамановской (рисунок 4) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рамановском спектре покрытия 1, наблюдаются два широких дублета в положениях 255 (TA), 362 (LA), 568 (TO), и  $697\text{ см}^{-1}$  (LO), соответствующие фазе  $\text{TiC}_x\text{N}_y$ . На рамановском спектре покрытия 2 дополнительно появляются пики, соответствующие диселениду молибдена. Отметим, что добавление углерода в состав  $\text{MoSe}_2$  может приводить к смещению и уширению пиков из-за частичной деструкции связей между молибденом и селеном. Уширение спектра в области от  $800$  до  $1000\text{ см}^{-1}$  может быть связано с частичным окислением поверхности покрытия. В области  $1100 - 1800\text{ см}^{-1}$  на спектре покрытия 2 заметен широкий максимум низкой интенсивности, наличие которого может быть связано с присутствием свободного углерода.

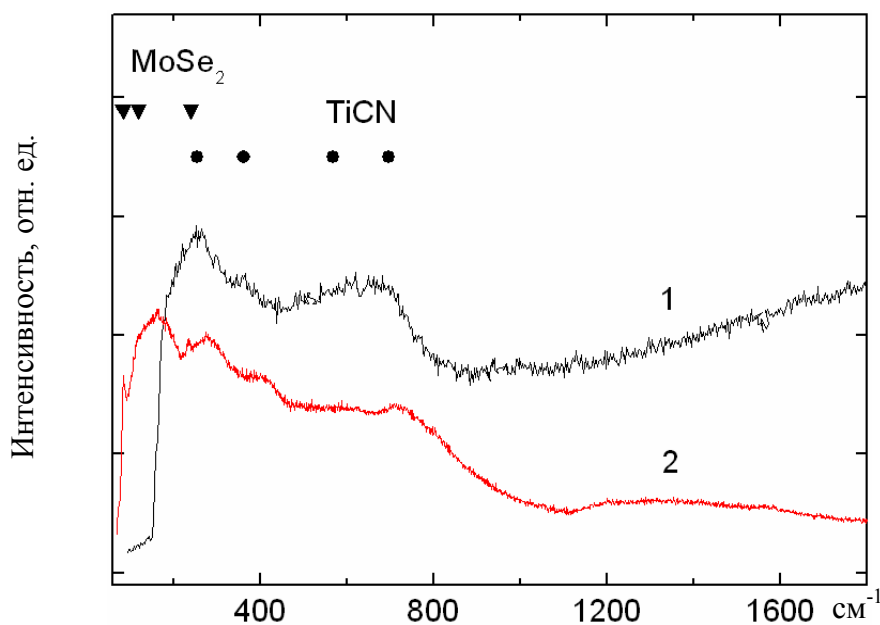


Рисунок 4 – Спектры рамановского рассеяния для покрытий Ti-Al-Si-C-N (1) и Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C(2)



Дополнительную информацию о структуре нанокomпозиционных покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C можно получить методом РФЭС. Наибольший интерес вызывает анализ состояния в покрытии молибдена и селена. Спектры РФЭС Mo3d и Se3d приведены на рисунке 5. Положения пиков Mo3d при энергии связи 228,5 и 231 эВ свидетельствует о том, что молибден химически связан с селеном. Пик на спектре селена Se3d в положении 54,2 эВ также соответствует фазе MoSe<sub>2</sub>. Таким образом подтверждено формирование смазывающей фазы диселенида молибдена в нанокomпозиционных покрытия Ti-Al-Si-C-N/MoSeC.

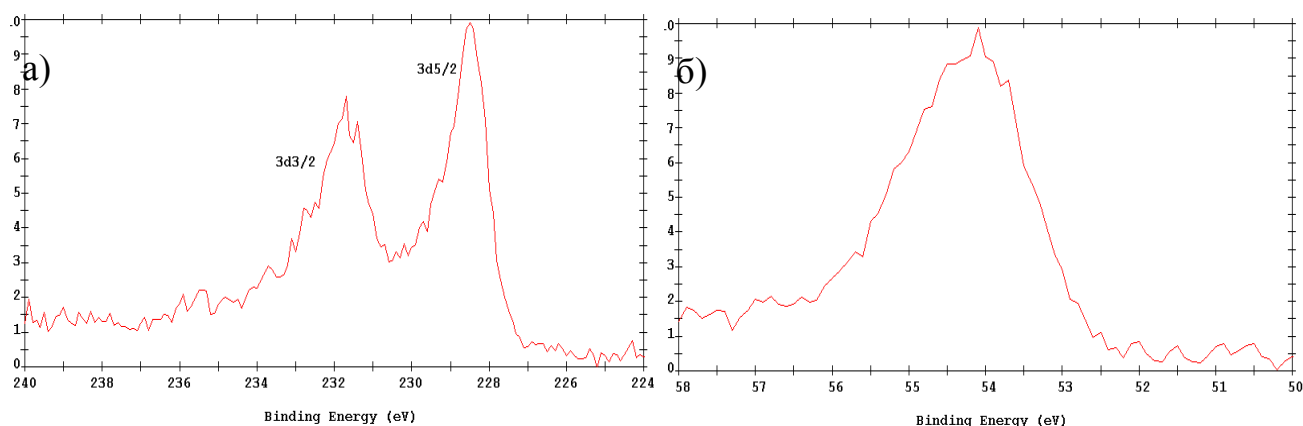


Рисунок 5 – РФЭС спектры Mo3d (а) и Se3d (б) в покрытии Ti-Al-Si-C-N/MoSeC (2)

Результаты измерения механических и трибологических свойств покрытий при комнатной температуре представлены в таблице 5. Покрытие Ti-Al-Si-C-N имеет высокую твердость 40 ГПа и модуль упругости 400 ГПа. Введение в состав покрытия MoSe<sub>2</sub> и С приводит к снижению твердости и модуля упругости, причем тем больше, чем выше объемная доля этих фаз в составе покрытия.

Таблица 5 – Механические и трибологические свойства покрытий

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

Результаты трибологических испытаний показали, что введение MoSe<sub>2</sub> и С позволяет снизить 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 демонстрируют более высокую износостойкость. Так, по данным оптической профилометрии, износ покрытия 2 фактически отсутствовал (контртело WC-Co). На поверхности покрытия наблюдается тонкий трибослой толщиной до 50 нм. Согласно результатам МРСА можно предположить, что в процессе трения происходит частичное окисление материала покрытия в зоне трибоконтакта. Приведенный износ покрытия 3 при испытании шариком WC-Co, также был на 2 порядка меньше, чем у покрытия Ti-Al-Si-C-N, несмотря на наименьшую твердость. Наилучшие трибологические характеристики покрытия 3 с рентгеноаморфной структурой можно объяснить максимальным содержанием MoSe<sub>2</sub>. 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.

Результаты высокотемпературных трибологических испытаний показали, что покрытие Ti-Al-Si-C-N имело высокие значения коэффициента трения (0,75 – 1,1) во всем температурном интервале от 25 до 500 °C (Рисунок 6).

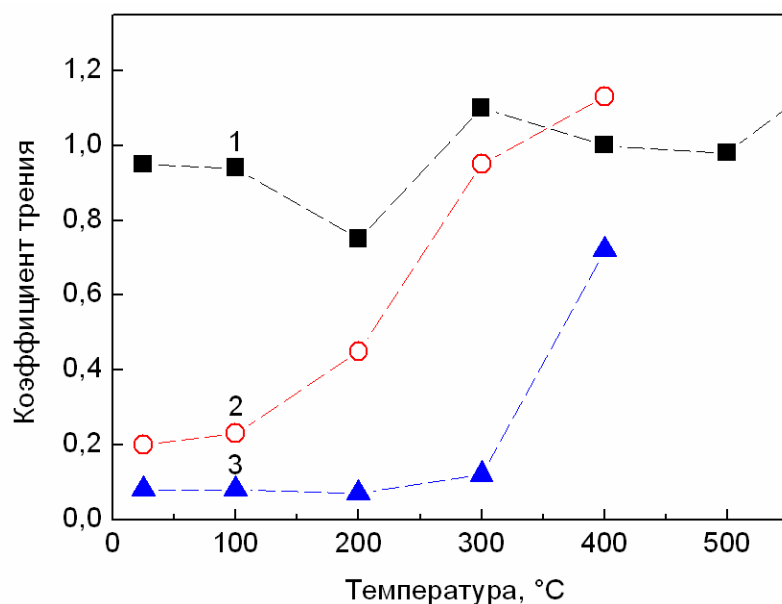


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента трения покрытия Ti-Al-Si-C-N (1) и Ti-Al-Si-C-N/MoSeC (2 и 3) от температуры в условиях динамического нагрева

Коэффициент трения покрытия 2 остается низким до температуры 100 °C, после чего начинает возрастать и при температурах 300 – 400 °C сравнялся с покрытием 1. Коэффициент трения покрытия 3 находится в диапазоне 0,05 – 0,10 при температурах до 300 °C, и начинает возрастать лишь при дальнейшем нагреве.

Изучение характера разрушения и оценка адгезионной прочности покрытий проводилась методом скрэтч-тестирования. Появление первых небольших трещин в покрытии Ti-Al-Si-C-N

наблюдалось при  $L_{c1} \approx 29$  Н. Отмечено, 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. Первое появление трещины, связанное с когезионным разрушением покрытия, было зафиксировано при  $L_{c2} \approx 44$  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. Для покрытий Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C (2 и 3) установлен иной характер разрушения. 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,  $L_{c3} \approx 15$  Н, и  $L_{c3} \approx 8$  Н, соответственно. Исходя из характера отслоений, можно предположить, что основной вклад в разрушения вносят сдвиговые напряжения. Отметим, что полного удаления истирания покрытий не происходило вплоть до максимальных нагрузок испытаний: 50 и 90 Н. Различия в адгезионной прочности покрытий обусловлены их отличиями в 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 ( $H^3/E^2 = 0,39$ ).

Также установлено влияние введения антифрикционных компонентов в состав покрытий Ti-Al-Si-C-N на жаростойкость покрытий. Наблюдается тенденция увеличения толщины оксидного слоя после отжига при 700 °С с увеличением содержания MoSe<sub>2</sub> и С в покрытиях Ti-Al-Si-C-N/Mo-Se-C. В окисленном слое также происходит выгорание антифрикционных компонентов, однако, в неокисленном слое их концентрация не изменяется. 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 этих материалов. 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 нанокомпозиционных 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.

**В главе 5** представлены результаты исследований покрытия Mo-C-N-Ag, полученных комбинированным методом магнетронного распыления элементных мишеней (графит, молибден) и ионным распылением серебра. Известно, что MoN является хорошей альтернативой покрытиям

из нитрида титана благодаря более высокой износостойкости и более низкому коэффициенту трения при повышенных температурах (400 – 500 °С) вследствие образования оксида молибдена, играющего роль твердой связи. Вместе с тем, коэффициент трения покрытий MoN при комнатной температуре, как правило, составляет 0,7 – 0,8. При разработке новых составов нанокпозиционных покрытий в системе Mo-C-N-Ag исходили из того, что введение углерода должно позволить снизить коэффициент трения при температурах ниже 350 °С, а добавки серебра будут обеспечивать низкий коэффициент трения при средних и повышенных температурах. Таким образом, в разрабатываемых нами нанокпозиционных покрытиях Mo-C-N-Ag, карбонитрид молибдена будет обеспечивать твердость и износостойкость, а свободный углерод и серебро выполнять функцию твердых смазок в различных температурных интервалах.

Методом СЭМ установлено, что покрытия Mo-C-N-Ag обладают столбчатой структурой с поперечным размером столбчатых зерен 35 – 90 нм. С точки зрения морфологии, принципиальной разницы между покрытиями осажденными в смеси Ag + 15% N<sub>2</sub> и в чистом N<sub>2</sub>, обнаружено не было. Влияние содержания азота на структуру и фазовый состав покрытий было изучено с помощью РФА и ПЭМ. Установлено, что основу покрытий Mo-C-N-Ag, осажденных в смеси Ag + 15% N<sub>2</sub>, составляет ГЦК-фаза с преимущественной текстурой (111) и параметром решетки 0,421 нм. Наличие ГЦК-фазы также подтверждается результатами электронной микродифракции (ЭМ). Также на картинах ЭМ наблюдаются отдельные рефлексы, соответствующие металлическому серебру. Размер кристаллитов ГЦК фазы Mo(C,N) и Ag составляет около 10 нм.

При осаждении покрытий в среде азота на рентгенограмме наблюдается значительное уширение пика в диапазоне углов 35 – 45° 2θ, что свидетельствует об образовании смеси фаз в покрытии. По результатам комплексных исследований методами РФА, ПЭМ, ПЭМВР и рамановской спектроскопии было установлено, что при осаждении покрытий формируется многофазная структура, состоящая из c-MoN, h-Mo<sub>2</sub>C, Ag, Mo, и a-C.

Содержание серебра в покрытиях Mo-C-N-Ag определялось методами РФЭС, ОЭСТР и МРСА и составляло 7,0 – 8,8 ат.%. При повышении тока ионного источника, используемого для распыления мишени серебра, отношение C/N уменьшалось. Это может быть связано с дополнительным рассеянием легких атомов углерода потоком тяжелых атомов серебра.

Значения твердости и модуля упругости покрытий Mo-C-N-Ag приведены в Таблице 6. Видно, что при увеличении мощности ионного источника твердость немного возростала от 12 - 13 ГПа до 15 – 16 ГПа. Состав рабочего газа не оказывал существенного влияния на значения твердости.

Таблица 6 –Механические свойства покрытий и соотношение концентраций между элементами

№	Параметры осаждения		Механические свойства, ГПа		C/N	Mo/(C+N)
	Ток ионного источника, Ag, mA	Газ	Твердость, H, ГПа	Модуль упругости, E, ГПа		
1	15	Ar+15%N <sub>2</sub>	13,2±0,8	209,8±18,3	2,1	1,5
2	30	Ar+15%N <sub>2</sub>	15,0±1,1	214,9±20,6	1,6	1,4
3	15	N <sub>2</sub>	12,4±0,7	255,3±17,0	0,7	0,6
4	30	N <sub>2</sub>	16,1±1,0	363,3±25,3	0,5	0,8

Предварительные трибологические испытания проводили при температурах 25, 500 и 700 °С. Значения коэффициентов трения покрытий Mo-C-N-Ag существенно отличались от их значений у покрытий MoN и Mo-C-N, используемых в качестве образцов сравнения. Покрытия MoN и Mo-C-N демонстрировали высокие значения коэффициентов трения 0,7 – 0,8 как при комнатной температуре так и при 700 °С. Приведенный износ обоих покрытий находился в диапазоне  $1,2 - 1,3 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н при комнатной температуре и  $5,8 - 11,0 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н при 500 °С. В то же время, при испытаниях при 700 °С наблюдался полный износ обоих типов покрытий.

Покрытия Mo-C-N-Ag при повышенных температурах 500 и 700 °С продемонстрировали пониженный коэффициент трения - на уровне 0,5. Однако при комнатной температуре, коэффициент трения покрытий, полученных в атмосфере азота и газовой среде Ag + N<sub>2</sub> отличался. В покрытиях с низким содержанием азота коэффициент трения быстро возрастал с 0,5 до 0,8 уже после 25 м, тогда как в покрытиях с высоким содержанием азота он оставался стабильно низким на уровне 0,3. Это связывается с наличием в составе покрытия свободного углерода, выполняющего роль смазки. Данный вывод подтверждается результатами исследования состава трибослоя внутри канавки износа методом рамановской спектроскопии, которым было подтверждено наличие сильно разориентированного sp<sup>2</sup>-связанного углерода. Приведенный износ покрытий Mo-C-N-Ag (Ag 30 mA, N<sub>2</sub>) составлял  $0,54 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Нм (25°С),  $3,8 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Нм (500°С) и  $33,0 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Нм (700 °С).

Таблица 7 – Трибологические свойства покрытий MoN, Mo-C-N и Mo-C-N-Ag

Покрытие	Коэффициент трения, f		
	Температура испытаний, °С		
	25	500	700
MoN	0,80	0,50	0,75
Mo-C-N	0,70	0,52	0,71
Mo-C-N-Ag	0,30	0,47	0,45

Наноконпозиционное покрытие Mo-C-N-Ag (Ag 30 mA, N<sub>2</sub>), показавшее наилучшие трибологические характеристики при испытании при дискретных температурах, были

исследованы в условиях динамического нагрева. Покрытия продемонстрировали низкий коэффициент трения меньше 0,4 в диапазонах температур 25 – 100 °С и 400 – 700 °С. Так как в процессе нагрева структура покрытий претерпевает фазовые превращения, то для объяснения наблюдаемых значений коэффициента трения были выполнены структурные исследования после термической обработки.

Полученные результаты РФА позволили заключить, что снижение коэффициента трения при 400 °С связано с образованием оксида молибдена, выполняющего роль высокотемпературной твердой смазки. Результаты рамановской спектроскопии продуктов износа в зоне трибоконтакта и РФА в объеме отожженных при температуре 500 °С образцов свидетельствуют об образовании фазы  $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ , которая обеспечивает снижение коэффициента трения с 0,4 до 0,3 в диапазоне температур 500 – 600 °С. Помимо фазы  $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  в составе покрытия после отжига при 500 °С присутствовали фазы  $\text{MoO}_3$ , Ag и ГЦК-фаза  $\text{Mo}(\text{C},\text{N})$ . Низкий коэффициент трения в интервале 500 – 600 °С, по-видимому, объясняется плавлением  $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  при температуре 528 °С.

Структуру покрытий после отжига при 500 °С дополнительно исследовали методом СЭМ. Наблюдали выделения различной морфологии: вытянутые кристаллы  $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  длиной до 40 мкм и частицы серебра и/или его оксидов в виде капель диаметром 0,5 – 1,5 мкм. Присутствие указанных выделений было подтверждено методом МРСА.

После отжига при 600 °С наблюдается снижение объемной доли  $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  и увеличения оксида молибдена. Это свидетельствует о частичном разложении  $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  и интенсификации процесса окисления.

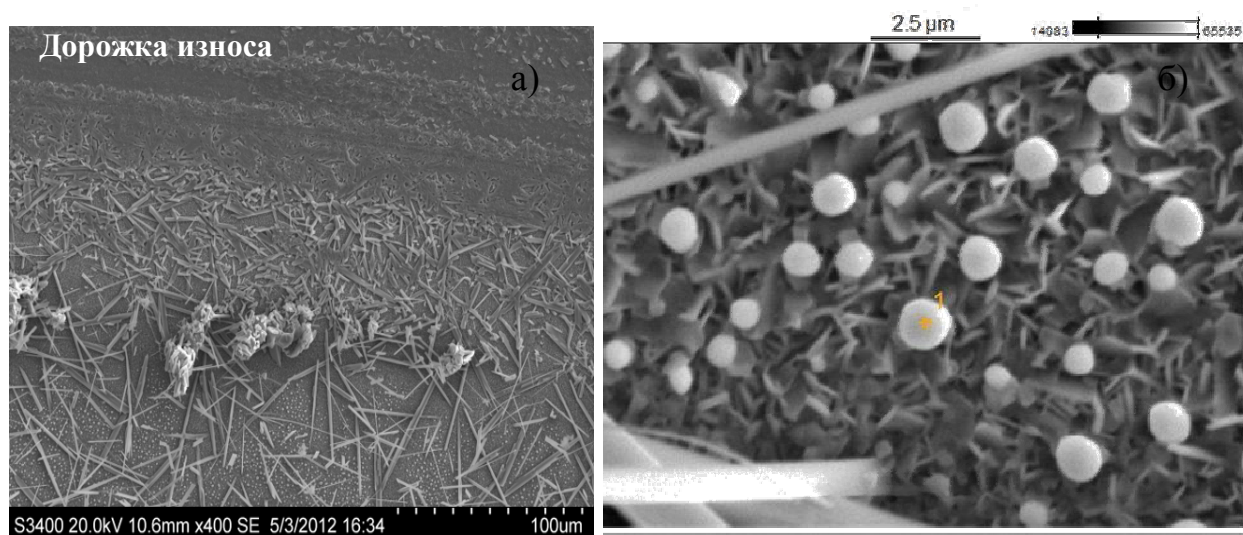


Рисунок 7 – Поверхность покрытия Мо-С-N-Ag в области трибоконтакта после испытаний при 500 °С при увеличении  $\times 400$ (а) и  $\times 10000$  (б)

Наноиндентирование покрытий дополнительно проводили после отжигов на воздухе при температурах 200, 300, 400 и 500 °С. Резкое падение твердости после 400°С связано с формированием мягких фазовых составляющих, обеспечивающих низкий коэффициент трения скольжения покрытий при нагреве.

Анализ продуктов износа после испытаний при 700 °С методом рамановской спектроскопии показал, что полного износа покрытия не происходит, а внутри дорожки износа присутствуют оксид и оксинитрид молибдена. Также наблюдается незначительное количество молибдата серебра, а аморфный углерод полностью выгорает.

Основным недостатком описанного выше покрытия Мо-С-N-Ag является относительно высокий коэффициент трения в средних диапазонах температур между 200 и 400°С. Для преодоления этого недостатка были проведены дополнительные эксперименты по осаждению покрытий Мо-С-N-Ag с более высоким содержанием углерода. Для этого был задействован более мощный источник питания, что позволило повысить мощность магнетрона с графитовой мишенью. Это позволило увеличить отношение C/N в покрытии с 0,5 до 3,0 при неизменной концентрации серебра. Результаты динамических трибологических испытаний приведены на рисунке 8. Видно, что удалось добиться низкого коэффициента трения 0,18 – 0,30 в диапазоне температур 25 – 250 °С и 0,25 – 0,40 при температурах 400 – 700 °С.

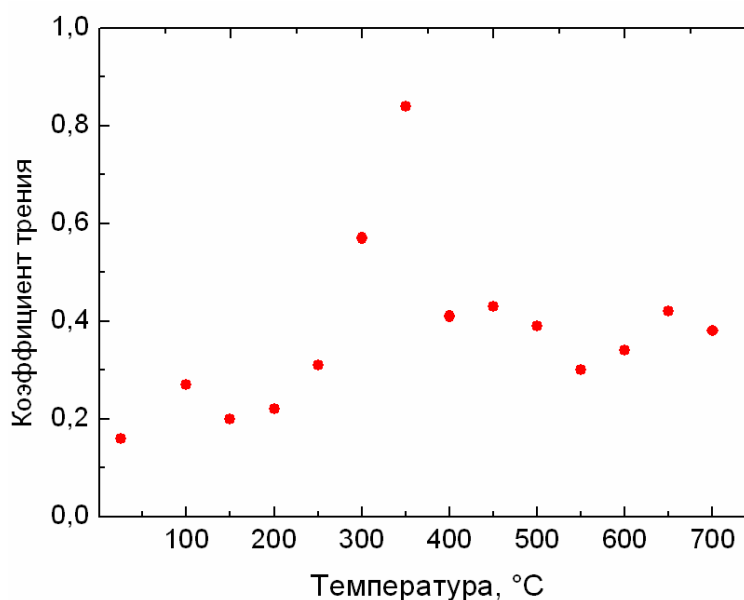


Рисунок 8 – Зависимость коэффициента трения покрытия Мо-С-N-Ag от температуры в условиях динамического нагрева

Исследование адгезионной прочности показали, что покрытия Мо-С-N-Ag обладают высокой адгезией к подложке. Так, при царапании поверхности алмазным индентором, первые следы когезионного разрушения наблюдаются при критической нагрузке  $L_{c2} = 28$  Н, что сопровождается

увеличением акустической эмиссии. Когезионное разрушение происходило путем растрескивания в плоскости, перпендикулярной направлению роста покрытия от края, где растягивающие напряжения максимальны. Образования 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. При нагрузке 55 Н на дне царапины начинает образовываться развитая сеть трещин, однако, это не приводит к полному отслаиванию покрытия, вследствие хорошей адгезии.

Исследование стойкости покрытий к циклическим, ударно-динамическим нагрузкам показало, что покрытия Mo-C-N-Ag не разрушилось при нагрузках 1300 и 700 Н, соответственно, после  $10^4$  и  $10^5$  циклов. Это свидетельствует о комбинации высокой прочности и пластичности.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Разработаны новые составы и оптимизированы технологические параметры получения нанокпозиционных 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 °С, 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 °С, однако сопровождается возрастанием коэффициента трения.

3. Получены нанокпозиционные 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 MoSe<sub>2</sub> и С происходит уменьшение размера кристаллитов ГЦК-фазы и частичной аморфизации структуры. При этом коэффициент трения  $\mu$  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 °С.



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 % N<sub>2</sub> 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-Mo<sub>2</sub>C, 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”, концерна 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.

#### РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1 Shtansky D.V., Bondarev A.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Pogochev Yu.S.. Influence of Zr and O on the structure and properties of TiC(N) coatings deposited by magnetron sputtering of composite TiC<sub>0.5</sub> + ZrO<sub>2</sub> and (Ti, Zr)C<sub>0.5</sub> + ZrO<sub>2</sub> 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. – P. 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. – С. 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 4<sup>th</sup> 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. С. 243.;
- 7 Бондарев А.В., Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Д.В. Штанский Исследование структуры и свойств нанокomпозиционных 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, С. 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, С. 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 нанокomпозиционных 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, С. 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, P. 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 // 5<sup>th</sup> 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.. Нанокompозиционные покрытия MoCN-Ag триботехнического назначения // V Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2013». Звенигород, 23-27 сентября 2013 г., Сборник материалов, Стр. 128 – 129;

14 Ноу-хау “Способ осаждения нанокompозиционных антифрикционных покрытия для работы в широком интервале температур” / Штанский Д.В, Левашов Е.А., Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н.; правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»). – «Ноу-хау» зарегистрировано в Депозитарии Отдела защиты интеллектуальной собственности № 9-164-2013 ОИС от 29 марта 2013 г;

15 Ноу-хау “Нанокompозиционные антифрикционные покрытия для работы в широком интервале температур” / Штанский Д.В, Левашов Е.А., Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н.; правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»). – «Ноу-хау» зарегистрировано в Депозитарии Отдела защиты интеллектуальной собственности № 39-164-2012 ОИС от 25.10.2012.