

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

На правах рукописи

Кирюханцев-Корнеев Филипп Владимирович

Получение многофункциональных ионно-плазменных покрытий с использованием  
СВС- композиционных материалов

Специальность 2.6.5

Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация  
На соискание учёной степени  
доктора технических наук

Научный консультант: д.ф.-м.н. Штанский Дмитрий Владимирович

Москва 2022

## Содержание

Введение.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТАВОВ ПОКРЫТИЙ И МЕТОДОВ ИХ НАНЕСЕНИЯ.....	12
1.1. Основные мировые тенденции в разработке твердых износостойких покрытий для увеличения срока службы режущего инструмента.....	12
1.2. Специфические характеристики покрытий, обусловленные формированием наноструктурного состояния.....	22
1.3. Современные функциональные и жаростойкие покрытия для повышения служебных характеристик жаропрочных материалов .....	32
1.4. Подходы к защите оптических устройств от эрозионного воздействия.....	48
1.5. Технологии, применяемые для нанесения тонкоплёночных материалов: особенности, преимущества и недостатки, направления развития .....	51
1.6. Способы получения электродных материалов для ионно-плазменного напыления.....	65
1.7. Выводы по литературному обзору. Постановка целей и задач исследования.....	73
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ.....	75
2.1. Применение СВС-мишеней.....	75
2.2. Подготовка подложек.....	77
2.3. Методы и оборудование для нанесения покрытий.....	79
2.4. Методы исследования структурных характеристик покрытий.....	89
2.5 Методы определения механических и трибологических характеристик покрытий.....	92
2.6. Методы определения жаростойкости и термической стабильности покрытий.....	96
2.7. Методы определения коррозионной стойкости покрытий.....	97
2.8. Определение оптических характеристик покрытий.....	98
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТВЁРДЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ С ВЫСОКОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РЕСУРСА РАБОТЫ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА.....	100
3.1 Покрытия на основе TiBN с добавками Si, Cr, Al.....	100
3.2. Покрытия в системе TiCrAlCN, полученные из катодов со структурой MAX-фаз,,.....	120
3.3. Покрытия на основе TiCN с добавками Si, Cr, Al, Ni.....	138
3.4. Покрытия MeBN (Me=Cr, Mo, Zr).....	145
3.5. Испытания металлообрабатывающего инструмента с нанокомпозиционными ионно-плазменными покрытиями.....	162
3.6. Выводы по разделу .....	171

<b>ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РЕСУРСА РАБОТЫ ОТВЕТСТВЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ, РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАГРЕВА .....</b>	<b>172</b>
4.1 Покрытия в системе MoSiB с добавками Al, Hf, Zr .....	172
4.2. Покрытия в системе ZrSiBN с добавками Al и Mo .....	201
4.3. Покрытия SiBC и SiBCN.....	219
4.4. Покрытия CrAlSiBN.....	228
4.5. Применение защитных жаростойких покрытий .....	236
4.6. Выводы по разделу.....	240
<b>ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ДВУХ- И ТРЁХСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ С ЭИЛ-ПОДСЛОЕМ .....</b>	<b>241</b>
5.1. Покрытия на основе CrAlCNi .....	241
5.2. Покрытия на основе TiAlCNi.....	253
5.3. Покрытия с ЭИЛ-подслоем ZrSiB .....	265
5.4. Выводы по разделу .....	275
<b>ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА ОПТИЧЕСКИ-ПРОЗРАЧНЫХ И ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ.....</b>	<b>276</b>
6.1. Покрытия ZrBN .....	276
6.2. Покрытия ZrSiBN.....	290
6.3. Защитные декоративные покрытия CrAlTiBON.....	296
6.4. Выводы по разделу.....	302
Заключение .....	303
Список использованных источников.....	307
Приложение А. Технологическая инструкция ТИ 22-11301236-2005.....	319
Приложение Б. Технологическая инструкция ТИ 05-93490283-2009.....	320
Приложение В. Технологическая инструкция ТИ 53-11301236-2022.....	321
Приложение Г. Технологическая инструкция ТИ 54-11301236-2022.....	322
Приложение Д. Патент 2729278 С1.....	323
Приложение Е. Акт испытаний инструмента 126/502 МГУПИ.....	324
Приложение Ж. Акты испытаний инструмента 09/1 и 09/2 УлГТУ .....	326
Приложение К. Протокол испытаний 2170-12 ЛАЗ П.А. Воронина АО «РСК «МИГ».....	328
Приложение Л. Отчёт производственных испытаний 215/05 ПИ ПКО «Теплообменник»..	329
Приложение М. Протокол испытаний штифтов ОАО «Автофрамос».....	330
Приложение Н. Акт о проведении испытаний 0111-923 АО «Композит».....	332
Приложение П. Акт испытаний ООО «Феррополимер».....	337
Приложение Р. Акт испытаний ОАО «Краснополянская сельхозтехника».....	338
Приложение С. Акт испытаний АО «НИТС им. В.Ф. Солинова».....	339
Приложение Т. Протокол испытаний 014/16 ИЛМЗ.....	340
Приложение У. Справка о внедрении.....	347

## **Введение**

Разработки методов конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ) в ХФТИ (СССР, 1970 г.) и магнетронного распыления с использованием планарных систем в Airco Inc. (США, 1974 г.) послужили стимулом к продвижению ионно-плазменных технологий физического осаждения из паровой фазы. Среди получивших наибольшее распространение покрытий, изготавливаемых по данным технологиям, относятся защитные покрытия на основе TiN, CrN, TiCN, TiCrN, TiAlN, осаждаемые за счёт испарения/распыления металла в реакционной газовой среде (азот, углеводороды). Основными областями применения таких покрытий является металлообрабатывающий инструмент, детали пар трения, изделия подверженные воздействию агрессивных газовых и жидких сред. Несмотря на относительно высокие твёрдость, износостойкость, приемлемый коэффициент трения, потенциал двух- и трехкомпонентных покрытий исчерпан, предельные характеристики достигнуты.

Заметный прорыв в области защитных покрытий произошёл на рубеже веков с получением ультратвёрдых покрытий с нанокомпозитной структурой, состоящих из нанокристаллитов тугоплавких соединений и аморфных прослоек второй керамической фазы. Большой вклад в исследовании данных покрытий внесли Р.А. Андриевский, А. Воеводин, Д.В. Штанский, Е.А. Левашов, И.В. Блинков, В.М. Иевлев, А.Д. Коротаев, А.С. Верещака, S. Veprek, C. Mitterer, J. Musil и др. Подобные структуры помимо рекордных механических свойств обладают высокой термической стабильностью и повышенной стойкостью к окислению. Переход кnanoструктурированному состоянию оказал влияние на физические и химические свойства, такие как электросопротивление, оптический коэффициент пропускания, потенциал и плотность тока коррозии, скорость окисления и др. Рекордные значения предельных температур, при которых покрытия сохраняют свои защитные функции, позволило расширить области применения покрытий, включая детали авиационно-космической техники, оптические устройства и т.д.

Формирование нанокристаллической, нанокомпозитной или аморфной структуры в покрытиях достигается несколькими путями: а) обеспечением конкурирующего роста фаз при осаждении, б) введением в состав аморфизирующих добавок, таких как Si и В. Для повышения коррозионной стойкости и жаростойкости покрытий осуществляют легирование алюминием, никелем, хромом. Для придания антифрикционных свойств в состав покрытий вводят избыток углерода. Таким образом, наметилась тенденция к созданию комплексно-легированных защитных покрытий.

При практической реализации данных подходов возникают сложности, связанные с переходом от катодных материалов из чистых металлов к сплавам и керамике. Если получение сплавов и введение в состав малых добавок аморфизаторов можно реализовать

обычным литьём (Ti-Al, Al-Si), то большие концентрации кремния и бора добавить технически сложно, вследствие проблем ликвации. Применение систем с несколькими источниками в ряде случаев экономически неоправданно вследствие повышения громоздкости оборудования с ростом числа распылителей/испарителей, возникновения сложности обеспечения равномерности химического состава защитных слоев.

Решением проблемы является применение многокомпонентных мишеней-катодов, содержащих необходимые легирующие элементы и получаемые методами порошковой металлургии, среди которых перспективным является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Технологии прессования-спекания, горячее прессование, искровое плазменное спекание имеют ограничения, связанные с остаточной пористостью получаемого материала, высоким содержанием примесей, проблемами получения крупногабаритных изделий на основе тугоплавких соединений. Метод СВС обладает следующими преимуществами – относительная простота реализации, экономическая эффективность, высокая плотность и однородность структуры получаемых материалов, отсутствие ограничений по температуре порошковой смеси, повышенная чистота за счёт эффекта самоочистки в волне горения. Получение тугоплавких соединений, боридов, силицидов, карбидов переходных металлов, методом СВС было изучено в трудах А.Г. Мержанова, И.П. Боровинской, В.М. Шкиро, В.И. Юхвида, А.С. Рогачёва, А.С. Мукасъяна, Е.А. Левашова, Щербакова В.А., Столина А.М., Амосова А.П., Максимова Ю.М. и других ученых. Первые работы по магнетронному нанесению многокомпонентных покрытий из СВС-мишеней, проведённые в Научно-учебном центре СВС МИСиС-ИСМАН на примере систем Ti-C-N, Ti-Mo-C-N, Ti-Al-B-N, Ti-Si-N показали перспективность данного подхода [E. A. Levashov et al. International Materials Reviews, 62:4 (2017) 203-239]. Актуальным является создание новых составов и технологий нанесения покрытий с использования композиционных СВС-катодов, применение которых позволяет сформировать однородные атомарные потоки, содержащие элементы, необходимые для образования нанокомпозитных покрытий. Это существенно упрощает контроль процесса нанесения, позволяет сократить объём рабочего пространство вакуумной установки.

В наиболее распространённой технологии магнетронного напыления контроль параметров осаждения позволяет управлять ключевыми структурными характеристиками: размером кристаллитов, соотношением кристаллической и аморфной фаз, морфологией и топографией, уровнем внутренних напряжений. Недостаток технологии магнетронного напыления - относительно низкая адгезионная прочность, устраняется путем ионной очистки подложек, использованием высокомощного режима или комбинированных технологий магнетронного напыления с ионной имплантацией. Применение электроискрового легирования для формирования подслоя перед магнетронным напылением покрытий

позволяет дополнительно улучшить характеристики за счёт повышения жёсткости подложек из сталей и сплавов. Использование СВС-катодов перспективно не только для магнетронного напыления, но и для катодно-дугового испарения. Ограничения (низкая стойкость керамики к тепловому удару), накладываемые условиями дугового испарения на постоянном токе, могут быть сняты путем использования импульсного режима подачи мощности.

Совершенствование составов и методов нанесения ионно-плазменных покрытий позволит решить ряд актуальных проблем, связанных с модифицированием поверхности режущего инструмента из быстрорежущей стали и твёрдых сплавов, защитой от окисления деталей и узлов из тугоплавких металлов (крепёж из молибдена), хромистых и никелевых сплавов, углеродных композиционных материалов, деталей оптических устройств и т.д. Первостепенным является максимальное использование достоинств метода ионно-плазменного осаждения, таких как: малая толщина покрытий, низкая шероховатость поверхности, универсальность по отношению к материалу подложки, возможность получения уникальныхnanoструктурных состояний.

Представленная работа направлена на достижение научных результатов мирового уровня в области создания новых функциональных nanoструктурных покрытий, предназначенных для повышения надежности и сроков службы ответственных узлов машиностроения, а также разработку новых перспективных технологий их нанесения.

Диссертационная работа обобщает результаты исследований по созданию защитных и функциональных nanoструктурных покрытий, выполненные автором за период с 2003 по 2022 год.

Актуальность работы подтверждена конкурсной поддержкой исследований Федеральными целевыми программами (ФЦП), государственными заданиями (ГЗ) Министерства науки и высшего образования РФ, Российским научным фондом (РНФ), Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ), Программой «5-100», Международного научно-технического центра (МНТЦ), Рамочными программами Евросоюза и другими фондами.

## **Научная новизна**

- 1) Установлены закономерности влияния легирующих добавок (Si, Cr, Al, Ni) на структуру и свойства покрытий TiBN и TiCN, заключающиеся в формировании нанокомпозиционных покрытий TiCrBN и TiCrSiCN, состоящих из нанокристаллитов ГЦК-фазы nc-TiCr(C)N и аморфных фаз a-CrB/a-BN или a-SiCN/a-C, с содержанием Cr 11-14 ат. %, и обеспечивающих сочетание высокой твёрдости (до 30 ГПа), износостойкости (приведённый износ не более  $1.5 \cdot 10^{-6}$   $\text{мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ ), наличие диффузионно-барьерных свойств,

термической стабильности и жаростойкости до 800-1000°C, что определяет защитные функции покрытий в условиях высокоскоростного сухого резания.

2) Установлено влияние азота и хрома на структуру и свойства покрытий, полученных магнетронном распылением СВС-катодов из MAX-фаз  $Ti_xCr_{2-x}AlC$ . Введение азота приводит к снижению размера кристаллитов карбидных фаз в 10-100 раз и повышению твёрдости на 13-82 %, упругого восстановления на 12-60 %. Жаростойкость покрытий возрастают с увеличением доли хрома, вследствие образования защитных слоев из оксидов хрома и алюминия. Найдены условия формирования покрытий со структурой MAX-фаз при осаждении с последующей термообработкой.

3) В покрытиях Me-B-N (Me: Cr, Ti, Zr), полученных методом магнетронного распыления с использованием боридных СВС-мишеней, обнаружен положительный эффект легирования азотом, заключающийся в том, что азот подавляет столбчатый рост зерен, снижает размер кристаллитов боридной фазы, способствует выделению фазы h-BN, что увеличивает трещиностойкость, адгезионную прочность сцепления покрытия с подложкой (критическая нагрузка  $Lc_2$  до 90 Н), снижает коэффициент трения до 0.3 и приведённый износ до  $1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ .

4) Разработаны жаростойкие кремнийсодержащие покрытия на основе  $MoSi_2$ ,  $ZrB_2$  и  $SiC$ , предназначенные для защиты ответственных узлов из жаропрочных материалов (углеродных композиционных материалов, никелевых и молибденовых сплавов). Благодаря нанокомпозитной/аморфной структуры и высокой концентрации кремнийсодержащих фаз покрытия повышают рабочую температуру поверхности до 1000-1200°C, выдерживают кратковременное (до 10 мин) воздействие при 1400-1700°C.

5) Установлена линейная зависимость жаростойкости покрытий Mo-Si-B от концентрации кремния, что связано с формированием защитного слоя  $Si:B:O$ , а легирование покрытий гафнием и цирконием повышает высокотемпературную трещиностойкость покрытий за счёт подавления роста кристаллитов h- $MoSi_2$ .

6) Получены двух- и трехслойные покрытия  $TiAlCNi$  и  $CrAlCNi$ , высокая коррозионная стойкость которых в жидких и газовых средах обусловлена эффектом залечивания/герметизации поверхностных дефектов (микротрещин, частиц капельной фазы) в результате нанесения слоев методами ионно-плазменного осаждения, тогда как нижний электроискровой подслой обеспечивает высокую износостойкость в условиях трения-скольжения и циклического ударно-динамического нагружения. Получены жаростойкие покрытия  $MoSiB$  и  $CrAlSiB$  с ЭИЛ-подслоем  $ZrSiB$ , позволившие уменьшить глубину окисления никелевого сплава в 12 и 40 раз при 900°C.

7) Разработаны оптически-прозрачные высокотемпературные покрытия  $ZrBN$  и  $ZrSiBN$  с твёрдостью 10-15 ГПа, коэффициентом пропускания 60-90 % и показателем преломления

1.97-2.68 при длинах волн 500-2500 нм. Эффект оптической прозрачности покрытий обусловлен образованием аморфных фаз переменного состава BN и SiNx с температурной начала процесса кристаллизации 1000°C, подтвержденного методом *in situ* при нагреве фольг в колоне просвечивающего электронного микроскопа.

## Практическая значимость

- 1) Разработаны способы ионно-плазменного осаждения сверхтвердых многокомпонентныхnanoструктурных покрытий на основе карбидов, боридов титана и хрома при одновременной ионной имплантации (ноу-хай № 199-164-2006 зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС» от 18.04.2006 г.) и осаждения nanoструктурных покрытий с повышенной жаростойкостью (ноу-хай №30-164-2013 в депозитарии НИТУ «МИСиС» от 27.06.2013), в которых применены СВС-композиционные катоды, обеспечивающие адгезионную прочность с критической нагрузкой разрушения  $Lc_2=90\text{-}120$  Н.
- 2) Разработаны технологические процессы ионно-плазменного осаждения сверхтвёрдых многокомпонентных nanoструктурных покрытий на металлические и неметаллические подложки при одновременной ионной имплантации (технологическая инструкция ТИ 22-11301236-2005) и ионно-плазменного осаждения nanoструктурированных покрытий Ti-Cr-B-N с толщиной менее 100 нм (ТИ 05-93490283-2009).
- 3) Износостойкие покрытия Ti-(Al,Cr,Si)-B-N, Ti-(Al,Cr,Si)-C-N, Cr-B-N, (Ti,Cr)-Al-C-N на металлообрабатывающем инструменте из твёрдого сплава ВК и быстрорежущей стали Р6М5 прошли испытания при обработке резанием конструкционных и инструментальных сталей, титановых и алюминиевых сплавов. Инструмент из Р6М5 с покрытиями, испытанный на Луховицком авиационном заводе им. П.А. Воронина (АО «РСК «МИГ») при обработке сплавов ВТ-6 и ВТ-95, показал повышенную на 30% стойкость. Испытания инструмента (зенкер первой, Р6М5) на ОАО «Производственно-конструкторское объединение «Теплообменник» по обработке резанием сплава АК12 обеспечил рост стойкости до 90%. По результатам испытаний на ОАО «Автофрамос» штифты из стали 35 ХГН П с покрытиями Ti-Cr-B-N и Ti-Al-C-N превзошли в 1.6 раза традиционные покрытия из TiN. Испытания покрытий на высокопроизводительном инструменте из ВК8, проведённые в Московском государственном университете приборостроения и информатики (МГУПИ) и Ульяновском государственном техническом университете (УлГТУ), показали, что по износостойкости покрытия TiCrBN и TiCrSiCN превосходят традиционные покрытия TiN в 7 раз на операциях фрезерования (сталь X12ВФ) и точения (сталь 12Х18Н10Т).
- 4) Разработаны жаростойкие покрытия в системе SiBCN (ноу-хай № 19-340-2015 зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС» от 02.06.2015), твердые нанокомпозитные

покрытия MoAlSiB с жаростойкостью до 1500°С (ноу-хай № 18-340-2015 зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС» от 02.06.2015), а также технологический процесс их получения методом ионно-плазменного напыления (технологическая инструкция ТИ 54-11301236-2022).

5) Жаростойкие покрытия SiBCN, MoSiB, ZrSiBN, нанесённые методами МН и ВМИМН, прошли испытания на изделиях из углеродных материалов и жаропрочных никелевых сплавов. В ООО НПФ «УМГ» установлен эффект снижения потери массы при окислительном нагреве углеродных материалов в 1.7-2 раза за счёт осаждения покрытий SiBCN и MoSiB. По результатам испытаний в ООО «ГрафитЭл-МЭЗ» крепежных болтов из УУКМ с покрытиями SiBCN для печного оборудования при нагреве до 1600°С и воздействии расплава алюминия установлено повышение срока службы за счёт сохранности углеродного волокна и матрицы. Высокотемпературные испытания на ползучесть, проведённые в АО «Композит», показали, что покрытия MoSiB и ZrSiBN увеличивают предел прочности на растяжение СЛС никелевых сплавов.

6) Разработаны способы получения покрытий, сочетающие в едином вакуумном цикле электроискровую обработку и импульсное дуговое испарение (ноу-хай № 26-164-2017 зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС» от 11.12.2017), а также электроискровое легирование с катодно-дуговым осаждением (патент РФ 2729278 от 05.08.2020). Разработан технологический процесс получения жаростойких и износостойких многослойных покрытий по комбинированной технологии электроискрового легирования и ионно-плазменного напыления (технологическая инструкция ТИ 53-11301236-2022).

7) Получены двухслойные покрытия, состоящие из электроискрового подслоя и верхнего магнетронного слоя, предназначенные для защиты от окисления и истирания лотков из жаростойкой стали 20Х23Р18. Испытания в ООО «ФерроПолимер» показали повышение срока службы изделий в 3.5 - 4 раза.

8) В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрировано ноу-хай № 03-732-2022 ОИС от 17.02.2022 «Бескислородное защитное покрытие в системе Zr-(Si)-B-N для повышения срока службы оптических устройств и деталей лазерной техники и способ его получения». Испытания покрытий составов ZrBN и ZrSiBN, проведенные в АО «НИТС им. В.Ф. Солинова», показали, что по стойкости к истиранию покрытия превосходят базовые оксидные покрытия в 1.5-2 раза и могут быть рекомендованы к применению в деталях конструкционной оптики.

9) Показана возможность практического применения СВС- композиционных материалов для распыления/испарения в технологических источниках, реализующих методы МН, ИМН, ВМИМН, ИКДИ, несбалансированного МН с замкнутыми магнитными полями, ионного распыления, а также - разработанные методы МНВИ и МНИИ.

## **Основные положения, выносимые на защиту**

- 1) Закономерности влияния легирующих элементов (Si, Cr, Al, Ni) на фазовый состав, структуру, химические, механические и трибологические свойства нанокомпозитных покрытий на основе TiBN и TiCN, полученных при магнетронном распылении СВС-мишеней. Экспериментальные результаты, подтверждающие формирование оптимальных структур.
- 2) Структура и свойства покрытий, полученных с использованием СВС- композиционных мишеней в методах МНИИ, ИКДИ и ВМИМН.
- 3) Взаимосвязь элементного и фазового состава, структуры и жаростойкости многокомпонентных ионно-плазменных покрытий на основе MoSi<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, SiC. Закономерности формирования поверхностных защитных слоёв, обеспечивающих максимальный уровень рабочих температур.
- 4) Структурные особенности многослойных ионно-плазменных покрытий с ЭИЛ-подслоем и закономерности их поведения в условиях трибоконтакта, воздействия агрессивных жидкых и газовых сред.
- 5) Зависимости оптических характеристик бескислородных тонкоплёночных структур в системах ZrBN и ZrSiBN, получаемых по технологиям МН, ИМН, ВМИМН, от элементного и фазового состава.

## **Личный вклад автора в настоящую работу**

постановка задачи исследования, выбор путей ее решения, обработка данных, анализ результатов, обобщение полученных закономерностей, формулирование выводов, подготовка статей в высокорейтинговых изданиях, документов по защите результатов интеллектуальной деятельности, технической документации, учебных пособий и программ (УМКД). Все экспериментальные и теоретические результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Персональное участие в экспериментах по нанесению покрытий методами магнетронного напыления в режиме постоянного тока (МН), импульсного магнетронного напыления (ИМН) и высокомощного импульсного магнетронного напыления (ВМИМН), ионного распыления (ИР), импульсного катодно-дугового испарения (ИКДИ), электроискрового легирования (ЭИЛ). Лично автором изготовлено свыше 2500 образцов ионно-плазменных покрытий. Автором лично проводились исследования покрытий методами оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, атомно-силовой микроскопии, оптической профилометрии, тестирование

покрытий с помощью микроиндентирования и микроабразивных испытаний, высокотемпературных отжигов.

Автор признателен коллегам из НИТУ «МИСиС», а также зарубежных научных центров, соавторам публикаций, в том числе научному консультанту, зав. лаб. ЛНН, проф., д.ф.-м. н., Д.В. Штанскому, директору НУЦ СВС, проф., д.т.н. Е.А.Левашову, Prof. J.F. Pierson (University of Lorraine), Prof. A. Matthews (Manchester University) и Dr A. Leyland (Sheffield University), Prof. E. Evangelista (Università Politecnica delle Marche), Prof. A. Fernandez (Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla), сотрудникам НУЦ СВС за помощь при получении образцов, проведении исследований и обсуждении результатов. Отдельная благодарность н.с. А.Н. Шевейко за техническую поддержку при эксплуатации оборудования для ионно-плазменного осаждения.

# **ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТАВОВ ПОКРЫТИЙ И МЕТОДОВ ИХ НАНЕСЕНИЯ**

## **1.1. Основные мировые тенденции в разработке твердых износостойких покрытий для увеличения срока службы режущего инструмента**

Развитие передовых областей промышленности, таких как самолётостроение, ракетостроение, энергетика, автомобилестроение, невозможно без применения высокопроизводительного обрабатывающего инструмента, эффективно применяемого для производства изделий из широкого ассортимента сталей, титановых, никелевых, алюминиевых сплавов, композитных материалов.

В настоящее время значительная доля твёрдосплавного металлообрабатывающего инструмента, а также инструмента из быстрорежущей стали, выпускается с защитными износостойкими покрытиями, обладающими в зависимости от условий эксплуатации, повышенной твёрдостью и износостойкостью, пониженным коэффициентом трения, высокой жаростойкостью и термической стабильностью, коррозионной стойкостью [1-3].

Новые отечественные разработки, направленные на создание перспективных составов покрытий, повышающих срок службы инструмента, а также передовых способов их нанесения, является востребованным направлением современного материаловедения, принимая во внимание возникающие проблемы импортозамещения, особо актуальные в наши дни.

### **Покрытия на основе нитридов переходных металлов**

Одним из наиболее известных покрытий является покрытие из нитрида титана (TiN). Покрытие получило широкое распространение в 80-х и 90-х годах. Покрытие TiN обладает твёрдостью 20-25 ГПа, коэффициентом трения (в паре с твёрдосплавным контр-телом) в диапазоне 0.5-0.6, удовлетворительной стойкостью к окислению до температуры 500-600<sup>0</sup>С, высоким положительным потенциалом свободной коррозии в различных кислотах, хорошими декоративными характеристиками. Широкое распространение покрытий TiN обусловлено простотой их нанесения и относительной дешевизной исходных материалов. Важно отметить, что интерес к составам на основе TiN сохраняется до сих пор, несмотря на то, что покрытие выпускается уже почти 50 лет [4]. В работе 2022 года [5] проведено сравнительное исследование TiN нанёсённого на различные инструментальные материалы, включая твёрдый сплав и быстрорежущую сталь.

Пожалуй, вторым по распространению в промышленности нитридным покрытием можно считать CrN. По сравнению с нитридом титана CrN обладает более низкой

твёрдостью (15-20 ГПа), но при этом характеризуется более высокой износостойкостью, жаростойкостью (до 700°C и выше) и, а также коррозионной стойкостью, что связано с формированием на поверхности защитных плёнок оксида хрома при контакте с агрессивными средами. CrN также является достаточно распространённым покрытием для упрочнения инструмента, однако, чаще выступает как составляющая многослойных композиций (TiN/CrN, CrN/NbN, TiAlN/CrN и т.д.) [6].

Среди простых нитридов стоит также упомянуть ZrN, который может использоваться для повышения ресурса работы инструмента при обработке Al- и Ti-сплавов. В работе [7] был найден положительный эффект при переходе от покрытий на основе TiN к покрытиям, содержащим ZrN, при обработке резанием титанового сплава BT20 концевыми фрезами. Значительные локальные колебания значений силы резания для покрытий на основе TiN авторы связывают с активным адгезионным взаимодействием с обрабатываемым материалом. В то же время покрытия на основе ZrN показали лучшую стойкость к образованию трещин и хрупкому разрушению в процессе эксплуатации. Концевые фрезы с исследуемыми покрытиями продемонстрировали повышение стойкости инструмента в 2,5–3 раза.

За последние два десятилетия в области упрочнения режущего инструмента и деталей трения наметился переход от двухкомпонентных покрытий, таких как TiN, CrN, ZrN и др. к более совершенными многокомпонентными покрытиями. Комплексное введение добавок приводит к модифицированию структуры покрытий и совершенствованию их свойств. Ко второму поколению покрытий можно отнести, такие покрытия, как Ti-Al-N, Ti-Cr-N, Cr-Al-N, Al-Ti-N, Al-Cr-N и другие [8]. Покрытия на основе сложных нитридов обладают, как правило, более высокой твёрдостью, износостойкостью и стойкостью к окислению, чем TiN. Введение третьего компонента позволяет повысить физико-механические свойства и значительно расширить область применения покрытий.

Одним из наиболее распространённых трёхкомпонентных покрытий, пожалуй, является TiAlN [9]. Популярность покрытий TiAlN обусловлена во многом их относительно низкой себестоимостью в сочетании с высоким уровнем свойств, включая твердость 30-35 ГПа, рабочие температуры 800-1000°C, сравнительно невысокий коэффициент трения ~0.6, повышенную износостойкость. TiAlN превосходит составы на основе TiN и TiCN, по эксплуатационным характеристикам при различных видах резания, включая точение, сверление, фрезерование. При использовании TiAlN создаётся тепловой барьер, способствующий практически полной изоляции инструментального материала, что приводит к отводу основной части тепловых потоков в стружку. Промышленный выпуск режущего и обрабатывающего инструмента с покрытием TiAlN успешно наложен различными компаниями: Oerlikon Balzers, Platin, CemeCon и Ceratizit. Помимо разработки комплексно-легированных металлами однослойных покрытий TiAlN, в которые вводится сразу несколько

добавок, например, Та и Y [10], развивается подход, связанный с многослойными структурами [11].

Введение хрома в покрытия TiN способствует модификации структуры с выраженным измельчением зерна ГЦК-фазы, повышению твёрдости более, чем в два раза, упругого восстановления более чем в 1.5 раза, износостойкости, жаростойкости и коррозионной стойкости. Причём характеристики, как правило, сильно зависят от концентрации добавки хрома. Оптимальные значения установлены на уровне ~20% [12]. Перспективным является одновременное введение добавок хрома и алюминия [13].

### **Покрытия на основе карбидов и карбонитридов металлов**

Одними из первых покрытий, которые были разработаны для повышения стойкости твёрдосплавных режущих пластин, являлись TiC, затем TiCN. Покрытия на основе TiCN обладают достоинствами нитрида и карбида титана, являясь их твёрдым раствором. Благодаря высокой твёрдости (около 30 ГПа) в сочетании с низким коэффициентом трения (как правило, не более 0,2), покрытие TiCN широко активно применяется для защиты деталей, компонентов, узлов, в которых необходимы повышенные антифрикционные свойства [14-16]. По сравнению с нитридом титана покрытия TiCN могут демонстрировать увеличение износостойкости до 2,5-4 раз. Анализ характеристик промышленного инструмента, упрочнённого TiCN [14], произведённого различными компаниями, показал, что эксплуатационные свойства инструмента сильно зависят от вида покрытия: однослойное, многослойное или градиентное, а также от соотношения C/N в покрытии.

Покрытия TiCN, были и являются лидирующими составами для упрочнения твёрдосплавного инструмента, что в первую очередь можно связать с их максимальной из всех карбидов твёрдостью, близостью по составу к WC, основной фазовой составляющей подложки, относительной дешевизне и простоте нанесения. Комплексное исследование структуры и свойства покрытий TiCN, в том числе в зависимости от стехиометрии проведено в работах [16, 17].

Знаковой работой с точки зрения возможности получения нанокомпозитных покрытий является исследование испанских учёных [18], в котором были получены покрытия в системе Ti-C-N, с различным соотношением элементов, в том числе - со значительным избытком углерода по отношению к титану и азоту. Покрытия были получены путём распыления титановой и графитовой мишени в азотсодержащей среде (серия G), распыления мишеней нитрида титана и графита в аргоне (серия T) и распыления TiN и С мишеней в азотсодержащей среде (серия TG). Элементные соотношения регулировались путём изменения соотношения электрических мощностей (W), подводимых к мишеням

Ti(TiN) и C. За счёт переизбытка углерода и азота по сравнению со стехиометрией в ряде покрытий присутствовали фазы а-C и а-CN. Данные фазы, обладая самосмазывающим эффектом, способствовали значительному улучшению трибологических характеристик при одновременном снижении механических свойств. Наилучшие антифрикционные свойства были зафиксированы при  $W_C/W_{Ti(TiN)}$  от 1 до 2. Таким образом, продемонстрирована эффективность введения добавки углерода в виде аморфной структурной составляющей.

Активно проводятся исследования по разработке покрытий, в которых совмещен эффект от легирования TiN третьим компонентом (Cr, Al, Zr и т.д.) с положительным действием углерода [19]. Такой подход позволяет найти компромисс между высокими трибологическими характеристиками и жаростойкостью покрытий. В первую очередь это связано с крайне низкой жаростойкостью тонкопленочных покрытий TiCN, что обусловлено интенсивным выгоранием углерода при нагреве до температур выше 400°C.

Среди перспективных легирующих элементов для улучшения характеристик покрытий TiC, TiN, TiCN, TiAlN особое место занимают пластичные металлы, такие как Ni и Cu. Поскольку эти металлы не растворяются в карбиде и нитриде титана, они располагаются на границах зародышей формирующейся нитридной фазы, тем самым блокируя ее рост и формируяnanoструктурные покрытия [20]. В работах [21,22] установлено что, размер зерна основной фазы при введении пластичного металла снижается со 100 до 20 нм, а также наблюдается переход от столбчатой к равноосной структуре TiN, за счёт разделения кристаллитов аморфными прослойками меди или никеля. Твердость покрытий увеличивается с 28 до 49–53 ГПа, пластичность не меняется. В то же время значения внутренних напряжений снижаются, что может положительно сказаться на адгезионной прочности. Важно отметить, что покрытия в системах Me-Ni/Cu-NMe ограничены в настоящее время простыми системами (Ti-Ni-C, Zr-Cu-N, и т.д.). Закономерным продолжением данного направления является разработка многокомпонентных покрытий с пластической составляющей. Переход к nanostructuredированному состоянию может быть обеспечен также и другими способами, подробно изложенными в следующих разделах.

## **Покрытия на основе MAX-фаз**

Достаточно интересным материалом, перспективным для осаждения защитных покрытий являются MAX-фазы. Группа материалов, описываемых формулой  $M_{n+1}AX_n$  (где M - переходный металл III, V или VI группы; A- элемент IIIA или IVA подгруппы; X – углерод или азот, n=1, 2, или 3), представляет собой класс не содержащих кислорода тугоплавких соединений, уникально сочетающих в себе свойства керамики и металла [23]. В гексагональной решётке таких фаз соединение металла с C или N, чередуется с элементом

IIIА или IVА подгруппы. Материалы на основе MAX-фаз характеризуются высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, пониженным модулем упругости, обладают малой плотностью, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидкых средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах  $\geq 1000$  °С. Большой интерес представляет получение покрытий на основе MAX-фаз на поверхности деталей, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, например, пресс-оснастке, подшипниках, форсунках, теплообменниках, электрических контактах [24].

Считается, что MAX-фазы нельзя нанести при температурах ниже 500° С [25]. Однако при осаждении в вакууме согласно литературным данным рост MAX-фазы можно инициировать: увеличением температуры подложки, уменьшением давления в рабочей камере, нанесением подслоя, подбором материала подложки [24]. В работе [26] в качестве подложки для осаждения MAX-фазы в системе Ti-Si-C был использован объёмный поликристаллический материал  $Ti_3SiC_2$ , температура которого в процессе нанесения покрытия была порядка 900 °С, давление в рабочей камере составляло 0,5 Па. Кристаллографическая ориентация зёрен плёнки определялась соответствующей ориентацией зерна подложки. Было показано, что низкое содержание Si приводит к росту покрытия на основе TiC, с небольшим содержанием  $Ti_3SiC_2$ . При увеличение содержания Si покрытия преимущественно состояли из MAX фазы на основе двух фаз:  $Ti_3SiC_2$  – фазы и метастабильной фазы  $Ti_4SiC_3$ . Покрытия в системах Ti–Si–C, Ti–Ge–C, Ti–Al–C и Ti–Al–N могут быть получены при температурах подложки порядка 900 –1000 °С в реакционном режиме и в атмосфере аргона с использованием подслоёв TiC или Ti(Al)N, предварительно нанесённых на подложку из  $Al_2O_3(0001)$  или  $MgO(111)$  [27]. Известны данные о покрытиях в системе Ti-Al-C [28] осаждённых на подложку из  $Al_2O_3$ , на которую предварительно был нанесён тонкий эпитаксиальный слой TiC. Формирование структуры на основе MAX – фаз  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_2AlC$  сильно зависело от температуры подложки и начиналось только при температурах более 800 °С. Покрытие в системе Ti-Al-N, содержащее h-Ti<sub>2</sub>AlN было получено при температуре 1050 °С на подложке из  $Al_2O_3$  при оптимизации парциального давления азота [29]. В [30] было обнаружено, что в системе Cr-Al-C осаждается фаза h-Cr<sub>2</sub>AlC при температурах подложки между 850°С и 450 °С. При более низких температурах плёнки рентгеноаморфны. Используя дифференциальную сканирующую калориметрию, было установлено, что температура около 600 °С соответствует переходу из аморфного в кристаллический Cr<sub>2</sub>AlC. Была достигнута более чем 90% фазовая чистота MAX-фаз [30]. Можно отметить и другие работы в этом направлении [31]. Актуальным направлением

развития темы является отработка новых подходов, позволяющих сформировать в покрытиях высокую объёмную долю MAX-фаз.

## **Покрытия на основе боридов**

Помимо нитридных и карбонитридных покрытий определённый научный и практический интерес вызывают боридные и боронитридные покрытия. В работе [32] был проведён сравнительный анализ структуры и свойств простых боридных покрытий ( $\text{CrB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ ,  $\text{WB}$ ) на сплавах типа ВК6. Испытания режущих свойств показали, что на операции токения Ti, оптимальные составы демонстрировали повышение коэффициента стойкости на 40%. Сравнительный анализ покрытий  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti-B-N}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{Zr-B-N}$ , полученных методом CVD (ХОП – химическое осаждение из пара), проведенный в [33], показал, что лучшие результаты достигаются в системах Me-B-N поскольку в этом случае исключается образование хрупкой фазы CoWB на границе с твёрдосплавной подложкой при 900-1000°C, покрытия в результате имеют более высокую адгезию. При этом наилучшая стойкость режущих пластин при токении 40CrMnMo7 достигается при содержании боридной фазы в двухфазной системе Me $\text{B}_2$ -MeN на уровне 50-60%. Эффект повышения стойкости инструмента ярко выражен для боронитридных систем по сравнению с нитридами  $\text{TiN}$  и  $\text{ZrN}$ .

Интерес к боридным и боронитридным покрытиям проявляли различные компании, занимающиеся производством режущего инструмента, например, Plansee, Balzers [34]. Потенциал систем типа Ti-B-N очень высок из-за их термической и химической стабильности, обусловленной нанокомпозитной структурой. По мере повышения содержания азота увеличивается твёрдость, достигая максимума 30-35 ГПа при 10% $\text{N}_2$ . Повышение твёрдости сопровождается пропорциональным ростом износостойкости. Достаточно перспективным считается применение  $\text{TiB}_2$  для обработки резанием алюминиевых и титановых сплавов [35].

В работе [36], проведённой на фирме Ceratizit исследованы ХОП покрытия  $\text{TiB}_2$  для упрочнения твёрдосплавного инструмента, используемого для обработки сплава TiAl6V4. За счёт высоких механических свойств (твёрдость 50 ГПа), адгезии (критическая нагрузка >60Н), химической и термической стабильности, низкой шероховатости ( $\text{Ra}=70$  нм) покрытия, на операции фрезерования показали повышение ресурса работы в 2 раза по сравнению с базовыми составами. В работе [37] покрытия  $\text{TiBN}$  были апробированы при упрочнении стальных пресс-форм для литья алюминия под давлением. Было установлено, что может быть обеспечен двухкратный эффект повышения производительности при нанесении покрытий по сравнению с базовой обработкой (азотирование).

Отрывистые данные приведены в работе [38]. Авторы обнаружили начальный положительный эффект от нанесения TiBN на подготовленную методом азотирования поверхность стальной формы для экструзии алюминиевого сплава (рабочая температура 500С), однако после химической обработки на этапе эксплуатации он нивелировался. В [39] для упрочнения стальных форм для литья алюминия под давлением были детально исследованы TiN, CrN, TiAlN, TiB<sub>2</sub>, наиболее перспективными авторы признали последние два состава на порядок превосходящие основу по износостойкости. Кроме того, они имели повышенную химическую стойкость к взаимодействию с алюминием.

К сожалению, литературные данные по борсодержащим покрытиям, касающиеся упрочнения режущего и штамповного металлообрабатывающего инструмента крайне ограничены. Это, в первую очередь, связано со сложностью получения качественных керамических катодов на основе боридов, проблемами введения в состав базовых покрытий малых концентраций бора (методы физического осаждения из пара, PVD), а также повышенной токсичностью борсодержащих газообразных соединений (SiCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, BCl<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub>, B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> и др.) и продуктов химических реакций (реакционное PVD, методы CVD) [40,41]. К другим проблемам получения покрытий с использованием газовых реагентов-носителей следует отнести активное взаимодействие поверхности подложки и реактора с реагентами, необходимость нагрева подложек, низкую экологичность процесса.

Особое влияние на формирование структурно-фазового состояния и эксплуатационные характеристики покрытий на основе боридов переходных металлов, оказывает контролируемое введение в состав атомов азота, что приводит к образованию нанокомпозитной структур, обладающих уникальным сочетанием свойств. Детально данная тема раскрыта в следующих разделах.

## **Наноструктурированные покрытия**

Известно, что добавление в состав TiN бора и/или кремния ведёт к резкому измельчению зерна в покрытии и формированию наноструктурного материала, обладающего уникальным сочетанием характеристик. Например, были получены покрытия на основе борида и нитрида титана, обладающие высокой твёрдостью до 40-50 ГПа, высоким упругим восстановлением >70% и низким модулем упругости 350-450 ГПа, в то время как для объёмных материалов TiN и TiB<sub>2</sub> с меньшей твёрдостью характерно значение модуля упругости в диапазоне 500-600 ГПа. Специфические свойства наноструктурных покрытий во многом обусловлены особенностью их структуры: высокая объёмная доля границ раздела и сильная энергия связи соседних фаз; отсутствие дислокаций внутри нанокристаллитов; осуществление деформации по типу зернограничного проскальзывания; присутствие

межкристаллитных аморфных прослоек; изменение взаимной растворимости компонентов в фазах внедрения. Все эти особенности позволяют достичь рекордных значений физических, химических, механических и трибологических свойств материала при переходе к наноструктурному состоянию [42]. Третье поколение покрытий, обладающее нанокомпозиционной структурой, в настоящее время достаточно интенсивно развивается.

Наноструктурные покрытия Ti-Si-N имеют высокую твёрдость 30-45 ГПа и достаточно низкий модуль упругости 200-250 ГПа, характеризуются высоким сопротивлением износу при трении скольжения и абразивном воздействии. Причём механические свойства в большинстве случаев сильно зависят от содержания кремния в покрытиях и достигают максимума при 5-10 ат. % Si [43]. С увеличением содержания Si происходит снижение коэффициента трения, что обусловлено строением образующихся плёнок кремнийсодержащих соединений. Режущий инструмент с наноструктурными покрытиями Ti-Si-N имеет высокие служебные характеристики [44]. Таким образом, добавка Si в твёрдые покрытия существенно повышает их механические и трибологические свойства. На основе системы Ti-Si-N продолжается создание новых типов покрытий с ещё более высокими эксплуатационными характеристиками [42].

В литературе сообщается о покрытиях Ti-Si-N с твёрдостью, превышающей 100 ГПа [45]. Для объяснения полученных результатов авторами работ предложена концепция нанокомпозиционной структуры, состоящей из нанокристаллитов твёрдой фазы, разделённых тонкими аморфными прослойками. Однако столь высокие значения твёрдости не были воспроизведены ни одной лабораторией в мире. Высказывалось предположение о том, что используемый авторами твердомер марки Fisherscope даёт большую ошибку по сравнению с другими приборами при измерении сверхтвёрдых покрытий из-за специфического методологического подхода [46]. Тем не менее, предложенная концепция конструирования сверхтвёрдых покрытий, была принята и модернизирована многими учёными [42]. Созданы нанокомпозиционные покрытия nc-TiC+nc-TiB<sub>2</sub>+a-BN (Ti-B-C-N), nc-TiN+nc-TiB<sub>2</sub>+a-BN (Ti-B-N), nc-TiN+nc-TiSi<sub>2</sub>+a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Ti-Si-N), nc-TiB<sub>2</sub>+nc-TiC+a-B<sub>4</sub>C (Ti-C-B), nc-WC+a-C (W-C), nc-TiB<sub>2</sub>+nc-TiAlN+a-BN+a-AlN (Ti-Al-B-N), nc-W<sub>2</sub>N+a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (W-Si-N), nc-CrN+a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Cr-Si-N) и др., где nc-нанокристаллическая фаза, a-аморфная фаза [47].

Достаточно перспективными являются покрытия в которых сочетается эффект от легирования TiN и TiCN третьим компонентом с аморфизирующим эффектом кремния и/или бора. В работе [48] описаны нанокомпозиционные покрытия nc-TiCrN+a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Покрытия обладали более плотной структурой, чем покрытия второго поколения Ti-Cr-N. Зависимость твёрдости от содержания кремния носила экстремальный характер с максимумом 45 ГПа при 8 ат. % Si. Коэффициент трения покрытий понижался пропорционально содержанию кремния и составлял для Ti-Cr-Si-N от 0.35 до 0.60, тогда как TiN и Ti-Cr-N показали 0.8 и 0.7

соответственно. Для дальнейшего снижения коэффициента трения целесообразным является введение небольших добавок углерода в состав покрытий. Наноструктурные покрытия, содержащие С, такие как, Ti-Si-C-N, обладают низким коэффициентом трения на уровне 0.2-0.3, что связано с положительным влиянием углерода, при этом твёрдость покрытий уменьшается с ростом концентрации углерода. Представляется перспективной разработка покрытий в системе Ti-Cr-Si-C-N, комбинирующей преимущества описанных составов.

Покрытия Ti-Al-Si-N являются объектом исследований большого числа научных коллективов. Покрытия nc-TiAlN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> явились первыми нанокомпозиционными покрытиями, чей выпуск под марками MARWIN SI, MARWIN MT, позднее nACo, был наложен в промышленных масштабах. Покрытия Ti-Al-Si-N имеют высокую твёрдость в диапазоне 30-60 ГПа, более низкий коэффициент трения, чем Ti-Al-N, по стойкости к абразивному износу превосходят такие покрытия как Ti-Al-N, Ti-Al-B-N, Ti-Al-Cr-N [49]. Многочисленные эксперименты подтверждают, что покрытия Ti-Al-Si-N значительно превосходят традиционные покрытия (TiN, Ti-Al-N и др.) на операциях фрезерования, точения и сверления. Кроме того, покрытия Ti-Al-Si-N показывают высокие результаты на операциях штамповки и формования [50]. Так при операции сверления (твёрдосплавные свёрла диаметром 5-мм, обрабатываемый материал – сталь X155CrVMo12-1. Условия резания: скорость резания 70 м/мин, подача 0.16 мм/об, СОЖ) срок службы инструмента, выраженный через количество просверденных отверстий, с покрытием nc-(TiAl)N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> составлял 2750 шт, тогда как базовые микрокристаллические покрытия (AlTi)N и TiN демонстрировали только 750 и 200 шт.. Срок службы инструмента для штамповки хомутов ремней безопасностей автомобиля возрастал при переходе от TiCN и AlTiN+PLC (PLC– дополнительный верхний слой из алмазоподобного углерода) к покрытию nACo (с дополнительным верхним слоем, содержащим углерод с добавками титана) с 3000 и 5000 до 12000 шт соответственно. Закономерной является создание новых покрытий за счёт легирования Ti-Al-Si-N. Исследуются эффекты от введения добавок иттрия, гафния и других элементов. Однако из-за дороговизны редких элементов разработка и, особенно, промышленный выпуск подобных покрытий с экономической точки зрения являются нецелесообразными. В то же время покрытия в системах Ti-Al-Si-B-N, согласно проведённому анализу литературы являются практически не изученными на данный момент.

Наноструктурные покрытия Ti-B-N характеризуются высокой твёрдостью до 50 ГПа и выше [51], устойчивостью к абразивному износу и ударным воздействиям [46]. Существует мнение, что наилучшие механические свойства покрытий достигаются при отсутствии в структуре мягких фаз титана и гексагонального нитрида бора h-BN. В то же время покрытия могут обладать сверхвысокой твёрдостью, если они содержат BN в виде аморфных (a-) межкристаллитных прослоек. Покрытия Ti-B-N характеризуются более низкими, чем у TiN

значениями коэффициента трения, причём было установлено положительное влияние фазы а-BN, тогда как гексагональная фаза h-BN в покрытиях Ti-B-N не обеспечивает смазывающего эффекта [52]. Скорость износа покрытий Ti-B-N при трении скольжения ниже в 5 и 2 раза по сравнению с покрытиями TiN и TiCN [42]. При оптимальном режиме осаждения и химическом составе покрытия TiBN обладают термической стабильностью до 1000 °C. Несмотря на высокий комплекс свойств покрытия Ti-B-N обладают относительно низкой жаростойкостью, ограниченной температурами 600-700°C, что объясняется формированием при нагреве на воздухе TiO<sub>2</sub> с низкими защитными свойствами и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, интенсивно сублимирующего при этих температурах. В работе [53] упоминается критическая температура 450°C, после которой покрытия TiBN окисляются. Совершенствование составов на основе Ti-B-N должно проводиться по пути повышения жаростойкости за счёт введения легирующих элементов, способствующих образованию на поверхности плотных оксидных плёнок, препятствующих диффузии кислорода вглубь покрытий. Среди подходящих элементов нужно выделить Si, Cr и Al. Здесь уместно провести аналогию с покрытием TiCN, где развитие составов идёт по такому же пути.

Сверхтвёрдые покрытия Ti-Si-B-N с твёрдостью около 70 ГПа были получены в работах [54]. Покрытия Ti-Si-B-N имели максимальную твёрдость при строго стехиометрическом составе гексагональной фазы Ti(B,N)<sub>2</sub>. Вклад остаточных сжимающих напряжений в общую величину твёрдости составлял 10-15 % [42]. Покрытия Ti-Al-B-N уникальны своей ультрамелкозернистой структурой с кристаллитами размером 0.3-0.8 нм [47]. Покрытия Ti-Al-B-N превосходят по износостойкости покрытия Ti-B-N, синтезированные путём электронно-лучевого испарения [46].

Как показывает анализ информационных источников, основное количество современных исследований в области создания новых типов наноструктурированных покрытий, сконцентрировано на титансодержащих системах, таких как Ti-C-N, Ti-Si-N, Ti-Al-N, Ti-B-N, Ti-Cr-Si-N, Ti-Al-Si-N, и др. Другие системы, например, Mo-B-N, Zr-B-N, Cr-B-N, Cr-Si-N только находятся в процессе изучения. Особый интерес они могут представлять с точки зрения минимизации диффузионного взаимодействия с обрабатываемым материалом при резании Ti-, Ni- и Al- сплавов. Исследование закономерностей фазообразования покрытий типа Me-B-N (Me: Mo, Zr, Cr), установление влияния на их свойства структурных особенностей, являются актуальными задачами.

## **1.2. Специфические характеристики покрытий, обусловленные формированием наноструктурного состояния**

### **Закономерности управления структурным состоянием покрытий**

Для управления структурно-фазовым состоянием нанокомпозитных покрытий необходимо иметь полные представления о механизмах их формирования. Для простых однокомпонентных систем известны три модели роста: Фольмера-Вебра (островковый), Франка и Ван дер Мерве (плёночный), Крастанова-Странского (смешанный) которые определяются характером сопряжения материалов системы покрытие-подложка.

Структура простых однокомпонентных покрытий хорошо описывается моделью структурных зон, предложенной Б.А. Мовчаном и А.В. Демчишиным в 1969 г. В зависимости от температуры подложки покрытия ( $Ti$ ,  $Ni$ ,  $W$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ), полученные методом термического электронно-лучевого испарения могут формировать конусные зёрна (1 зона), столбчатые зёрна (2 зона), поперечный размер которых увеличивается с ростом температуры, и равноосные зёрна (3 зона). Границные температуры переходов  $T_1=0.2\text{-}0.3$ ,  $T_2=0.45\text{-}0.5$ . Торнтоном для покрытий  $Mo$ ,  $Cr$ ,  $Ti$ ,  $Fe$ ,  $Cu$ ,  $Al$ , осаждённых методом катодного распыления, было установлено смещение в зону менне плотных структур при повышении давления, Мейр выявил положительный эффект подачи напряжения смещения, Келли и Арнель определили положение зон для системы с замкнутыми магнитными полями, однако до сих пор продолжаются работы, направленные на выявление закономерностей формирования того или иного типа структуры покрытий в зависимости от условий их роста [55]. Характеристикой, определяющей тип осадка в этих случаях является т.н. «адсорбционная подвижность» атома, которая в свою очередь зависит от его энергии. Важно понимать, что все приведённые модели не могут описать в полной мере многокомпонентные составы. Введение третьего элемента, как показали Барна и Адамик, существенно изменяет закономерность роста, причём в сильной зависимости от концентрации третьего элемента [56]. Ещё сложнее предсказать тип структуры покрытий для чётырёх-, пяти- и более компонентных систем, таких которые в настоящее время активно разрабатываются и внедряются в различные области промышленности. Таким образом, для глубокого понимания процессов формирования покрытий необходимо проведение комплексных структурных исследований с применением современных методов диагностики поверхности для каждого конкретного состава покрытия и способа его нанесения.

Формирование покрытий с наноразмерной структурой возможно реализовать несколькими способами. Подавление роста зерна в осаждаемом покрытии в простейшем случае может быть обеспечено при контролируемом легировании базового покрытия вследствие обеспечения эффектов накопления искажений кристаллической решётки и

конкурирующего роста кристаллических фаз. Например, при осаждении покрытия Cr-Al-N [57] с увеличением содержания алюминия от 0 до 58 ат.% в нитриде хрома происходило снижение периода решётки ГЦК-решётки с 0.415 до 0.407 нм, за счёт замещения атомов хрома атомами алюминия имеющего меньший диаметр в металлической подрешётке, что сопровождалось накоплением внутренних напряжений, измельчением кристаллитов и подавлением столбчатого роста. При этом решётка оставалась кубической. После превышения концентрации 64 ат.% Al, избыточные атомы Al образовывали гексагональную фазу AlN, обеспечивая конкурирующий рост фаз ГЦК-CrN и ГП-AlN. Подавление роста кристаллитов приводило к значительному повышению механических свойств: твёрдость достигала максимума 36 ГПа при 58 ат.% Al.

Для полученияnanoструктурного состояния покрытий широко распространён подход, связанный с тем, что в двухкомпонентную систему (Ti-N, Cr-N, Al-N и др.) вводят кремний и/или бор. В результате размер кристаллитов уменьшается с десятков до единиц нанометров. Такой эффект связан с тем, что при осаждении покрытий Ti-Si-N и Ti-B-N формируется кристаллические фазы на основе TiN, TiB<sub>2</sub> или TiB, имеющие ограниченную растворимость третьего элемента (Si, B или N) [58]. Происходит сегрегация этих элементов по границам кристаллитов, торможение процесса рекристаллизации и формирование аморфной фазы [42]. Столбчатая структура, характерная для покрытий TiN, отрицательно сказывается на механических свойствах, что обусловлено высокой объёмной долей границ раздела с пониженнной плотностью [59]. Введение в состав оптимального количества добавок кремния и бора позволяет в процессе роста покрытия подавить образование столбчатой структуры [42]. Чем выше объёмная доля аморфизирующих добавок, тем образование столбчатой структуры покрытий в процессе их роста сильнее подавляется. Подобный подход к формированию nanoструктурного состояния применяется также и для других систем, которые можно записать в следующем виде Me-B-N и Me-Si-N, где Me : Ti, Cr, Zr, Mo, Al и т.д. По сравнению с большим количеством публикаций по кремнийсодержащим покрытиям, покрытиям Me-B-N удалено недостаточно внимания: результаты исследований ограничены системой Ti-B-N.

Профессором J. Musil был предложен способ, при котором в карбидные и нитридные двухкомпонентные покрытия вводятся пластичные металлы, не взаимодействующие с основным составом. При осаждении покрытий прослойки из металла разделяют кристаллиты основной фазы, способствуя формированию nanoструктурного состояния. Эффект усиливается при повышении концентрации пластичного металла. Согласно этой концепции были разработаны покрытия в системах Cr-Ni-N, Ti-Ni-N, Zr-Cu-N, Ti-Cu-N, Al-Cu-N, Zr-Ni-N и т.д. [60, 61].

При осаждении многослойных покрытий с толщиной индивидуальных слоёв на уровне нескольких нанометров обрыв роста зерна происходит за счёт перекрытия одного слоя слоем другого состава. Стабильная нанослойная структура с высокой сегрегацией фаз обеспечивается за счёт попеременного осаждения слоёв с сильно отличающимися кристаллическими решётками, например, кубической и гексагональной. Наибольший эффект в этом случае достигается при чередовании аморфных и кристаллических слоёв. При конструировании новых видов покрытий могут быть задействованы сразу несколько из перечисленных подходов к получению наноструктурного состояния.

### **Природа эффектов сверхтвёрдости и ультравысокой твёрдости**

Повышенный интерес к наноструктурным покрытиям во многом был обусловлен их феноменально высокой твёрдостью. Твёрдость может превышать значения 40 и 70 ГПа т.е. покрытия можно классифицировать как сверх- и ультратвёрдые, соответственно. Здесь уместно упомянуть первые исследования, позволившие обнаружить эту особенность некоторых составов покрытий [62].

Попытки объяснить причину высокой твёрдости, привели к созданию концепции конструирования сверхтвердых и термически стабильных наноструктур, предложенной Станиславом Вепчеком [45, 63]. В основе его теоретического подхода к описанию специфических свойств нанопокрытий лежат процессы спинодального распада и сегрегации вторичных фаз, которые не имеют растворимости в зёдрах кристаллических составляющих. Это, в свою очередь, приводит к самоорганизации нанокристаллических структур. Высокий уровень механических свойств покрытий связан с высокой дисперсностью кристаллитов. При размерах кристаллитов 5-8 нм возникновение и распространение в них дислокаций невозможны. Максимальная твердость фиксируется, когда нанокристаллиты на основе тугоплавких соединений металлов (например, nc-TiN) окружены монослоем аморфного ковалентного нитрида (например, на основе нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) с формированием нанокомпозиционной структуры (в нашем примере: nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Данная аморфная структурная составляющая препятствует распространению дислокаций по межзёренным границам, тормозит процесс т.н. зёрнограницкого проскальзывания. Указанная концепция была реализована в целом ряде других систем со структурой nc-Me<sub>n</sub>N/a-BN и nc-Me<sub>n</sub>N/a-C. Полная фазовая сегрегация, в большинстве случаев, наблюдается, когда покрытия наносятся при относительно высоких температурах (не менее 500°C). Это значительно лимитирует возможности использования таких покрытий, накладывая ограничения на возможные типы модифицируемых плёнками подложек по температуре. Однако в ряде научных исследований в области нанопокрытий, высокий уровень твёрдости и других механических характеристик

может быть достигнуто благодаря усиленной ионной бомбардировке подложки с растущим покрытием, которая приводит к образованию различных неравновесныхnanoструктурных состояний [64, 65]. В процессе нанесения покрытий, твёрдых и сверхтвёрдых (обладающих твёрдостью выше 40 ГПа), с относительно низкой температурой подложки (<350°C), аморфная фаза, в большинстве случаев, формируется в большей степени в виде отдельных локализованных областей, не образуя тонких межзёренных прослоек [66]. Поэтому, указанная выше концепция не может полностью объяснить высокие значения механических свойств. Феномен высокой твёрдости нанокомпозиционных покрытий нуждается в дополнительных исследований. Содержание аморфизатора (обычно, Si или B) в покрытии оказывает первостепенное воздействие на его твёрдость. В случае покрытий TiSiN формирование нанокомпозита, описываемого формулой nc-TiN<sub>x</sub>/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, происходит при концентрациях Si от 2 до 7 ат. %, и обеспечивает наибольшие механические свойства. С другой стороны, структура nc-TiSi<sub>x</sub>/a-TiN, получаемая при повышении концентрации Si не оптимальна (высокое содержание аморфной фазовой составляющей), и имеет существенно более низкую твёрдость [63]. При создании нанокомпозитных покрытий типа nc-Me<sub>n</sub>N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, в которых на границах присутствуют аморфные прослойки, решается проблема, связанная с интенсивным межзёренным проскальзыванием дислокаций при снижении размера нанозёрен до значений 10 нм и ниже, и разупрочнением материала согласно обратному закону Питча-Холла [67].

Концепция создания покрытий с H>40 ГПа профессора Музила связана с формированием структур типа nc-MeN/metal, где Me: Ti, Cr, Zr и т.д., metal: Cu, Ni, Fe и т.д. в которой фаза MeN имеет размер кристаллитов в несколько десятков нанометров, а фаза – metal является рентгеноаморфной. При этом все зёरна должны иметь ориентировку в одном направлении [64, 68].

Значения твёрдости покрытий до 40 ГПа и выше могут быть достигнуты также при нанесении многослойных покрытий, имеющих толщину индивидуальных слоёв в несколько нанометров. Примером могут служить системы TiN/VN, TiN/NbN, TiN/ZrN и др. [69]. Основное требование к таким структурам (сверхрешёткам) – близость периодов решётки для материалов каждого слоя. Слоистые системы могут быть на основе чистых металлов, карбидов, нитридов, боридов, силицидов, оксидов, а также на основе металлов и их тугоплавких соединений. Зависимость твёрдости от толщины слоёв носит, как правило, экстремальный характер с максимумом при 5-10 нм. Механизм повышения твёрдости в керамических многослойных покрытиях можно связать с процессами рассеяния энергии в процессе нагружения, вследствие: расщепления трещин, их отклонения и уменьшения распространения трещин по границам зёрен, на межфазных границах, локальных отслоениях на межфазных границах.

Высокая твёрдость покрытий, полученных с использованием вакуумных технологий (физического и химического осаждения из пара), может быть также обусловлена высоким уровнем внутренних сжимающих напряжений. Так в работе [17] было показано, что для покрытий Ti-C-N с соотношением C/N=1 могут быть достигнуты значения 45 ГПа при этом внутренние сжимающие напряжения соответствуют максимуму около -6 ГПа. Значения около 70 ГПа были получены для плёнок HfB<sub>2</sub>. Отжиг, при относительно невысоких температурах приводит к полной или частичной релаксации напряжений и вызывает резкое снижение механических свойств. В то же время было показано, что для ряда составов покрытий отжиги не оказывают влияния на уровень твёрдости и «сверхтвёрдость» целиком обусловлена специфическим строением нанокомпозиционного покрытия [63].

С точки зрения получения высоких значений твёрдости важным является обеспечение состава покрытий максимально близкого к стехиометрическому. При исследовании покрытий в системе Ti-Si-B-N было продемонстрировано, что для стехиометрических составов Ti(B,N)<sub>x</sub>, x=2 могут быть достигнуты величины до 70 ГПа [54]. Тем не менее, для данного результата нельзя полностью исключить и влияния напряжений – при длительной временной выдержке при нормальных условиях значения твёрдости снизились на 10%. Отметим, что источником возможных ошибок при оценке микротвёрдости наноструктурных покрытий может служить особенность применённого метода микроиндентирования, в котором диагонали отпечатка с высокой долей вероятности неверно определяются вследствие упругого восстановления поверхности после снятия нагрузки. Данный вопрос требует дополнительного изучения, с привлечением современных методов диагностики поверхности, включая метод наноиндентирования [70]. Сверхвысокая твёрдость ионно-плазменных покрытий частично может быть объяснена концентрацией валентных электронов [71].

Таким образом, особенности строения – высокая объемная доля границ раздела с прочной энергией связи, отсутствие дислокаций внутри кристаллитов, возможность получения пленок с контролируемым соотношением объемных долей кристаллической и аморфной фаз, изменение взаимной растворимости элементов в фазах внедрения, приводят к уникальным свойствам наноструктурных покрытий, в том числе высоким значениям твердости до 40 ГПа и выше [42].

### **Особенности поведения покрытий в условиях трибологического контакта**

Износстойкость объёмных материалов, как правило, напрямую связана с их твёрдостью. Кроме того, важны и другие параметры, такие как модуль упругости. Зависимости показателей изнашивания от физико-механических характеристик материала

определяются условиями трибологического контакта (упругий, пластический, микрорезание) [72]. Закономерности, обнаруженные для объёмных материалов, достаточно сложно перенести на систему «покрытие-подложка», поскольку оказывает влияние толщина покрытия, а также физико-механических характеристики материала подложки. Тем не менее, ряд работ дал вектор для исследований в этом направлении.

Под руководством проф. А. Matthews было установлено, что наиболее высокая износостойкость покрытий обеспечивается при высоком значении показателя  $H/E$ , характеризующего устойчивость материала к упругой деформации разрушения, известного также как индекс пластичности [73]. На примере покрытий Ti-B-N, Ti-Al-B-N, W-C, Cr-N, испытанных в условиях ударно-динамического циклического нагружения и абразивного воздействия, наблюдалась неплохая корреляция между износостойкостью и параметром  $H/E$ . Кроме того, покрытия должны иметь высокое упругое восстановление ( $W$ ), что особенно важно в условиях ударных, абразивных и эрозионных воздействий [42]. Покрытия должны обладать высоким сопротивлением пластической деформации, которое описывается параметром  $H^3/E^2$  [74]. Показано, что  $H^3/E^2$  определяет характер разрушения покрытий (гомогенный или негомогенный с образованием полос сдвига) в процессе индентирования [75]. В ряде работ, посвящённых покрытиям, параметры  $H/E$  и  $H^3/E^2$  хорошо коррелируют с износостойкостью материала. Однако существуют данные об обратной зависимости износостойкости от этих параметров [76]. Вопрос нуждается в более детальном изучении. Важным свойством покрытий, как и объёмных материалов, является трещиностойкость, обычно описываемая параметром  $K_c$  [73]. Для покрытий данная величина напрямую связана с типом структуры (колонная или равноосная) и дефектностью покрытий. Движение трещины облегчено между столбчатыми кристаллитами, что наглядно показано в работах [68].

Важную роль играет механизм взаимодействия покрытия с материалом пары трения, а также структура и состав образующихся продуктов износа. В частности, было установлено, что для Si-содержащих покрытий взаимодействие атомов кремния с кислородом воздуха и, в дальнейшем, с парами воды, приводит к образованию соединения  $Si(OH)_2$ , обладающего свойствами твёрдой смазки [43]. Схожие реакции могут иметь место для борсодержащих покрытий. Фаза  $H_3BO_3$  имеет триклиническую решётку, в которой облегчено скольжение плоскостей друг относительно друга [77]. Ряд современных покрытий, например, Mo-Ag-C-N, Si-Ta-C-N [78, 79], сконструирован таким образом, чтобы химический состав исходного покрытия обеспечил при трении образование фаз твёрдых смазок, положительно влияющих на износостойкость и коэффициент трения.

Наиболее гибкое управление сочетанием таких характеристик, как H, E, W, H/E, H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> возможно в нанокомпозиционных покрытиях, за счёт изменения состава и соотношения кристаллических и аморфных фаз, толщин аморфных прослоек и размера нанокристаллитов.

### **Процессы, протекающие при нагреве покрытий. Эффекты самоупрочнения**

Долговечность изделий, работающих при высоких температурах, обеспечивается высокой термической стабильностью структуры и жаропрочностью, высокой жаростойкостью. Так, температура режущей кромки при резании с использованием современного металлообрабатывающего инструмента может достигать температуры 1000°C и выше. Указанные характеристики определяются элементным и фазовым составом применяемых покрытий, а также термической стабильностью и барьерными свойствами индивидуальных фаз, составляющих их основу [42].

Известно, что широко распространённые микрокристаллические покрытия, такие как TiN, CrN, TiC, TiCN и TiAlN демонстрируют монотонное снижение твёрдости при увеличении температуры [9,80]. Это связано с процессами рекристаллизации и релаксацией напряжений. Так для покрытий TiN и TiCN наблюдается снижение уровня внутренних сжимающих напряжений с -(6÷7) до -1 ГПа при нагреве до 600 и 900°C в течение 2 ч. В системах диборидных покрытий (например HfB<sub>2</sub>) и покрытий типа nc-MeN/a-Me (Me: Ni, Cu, Fe) незначительный нагрев до 500-600°C вызывает многократное падение твёрдости вследствие релаксации напряжений [63]. Нагрев приводит к снятию дефектов структуры, индуцированных интенсивной ионной бомбардировкой в процессе роста этих покрытий. В то же время в композитах nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> твёрдость уровня исходного состояния 40-45 ГПа сохраняется до T=1100°C без значительных изменений, с дальнейшим падением вследствие роста кристаллитов с 4 до 27 нм. Стабильность обусловлена полным отсутствием растворимости стехиометрических фаз TiN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Близкие результаты наблюдались для нанокомпозитов TiBN до 1000°C. Важно отметить, что в указанных покрытиях TiSiN и TiBN стабильность частично была обусловлена низким уровнем сжимающих напряжений, не превышающих -1 ГПа.

В покрытиях nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в исходном состоянии имеющих неполное фазовое разделение (часть элементов одной фазы в небольшом количестве присутствует в другой, причём разделение тем выше, чем выше температура осаждения), а также не всегда оптимальные размерные характеристики кристаллитов и аморфных прослоек, при нагреве наблюдается выраженная фазовая сегрегация, интенсифицирующаяся при росте температуры [81]. Фазовая сегрегация обусловлена диффузионными процессами и активностью атомов азота. Данный процесс может приводить к росту механических характеристик, что

объясняется ранее описанной концепцией, и связано с получением оптимальной структуры, состоящей из нанокристаллитов фазы nc-MeN оптимального размера (3-4 нм) и тонких прослоек аморфной фазы оптимальной толщины (0.3-0.5 нм), а также выраженной межфазной границы между ними. С дальнейшим ростом температуры происходит падение механических характеристик вследствие роста кристаллитов основной фазы. Покрытия nc-AlTiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> характеризуются эффектом упрочнения при ~750°C, твёрдость 55 ГПа, высокая твёрдость сохраняется до 1200°C [63]. Аморфные в исходном состоянии покрытия TiBN упрочняются до значений твёрдости 40 ГПа при отжиге при 600-800°C, в результате частичной кристаллизации. Нанокомпозитные двухфазные покрытия TiB<sub>2</sub>-TiN при нагреве до 1000°C показывают укрупнение кристаллитов с 2-3 до 7 нм и уменьшение доли аморфной фазы (до прослоек 0.5 нм), что сопровождается ростом твёрдости с 41 до 51 ГПа. Эффект самоупрочнения часто наблюдается после отжига полностью аморфных покрытий и их кристаллизацией, например для W-Si-N такой переход повышает твёрдость с 28 до 42 ГПа [81].

Важно отметить принципиальное отличие в процессах рекристаллизации, происходящих в однофазных и нанокомпозитных покрытиях. Малые размеры кристаллитов и большие площади границ раздела в случае нанокристаллических покрытий, наряду с внутренними напряжениями, создают интенсивные термодинамические силы, позволяющие инициировать процессы рекристаллизации в керамических материалах при относительно низких температурах. В покрытиях CrN укрупнение кристаллитов начинается при 400°C, отжиг аморфного TiN при той же температуре приводит к выраженной кристаллизации, часто процессы сопровождаются формированием пор по границам кристаллитов и в тройных стыках. Нагрев покрытий типа TiAlN сопровождается распадом на фазы TiN и AlN, переходом AlN ГЦК-ГПУ (повышение мольного объёма на 20%) и падением механических свойств при 1000°C, данной температурой и ограничивается уровень термической стабильности системы [81]. В то же время при формировании нанокомпозитной структуры с введением на границу прослоек фазы a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> термическая стабильность возрастает до 1200°C. Сходным образом, легирование TiN бором в количестве около 20%, тормозит рост кристаллитов, несмотря на проходящие при этом процессы распада пересыщенных фаз при 900°C. В покрытиях TiSiN можно избежать рекристаллизации до 1200°C. Рекристаллизация нанокомпозитных покрытий TiBN проходит при температурах 1000-1100°C, причём лучшие результаты достигаются для наиболее высоких концентраций бора. Замедление роста зёрен достигается выделением нерастворимых элементов по границам раздела кристаллитов, что обеспечивается как при фазообразовании в процессе осаждения, так и в процессе отжига нанокомпозитных покрытий. Реальная термическая стабильность может быть далека от значений, оценённых на модельных подложках в лабораторных условиях. Например,

диффузия кобальта из твёрдого сплава при нагреве приводит к деградации структуры и понижению механических характеристик.

### **Стойкость к диффузии и жаростойкость наноструктурных покрытий**

Современные данные о природе физико-химических процессов окисления и коррозии при высоких температурах, а также поведение различных классов конструкционных материалов в условиях длительных испытаний и эксплуатации позволяет сформулировать основные требования, предъявляемые к жаростойким покрытиям. Покрытия должны создавать эффективный барьер на пути диффузии атомов газовой среды в материал покрытия и, как следствие, подложки, и диффузии атомов подложки через покрытие в обратном направлении, минимально взаимодействовать с подложкой по границе раздела. Покрытия должны быть механически совместимы с подложкой: обладать необходимым адгезионным сцеплением и длительно работать без отслаивания и разрушения.

Окисление микрокристаллических покрытий происходит путём реакционной диффузии кислорода по границам раздела зёрен. Это является основной причиной сравнительно низкой жаростойкости покрытий типа TiN. Покрытия, структура которых состоит из нанокристаллитов нитрида металла, разделённых между собой аморфными прослойками a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a-BN, a-AlN и др., имеют жаростойкость до 800 °C и выше. Это связано с тем, что диффузия кислорода через неупорядоченные области сильно затруднена [82]. В свою очередь, образующиеся при окислении аморфных фаз оксиды, например, SiO<sub>2</sub> являются хорошими диффузионными барьерами [83]. При увеличении содержания аморфной фазы в покрытии обеспечивается более полное разделение нанокристаллитов и, как следствие, более высокая жаростойкость [84].

Наиболее ярким примером позитивного влияния кремния на структуру и свойства покрытий является система Ti-Si-N в которой удалось достичнуть высокой жаростойкости и термической стабильности (1100°C) при концентрации Si на уровне 25-40 ат.-% при этом толщина покрытий составляет всего лишь несколько микрон [63]. Скорость окисления покрытия с содержанием кремния ~5% при 800°C уменьшилась практически на порядок по сравнению с TiN. При содержании кремния ~14% покрытия Ti-Si-N обладали более высокой жаростойкостью, чем Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N [83, 85]. Помимо выполнения роли диффузионного барьера для кислорода, аморфная фаза SiN<sub>x</sub>, благодаря сегрегации по границам зёрен, является эффективным «щитом», закрывая кристаллиты нитрида титана от непосредственного контакта с окружающей средой [86].

Жаростойкость покрытий может быть увеличена при введении в состав покрытий и других элементов, образующих на поверхности защитные оксидные слои – Al, Cr, Ni и т.д.:

TiAlN, TiCrN и CrAlN. Покрытия TiAlN, содержащие 60 и 70% Al, обладают стойкостью к окислению вплоть до 950°C, что объясняется наличием AlN в покрытиях [87]. Покрытия TiAlN обладают лучшей стойкостью к окислению по сравнению с покрытиями TiN. Образование плотного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительно увеличивает стойкость покрытий TiAlN к окислению, предотвращая как диффузию атомов кислорода в покрытие, так и диффузию атомов Ti в направлении поверхности. Близкие эффекты наблюдаются при легировании хромом. Особо актуально введение Cr, Al, Si в покрытия на основе TiCN и TiBN, которые обладают ограниченной жаростойкостью вследствие интенсивного выгорания углерода и бора из-за образования летучих оксидов при нагреве на воздухе.

Окисление покрытий на основе TiAlCrN происходит при конкурирующем переносе катионов Cr, Al и Ti к поверхности и последующем образовании сложных оксидов. Известно, что нанокристаллическая структура обеспечивает так называемое выборочное окисление с преобладающим формированием защитных оксидных слоёв. Большое количество границ зёрен в нанокристаллических материалах обеспечивает большое количество путей диффузии, что благоприятно сказывается на диффузии, как металлических элементов, так и кислорода. Также во время окисления нанокристаллических материалов происходит интенсивная миграция точечных дефектов и дислокаций, что также способствует большей скорости диффузии и, как следствие, быстрому образованию защитного оксидного слоя. Следует отметить, что катионы алюминия, обладая малым радиусом, имеют достаточно большой коэффициент диффузии в нанокристаллических материалах, вследствие меньшей (по сравнению с хромом и титаном) энергии активации диффузии. Уменьшение размеров зёрен покрытий, вследствие введения легирующих элементов, таких как Si, усиливает этот эффект.

Основываясь на результатах проведённого анализа, способы повышения жаро- и, в том числе, коррозионной стойкости покрытий можно разделить на следующие группы:

- получение покрытий с плотной структурой, что может быть достигнуто как подбором технологических параметров процесса осаждения (варьирование напряжения смещения, температуры подложек и т.д.), так и введением в покрытия элементов (таких, как Si), способствующих созданию в них нанокомпозиционной структуры, в которой кристаллиты твёрдой фазы (размером менее 10 нм) заключены в аморфную матрицу.
- введение в покрытия элементов, которые при воздействии повышенных температур в окислительной среде, образуют на поверхности покрытия плотные оксидные слои с хорошей адгезией, препятствующие диффузии как кислорода вглубь покрытия, так и элементов покрытия на поверхность.- варьирование концентрации реакционного газа в вакуумной камере в процессе осаждения для получения стехиометрических покрытий. Важным свойством тонких покрытий является их способность при нагреве противостоять проникновению нежелательных элементов из материала подложки. Диффузия таких металлов, как Co, Ni, Fe

и Cr приводит к деградации структуры и свойств покрытий [88]. Поэтому достижение высоких диффузионно-барьерных свойств является одним ключевых характеристик покрытий для режущего инструмента.

### **1.3 Современные функциональные и жаростойкие покрытия для повышения служебных характеристик жаропрочных материалов**

Развитие многих отраслей современной техники в значительной мере зависит от успешного применения для ответственных деталей машин и конструкций жаростойких покрытий, которые предохраняют рабочие поверхности от высокотемпературной газовой коррозии. Применение жаропрочных материалов на основе тугоплавких металлов (Mo,W,Ta,Nb), никелевых и хромистых сплавов, углеродных материалов, для космической и авиационной техники, ядерной энергетики и т.д. невозможно без жаростойких покрытий, позволяющих обеспечить необходимый уровень защиты при высоких температурах.

**Специфические особенности покрытий, получаемых по технологиям: газотермическое напыление, диффузионное насыщение, шликерно-обжиговая технология, химическое и физическое осаждение из пара.**

Основными промышленными методами для нанесения жаростойких покрытий на основе тугоплавких соединений являются газотермическое напыление, диффузионное насыщение, шликерно-обжиговая технология и химическое осаждение из паровой фазы. Методы определяют специфические особенности покрытий.

Одними из наиболее используемых в космической и авиационной технике являются методы газотермического напыления, в первую очередь плазменного и детонационного напыления, применяемые для нанесения теплозащитных, жаростойких, эрозионно-стойких покрытий. Покрытие образуется из потока мелкодисперсных (10-150 мкм) частиц вещества. Процесс нанесения включает в себя нагрев и/или плавление источником тепла (горение, детонация, плазма) напыляемого материала и его ускорение газовым потоком. При соударении с подложкой частицы деформируются и закрепляются на её поверхности, образуя слоистое покрытие. Качество покрытий обусловлено площадью областей схватывания (40-70% для плазменного напыления), в которых происходит химическое взаимодействие.

Преимуществами газотермических методов являются: высокая производительность (10-80 кг/ч), обеспечение больших толщин покрытий, легкость автоматизации процесса нанесения, универсальность по составам, возможность получения композитных покрытий,

широкий ассортимент исходных материалов (порошки, флексикорд, пруток, проволока), возможность регулирования в процессе нанесения состава и структуры покрытий, широкие интервалы для управления за счёт большого количества параметров (энергетических, газодинамических и т.д.), достаточная экономичность и относительно низкая стоимость оборудования (плазменное напыление).

Специфические особенности формирования покрытий накладывают тем не менее значительные ограничения на методы газотермического напыления. В период между нанесением слоёв на поверхности покрытия происходит адсорбция газов, окисление и отложение пылевидных фракций распыляемого материала и его оксидов. Образование покрытия последовательной укладкой множества деформирующихся частиц, неизбежно приводит к появлению микропустот, в первую очередь на стыке частиц. Покрытия формируются в атмосфере, поэтому микропустоты заполняются газом, что ухудшает свойства границ, особенно межслойных, имеющих наибольшую насыщенность адсорбированными газами [89]. Перечисленные факторы ухудшают свойства межслойных границ и снижают прочностные характеристики покрытий. Прочность покрытий (10-100 МПа, максимум для детонационного напыления  $\sim$ 160 МПа) обычно на порядок меньше значений для объёмных материалов того же состава, тогда как плотность не превышает 80-95% (98% для детонационного напыления) от величин для компактного материала. Понижение прочностных характеристик связано с высоким уровнем напряжений при осаждении покрытий. При циклическом нагружении и при работе в условиях теплосмен высокие напряжения вызывают накопление микроразрушений, растрескивание и отслаивание толстых покрытий. Специфической особенностью газотермических покрытий также является повышенная шероховатость поверхности ( $R_a \sim 30$  мкм), в большинстве случаев требуется механическая обработка нанесённых покрытий. Высокая сосредоточенность энергии и значительная тепловая мощность струи в ряде случаев (например, при плазменном напылении) накладывают ограничения на упрочнение изделий малого размера, с незначительной толщиной стенок, вследствие опасности перегрева и разрушения. Уровень адгезионной прочности для ряда методов невысок ( $\sim$ 100 МПа для плазменного напыления,  $\sim$ 70 МПа для HVOF, сверхзвукового газопламенного напыления). Перечисленные особенности могут быть частично минимизированы при использовании различных технологических подходов (плакированные порошки, подслои из термореагирующих порошков, проведение напыления в форвакууме и т.д.), однако полностью не могут быть устранены, что накладывает определённые ограничение на применение методов газотермического напыления при получении жаростойких покрытий.

Диффузионные методы обеспечивают формирование на поверхности изделия слоя, либо полностью состоящего из тугоплавкого соединения, либо с высоким содержанием

тугоплавких фаз, что достигается насыщением поверхности металлами и неметаллами (Si, B, C, Al, Cr, Be и т.д.). Процесс образования покрытия определяется доставкой насыщающего материала к основе, его реакционной диффузией в поверхность, а также температурными изменениями материала основы, которые происходят при температурах, необходимых для доставки материала и для реакционного насыщения. Свойства насыщенной поверхности определяются структурой, физико-механическими характеристиками, коррозионной стойкостью образующихся при насыщении фаз. Особое внимание уделяется выбору среды, содержащей насыщающий агент которая обеспечила бы эффективную и избирательную его доставку к поверхности в таком состоянии максимального активирования, когда процесс насыщения и доставка протекают при одной и той же температуре. Температура должна быть достаточно низкой, чтобы не наступали слишком глубокие, негативные изменения в основе. Для прочного удержания покрытия на основе необходимо образование твёрдых растворов или химических соединений, которые должны сохранять свою устойчивость в течение длительной эксплуатации при повышенных температурах. В промышленности наиболее распространены газофазный и парофазный методы диффузионного насыщения [90].

В основе газофазного метода лежат химические реакции взаимодействия газовой фазы, содержащей соединение основного компонента покрытия (обычно его галогениды) с поверхностью подложки. При контактной схеме газовая фаза генерируется в непосредственной близости от насыщаемой поверхности в результате взаимодействия частиц порошка на основе диффундирующего элемента с одним из галоген-содержащих газов, источником которых служит активатор. В бесконтактном способе газовая фаза генерируется на значительном расстоянии от подложки, которая при этом не контактирует с диффундирующим элементом, а только с галоген-содержащим газом, его содержащим. Парофазный метод близок к газофазному, может быть реализован по контактной и бесконтактной схеме. Диффундирующий элемент переносится без помощи активаторов. Процесс обычно проводится в вакууме. Наиболее просты и экономичны контактные варианты паро- и газофазных методов, которые осуществляются в герметичных и негерметичных контейнерах. Неконтактные требуют специального оборудования (герметичные камеры, откачивающие системы, дополнительные контрольно-измерительные приборы и т.д.), что удорожает процесс нанесения покрытий [90].

Преимуществами диффузионного насыщения является относительная простота реализации, возможность направленного регулирования фазового состава и структуры поверхностных слоёв, 100% плотность покрытий, и хорошая связь с материалом основы.

Процесс ведётся при высоких температурах ( $700\text{-}1200^{\circ}\text{C}$ ), однако предельные значения ограничены термически-активированными структурными изменениями (фазовые переходы, рекристаллизация и т.д.) насыщаемой основы. Существует проблема

избирательного образования нужных фаз, а также определённая сложность контроля при формировании соединений с широкой областью гомогенности. Важное значение имеет контактная устойчивость формирующихся фаз по отношению к насыщаемой основе, так, чтобы в течение длительной эксплуатации не произошло растворения слоя в объёме подложки. Метод не является универсальным. В ряде случаев компоненты активатора (Н, О, N) могут негативно влиять на характеристики подложки, снижая её пластические свойства. Для борированных слоёв ( $ZrB_2$ ,  $MoB_x$ ,  $TiB_2$ ) установлено, что с ростом толщины (оптимальная менее 100 мкм) возрастает хрупкость, пористость, количество и размер трещин, ухудшается сцепление с металлом. Для силицидных покрытий (например,  $MoSi_2$ ) выявлена хрупкость при температурах до 1000°C, слабое сопротивление термоциклированию [90]. Также отмечается проблема резкого снижения жаростойкости при переходе дисилицидов в низшие силициды. Среди других недостатков следует выделить: изменение геометрии изделий (за счёт самого слоя, а также структурно-фазовых превращений, происходящих с подложкой при нагреве, охаждении, термообработке), повышенную шероховатость и необходимость дополнительной обработки поверхности (доводка на алмазной пасте, инструментом).

При шликерно-обжиговой технологии, шликер, содержащий основные компоненты покрытия, наносится на поверхность подложки в виде тонкого слоя, затем при изотермическом нагреве проводится формирование покрытия, при необходимости операция нанесения и нагрева проводится несколько раз. Шликерный метод позволяет выполнять нанесение покрытий на крупногабаритные детали и детали сложной формы, а также осуществлять локальный ремонт покрытия без удаления всего покрытия и повторного нанесения по всей защищаемой поверхности, что обеспечивает высокую экономическую эффективность. Шликерный метод характеризуется также относительной простотой и доступностью технологического оборудования, что обеспечивает широкое применение шликерных покрытий в различных отраслях промышленности для повышения жаростойкости различных материалов, включая неметаллические. Метод применяется при нанесении покрытий на лопатки и детали газового тракта ГТД [91]. В основном наносятся стеклоподобные покрытия, такие как, например,  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $SiC-Si_3N_4-SiO_2$ ,  $SiO_2-K_2O-R^{2+}O$  и  $SiO_2-B_2O_3-K_2O-R^{2+}O$  (где  $R^{2+}$  – катионы щелочноземельных металлов (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), для защиты никелевых сплавов. Покрытия  $Fe(Ni)-Cr-Al-Y$  предназначены для защиты титановых сплавов. Покрытия  $ZrB_2-(Si, SiO_2, SiC, Si_3N_4)$  применяются для нанесения на графитовые изделия, защищая основу от окисления при 1350°C не менее 10 ч. Для тех же целей созданы покрытия системы  $ZrB_2-30\% MoSi_2-SiO_2$ . В МАИ под руководством проф. В.С. Терентьевой разработаны шликерные покрытия на основе систем  $Si-TiSi_2-MoSi_2-B-Y$  (марка Д5У МАИ) и  $Si-TiSi_2-MoSi_2-B-Y$  с нитевидными кристаллами  $SiC$  (марки М1 МАИ,

M2 МАИ, M3 МАИ) для нанесения на углеродсодержащие материалы, работающие при воздействии механических нагрузок и высокотемпературных потоков кислородсодержащих сред. Покрытие Д5У МАИ (состав, % (атомн.): 9,7–36,0 Ti; 1,6–13,5 Mo; 1,4–9,96 В; 0,03–0,73 Y; Si – остальное) обеспечивает защиту от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии при температурах 300–2100 К [92,93].

По шликерно-обжиговой технологии наносят покрытия на основе стекла при использовании сочетания нескольких разных по химическому составу стеклообразных фритт, обеспечивающих сплошность и согласованность покрытия по физико-механическим свойствам с подложкой, и оксидного или бескислородного наполнителя, имеющего высокую температуру плавления и обеспечивающего эксплуатационную надежность покрытия. Одним из лидеров в этом направлении является ИХС РАН (СПб). Разработаны объемные покрытия на графите в системах ZrB<sub>2</sub>-SiC-(SiO<sub>2</sub>), ZrB<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub> и др. [94, 95].

К недостаткам шликерного метода можно отнести проблемы, связанные со сложностью обеспечения равномерной толщины покрытия, свойства покрытий во многом зависят от квалификации оператора, наличие несплошностей в покрытии из-за выгорания органической составляющей шлиkerера, необходимость применения высоко-дисперсных порошков (обычно менее 40 мкм).

Методы получения толстых покрытий, такие как плазменное напыление, диффузионное насыщение, шликерная технология, не решают проблему повышения жаростойкости мелкоразмерных деталей сложной формы, таких как крепеж из молибдена и хромистого сплава термонагруженных элементов двигательных установок, работающих в экстремальных условиях эксплуатации и непосредственном контакте с окислительной средой. Данные объекты не могут быть защищены толстыми покрытиями из-за сложности нанесения равномерного покрытие на внешнюю часть и внутренние каналы изделий сложной геометрии, нарушения допусков, склонности к хрупкому разрушению в процессе монтажа. Решить указанную проблему могут тонкопленочные материалы с нанокомпозиционной структурой, обеспечивающей одновременно высокие прочностные свойства и адгезию, высокую твердость и упругое восстановление, высокую жаростойкость и термическую стабильность при сравнительно небольшой толщине.

Технология химического осаждения (т.н. технология CVI, Chemical Vapor Infiltration) широко применяется для формирования керамической матрицы и покрытий при получении углеродных керамических композиционных материалов (УККМ) с матрицей из SiC. Образование слоя SiC происходит 1000–1200°C в результате пиролиза паров кремнийсодержащего прекурсора (обычно - метилтрихлорсилина CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>), подаваемого с газом-носителем (Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) в электровакуумную печь. Отсутствие деструкции углеродных волокон является несомненным преимуществом данного метода поскольку углерод

заготовки не принимает участия в образовании SiC. Метод обеспечивает высокое качество, однако, характеризуется большой продолжительностью для получения высокоплотного композита C/C-SiC (600-900 ч), низким коэффициентом использования сырья, высокой стоимостью прекурсора, оборудования и конечного продукта, вследствие этого - высокой стоимостью [96].

Распространённым методом формирования матрицы является пропитка заготовки расплавом Si (т.н. LSI технология). Процесс осуществляется в вакууме при температурах выше точки плавления кремния. Жидкий Si под действием капиллярных сил проникает в поры и трещины C/C-заготовки и взаимодействуют с углеродом до образования SiC. Метод является наиболее быстрым и экономически эффективным. Однако, в силу применения высоких температур и происходящих при этом реакционных взаимодействиях между волокнами преформы и формируемой матрицей, прочностные характеристики УКМ заметно снижаются. При этом, не весь кремний расплава реагирует с углеродом преформы. В конечном материале присутствует не менее 5% свободного кремния, что снижает и механические и теплофизические свойства УКМ [96]. Материал состоит из четырех структурных составляющих: SiC, армирующие углеродные волокна, углерод матрицы и свободный Si. Важным в данном методе является определение необходимой открытой пористости углерод-углеродной заготовки, так как от этого зависит степень взаимодействия углеродных волокон с Si. Сохранение углеродных волокон непрореагировавшими способствует снижению хрупкости и повышению термопрочности композита. На степень превращения углеродных волокон в SiC, кроме того, влияют природа и объемное содержание матрицы с волокнами. Несомненным достоинством метода LSI, по сравнению с другими, является относительно малое время процесса, так как для получения высокоплотного композита достаточно провести всего один производственный цикл, требуется гораздо меньших энерго- и материальных затрат. Метод LSI имеет преимущества в низкой стоимости исходных материалов и конечного продукта, но может вызывать деградацию физико-механических свойств преформы.

В методе пропитки полимером с последующим пиролизом (т.н. PIP –Polymer Infiltration and Pyrolysis) источником SiC служит жидкий прекурсор (высокомолекулярные полимеры: поликарбосилен, полиметилсилен, гексаметилдисилен, алоксикарбосилен и др.), которым пропитывают углерод-углеродную заготовку. После отверждения прекурсора проводят термообработку приводящую к пиролизу прекурсора. Метод производителен и не требует сложного оборудования. К плюсам метода можно причислить образование стехиометрического SiC без остаточного Si. Минусами являются необходимость многократного (до 10 раз) повторения цикла процесса вследствие значительной потери массы прекурсора в процессе пиролиза, используемые прекурсоры не применяются в

промышленных масштабах, что влечет за собой их высокую стоимость. Реализованы комбинированные технологии (CVI+PIP). Добавление к молекулам Si и C азота приводит к образованию  $\text{Si}_3\text{N}_4$  или  $\text{SixCyNz}$ , а введение бора в систему Si-C-N позволяет создать уникальную, с точки зрения окислительной стойкости, керамическую матрицу, что обеспечивает надежную эксплуатацию изделий до 1773 К, за счет повышения вязкости оксидной пленки  $\text{SiO}_2$ , препятствующей проникновению кислорода внутрь материала, и сохранения углеродного армирующего каркаса.

Существуют проблемы, связанные с обеспечением сплошности защитного покрытия на стадии изготовления УУКМ и его эксплуатации. Отдельные фрагменты волокон обнажаются и при выдержке в агрессивной газовой среде являются областями катастрофического окисления, разрушающего композит. Диффузионное насыщение, в ряде случаев требует дополнительной механической обработки для обеспечения необходимой шероховатости поверхности и коррекции геометрических размеров изделия. При шликерно-обжиговой технологии не всегда обеспечивается требуемая сплошность и низкий уровень дефектности слоя. В то же время ионно-плазменные методы позволяют осаждать сплошные, малодефектные, высокоадгезионные покрытия широкого спектра составов без нарушения геометрических размеров, не требующих дальнейшей обработки.

Жаростойкость УККМ во многом зависит от содержания остаточного углерода матрицы и волокон, значительная площадь их выхода на поверхность изделия после механической обработки негативно сказывается на термохимической стойкости материала, снижая срок его эксплуатации при температурах более 1400 °C [97]. Объемное силицирование решает проблему низкой жаростойкости углеродных материалов лишь частично. Силицированию поверхности приводит к образованию плотного покрытия  $\text{SiC}$ , который самостоятельно защищает УУКМ от окисления до температур 1600–1700 °C, а также может служить подслоем между подложкой и верхним более жаростойким покрытием, например, перспективным составом  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ . Ряд проблем связан с дороговизной исходных материалов, а также сложности промышленного применения современных методов получения покрытий.

В последнее время значительно возрос интерес к методам физического осаждения из пара (ФОП) покрытий с высокой жаростойкостью для защиты жаропрочных сплавов и углеродных материалов. Актуальность создания жаростойких покрытий с использованием технологий физического осаждения из пара наглядно демонстрируют работы, проводящиеся в ВИАМ [98]. В специально созданных установках серии МАП, реализующих метод катодно-дугового испарения, проводятся процессы ионного травления, диффузионного насыщения, нанесения защитных жаростойких покрытий на поверхность жаропрочных никелевых сплавов. Ионная обработка поверхности при глубине слоя травления до

нескольких микрометров сглаживает следы механообработки (концентраторы напряжений), благодаря чему обеспечивается увеличение на 10–20 % предела малоцикловой усталости ответственных деталей. Осаждаемые ионно-плазменные покрытия Me-Cr-Al-Y (Me: Ni, Ni-Co, Co) имеют дисперсную структуру (размер зерна <100 нм) и высокую адгезионную прочность (>100 МПа). В зависимости от состава эти покрытия разделяются на высокотемпературные, работоспособные при 1050-1100°C в течение длительного (500 ч) времени (Ni-Cr-Al-Y, Ni-Cr-Al-Ta-Y, Ni-Cr-Al-W-C-Y) и низкотемпературные, обеспечивающие работу лопаток турбин в области температур 800-1000°C при наличии коррозионной среды (Ni-Co-Cr-Al-Y, Co-Cr-Al-Y и др.). Покрытия также повышают жаропрочность на 5-10% и термостойкость в 1.5-2 раза. Для двух- и трёхслойных композиций за счёт решения проблем диффузии и обеднения алюминием (дополнительные алюминидные слои и диффузионно-барьерные на основе карбидов металлов) достигается высокая жаростойкость при Т до 1200°C [99].

Отдельной проблемой в области разработки новых жаростойких покрытий является повышение срока службы теплонагруженных деталей ГТД, работающих в условиях воздействия морской воды. При использовании теплозащитных покрытий с верхним слоем из твердых растворов оксидов Zr, Si, Y, Al при одновременном действии высоких температур, окислительной среды и растворённых в воде солей, происходит активное взаимодействие покрытия с фрагментами расплава солей, приводящее к деградации и катастрофическому износу покрытия. В данном случае перспективными являются безкислородные покрытия, более инертные по отношению к солям.

ФОП-покрытия показывают превосходные защитные характеристики при циклическом воздействии T=600°C и коррозионной среды (3%NaCl), моделирующей условия воздействия морской воды на детали и узлы компрессора ГТД воздушных судов морского базирования. Установлены эффекты повышения жаростойкости титанового жаропрочного сплава BT8M-1 с нанокомпозитными покрытиями TiN-CrN, TiAl-MoCN-CrCN, CrC-C при длительностях испытаний 700-1000 ч при 600°C. Покрытия системы Me-Cr-Al-Y + Me-Al-Si-Y превосходят диффузионные алюминидные покрытия и повышают стойкость к коррозионному растрескиванию стали ЭП866 в 3-4 раза. Никелевые сплавы ЖС36 с покрытиями имели жаростойкость до 1200°C [99]. В ВИАМ активно ведутся разработки различных новых составов ФОП-покрытий не только жаростойких (метод катодно-дугового испарения), но также комбинации их с верхним ТБС слоем (метод электронно-лучевого испарения или среднечастотного магнетронного распыления).

Неоспоримыми преимуществами методов ФОП являются: высокое качество и чистота покрытий; возможность формирования сложных покрытий различного стехиометрического состава; высокая адгезия покрытий за счет использования различных способов подготовки

поверхности подложки в вакууме перед нанесением покрытий; значительные возможности по легированию покрытий различными элементами; созданию напряжений сжатия в покрытии путем ионной бомбардировки; минимальное изменение геометрии подложек вследствие малой толщины покрытий; низкая шероховатость, в большинстве случаев покрытия не требуют обработки после нанесения и др. [100].

Актуальным является разработка новых составов жаростойких покрытий на основе тугоплавких соединений для защиты деталей авиационной техники, огнеупорных элементов высокотемпературных печей и т.д., а также создание современных технологий их нанесения с использованием вакуумных ионно-плазменных методов.

### **Покрытия на основе MoSi<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, SiC**

Среди материалов активно использующихся для создания жаростойких покрытий можно выделить дисилицид молибдена, дибориды циркония и гафния, карбид и карбонитрид кремния.

Покрытия на основе MoSi<sub>2</sub> активно применяются для защиты углеродных материалов из-за высокой температуры плавления, высокой жаро- и коррозионной стойкости. Введение бора, способствует эффективному залечиванию трещин, возникающих в композитах из-за разницы в КТЛР, жидким оксидом B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работе [101] показано, что потеря массы непокрытого SiC/C при изотермическом окислении (1588 К, 1 ч) составляла 53 % из-за полного выгорания волокон. При этой же температуре образец с покрытием MoSiB продемонстрировал потерю массы на уровне 1% за 15 ч за счёт формирования слоя боросиликатного стекла, препятствующего быстрому окислению композита. Отжиг при 1700°C, 72 ч не привёл к диффузионному взаимодействию подложки и покрытия.

Покрытия Mo-70Al, Mo-37Si-15B и Mo-46Si-24B (магнетронное напыление, 5-10 мкм) применяются для защиты объёмных изделий из сплава Mo-9Si-8B [102], который не образует защитные оксидные слои при температурах >700°C. Формирующийся при этих условиях боросиликатный слой не обладает достаточной эффективностью из-за высокой диффузии кислорода и проникновению через этот слой оксида молибдена. При больших температурах (~1000°C), боросиликатный слой истощается из-за образования летучего оксида B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для получения кристаллической структуры исходные аморфные покрытия подвергались отжигу в вакууме. Покрытия Mo-Al показали хорошую стойкость к окислению при 800-1000°C за счёт формирования слоя бората алюминия. Покрытие Mo-37Si-15B обладало гомогенной трёхфазной микроструктурой, состоящей из фаз MoSi<sub>2</sub>, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и MoB, и обеспечивало защиту от окисления в диапазоне 800-1000°C до 100 ч. Отожжённое покрытие Mo-46Si-24B продемонстрировало слоистую структуру с пористым внешним слоем, боросиликатным

слоем, содержащим бориды молибдена, за которым следовали слои  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{MoB}$ . Покрытие показало высокую стойкость к окислению при  $1300^\circ\text{C}$  в течение 20 ч, но после 100 ч наблюдалось его полное окисление.

Одним из недостатков  $\text{MoSi}_2$  является недостаточная пластичность, для повышения которой целесообразно введение азота в состав. В работе [103] аморфные в исходном состоянии покрытия  $\text{MoSi}_2$  после отжига при  $500^\circ\text{C}$  претерпевали кристаллизацию с образованием гексагональной структуры и трещин, тогда как  $\text{Mo-Si-N}$  оставалось аморфным и малодефектным при  $1000^\circ\text{C}$ . Покрытия  $\text{Mo-Si-N}$  обладали лучшей жаростойкостью вследствие аморфной структуры и высокого содержания азота: на поверхности аморфного покрытия формируется оксидный слой с большей однородностью и более равномерным распределением внутренних напряжений, что способствует лучшей его адгезии, наличие связей Si-N сокращает скорость формирования оксида.

Одним из направлений совершенствования покрытий системы  $\text{Mo-Si-B}$  является легирование дополнительными функциональными элементами. Легирование Al приводит к измельчению микроструктуры и повышению стойкости к окислению при  $700^\circ\text{C}$ , суммарная потеря массы сократилась на 43%, в то время как введения Ce не имело особого эффекта [104]. Резкое снижение массы образца из-за сублимации  $\text{MoO}_3$  через пористый боросиликатный слой не наблюдалось, поскольку формировался более плотный слой  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , затрудняющий этот процесс. Легирование алюминием также может приводить к повышению механических свойств покрытий.

Введение Zr и  $\text{ZrB}_2$  в состав  $\text{MoSiB}$  приводит к увеличению жаростойкости до  $1100$ - $1400^\circ\text{C}$ , что связано с увеличением скорости формирования плотной поверхностной плёнки  $\text{SiO}_2$ , а также замедлением диффузии атомов кислорода вследствие наличия в её составе дисперсных частиц  $\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$  [105, 106]. Керамика на основе  $\text{MoSi}_2$ , легированная  $\text{ZrB}_2$ , сохраняет свои прочностные характеристики вплоть до  $1500^\circ\text{C}$  [106]. Добавка Hf в объёмный материал  $\text{Mo-Si-B}$  способствует увеличению механических свойств и росту жаростойкости до  $1650^\circ\text{C}$  за счет дополнительного образования плотных оксидов  $\text{HfO}_2$  и  $\text{HfSiO}_4$  [107]. Введение легирующих элементов  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{HfB}_2$  оказывает положительное влияние на структуру и свойства покрытий на основе  $\text{MoSi}_2$ . Известно, что добавка Zr способствует росту прочности и пластичности при температурах  $400$ - $600^\circ\text{C}$  в результате увеличения когезионной прочности границ зерен за счет поглощения кислорода и снижения концентрации Si, выделяющегося на границах зерен [108]. Данный эффект может значительно повысить жаростойкость покрытий на основе  $\text{MoSi}_2$ . Покрытия  $\text{Mo-Zr-Si-B}$ , полученные методом плазменного напыления, характеризуются плотной структурой и высокой жаростойкостью как при  $1200^\circ\text{C}$ , так и при  $1500^\circ\text{C}$  [109]. Высокая стойкость к окислению покрытий  $\text{Mo-Zr-Si-B}$  обусловлена образованием плотного бездефектного

оксидного слоя  $\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$ . В свою очередь, покрытия в системе Mo-Hf-Si-B, полученные методом искрового плазменного спекания, обладают высокими плотностью 86-94% и стойкостью к окислению при температуре 1500°C [110]. Покрытия на основе  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2$ , полученные методом диффузионного насыщения, характеризуются высокой жаростойкостью до 1700°C, которая достигается за счет образования многофазного оксидного слоя Hf-Si-O, имеющего низкую кислородопроницаемость, превосходную высокотемпературную стабильность и способность к самовосстановлению [111].

Были разработаны многослойные покрытия, со слоями:  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{MoSi}_2$ , алюмоборосиликатное стекло, для защиты подложек из Mo и  $\text{ZrB}_2\text{-}50\text{SiC}$ , показавшие при 1500-1650°C потерю массы менее 3%, [101]. В работе [112] проводили сравнение покрытий Mo-Si-(Al), предназначенных для защиты никелевых суперсплавов. Было установлено, что при температуре 500°C в течение 840 ч потеря массы покрытия Mo-Si составляла 2 мг/см<sup>2</sup>, и 20 мг/см<sup>2</sup> при 900°C в течение 360 ч, соответственно. Покрытия Mo-Si-Al существенно замедляли окисление при высоких температурах. Так, потеря массы в экспериментах при 500°C в течение 840 ч составляла 0,5 мг/см<sup>2</sup>, а при 900°C в течение 360 ч всего 7 мг/см<sup>2</sup>. Покрытия Mo-Si-Al (основные фазы  $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ ,  $\text{Mo}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ ) также применяются для защиты суперсплавов на основе ниобия, обладающих высокой температурой плавления, низкой плотностью, хорошей обрабатываемостью, однако с жаростойкостью, ограниченной T=1200°C. Покрытия на основе  $\text{MoSi}_2$  могут использоваться для защиты молибденовых сплавов, применяющихся в ядерной энергетике и обладающих высокой прочностью и пределом ползучести, высокой коррозионной стойкостью, особенно в жидких металлах, и высокой стойкостью к радиационному воздействию. В температурном диапазоне 400-900°C покрытие  $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$  на сплаве Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C обладает большей стойкостью к высокотемпературному окислению, чем  $\text{MoSi}_2$ , которое характеризуется в этом интервале сильным внутренним окислением. Скорость роста слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на покрытии Mo-Si-Al существенно ниже, чем  $\text{SiO}_2$  на покрытии Mo-Si [113].

На широкий спектр подложек с высокой жаропрочностью (УКМ, вольфрам, композиты  $\text{NbSiB}$ ,  $\text{MoSiB}$ ) покрытия Mo-Si-B наносились двухстадийной технологией, включающей в себя осаждением слоя Mo методом PVD, с последующим насыщением Si и B методом ХОП (CVD). Подход разработан в лаборатории University of Wisconsin-Madison (США) под руководством J.H. Perepezko [101, 114]. Разработки ионно-плазменных покрытий на основе Mo-Si-B с жаростойкостью выше 1000°C в литературе ограничены данными Institute of Materials Research (Германия) [115].

Диборид циркония является ведущим керамическим материалом для защиты теплонагруженных деталей благодаря высокой температуре плавления (3245 °C), высокой теплопроводности (57,9 Вт/(м·К)), низкому коэффициенту теплового расширения ( $5,9 \times 10^{-5}$

$^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), хорошей устойчивости к тепловому удару, высокой твердости (22 ГПа), и износостойкости, прочности (до 570 МПа), сохранении прочности при повышенных температурах и стабильности в экстремальных средах, что делает его привлекательным материалом для нанесения в качестве защитных покрытий в области металлургии, энергетического машиностроения и других отраслей. Объёмный ZrB<sub>2</sub> обладает стойкостью к окислению до температур порядка 1000 °С за счет формирования на его поверхности жидкой оксидной пленки на основе B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с эффектом самозалечивания. При повышении температуры до 1100-1200 °С существенно снижаются жаростойкие свойства слоя жидкого B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ввиду его разложения, образования легколетучего оксида B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и его интенсивной сублимации. Как следствие, на поверхности материала остается несплошная пленка из оксида ZrO<sub>2</sub> с низкой трещиностойкостью [116]. При легировании Si при нагреве на воздухе происходит формирование боросиликатного стекла B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, стабильного до 1600 ° С и способного залечивать трещины и поры, образующиеся в покрытии в процессе окисления . Слой боросиликатного стекла действует как барьер для диффузии кислорода. Кремний может быть введен в состав в чистом виде или в форме соединений (SiC, SiCN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiBC, MoSi<sub>2</sub>).

Пожалуй, наиболее распространённым покрытием для высокотемпературных применений является ZrB<sub>2</sub>-SiC [117], который характеризуется высокими защитными свойствами и обладает жаростойкостью до 1500°C. За последние 5 лет заметно возрос интерес исследователей к покрытиям системы ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> для защиты от окисления углеродных материалов. Сравнение покрытий ZrB<sub>2</sub>-SiC и ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> показало, что образец с добавкой MoSi<sub>2</sub> обладает более плотной структурой и лучшей стойкостью к окислению [118]. В работе [119] анализировался эффект от введения MoSi<sub>2</sub> и TaSi<sub>2</sub> в ZrB<sub>2</sub>. Установлено, что покрытие ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> практически не окисляется при температуре 1500°C благодаря плотному оксидному слою, в то время как в случае ZrB<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub> образуется рыхлый оксидный слой, не обладающий защитными свойствами. Параллельно с этим разрабатываются объёмные материалы и покрытия на основе MoSiB, легированные различными элементами, включая Y, Al, Fe, а также Zr. Причём покрытия ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> и MoSiB-Zr изготавливают обычно с применением диффузионного насыщения, газотермического напыления, шликерно-обжиговой технологии. Информация о покрытиях ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>, полученных методами физического осаждения из пара в литературе отсутствует.

Данные по покрытиям на основе ZrB<sub>2</sub>, полученных вакуумными методами, ограничиваются составами ZrB<sub>2</sub>, Zr-B-C, Zr-B-C-N, Zr-B-O-N, Zr-W-B-N [120-122]. При введении азота подавляется рост столбчатой структуры, введение кислорода приводит к полной аморфизации покрытий. Покрытия Zr-B-C-N, осаждённые в смеси Ar-5%N<sub>2</sub>, продемонстрировали самую высокую твердость 36 ГПа, максимальная твёрдость покрытий

Zr-W-B-N составила 37 ГПа при 7 ат. % В, однако жаростойкость таких покрытий низкая. Данных по разрабатываемой системе Zr-Si-B-N не выявлено.

Известные ФОП покрытия Zr-Si-N обладают высокой твёрдостью, термической стабильностью и жаростойкостью. Кремний при малых концентрациях препятствует коалесценции зерен оксида циркония в защитном верхнем слое при температурах до 1300 °C. Термическая стабильность и жаростойкость покрытий с высоким содержанием кремния (> 25 ат. %) сильно зависит от их фазового состава: кристаллические покрытия обладают меньшей термической стабильностью (до 850 °C) по сравнению с рентгеноаморфными покрытиями с объемной долей фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  более 50 % (1050°C) [123]. Жаростойкость аморфных покрытий Zr-Si-N с объемной долей фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  более 55 % достигает 1300 °C, твердость 30 ГПа, что вдвое выше значения для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и ZrN [124]. Для системы Zr-Si-N можно выделить ряд основных факторов, определяющих жаростойкость: 1) фазовый состав покрытий - аморфная фаза Si:N в результате реакционной объемной диффузии способствует образованию тонкой плотной прослойки из SiO<sub>x</sub>, дополнительно препятствуя проникновению кислорода вглубь покрытий, 2) термическая стабильность отдельных фаз и их оксидов - отсутствие рекристаллизации зёрен, 3) аморфная стеклоподобная структура без межзеренных границ, исключающая поверхностную диффузию атомов кислорода. Твердость покрытий системы ZrSiN может достигать максимальных значений 30 ГПа, покрытия с высоким ( $\geq 25$  ат. %) содержанием Si проявляют стойкость к окислению выше 1300 °C, термическая стабильность покрытий доходит до 1450 °C.

Исходя из выше изложенного можно заключить, что в литературных источниках есть много информации о тройных покрытиях Zr-Si-N, однако отсутствует информация о перспективных покрытиях системы Zr-Si-B-(N).

Разработка неметаллических защитных покрытий Si-B-C-(N), началась с решения проблемы повышением жаростойкости углеродных материалов путём формирования слоёв SiC в том числе легированных бором, позволившим за счёт образования SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зарастывать термические трещины и защищать углеродное волокно от окисления при приложении внешней нагрузки и нагреве [125]. Si-B-C керамика в настоящее время получается методом химической инфильтрации с использованием газовых смесей BCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> со скоростью роста покрытия до ~1 мм/час. Кристаллизация слоев Si-B-C с образованием SiC и B<sub>4</sub>C при температурах 1200-1300°C негативно сказывается на стойкости к ползучести всего композита из-за заметной размерной усадки. Проведение осаждения при пониженных давлениях ( $2 \leq p \leq 12$  кПа) и температуре ( $850 \leq T \leq 1050$  °C) даёт возможность получать аморфную структуру [126].

В последнее время повышенное внимание уделяется аморфным покрытиям системы Si-B-C-N, получаемых методами ФОП и ХОП. В работе [127] ХОП-покрытия SiBC состоящие

со структурой а- $B_xC$ /nc-SiC претерпевают структурные измерения при нагреве до 1300°C с образованием ромбоэдрического карбида бора  $B_4C$ , наличие межкристаллитной фазы  $B_4C$  и свободного углерода ограничивает роста кристаллов SiC. С другой стороны, в богатых бором покрытиях, изначально содержащих очень мало SiC кластеров, SiC и  $B_4C$  фазы кристаллизуются одновременно, что приводит к более грубой структуре при отжиге на 1300 °C. Аморфные ХОП покрытия SiCNO и SiBCNO [128] имели твердость до 25 ГПа, причем наличие бора снижает твердость и жаростойкость. Толщина оксидного слоя увеличивается почти в три раза с повышением содержания бора, вследствие интенсивного выгорания бора начиная при T=900°C, а затем азота при температурах выше 1250°C.

Дальнейшее развитие методов формирования Si-B-C-N покрытий основано на использовании магнетронного распыления. Метод не позволяют осуществлять пропитку пористых материалов и имеет геометрические ограничения по форме обрабатываемых изделий. Однако, он позволяют осаждать покрытия во всем диапазоне составов и не заботиться о температуре подложки. Общая тенденция развития - это снижение содержания наименее жаростойкого компонента - углерода до 3-10 %. Группой исследователей во главе с проф. Ярославом Влачеком [129-131] покрытия Si-B-C-N осаждались на подложки SiC (Si – имеет ограничение по Тпл) с помощью импульсного (85 мкс, 10 кГц) магнетронного распыления мишней Si, B, C или мозаичной мишени Si-25% $B_4C$  в смеси Ar-(15-70)%N<sub>2</sub> при температуре подложки 300-500°C. Было установлено, что снижение содержание углерода с ранее принятых 10% до 3-4 %, повысило жаростойкость. Соотношение N/(Si+B+C) близкое к 1 является главным параметром для повышения термической стабильности. Были изучены два покрытия: Si<sub>36</sub>B<sub>13</sub>C<sub>7</sub>N<sub>40</sub> N/(Si+B+C)~0.7 и Si<sub>34</sub>B<sub>9</sub>C<sub>4</sub>N<sub>49</sub>, N/(Si+B+C)~1.0. Для первого покрытия обнаружена экстремальная зависимость твердости от температуры. Твердость изменяется от 27 ГПа до 32 ГПа при отжиге до 1200°C, после чего резко снижается, что связано с разложением аморфной структуры на две фазы: нанокристаллический α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и аморфный BN. Покрытие с N/(Si+B+C)~1.0 показало практически те же механические свойства (твердость 27 ГПа, упругое восстановление 84% и модуль Юнга 170 ГПа) без снижения до 1300°C с отсутствием структурных изменений.

В работе [130] был осуществлен переход к застехиометрическим составам. Термическая стабильность Si-B-C-N покрытий с различным соотношением N/(Si+B+C) равным 0.81, 1.11, 1.16 была изучена в аргоне до 1600 °C и гелии до 1700 °C. Покрытия с застехиометрическим составом, у которых N/(Si+B+C)≥1, сохранили аморфное состояние до 1600 °C без изменения структуры и массы. Небольшая кристаллизация заметна только при 1700°C. Покрытие состава Si<sub>40</sub>B<sub>11</sub>C<sub>2</sub>N<sub>43</sub>, для которого N/(Si+B+C)=0.8, начинают кристаллизоваться с температуры 1250 °C. Начало изменения массы у этого покрытия соответствует 1400 °C. Было подтверждено, что соотношение N/(Si+B+C) является главным

параметром для термической стабильности. Была исследована теплопроводность Si-B-C-N покрытий с различным соотношением компонентов. Теплопроводность образцов, осажденных в смеси Ar-50%N<sub>2</sub> была достаточно низкой 1.3 Втм-1К-1, в то время как образцы, нанесённые в Ar-25%N<sub>2</sub> показали теплопроводность  $\geq 2.2$  Втм-1К-1. Аморфные покрытия с большим содержанием Si кристаллизовались при температуре 1400°C с выделением кристаллитов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Покрытие Si<sub>30-32</sub>B<sub>10-12</sub>C<sub>2-4</sub>N<sub>49-51</sub> толщиной 2,1 мкм, с низким уровнем загрязнения (H+O+Ar  $\leq 4$  ат.-%), твердостью 22 ГПа, модулем Юнга 170 ГПа и коэффициентом упругого восстановления 75%, сохраняет аморфную структуру до 1600°C и не окисляется на воздухе при нагреве до 1700°C вследствие образования защитного слоя SiO<sub>2</sub> толщиной до 100 нм.

В работе [131] для аморфного жаростойкого покрытия Si<sub>30-32</sub>B<sub>10-12</sub>C<sub>2-4</sub>N<sub>49-51</sub> показано, что, при избытке N, основными связями являются Si-N и B-N при подавлении связей Si-Si. Отжиг до 1400 °C не влияет на структуру, однако повышает твердость до 22.1 ГПа по сравнению с 9.5 ГПа у покрытия до отжига. После окисления при 1700°C на воздухе было обнаружено, что покрытия обладают трехслойной структурой: аморфный внутренний слой; переходный слой, состоящий из нанокристаллов BN, распределенных в аморфной матрице SiO<sub>x</sub>; и верхний слой аморфного SiO<sub>x</sub>, обедненный B и N. Нанокристаллиты BN зародившись внизу переходного слоя имеют размеры 2-3 нм и увеличиваются в размерах к границе с SiO<sub>x</sub> до 20-30 нм. В верхнем слое SiO<sub>x</sub> они отсутствуют. Механизм формирования такой структуры включает диффузию кислорода через верхний и переходный слой к базовому покрытию, реакцию с Si в аморфной структуре, с образованием SiO<sub>x</sub> и одновременно к зарождению нанокристаллов BN, по мере ухода Si в оксид идет рост кристаллов BN. Рост кристаллитов BN приводит к высоким сжимающим напряжениям в слое, что заметно по деформации кристаллической решетки h-BN. Напряженное состояние слоя, состоящего в основном из малодефектных нанокристаллов BN, является дополнительным барьером для диффузии кислорода.

Таким образом, направление создания неметаллических жаростойких слоёв в системе Si-B-C-N является достаточно актуальным и затронуто в большом количестве литературных данных. Однако нет систематических данных по получению покрытий методами физического осаждения из пара с использованием многокомпонентных катодов. Отсутствуют исследования адгезионных и трибологических свойств, стойкости к термоциклированию и воздействию циклических ударно-динамических нагрузок.

Бориды и силициды хрома не относятся к группе УВТК, тем не менне данные составы привлекательны с точки зрения их высоких защитных свойств в условиях воздействия агрессивных газовых и жидких сред. Покрытия CrB<sub>2</sub> характеризуются высокой твердостью на уровне 45-55 ГПа в сочетании с хорошей коррозионной стойкостью, что делает их

превосходными кандидатами для высокотемпературных применений [132]. Применение CrB<sub>2</sub> в качестве жаростойких покрытий ограничено из-за выраженную столбчатой структуры, которая отрицательно сказывается на стойкости к газовой и электрохимической коррозии. Легирование азотом приводит к подавлению столбчатого роста зерен и образованию покрытий с нанокомпозитной структурой [133]. Дополнительное введение Al и Si улучшает жаростойкость покрытий за счет образования плотных защитных поверхностных оксидов, поскольку предельные рабочие температуры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~1400°C) и SiO<sub>2</sub> (~1700°C) при высокотемпературном воздействии выше, чем у Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~1000°C) [134]. Введение Al и Si в покрытия Cr-B-N способствует снижению скорости окисления при температуре 1000°C вследствие формирования дисперсных зёрен Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, находящихся в аморфной плёнке из диоксида кремния [135].

Покрытия на базе CrN, содержащие Al ( $0.2 \leq x \leq 0.63$ ), имеют высокую жаростойкость при температурах свыше 900°C, совместное влияние Al и Si является ещё более эффективным: на начальной стадии окисления происходит образование смешанного оксида, состоящего из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>. Образование Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> затрудняет не только диффузию кислорода в покрытие, но и диффузию хрома на поверхность. Для покрытий CrAlSiN была достигнута твёрдость свыше 30 ГПа и высокая жаростойкость до 1100°C в течение 1 ч [136]. Покрытия CrAlSiN также обладают самой низкой теплопроводностью среди других покрытий (TiN, TiAlCN, TiAlN, AlTiN, TiAlSiN), что делает их перспективными материалами для использования в качестве теплового барьера. Нанокомпозитные покрытия CrAlBN обладают превосходной стойкостью к окислению по сравнению с CrAlN [137]. Данные о системах CrAlBN ограничены. Закономерным является создание покрытий в системе Cr-Al-Si-B-(N) за счёт комплексного легирования и одновременного введения аморфизирующих добавок Si и B.

Таким образом, анализ литературных данных подтверждает необходимость и актуальность разработки научных принципов и технологических основ модификации поверхности ответственных изделий metallurgии и машиностроения, работающих в условиях высокотемпературного окисления, тонкоплёночными материалами на основе боросилицидов молибдена и циркония, в том числе содержащих легирующие металлические и неметаллические добавки, а также борокарбида и борокарбонитрида кремния, боридов и силицидов хрома.

## **1.4. Подходы к защите оптических устройств от эрозионного воздействия**

### **Особенности эксплуатации оптических устройств в неблагоприятных внешних средах**

В настоящее время исследование и разработка новых защитных материалов ведётся в новом направлении, связанном с решением глобальной проблемы воздействия частиц космического мусора и микрометеороидов на космические аппараты. Применение специального маневрирования на орбите [138-141], а также защитных систем (Whipple shielding) [142, 143] не позволяет полностью избежать разрушающего воздействия абразивных частиц малого размера. Особенно уязвимыми являются оптические устройства космических аппаратов. Так за всё время реализации программы Space Shuttle было обнаружено более 170 следов от столкновений с частицами на иллюминаторах космических челноков, и потребовалось более 70 замен иллюминаторов между полетами [144]. Причём глубина разрушения в ряде случаев достигала половины толщины стекла [145]. Интенсивное разрушение от подобных столкновений испытывают фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) солнечных батарей. Примером может служить ситуация с международной космической станцией, где следы эрозионного воздействия очень заметны [146-148]. Важно отметить, что при бомбардировке микрочастицами возникают области плазмы, которая оказывает также электрическое воздействие на панели солнечных батарей [149], возникает негативный эффект шунтирования, приводящий к снижению эффективности [150]. Важно отметить, что частота столкновений с микрочастицами, согласно математическому моделированию обратно пропорциональна их размеру [151].

Оптическими устройствами, испытывающими абразивные воздействия, являются также панели ФЭП солнечных электростанций. В ряде случаев (особенно при расположении СЭС в пустынях или в районах с сильными ветрами) ФЭП подвержены постепенному разрушению вследствие эрозионного действия частиц песка [152]. Сильное механическое воздействие на ФЭП закономерно наблюдается в таких уникальных проектах как дороги из солнечных элементов (SolaRoad) [153]. Другими объектами солнечной энергетики, нуждающимися в защитных покрытиях, могут быть солнечные коллекторы [154], отражатели [155], параболические концентраторы и др.

Для защиты ФЭП космических аппаратов от воздействия микрочастиц широко применяются тонкие стёкла [151, 156]. После абразивного воздействия происходит разрушение только верхнего слоя, в ряде случаев без выхода из строя самого ФЭП [151]. Однако вследствие высокой хрупкости стекла в месте контакта с микрочастицей формируется протяжённая сетка трещин, отслоений и других дефектов, что приводит к снижению эффективности солнечной батареи. Низкие прочностные характеристики

защитного стекла, в первую очередь, твёрдость и вязкость разрушения, сильно ограничивают возможность его применения и вынуждают искать новые материалы для защиты ФЭП. Кроме того, использование дополнительного слоя в конструкции солнечных батарей, приводит к их утяжелению, принимая во внимание большую площадь рабочей поверхности. Таким образом, имеется острая необходимость поиска новых способов и материалов для защиты ФЭП, лишённых перечисленных недостатков. Защита оптических устройств (иллюминаторов и ФЭП КА, а также ФЭП СЭС, солнечных коллекторов и др.) от абразивного воздействия может быть обеспечена применением износостойких ионно-плазменных покрытий, в том числе на основе бескислородной керамики [157, 158]. Специфические электрические и оптические характеристики могут быть получены за счёт гибкого управления параметрами осаждения покрытий, в том числе парциального давления реакционного газа [159].

### **Перспективы использования покрытий из бескислородной керамики**

Исследований, посвящённых разработке оптически-прозрачных покрытий для защиты ФЭП солнечных батарей в литературе немного, что во многом связано со сложностью получения керамического материала с высоким коэффициентом пропускания. Так в системе Ti-B-N наилучшие покрытия демонстрировали значения 50-60% в диапазоне длин волн 500-1100 нм, что явно недостаточно для применения в конструкциях солнечных батарей [159]. Были опробованы покрытия Al-Si-N и Ni/Al-Si-N, которые, имели относительно высокие механические и упруго-пластические свойства (твёрдость около 25 ГПа и упругое восстановление 60-70%), но обладали не слишком высоким коэффициентом пропускания (55-80%) [160]. Перспективными являются нанокомпозитные или аморфные покрытия на основе бескислородных соединений переходных металлов, в частности ZrB<sub>2</sub> и ZrN.

Отметим, что покрытия на основе ZrB<sub>2</sub> показывают высокие механические свойства: твердость в диапазоне 13-45 ГПа и модуль упругости 135-400 ГПа, высокую износостойкость (скорость износа  $1.7 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н/мм), коррозионную стойкость (плотность тока коррозии 0.58 мА×см<sup>-2</sup>) [161-164]. Причём износо- и коррозионная стойкость повышаются с ростом концентрации азота. Специфические электрические и оптические характеристики реакционных покрытий на основе ZrB<sub>2</sub> отмечены в [121, 164]. В работе [165] выявлено, что образец Zr-B обладает коэффициентом пропускания ~25%, а для Zr-B-N данная величина составляет 40-80% в зависимости от доли азота в покрытии. Из известных методов нанесения покрытий, магнетронное напыление является наиболее подходящей технологией для изготовления оптических плёнок, поскольку обеспечивает высокую однородность, сплошность.

Интерес к тонкоплёночным покрытиям на основе боронитридов переходных металлов связан не только с высоким оптическим коэффициентом пропускания, но также и с декоративными свойствами. Так, например, в работе [159] при исследовании покрытий Ti-B-N, авторы оценивали цветовые координаты в зависимости от химического состава и параметров осаждения покрытий. Повышение расхода N<sub>2</sub> при распылении катода TiB<sub>2</sub> приводило к понижению яркости, цвет переходил от металлического к более тёмному, и далее – к чёрному, при максимальном расходе основной кристаллической составляющей являлся TiN (плёнки содержали Ti ~25ат.%, B ~25ат.%, N ~50ат.%, т.е. попадали в трёхфазную область на равновесной фазовой диаграмме). Снижение яркости (значения a\* и b\*) авторы объясняют двумя факторами: а) изменением фазового состава - т.к. яркость или отражательная способность металлических материалов определяется взаимодействиями между падающими фотонами и свободными электронами, уменьшение яркости связано с уменьшением состояний на уровне Ферми, б) повышением шероховатости поверхности покрытий – в частности при уменьшении напряжения смещения с -100 до 0 В. Важно отметить, что авторы фиксировали эффект прозрачности для покрытий TiN, TiB<sub>2</sub>, TiBN толщиной не более 100 нм, тогда как при толщинах 1100 нм коэффициент пропускания не превышал 1%.

Повышенное внимание было удалено покрытиям Zr-B-N в [163, 164] где авторы подчеркнули перспективность состава, обеспечивающего специфические цветовые характеристики в сочетании с высокой коррозионной стойкостью покрытий.

### **Проблема защиты компонентов лазерной техники**

С появлением мощных и высокоэнергетических лазерных систем интерес к разработке тонких оптических пленок, стойких к интенсивному воздействию лазера высокой мощности. В работах [166-168] были выявлены механизмы лазерного повреждения покрытий для воздушной и вакуумной среды. В вакуумной среде при воздействии лазера материал плавится, в то время как в воздушной среде более высокая теплопроводность приводит к деформации материала и отслоению покрытия в поврежденных лазером областях в результате нагрева материала. Для ослабления мощности лазера обычно используются композитные полимерные пленки и пленки на основе органических красителей, получаемые методом центрифугирования [169, 170]. Однако дефекты и загрязнения таких покрытий являются критическими факторами для повреждений, вызванных лазером [171]. Для устранения данного недостатка применены многослойные оптические покрытия осаждённые методом ионно-лучевого распыления, позволяющие повысить стойкость в 20 раз [172, 173]. Применение в последнее время процессов напыления, использующих ионную поддержку в

сочетании с ионной очисткой поверхности напыляемых материалов, в значительной степени улучшило морфологию плёночных покрытий и их структуру, что позволило снизить поглощение в плёнках и повысить лучевую прочность. Метод магнетронного распыления также активно внедряется для этих целей, поскольку позволяет получать малодефектные плотные покрытия с высокой адгезионной прочностью, высокой термической стабильностью и жаростойкостью [174, 175], что увеличивает стойкость оптических пленок при воздействии лазера в вакуумной среде. При этом предварительное ионное травление поверхности подложки уменьшает её дефектность, дополнительно повышает адгезию и снижает вероятность отслоения оптических покрытий в процессе воздействия лазера в воздушной среде.

Важным параметром оптических покрытий является порог лазерно-индуцированного повреждения (LIDT) [176]. На значения LIDT покрытий влияют состав материала, метод осаждения, структура дефектов и загрязнение поверхности. Для защиты деталей лазерной техники наиболее часто применяются оксидные покрытия  $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $HfO_2/SiO_2$  и др., обладающие достаточно широкой прозрачной областью спектра и высокими показателями преломления [177-179]. Также перспективно использовать оптически прозрачные покрытия на основе нитридов тугоплавких металлов, таких как TiN, ZrN и т.д. [180]. Исследования взаимодействия лазера с твердыми покрытиями TiN и TiAlN показали, что TiN растрескивается при одноимпульсной лазерной обработке в диапазоне температур 1200–2100°C, в то время как легированное Al покрытие продемонстрировало более высокую стойкость к тепловым повреждениям [181]. Сравнение покрытий TiN, HfN и ZrN показало, что ZrN обладает более высокими оптическими характеристиками [182,183]. Перспективным направлением является применение покрытий на основе ZrN, легированного аморфизирующими добавками.

## **1.5. Технологии, применяемые для нанесения тонкоплёночных материалов: особенности, преимущества и недостатки, направления развития**

Для осаждения тонкоплёночных покрытий наиболее часто применяют вакуумные методы, которые разделяются на химическое осаждение из пара (ХОП или CVD, chemical vapour deposition) и физическое осаждение из пара (ФОП или PVD, physical vapour deposition). Ниже рассмотрены особенности наиболее распространённых способов нанесения покрытий из каждой группы, их преимущества и недостатки, а также направления развития и оптимизации.

## **Технологии химического осаждения из пара**

Технология химического осаждения из пара является достаточно распространённой технологией осаждения твёрдых защитных и функциональных покрытий. Среди наиболее полных обзоров, посвящённых ХОП (CVD) следует выделить работу [184]. Основой ХОП процесса является протекание химической реакции, в результате которой устойчивые твёрдые продукты зарождаются и растут на подложке. Активация химической реакции происходит с применением различных источников нагрева. В простейшем варианте обеспечивается резистивный нагрев подложек до температур 1000°C и выше. Данный способ широко распространён при осаждении защитных покрытий TiN, TiC, TiCN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их комбинаций на режущий твёрдосплавный инструмент. В качестве реагентов применяют TiCl<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Высокие температуры существенно ограничивают возможности применения метода, например, он не может быть использован для упрочнения сталей и сплавов вследствие снятия эффектов термообработок. Проблема может быть частично решена при синтезе покрытий из металлоорганических исходных реагентов (прекурсоров) [185]. Подобный подход (MOCVD, Metal-organic chemical vapour deposition) за счёт применения комплексных органических соединений металлов, позволяет снизить температуру необходимую для реакции на несколько сот градусов [184]. Ещё одним бурно развивающимся направлением технологии является активированное плазмой химическое осаждение (PACVD или PECVD, от plasma-activated или plasma-enhanced chemical vapour deposition) [186]. Применение плазмы газового разряда облегчает протекание химической реакции за счёт процессов диссоциации и ионизации газов, что дополнительно снижает температуру процесса. Плазма может находиться в прямом контакте с подложкой, либо создаваться удалённо, в случае чувствительных к перегреву подложек. Процесс (PACVD) успешно реализован в промышленных установках (Ion Bond). Метод ХОП имеет ряд неоспоримых преимуществ, среди которых а) относительно низкая себестоимость оборудования и стоимость обработки единицы площади, б) процесс может проводиться на подложках сложной формы, порошках, проволоках, волокнах и проч., в) требуется относительно простое оборудование, г) высокая однородность по толщине и составу покрытий при обеспечении равномерного нагрева изделия (отсутствует необходимость вращения/перемещения подложек), д) относительная лёгкость управления структурой (типом) осадков с помощью параметров процесса, е) относительно высокая адгезионная прочность, ж) возможность регулирования скоростей осаждения в большом диапазоне (до 10 мкм/час), и) возможность автоматизации процесса [184]. Несмотря на существенные преимущества, метод ХОП имеет недостатки, ограничивающие его более широкое применение, а именно: а) загрязнённость покрытий галогенами (при использовании

хлорсодержащих соединений) и(или) углеродом (метод MOCVD), б) необходимость утилизации или рециркуляции продуктов реакции, а значит - дополнительные операции и дополнительное оборудование для этих целей, в) низкая экологичность процесса (наличие токсичных исходных веществ и токсичных продуктов реакций), г) повышенные меры безопасности, связанные с использованием водорода, углеводородов и др. взрыво- и огнеопасных газов, д) проблемы коррозии вакуумного оборудования и оснастки галогеносодержащими веществами, е) в большинстве случаев необходимы высокие температуры нагрева подложки (ограничения по материалам), ж) дороговизна реагентов, сложность подбора реагентов для многокомпонентных (4, 5 и более компонентов) покрытий, и) в ряде случаев - агрессивное воздействие на материал подложки, к) формирование хрупких фаз на границе раздела (этта-фаза при осаждении на твёрдые сплавы). Части указанных недостатков лишена технология атомно-слоевого осаждения (ALD) [187]. Обеспечивая великолепную однородность по толщине и высокий коэффициент заполнения пор, отсутствие нагрева подложки, метод тем не менее не позволяет получать покрытия толщиной более 100 нм. В большей степени метод востребован для осаждения плёнок биомедицинского применения и микроэлектроники, не применим для получения защитных износостойких покрытий.

Особо имеет смысл отметить, что введение аморфизирующих элементов (Si, B) в состав покрытий при реализации ХОП, сопряжено с использованием пожаро- и взрывоопасных, а главное высокотоксичных соединений, таких как  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SiH}_4$  и т.д. [40, 41], что затрудняет применение ХОП для осаждения наноструктурированных покрытий.

Таким образом, применение методов химического осаждения для получения покрытий имеет серьёзные ограничения. Ряд современных технологических подходов, включая дополнительное использование плазмы, применение металлоорганических прекурсоров и др. позволяют частично устранить указанные недостатки, однако, значительная часть современных разработок в области создания наноструктурных покрытий по-прежнему сосредоточена на методах физического осаждения из пара.

## Термическое испарение

Большая группа методов ФОП (PVD) основана на физическом процессах испарения или сублимации при нагреве исходного материала до соответствующей температуры. Энергия испарённых атомов и степень ионизации обычно не превышают 0,1-0,3 эВ и 0,05-0,1 % соответственно, поток состоит в основном из нейтральных низкоэнергетических атомов [89]. Метод обеспечивает получение особо чистых покрытий, благодаря высокому вакууму. Для подвода энергии к испаряемому материалу, используются резистивный или индукционный

нагреватели, также нагрев может быть обеспечен при облучении электронным или лазерным лучом. Резистивные нагреватели характеризуются простотой конструкции и контроля параметров, но высокой энергоёмкостью, низкой производительностью, температура ограничена 1500<sup>0</sup>C. Индукционный нагрев эффективнее резистивного, однако сложен в технологическом плане и дорог. Для осажденияnanostructured покрытий на основе тугоплавких соединений резистивный и индукционный нагрев используется редко. Селективное испарение компонентов является непреодолимым препятствием для использования в качестве исходных материалов сплавов.

Ограничение по температуре может быть снято при использовании для нагрева электронно-лучевой пушки (EB-PVD, electron-beam physical vapor deposition) [188]. Метод обеспечивает экстремально высокую производительность по широкому спектру материалов, позволяет частично решить задачу получения равномерных по толщине многокомпонентных покрытий. За счёт изменения геометрии размещения сегментов различных материалов в объёме основного испаряемого материала, можно получать многослойные и градиентные покрытия [189]. Тем не менее, метод связан со сложными конструкционными особенностями установок и необходимостью защиты от рентгеновского излучения. При использовании высоковольтных электронно-лучевых пушек, нагрев сопровождается формированием над поверхностью расплава тонкого слоя плазмы, которая облегчает протекание химических реакций с газовыми компонентами и повышает эффективность использования реакционного газа. Дополнительным источником электронов является нагретый вольфрамовый проводник над расплавом. Управление процессом осаждения облегчается при подаче на подложку напряжения смещения. Надо отметить, что в настоящее время метод (EB-PVD) в основном используется для осаждения ТБС покрытий на основе ZrO<sub>2</sub> (YSZ) [190], поскольку характеризуется крайне высокой производительностью. В то же время применение метода для нанесения многокомпонентных покрытий на основе тугоплавких соединений переходных металлов ограничено. В качестве исключения можно отметить работы, проводимые под руководством C. Rebholz [191] по осаждению nanostructured покрытий в системе Ti-Al-B-N. Интересно, что используемый для испарения объёмный материал TiAlB, после компактирования методом ГП был измельчён перед загрузкой в тигель, что объясняется высокими тепловыми градиентами и опасностью взрывного разрушения. Осаждение боридных покрытий проводилось в работе [192]. Среди причин, объясняющих редкое использование технологии для получения nanostructured покрытий можно выделить: присутствие конденсированной капельной фазы в структуре, высокая стоимость и громоздкость оборудования, сложность работы с керамическими материалами, малое количество параметров управления структурой.

При разговоре о методах термического испарения нельзя не упомянуть метод лазерной абляции (PLD, pulsed laser deposition). Процесс перевода твёрдого материала в пар при облучении мишени, сопровождается также образованием облака плазмы в области, прилегающей к поверхности положки, а также наложением процессов ионной бомбардировки мишени. Ключевыми параметрами для управления служат плотность энергии и энергия ионов, формирующихся при облучении мишени [193]. Достаточно распространённым является применение метода для получения покрытий, содержащих дисульфаты и дихалькогениды молибдена и вольфрама, в частности данный метод использован в технологии получения антифрикционных покрытий с эффектом самоадаптации типа «хамелеон» [194]. Широкому распространению технологии препятствует относительно низкая производительность и повышенная дефектность покрытий вследствие наличия капельной фазы.

### **Катодно-дуговое испарение**

Метод катодно-дугового испарения по популярности (количеству упоминаний в литературных источниках) является, наравне с методом магнетронного напыления, самым распространённым ФОП (PVD) способом осаждения тонкоплёночных покрытий. Метод был разработан около 1968 г. в СССР в ХФТИ и получил изначально название «конденсация с ионной бомбардировкой» (КИБ) [89, 195]. Метод заключается в зажигании в вакууме сильноточного дугового разряда, в котором испаряемый материал служит одним из электродов, как правило катодом. В области катодного пятна происходят процессы распыления и испарения материала. Основная часть продуктов эрозии состоит из паровой фазы. Также в потоке присутствуют твёрдые и/или жидкие частицы с размером 0,1-100 мкм (причины – поглощение газов расплавом металла, неравномерность структуры). При прохождении атомарного потока материала через плазму дуги происходит его ионизация. Все составляющие потока конденсируются на подложке. Метод отличает высокая энергия частиц на уровне 0,1-10 эВ. Коэффициент ионизации потока составляет при этом 20-90%. Токи достигают 200-300 А. Плотность мощности  $10^7$ — $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Благодаря высокой степени ионизации потока появляется возможность контролировать поток частиц в направлении поверхности подложки: с помощью электромагнитных (холловских) торцевых ускорителей, позволяющих повысить скорость заряженных частиц, на порядок снизить концентрацию капельной фазы в потоке, повысить степень ионизации потока, а также путём подачи на изделие отрицательного потенциала.

При нанесении покрытий на проводящие поверхности процесс обычно проводят в две стадии: подача на подложку напряжение смещения на уровне -1-2 кВ, происходит

интенсивная ионная бомбардировка и травлени подложки, кроме того, ионы внедряются в материал изделия, участвуя в формировании псевдодиффузионного слоя, обеспечивающего высокую адгезию наносимого материала к поверхности изделия. Данная особенность делает метод, рекордным среди известных способов ФОП, по уровню адгезионной прочности [196]. На второй стадии напряжение смещения уменьшается до значений на уровне -100 В и преобладает конденсация ионов наносимого материала.

Другими преимуществами метода являются: универсальность по напыляемым материалам (любые чистые металлы и сплавы, углерод); высокая производительность процесса; относительно высокое качество покрытий, повышенное количество параметров процесса и гибкость их регулирования. Основным недостатком метода является наличие в потоке значительного количества конденсированной капельной фазы, частицы которой служат источниками локальных напряжений, местами начала интенсивной коррозии в агрессивных средах, формирования и распространения трещин, повышают шероховатость поверхности, снижают износстойкость, вследствие роста удельных напряжений на локальных участках покрытия в местах трибологического контакта [197,198].

Существует большое количество технологических подходов, направленных на фильтрацию потока от капельной фазы, получивших название filtered cathodic arc-evaporation (F-CAE). Сепарация капельной фазы может быть обеспечена: использованием криволинейного плазмовода (S-образный, «½ Торра») с системой заворота потока с помощью электромагнитных катушек, перекрытием потока незаряженных частиц и макрочастиц (система «магнитный остров», заслонки), применением вращающихся цилиндрических катодов (система фирмы PLATIT), применение фильтра с положительным потенциалом (твист-фильтр), разбивка капель лазером [199-201]. Эффективным решением подавления концентрации капельной фазы в покрытии является импульсный подвод мощности, уменьшающий локальный перегрев катода [202]. Специфической особенностью процесса является повышенное выделение мощности на изделии, что выступает в качестве фактора, ограничивающего выбор материала подложки.

Применение керамики для испарения ограничено вследствие опасности быстрого растрескивания и последующего разрушения вследствие локального перегрева [203]. Существуют различные способы устранения проблемы, включая создание испарителей специальной конструкции [204], применение керамики в виде отдельных вставок [205]. Указанные способы использовались при осаждении покрытий из катодов, содержащих TiB<sub>2</sub> и Zr-ZrB<sub>2</sub>. Перспективным является импульсный подвод мощности, успешно позволяющий работать с материалами, имеющими низкую стойкость к термоударам. Данный подход широко распространён при катодно-дуговом нанесении покрытий с использованием

углеродных катодов [206], однако возможности его применения для керамических катодов всё ещё не исследованы.

Метод катодно-дугового испарения является более дешёвой и сравнительно простой в техническом оформлении альтернативой методам ХОП, особенно при использовании реакционных газовых сред. Тем не менее, его использование лимитировано проблемой перегрева изделий и негативным воздействием конденсата капельной фазы на структуру и свойства покрытий. Несмотря на наличие различных технологических решений [199], направленных на оптимизацию процесса, происходит снижение коэффициента использования материала и значительное удорожание оборудования. Область применения керамических материалов в качестве катодов для испарения до сих пор не изучена и требует комплексного изучения.

## **Магнетронное напыление**

Метод магнетронного напыления (МН) является одним из самых распространённых способов получения покрытий при физическом осаждении из пара. На долю магнетронного напыления приходится по литературным данным (базы издательств Elsevier, Springer) около 40% всех научно-исследовательских работ, связанных с осаждением тонкоплёночных покрытий. Широкое развитие технологии началось с создания нескольких патентов, датированных 1968-1975 годами [207].

Принцип действия магнетронных распылительных систем основан на зажигании в вакууме аномального тлеющего разряда при давлении рабочего газа на уровне 0,05-10 Па. Распыляемый материал выполняет роль катода и подвергается интенсивной ионной бомбардировке. Атомы, выбитые ионами из мишени, имеют большую кинетическую энергию на уровне 1-10 эВ, что в десятки раз превышает энергию атомов при испарении. Доля положительных и отрицательных ионов в потоке невелика и составляет менее 1%. Достоинством метода распыления является возможность нанесения в виде покрытий многокомпонентных веществ без изменения их химического состава, вследствие формирования измененного слоя, выполняющего роль автоматическими регулятора скорости распыления различных компонентов мишени, из которой наносят покрытие. К другим важным плюсам метода распыления следует отнести отсутствие капельной фазы в потоке напыляемого материала, поскольку процесс распыления происходит из твердой фазы, а не из расплава, как при термическом испарении. Относительно высокая скорость распыления, характерная для магнетронных систем, достигается увеличением плотности ионного тока за счет локализации плазмы у распыляемой поверхности с помощью сильного поперечного магнитного поля. Магнитная ловушка исключает также бомбардировку подложки

высокоэнергетическими вторичными электронами, что дает нанесения пленок на подложки из материалов с низкой термостойкостью, например, органические материалы, полимеры, текстиль [208]. Преимуществом метода является также низкая шероховатость и дефектность поверхности.

К недостаткам метода следует отнести: низкий энергетический коэффициент полезного действия процесса; большой расход энергии на нагрев распыляемого материала, относительно невысокая скорость роста – толщины покрытия может быть недостаточно для обеспечения достаточной жесткости системы. Но, пожалуй, основным, является относительно низкая адгезионная прочность. Для повышения этой характеристики, на практике часто применяют дополнительные технологические приёмы, такие как: ионная очистка подложки и/или ионное ассистирование напыления, очистка подложки плазмой при подаче высокого напряжения смещения, нанесение подслоёв, предварительное азотирование, комбинированные технологии [209].

Существует большое количество различных MPC (магнетронных распылительных систем), отличающихся конструктивными особенностями, геометрией, устройством магнитных полей, типом электропитания, типом полярности, что делает технологию очень гибкой в практическом использовании и определяет её популярность при получении покрытий самого различного назначения. Наиболее широкое применение в практике получили плоские или планарные (от английского *planar*) (дисковые или прямоугольные) MPC. MPC с вращающимися цилиндрическими катодами идеальны при реакционном напылении металлов (TiN, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.) на подложки большой площади (высокие стабильность, производительность, коэффициент использования материала до 80%, однородность покрытия), однако не предназначены для работы с кермическими катодными материалами [210].

Ионная бомбардировка (ток на подложке 0.2-2 мА/см<sup>2</sup>, энергия ионов от единиц до сотен эВ) при подаче напряжения смещения на подложку позволяет дополнительно управлять структурой и свойствами покрытий. Величина потока ионов ограничена плотностью плазмы вблизи подложки, которая обычно, в сбалансированных MPC, экспоненциально уменьшается при удалении от катода [90]. Большие потоки ионов низкой энергии (~100 эВ) могут быть достигнуты в несбалансированных MPC с «зеркальной» или «замкнутой» схемой. «Замкнутая» схема применяется в многокатодных MPC с 4, 6, 8 магнетронами, окружающими вращающийся подложкодержатель. Устройства подобного типа получили обозначение CFUBMS (closed field unbalanced magnetron sputtering). Сравнение эффектов при использовании сбалансированных и несбалансированных MPC, а также системы CFUBMS показало, что интенсификация ионной бомбардировки подложки

приводит к оптимизации структуры, увеличению плотности, механических свойств, износостойкости и коррозионной стойкости, других характеристик покрытий [90, 211].

По типу электропитания можно выделить магнетронное напыление на постоянном токе (МН) и высокочастотное (ВЧМН). ВЧМН в отличие от МН позволяет распылять также диэлектрики, однако характеризуется низкими скоростями распыления и соответственно – роста покрытий, и применяется в основном в области получения плёночных структур в микроэлектроники. Метод импульсного магнетронного напыления (ИМН), при котором частота составляет 10-400 кГц, позволяет осаждать покрытия с высокоплотной структурой, уменьшенной дефектностью и высокими физико-механическими свойствами, что связано с эффектами дугогашения и снижения отравления поверхности мишени атомами реакционного газа за счёт процессов электронной бомбардировки при прохождении обратного импульса [212].

Перспективной технологией для предварительной обработки подложки и нанесения покрытий является высокомощное импульсное магнетронное распыление (ВМИМН или HIPIMS, high power impulse magnetron sputtering) [213, 214]. При ВМИМН плотность мощности на катоде составляет 1-3 кВт/см<sup>2</sup>, что на два порядка выше, чем в МН. Мощность подаётся в коротких импульсах при малом коэффициенте заполнения ~ 1%, во избежание перегрева магнетрона. ВМИМН в установке Hauzer HTC 1000/4 ABS, был впервые использован на промышленном уровне в январе 2004 года: максимальная мощность в импульсе достигала 8 МВт, а импульсная частота составляла 100 Гц. Метод ВМИМН генерирует у мишени плазму высокой плотности  $10^{13}$ - $10^{14}$  ионов/см<sup>3</sup> (для МН  $10^{10}$  ионов/см<sup>3</sup>). Выбитые из мишени атомы входят в плотную плазму и ионизируются с высокой эффективностью. Концентрации ионов металла в ВМИМН близки к катодно-дуговому испарению. В случае МН имеет место «газовая» плазма, тогда как для ВМИМН и КДИ можно говорить о «металлической» плазме. Высокое содержание ионов распыляемого материала при ВМИМН наблюдается для различных металлов (Zr, Ta, W, Cu Al и др.), а также для углерода. При напылении, за счёт подачи на подложку высокого напряжения смещения, и ускорения ионов основного материала мишени можно сформировать на поверхности подложки псевдодиффузионный слой, обеспечивающий высокую адгезию осаждаемого покрытия. Применение ионов с высокой энергией позволяет улучшить плотность покрытий, снизить количество дефектов и шероховатость поверхности. Управлять составом, структурой и свойствами покрытий при осаждении методом ВМИМН можно с помощью таких параметров, как пиковая мощность, частота и длительность импульсов, скважность импульсов и т.д.

Технология ВМИМН очень активно внедряется в производство о чём свидетельствуют публикации, например, фирмы CemeCon, описывающие новые марки

покрытий (TapCon Gold, InoxaCon, FerroCon Quadro) для упрочнения метчиков из HSS, инструмента для микрорезания, фрез для обработки легированной стали и т.д. [215]. Тем не менее, в настоящее время применение ВМИМН (HIPIMS) применяется лишь для нанесения покрытий на основе соединений MeOx, MeN (Me: Ti,Cr,Al,Zr,V...). Для распыления в режиме ВМИМН применяются мишени из чистых металлов или сплавов. Литературные данные по осаждению покрытий методом ВМИМН с применением керамических катодов на основе тугоплавких соединений переходных металлов ограничены.

## **Ионное распыление и ионная имплантация**

Нанесение керамических материалов с низкой электропроводностью и диэлектриков методами магнетронного напыления и катодно-дугового испарения, как правило, достаточно проблематично. Использование ВЧМН не может обеспечить высокой скорости осаждения покрытий. Приемлемые значения достигаются при использовании технологии ионного распыления, в которой электрофизические свойства исходного материала практически не оказывают влияния на процессы распыления, поскольку он не выступает в роли электрода в газовом разряде. Метод ионного распыления заключается в бомбардировке мишени из наносимого материала пучком ионов, обычно – газовых, генерируемых в отдельном источнике. Существуют различные конструкции ионных источников: Кауфмана, с аномальным тлеющим разрядом и др.

Важной технологией, имеющей отношение к ионно-плазменным способам обработки поверхности, является ионная имплантация. Метод заключается во внедрении ионов заданного элемента внутрь приповерхностных слоёв твёрдого тела. В результате ионной имплантации происходят существенные изменения структуры (дефектность, напряжения, новые фазы) и свойств (электрическая проводимость, твёрдость, износостойкость, коэффициент трения и др.) поверхностных слоёв. В настоящее время метод активно используется для улучшения износо- и жаростойкости различных металлов и сплавов. Так, например, [216] ионная имплантация азота в сталь позволяет повысить её твёрдость в 1.6-5 раз, износостойкость в 10 раз, снизить коэффициент трения в 1.3 раза.

Для задач повышения износо- и коррозионной стойкости изделий наиболее распространены следующие параметры обработки: энергии ионов 10-100 кэВ, давление  $10^{-4}$ -1 Па, доза облучения  $10^{10}$ - $10^{19}$  ион/ $\text{cm}^2$ , плотность тока  $J=1\text{-}10 \text{ мкА}/\text{см}^2$ , глубина проникновения ионов 50-200 нм, максимальная концентрация имплантированного элемента составляет величину порядка 1-10 ат.%. Температура подложки может находиться в диапазоне 20-800 $^{\circ}\text{C}$ . Имплантированные ионы распределяются по толщине согласно

Гауссовому закону. Толщину обрабатываемых слоёв можно увеличить при комбинировании основного процесса нанесения покрытий с ионной имплантацией.

В простейшем случае установка состоит из ионного источника и приемной камеры, в которой устанавливаются обрабатываемые детали или заготовки. Кроме того, модификация поверхности газовыми ионами зачастую проводится с помощью иммерсионной ионной имплантации. При этом ускорение ионов обеспечивается за счёт подачи на подложку высокого (1 кВ и выше) напряжения смещения. В качестве источников ионов может выступать плазма аномального тлеющего разряда, формируемая магнетронной распылительной системой. Подобный подход достаточно популярен [217], поскольку не связан с применением дорогостоящего оборудования, относительно просто может быть реализован в имеющихся установках нанесения покрытий, демонстрирует заметный эффект при небольшой стоимости обработки. Тем не менее имеются недостатки, такие как: необходимость обеспечения дополнительной электрической изоляции рабочего узла, необходимость принятия дополнительных мер по защите от рентгеновского излучения, набор ионов ограничен газовыми элементами (при МН). Более универсальным можно считать источники высокогенергетических металлических ионов, выполненных по схеме, предложенной Йаном Брауном, - так называемые источники MEVVA (metal vapor vacuum arc) [218].

Как правило, установки для ионной имплантации позволяют проводить обработку до и/или после осаждения покрытия. Однако наиболее целесообразно совмещение процессов осаждения и бомбардировки ионным пучком в одной установке [219]. В последние годы получили широкое распространение методы, в которых используется ионная имплантация растущего покрытия, осаждаемого с помощью электродуговых испарителей. За рубежом получили развитие близкие технологии IBAD и DIM. Было показано, что использование ионной имплантации на различных стадиях процесса осаждения позволяет повысить твёрдость, адгезию и трибологические свойства покрытий на основе тугоплавких соединений переходных металлов. Однако такой подход не был апробирован на практике в системах магнетронного распыления. В открытых литературных источниках отсутствуют сведения о процессах ионной имплантации, совмешённых с методом магнетронного напыления постоянного тока.

## Электроискровое легирование

Одним из перспективных методов получения покрытий является электроискровое легирование (ЭИЛ). Метод позволяет наносить покрытия толщиной в десятки и сотни микрометров практически из любых электропроводящих материалов [220, 221]. Метод

основан на явлении электрической эрозии материалов при искровом разряде и преимущественного переноса продуктов эрозии с электрода на подложку. В результате локального плавления и химического взаимодействия расплава с материалом электрода, а также последующей быстрой закалки, образуется слой с заданными составом и структурой. Последовательное многократное сканирование поверхности изделия вращающимся или вибрирующим электродом позволяет сформировать покрытие с плавным градиентом состава от материала подложки к материалу электрода.

Метод ЭИЛ является распространённой технологией повышения износостойкости и срока службы ответственных изделий промышленности [222-224]. Метод обладает преимуществами, такими как: высокая адгезионная прочность, возможность обработки локальных областей поверхности, пониженное по сравнению с электродуговой наплавкой тепловое воздействие на основу, отсутствие высоких требований к чистоте и шероховатости поверхности подложки перед осаждением, высокая транспортабельность, простота реализации. Обработка изделий в простейшем случае может быть проведена при нормальных условиях в воздушной среде. Тем не менее, метод ЭИЛ имеет ряд недостатков, таких как высокий уровень дефектов (поры, микротрешины), высокий уровень шероховатости поверхности, в ряде случаев (при проведении процесса на воздухе) - загрязнённость по кислороду, присутствие материала подложки в составе покрытия. Последнее может ухудшать механические свойства и коррозионную стойкость ЭИЛ покрытия.

Основными путями оптимизации метода ЭИЛ является применение защитных газовых (аргон, азот) или жидких сред (спирт, масло), что позволяет повысить качество покрытий [225, 226]. Перспективным является проведение процесса в вакууме. В работе [227] установлено, что с одной стороны покрытия, полученные в инертных газах (Ar, He) и вакууме имеют более низкую концентрацию дефектов по сравнению с осаждёнными на воздухе, а с другой – снижение давления приводит к уменьшению скорости роста покрытий. В работах [228-229] показано, что покрытия, полученные в вакууме более однородны по химическому составу и обладают более высокой коррозионной стойкостью, положительно сказывается подавление процессов окисления при формировании слоя. Также отмечено изменение фазового состава покрытий из-за длительного сохранения высоких температур в зоне разряда, вследствие ухудшения теплоотвода в окружающую среду в вакууме. Важно отметить, что существует ограниченное количество публикаций по проведению ЭИЛ в вакууме. При этом подобный технологический процесс может быть совмещён с другими способами осаждения покрытий в том числе ФОП. СВС-электроды успешно применяются в технологии ЭИЛ [230].

Большинство электродных материалов не позволяет сформировать покрытия, имеющих более высокую износостойкость, чем широко распространённое покрытие из сплава ВК8. Однако покрытия из СВС-сплавов на основе TiC, при сравнительно высокой стойкости к

абразивному истиранию являются более перспективными для упрочнения поверхности штампов для горячей объемной штамповки, работающих при высоких температурах (температура на поверхности  $\sim 850$  °C), при значительных нагрузках. Это в частности, связано с тем, что СВС-материалы на основе карбида титана более жаростойки (интенсивное окисление TiC начинается при температурах выше 1100 °C) по сравнению с ВК8 (карбид вольфрама устойчив на воздухе до 700 °C) [231].

Замена сплавов группы ВК (WC-Co) на безвольфрамовые твёрдые сплавы (TiC-Ni, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni и др.) перспективны с точки зрения дефицитного вольфрамосодержащего сырья. Достаточно распространённым является использование в ЭИЛ технологии электродов TiC-Ni [232]. При ЭИЛ обработке стали таким электродом в приповерхностном слое формируются зёरна TiC, обеспечивающие высокую твёрдость и износостойкость, и твердый раствор никеля в железе, повышающий прочность и коррозионную стойкость основы. Дополнительное введение Cr повышает механические и трибологические свойства, жаростойкость получаемых ЭИЛ покрытий. Введение в состав электродов TiC-Ni и TiC-NiCr добавок ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NbC, WC и др. позволяет повысить скорость роста, твёрдость и жаростойкость покрытий, а также снизить коэффициент трения [233].

Карбид хрома обладает высокой твердостью, износо- и коррозионной стойкостью и используется в качестве твердой составляющей керамических материалов и защитных покрытий для деталей техники, в том числе морского базирования. Наиболее известными являются покрытия на основе карбида хрома в системе Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr [234]. Также разрабатываются новые составы Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr-MoNb и Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr-WC-Co с повышенной стойкостью к высокотемпературной коррозии и износу, в том числе при повышенных температурах [235]. Добавление CoMo увеличивает жаростойкость покрытий Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr за счет уменьшения термического напряжения и образования более плотного бездефектного оксидного слоя [236]. Помимо NiCr используют связки на основе Co и NiMo, что приводит к росту механических и трибологических свойств покрытий [237]. В тоже время для увеличения стойкости к окислению покрытий на основе Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> в качестве металлического связующего применяют моноалюминид никеля NiAl. При оптимальном содержании интерметаллидной фазы можно достичь высокой жаростойкости вплоть до 1200 °C [238].

## **Комбинированные технологические процессы**

С помощью вакуумных технологий могут быть получены покрытия из тугоплавких соединений переходных металлов толщиной от единиц до десятков микрометров. И если при осаждении на твёрдые слабодеформируемые подложки (твёрдый сплав, керамика, композиты) особых проблем при деформации системы подложка-покрытие не происходит,

то при нанесении на более пластичные основы с относительно малой твёрдостью (стали, титановые, никелевые сплавы и т.д.) возникает необходимость повышения жёсткости системы. Существует несколько подходов к улучшению характеристик упрочняющих покрытий за счёт создания дополнительного несущего слоя при использовании комбинированных технологий. Кроме функции повышения жёсткости дополнительные этапы обработки или нанесения слоёв позволяют повысить адгезионную прочность.

Распространены комбинированные технологии, такие как: предварительное азотирование стальных подложек и последующее нанесение покрытий методом магнетронного напыления [239], нанесение покрытий методом катодно-дугового испарения и одновременная ионная имплантация [240], технология ассистирования ионного распыления ионной имплантацией (IBAD, ion beam assisted deposition), ионное распыление с одновременной имплантацией с использованием источника металлических ионов типа MEVVA [241].

Для устранения одного из недостатков метода магнетронного распыления, связанного с низким уровнем адгезии осаждаемых покрытий, целесообразным является разработка комбинированного способа магнетронного распыления и ионной имплантации (МНИИ), в котором в отличие от известных способов, использующих ионную имплантацию как отдельную операцию до или после нанесения покрытий [242], обеспечивается проведение осаждения покрытий и обработка высокогенергетическим ионным пучком поверхности растущего покрытия в одном технологическом цикле при постоянном давлении в вакуумной камере [42].

С другой стороны, существуют технологические подходы, направленные на устранение недостатков ЭИЛ. Применяются различные комбинации технологий. Можно отметить работы по вторичной обработке электроискрового слоя методом микродугового оксидирования [243]. Результаты показали, что после обработки микротвердость ЭИЛ покрытий увеличивается на 80%, а износостойкость на 70%. В [244] установлено, что лазерная обработка электроискровых покрытий способствует заживлению микротрещин и пор, увеличению микротвердости на 20% и коррозионной стойкости на 30 %, снижению коэффициента трения более чем в 2 раза. ЭИЛ обработка титановых сплавов стальным электродом с последующим диффузионным насыщением углеродом приводит к повышению твёрдости в 2 раза, вследствие повышения концентрации карбида титана в приповерхностном слое [245]. Насыщение азотом в плазме [246] позволяет почти вдвое повысить твёрдость материала, по сравнению с одностадийной ЭИЛ технологией. В работе [247] обсуждается обработка с помощью алмазного выглаживания, а также нанесение ионно-плазменных покрытий TiN. Первые многослойные покрытия биологического назначения были получены с помощью комбинации методов ЭИЛ и магнетронного распыления [248].

Основное назначение ЭИЛ-слоя в этом случае было связано с обеспечением повышенной шероховатости поверхности для увеличения площади контакта биоактивного тонкого покрытия с костной тканью.

Интересным и перспективным является применение подхода ЭИЛ+МН в более широком понимании для одновременного повышения характеристик каждого из составных слоёв при изготовлении твёрдых, износо-, жаро- и коррозионностойких покрытий: нижние ЭИЛ-слои за счёт большой толщины обеспечивают повышение жёсткости, диффузионно-барьерные свойства, рост коррозионной и износстойкости, повышение прочности сцепления с подложкой за счёт формирования протяжённых градиентных зон на границе раздела, а верхние МН слои повышают защитные свойства благодаря эффекту залечивания поверхностных дефектов, а также способствуют снижению шероховатости.

## **1.6. Способы получения электродных материалов для ионно-плазменного напыления**

Для технологий магнетронного и ионного напыления, катодно-дугового испарения, электроискрового легирования могут быть применены электродные материалы из чистых металлов, сплавов, керамики и композиционных материалов. Для их получения применяют как методы обычной металлургии (литьё, прокатка и т.д.), так и методы порошковой металлургии (прессование-спекание, горячее прессование, СВС и т.д.). Многокомпонентные покрытия осаждаются как с применением нескольких источников, на каждом из которых установлен одно- или двухкомпонентный состав, так и посредством использования мозаичных катодов с чередующимися сегментами. Всё большее распространение получает применение для распыления или испарения в вакууме керамических и композиционных электродных материалов. Ниже описываются основные аспекты изготовления электродных материалов для ионно-плазменного напыления.

### **Литьё, прокатка**

Получение электродных материалов для последующего использования в методах МН, КДИ, ЭИЛ с помощью классических металлургических методов (литьё, прокатка) наиболее распространено. Метод успешно применим при изготовлении катодов из Ti, Al, Cu. При введении аморфизирующих добавок (Si, B) в расплав металла возникают сложности, связанные с процессами ликвации по плотности и неравномерным распределением химического состава по объёму получаемого электрода. Проблемы ликвации элементов в процессе получения сплавов литьём хорошо достаточно полно описаны в [249, 250]. В случае введения кремния и бора в значительной мере будет проявляться гравитационная ликвация.

Кроме упомянутых проблем могут действовать дополнительные ограничения, связанные с высокими температурами плавления отдельных компонентов. Так, при изготовлении наноструктурных покрытий Ti-Al-Si-N чаще всего используют Ti и эвтектический сплав Al-12%Si [251].

Небольшие концентрации легирующих элементов (например, Al-4B) можно вводить с относительно высокой равномерностью при использовании центробежного литья [252]. Небольшие добавки бора в покрытия CrN и TiN исследованы в работе [253]. В то же время получить электроды с высокими концентрациями Si и B по этой технологии невозможно, поскольку помимо сложности с равномерным распределением легирующих элементов, возникают проблемы, связанные с повышением твёрдости и хрупкости материала, снижением обрабатываемости вследствие образования силицидов и боридов металла.

Проблемы введения аморфизирующих элементов в состав покрытий наглядно демонстрирует анализ современных покрытий, предлагаемых фирмой PLATIT (на ноябрь 2021 г) [254]. Нанокомпозитные покрытия серии nACo, основой которых служит состав AlTiSiN на подслое TiN обладают твёрдостью 39-41 ГПа, коэффициентом трения 0.4, рабочей температурой до 1200°C. Предназначены для сверления и фрезерования сталей, в том числе нержавеющих. Катоды для дугового испарения выполнены из Ti, AlTi<sub>33</sub>, AlSi<sub>12</sub>, AlSi<sub>18</sub>, TiSi<sub>20</sub>, более высокие значения концентраций кремния в составе катодов не обеспечиваются, поскольку ограничительным фактором являются требования к материалу дугового испарителя. Аналогичная ситуация наблюдается и для покрытий серии серии TiXCo (TiN-Al(Cr)TiSiN-TiSiN), в которых содержится до 20%Si. Для осаждения на инструмент из быстрорежущей стали (для зубофрезерной и черновой обработки) борсодержащих покрытий BorAC (CrN-AlCrN-AlCrBN), твёрдость 38 ГПа, рабочая температура 900°C, производитель вынужден использовать последовательно две стадии нанесения: катодно-дуговое испарение и катодное распыление, что по-видимому связано со сложностью введения бора в состав катодного материала для испарения.

## **Порошковая металлургия (прессование-спекание)**

Порошковая металлургия (ПМ) является одной из ключевых технологий получения керамических, керамометаллических и композиционных материалов. Технология заключается в применении порошков в качестве исходного материала для получения консолидированного конечного материала. Используя методы порошковой металлургии можно изготавливать изделия из тугоплавких металлов, создавать материалы либо с особыми, часто уникальными составами, структурой и свойствами, иногда недостижимыми при применении других методов производства, либо с обычным уровнем свойств, но при

существенно лучших экономических показателях, связанных, прежде всего, с сокращением потерь материала за счёт исключения металлообработки, которые могут составлять до 60-70% [255]. Существует большое количество методов, включая традиционное прессование-спекание, горячее прессование, горячее изостатическое прессование, прокатку, экструзию, искровое-плазменное спекание, СВС и т.д. Ниже рассмотрены некоторые из них в ракурсе применения их для изготовления катодных материалов для технологий ФОП (ПВД).

Метод порошковой металлургии, сочетающий в себе прессование и спекание, применяется для изготовления катодов нечасто. Можно привести в качестве примеров несколько работ посвящённых изготовлению катодов по данной технологии, осаждению и исследованию покрытий. Авторы [256] в процессе разработки технологии изготовления композитных мишней, содержащих фазы сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  или  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , установили, что при использовании прессования-спекания (в атмосфере азота или аргона), мишени  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  оказались окисленными и, как следствие, немагнитными и высокоомными. Было найдено, что высокотемпературный отжиг в атмосфере водорода позволяет осуществить восстановление. Однако мишени получались механически прочными лишь при толщинах более 1 мм, при меньшей толщине, как того требовали параметры напыления, механическая прочность была недостаточной. Кроме того, рентгенофазовый анализ не показал наличия фазы необходимого состава для кремниевого сплава. Также упомянут другой способ. Распыляемая мишень  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  может быть изготовлена из слитка  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [257], полученного методом электродугового спекания стехиометрической смеси порошков Co, Mn и Si. После приготовления слитка  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  его измельчают в порошок с помощью мокрого размола в шаровой мельнице и прессуют с получением распыляемой мишени состава Co (99.5%, Sigma-Aldrich): Mn (99.98%, Sigma-Aldrich): Si (99.95%, Sigma-Aldrich) в атомарном соотношении 2:1:1. Недостатком указанного способа получения распыляемой мишени состава  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  является пористость последней, приводящая к большой эффективной поверхности, ее окислению и адсорбции влаги и летучих загрязнений из воздуха, что затрудняет получение чистых стехиометрических слоев сплава, требует длительного отжига мишени в вакууме (реакция восстановления). В работе [258] было показано, что сегментные мишени Cu-B, полученные методом прессования и спекания, имели повышенную пористость и содержание кислорода, в осаждённых покрытиях концентрация кислорода достигала 7 ат.%. Повышенное содержание кислорода фиксировалось несмотря на применение в качестве исходного материала порошка меди, имеющего высокую формуемость.

Методы ПМ применяются как для получения однокомпонентных катодов, которые трудно получить металлическим путём (Cr, хрупкий, плохо поддаётся прокатке) [259], так и более сложные композиции, например, Ti-Al [260]. В данной работе было показано, что

составы и характеристики покрытий Ti-Al-N, получаемых из литой мишени и ПМ-мишени, практически не отличаются.

Надо отметить, что в ряде работ, чтобы избежать экономически-затратных операций прессования-спекания или горячего прессования, авторы используют для магнетронного распыления мишеней ( $\text{CrB}_2$ ) так называемые «порошковые мишени», представляющие собой брикетированный при относительно низком давлении керамический порошок [261]. Содержание кислорода в покрытиях в этом случае доходит до значений около 3-5 ат. %. Однако для оценки применяются не самые точные методы определения химического состава, и вероятно значения более высокие. Хотя более правдоподобным выглядят значения около 20-30 ат. %.

Интересный подход по газотермическому напылению порошков на цилиндры для последующего распыления в системах с трубчатыми катодами, разработан зарубежными фирмами [262].

### **Горячее прессование, искровое плазменное спекание**

Среди методов горячей обработки давлением, горячее статическое прессование (ГП), пожалуй, является одним из самых распространённых способов изготовления катодов-мишеней. ГП представляет собой термомеханический процесс, объединяющий процессы прессования и спекания порошков металлов и соединений. Уплотнение порошка в пресс-форме при ГП происходит в условиях нагрева, что вызывает повышение текучести материала, образующего пористое тело. ГП отличается от холодного прессования резким снижением необходимого давления и существенным увеличением длительности процесса. Метод чаще всего используется, когда необходимо получить высокую плотность при минимальных требованиях к сохранению формы изделия и в тех случаях, когда методом прессование-спекание получить изделия невозможно в силу необходимости высоких температур, коробления крупноразмерных изделий. ГП успешно применяется при получении изделий из  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , керметов. Тем не менее, метод ГП не лишён недостатков. Графит пресс-формы часто вступает в реакцию с силицидами и нитридами переходных металлов. Образующиеся слои необходимо механически удалять, что может увеличить стоимость конечного продукта (особенно при получении высококачественных керамических материалов) до 2 раз [263]. Горячее изостатическое прессование (ГИП) позволяет получать более качественные материалы, однако имеются серьёзные ограничения, связанные с дороговизной и сложностью оборудования, многостадийностью процесса, ограничениями по размерам образцов и т.д. Для получения катодов используется не так часто. Из недавних работ можно отметить [264].

В работе [265] было проведено сравнение ГП и ГИП технологий при изготовлении мишеней из Cr. Установлено, что материал, полученный ГП/ГИП, имеет следующие показатели: примесь азота 70/50 ppm, кислорода 268/464 ppm, углерода 40/40 ppm, пористость 1.2/0.7%, твёрдость 143/148 HV0.1. В то же время технология прессование-спекание демонстрирует значения пористости около 5%. В работе [266] приводится сравнение характеристик мишеней из сплава Cr-Al, а также покрытий, полученных из них.

В работе [267] описывается применение технологии ИПС для изготовления катодов W-10%Ti. Авторы отмечают, что при использовании традиционных методов литья и порошковой металлургии имеют место некоторые недостатки. Из-за различий в температуре плавления и плотности между W и Ti трудно получить сплав W-10Ti с однородным составом и микроструктурой обычным методом литья. В целом, мишени для распыления тугоплавких металлов могут быть изготовлены методами ПМ, такими как горячее прессование, горячее изостатическое прессование. Однако размер зерна и плотность мишеней, полученных вышеуказанными методами прессование-спекание, ГП, ГИП, часто являются парой обратно пропорциональных параметров. Например, более высокие температуры спекания способствуют уплотнению сплава, но приводят к росту зерен. В этом плане ИПС, как передовая технология спекания с помощью тока, имеет более короткое время нагрева, более низкую температуру спекания и более высокую скорость нагрева, чем обычная технология спекания, которая может значительно препятствовать укрупнению зерен и получать материалы с высокой плотностью и однородной микроструктурой, и широко применяется при спекании различных материалов. Тем не менее надо отметить высокую стоимость изделий, полученных методом ИПС [268].

В качестве примера сложности изготовления катодов методом ГП можно привести информацию опубликованную в статье [269]. Для изготовления покрытий AlCrSiWN была разработана мишень в которой применён лист алюминия с перфорацией со вставленными сегментами, изготовленными методом ГП из порошков Cr, Si и W. При этом азот в состав вводится дополнительно через газовую фазу на стадии нанесения покрытий. В работе [270] горячепрессованные мишени Ti/TiB<sub>2</sub> с молярным соотношением 7/3, были получены методом горячего прессования для последующего испарения в промышленной установке катодно-дугового испарения Balzers RCS. Необходимая стойкость к термоудару обеспечивалась за счёт того, что в структуре боридные включения были окружены металлической матрицей. Импульсное спекание мишеней на основе боридов титана и хрома описано в работе [271].

## **Силовое СВС-компактирование**

СВС-это передовой процесс, в котором используется тепловой эффект, возникающий при протекании химической реакции между исходными реагентами. Потенциал технологии наглядно раскрыт в публикациях [272, 273].

По типу химической реакции можно выделить три класса процессов СВС: прямой синтез из элементов, прямой синтез из соединений с обменными реакциями, металлотермический синтез с восстановительной реакцией. По агрегатному состоянию реагентов и продуктов СВС-реакции, выделяют: а) безгазовые системы, в которых компоненты находятся в конденсированном состоянии – твёрдом или жидким, газовыделение отсутствует, б) малогазовые системы, - содержащие легколетучие компоненты (например S, Te, P, Se), в) фильтрационные системы, когда один из реагентов находится в исходном газообразном состоянии, г) металлотермические системы, в которых температура горения значительно превышает температуру плавления продуктов реакции. СВС в зависимости от решаемых задач, может быть реализован как: технология получения СВС-порошков, СВС-спекание, силовое СВС-компактирование, СВС-металлургия, СВС-сварка, технология газотранспортных СВС-покрытий.

Важной технологической операцией являются механическое активирование [274], которое позволяет увеличить реакционную способность шихты в случае слабо экзотермических смесей и обеспечить протекание процесса горения в стационарном режиме. Процесс механического активирования твёрдых реагентов проводится в энергонагруженных аппаратах (планетарных мельницах). Применение механического активирования перед стадией СВС-синтеза позволяет снизить температуру начала взаимодействия компонентов, увеличить количество выделяемого тепла, исключить операцию перемешивания, обеспечить заданный состав.

Для поддержания низкоэкзотермических реакций может быть применена т.н. «химическая печка» - дополнительные порошковые смеси (Ti+C, W+C, Ti+B+C), дающие значительный экзотермический эффект [275]. В этом случае реакции протекают в химическом отношении независимо друг от друга, поскольку разделены в пространстве, но тепло от сильноэкзотермичной реакции помогает горению слабоэкзотермичной системы.

Преимущество СВС-технологии заключается в низких затратах электроэнергии, простоте технологического оборудования (за счёт отсутствия внешних источников тепла), высокой производительности (большая скорость процессов из-за саморазогрева в волне горения), экологичности процесса, уменьшение числа технологических операций, возможность замены сырьевых материалов на более дешёвые, высокие характеристики

получаемого материала, возможность получения крупных изделий (что обеспечивается за счёт ялокального выделение тепла в каждой точке реагирующей среды) и др.

Экономические показатели СВС обсуждаются в работе [276]. Показано, что наиболее существенный экономический эффект достигается при прямом получении керамических материалов и изделий в волне горения. Целесообразно использовать тепловой эффект для спекания продуктов, реализую, например замену технологии «СВС получение порошка, размол продуктов, спекание» на «СВС-спекание». Дополнительный выигрыш от СВС при изготовлении консолидированных керамических материалов связан с тем, что для обычного спекания требуются очень высокие температуры, которые трудно достижимы в существующих конструкциях печей, тогда как при СВС значения могут составлять 3000°C. Также СВС позволяет избежать диссоциации фаз при предельно высоких температурах, требуемых для спекания, за счёт сильно неравновесных условий фронта волны горения. В случае изготовления керметов, достигается малая остаточная пористость (менее 1%) за счёт плавления металлического связующего во фронте горения, и последующего уплотнения пластичного раскаленного продукта. Успешно конкурировать с классической технологией при производстве керметов СВС может при изготовлении изделий размером несколько десятков сантиметров и более, когда методом спекания их получить невозможно, а процесс ГП дорог и трудоёмок.

Наиболее выгодно преимущества СВС проявляются в технологиях тугоплавких материалов и изделий, получение которых связано с большим расходом энергии и многостадийными процессами. Поэтому основными классами получаемых материалов являются бориды, карбиды, силициды, нитриды, а также гидриды, оксиды, интерметаллиды.

Возможности методов ФОП (PVD) могут быть существенно расширены при использовании многокомпонентных СВС-материалов в качестве мишеней-катодов. Отличие процесса распыления многокомпонентных композитных катодов-мишеней от мишеней из чистых металлов состоит в формировании однородного потока металлических и неметаллических атомов. Все необходимые для получения заданного состава покрытия элементы (в том числе и газовые, такие как N, O, C), уже присутствуют в одной мишени [42].

Мишени-катоды для магнетронного распыления должны обладать высокими электропроводностью, теплопроводностью, прочностью, трещиностойкостью, стойкостью к термоциклированию. В рамках реализации этих требований, проявляются дополнительные преимущества метода СВС, позволяющего изготавливать: а) функционально-градиентные мишени (ФГМ), б) армированные мишени, в) мишени, упрочнённые вискерами. В ФГМ катодах верхний слой является рабочим, нижний – обеспечивает прочность, электро/теплопроводность. Также в структуре ФГМ могут присутствовать промежуточные слои, обеспечивающие плавное изменение коэффициента термического расширения между

слоями. Примерами могут служить мишени TiSi(N) и TiB(N) [277]. Нижний несущий слой может синтезирован как в процессе силового СВС-компактирования, так и посредством напрессовки на литую пластину из металла или сплава. В случае, когда магнетроны расположены в вакуумной установке вертикально, особо остро встаёт вопрос сохранности керамической мишени – растрескивание и разрушение может вызвать короткое замыкание в системе. Накладываются ограничения, связанные с максимальной удельной мощностью, подаваемой на магнетрон, что ведёт к снижению производительности. При использовании СВС-синтеза катодов могут быть применены армирующие элементы в виде сетки, закладываемые между брикетами шихты основного состава. Конечный катод имеет повышенную стойкость к термоциклированию, даже в случае возникновения трещин, целостность катода сохраняется [278].

По сравнению с такими технологиями, как ИПС или ГИП (горячее изостатическое формование), СВС-технология обладает неоспоримыми преимуществами, среди которых – самоочистка продуктов в волне горения [279], что обеспечивается высокими значениями температуры, скорости горения и температурным градиентом в волне горения. Это позволяет быстро и эффективно удалять адсорбированные и растворённые легко летучие примеси. Из-за малых характерных времён СВС возможно сохранять в составе продуктов синтеза заданную концентрацию введённых в шихту функциональных добавок [280].

Свидетельством перспективности СВС-технологии для производства катодов-мишеней является увеличение числа исследований покрытий, связанных с применением СВС-продуктов в методах физического осаждения из пара.

## **Мозаичные и сегментные катоды-мишени**

Осаждение многокомпонентных покрытий в простейшем случае может быть осуществлено с помощью использования нескольких источников, оснащённых мишенями-катодами из чистых элементов (металлов, неметаллов) [281]. Зачастую это накладывает дополнительные требования к источникам питания, что связано с низкой электропроводностью некоторых составов. Металлические мишени распыляются при постоянном токе, неметаллы в ВЧ-режиме, также возникает необходимость комбинировать источники для испарения и распыления [282]. Применение установок с большим числом источников имеет и другие недостатки: громоздкость оборудования, неэкономное использование рабочего пространства камеры, более сложный процесс контроля и управления осаждением, сложность обеспечения равномерности химического состава и т.д.

Подход по использованию мозаичных и сегментных мишеней достаточно распространён. Встречается он и в лабораторных условиях, и на производстве [283].

Применяются несколько типов мозаичных мишеней: а) разные металлы в виде сегментов одной геометрии располагаются попеременно на площади источника распыления [284], б) в пластине основного металла высверливаются отверстия, в которые помещают вставки из других металлов, например, Ti с вставками Al при получении TiAlN [285], в) на одной части источника фиксируется один материал, на другой части – второй [286], фрагменты одного материала помещаются сверху на другой [287].

При использовании различных типов магнетронов (дисковые, прямоугольные), оснащённых различающимися компонентами, возникают значительные проблемы по обеспечению однородности состав и толщины, осаждаемых покрытий [281, 288]. Аналогичная ситуация встречается и при нанесении покрытий из мозаичных катодов. Необходимо применение сложных систем вращения для обеспечения равномерности.

При обсуждении темы, связанной с изготовлением и применением мишеней для распыления нельзя не упомянуть обзор [289].

Наиболее актуальным на настоящий момент является применение многокомпонентных композитных электродных материалов, которые уже содержат все заданные элементы покрытия.

## **1.7 Выводы по литературному обзору. Постановка целей и задач исследования.**

Таким образом, в настоящее время новые наноструктурированные покрытия с улучшенными характеристиками являются востребованными для защиты поверхности изделий и инструмента, подвергающегося одновременному воздействию повышенных температур, агрессивных сред и различным видам износа (износ в результате контактных напряжений, трение-скольжение, усталостный износ, коррозионное истирание, абразивный износ, пластическая деформация, ударно-динамический износ). Это, прежде всего, детали авиационных двигателей, газовых турбин и компрессоров, подшипники скольжения, сопла для экструзии стекла и минерального волокна, режущий и штамповочный инструмент, прокатные валки, а также детали оптических устройств, работающие в условиях абразивно-эрзационных воздействий. При разработке новых видов покрытий основные усилия направлены на приздание им качественно новых характеристик и многофункциональности.

Среди многокомпонентных защитных покрытий особый интерес представляют покрытия, обладающие твёрдостью до 40 ГПа, жаростойкостью более 1000°C в сочетании с высокой коррозионной стойкостью в кислотах и щелочах, низкой скоростью износа при повышенных температурах в агрессивных жидких и газовых средах. Столь высокие свойства могут быть обеспечены формированием нанокомпозиционной структуры. Дополнительное легирование направлено на повышение жаростойкости покрытий.

**Целью работы** является создание защитных (жаростойких, коррозионностойких, износостойких) и функциональных (оптически прозрачных) наноструктурных покрытий, получаемых методами ионно-плазменного осаждения с использованием композиционных СВС-материалов, предназначенных для повышения ресурса работы и эксплуатационных характеристик ответственных изделий машиностроения, подвергающихся воздействию трения, износа, эрозии, высоких температур и агрессивных сред.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие **задачи**:

1. Разработаны и получены новые составы многокомпонентных покрытий путем применения СВС-композиционных материалов в методах магнетронного напыления на постоянном токе (МН), импульсного магнетронного напыления (ИМН) и высокомощного импульсного магнетронного напыления (ВМИМН).
2. С целью повышения адгезионной прочности покрытий к подложкам различного состава были опробованы катодные материалы широкого диапазона составов в методах магнетронного напыления с ионной имплантацией (МНИИ) и импульсного катодно-дугового испарения (ИКДИ).
3. Разработаны двух- и трехслойные покрытия на подложках из никелевых сплавов и сталей, в которых нижний подслой, полученный методом электроискрового легирования (ЭИЛ), обеспечивает необходимую жесткость поверхности, а верхние, полученные методами ИКДИ и/или МН, снижают открытую пористость и дефектность поверхности за счёт эффекта «залечивания», а также повышают прочностные характеристики системы в целом.
4. Проведено комплексное изучение фазового состава, микроструктуры и свойств покрытий с использованием современных методов структурного анализа и диагностики поверхностных слоёв.
5. Установлены закономерности влияния элементного и фазового состава композиционных катодов-мишеней и параметров осаждения на фазовый состав, структуру, механические, трибологические, оптические и электрохимические характеристики покрытий.
6. Изучена термическая стабильность нанокомпозитных покрытий, как в процессе вакуумного отжига, так и при нагреве *in-situ* в колонне электронного микроскопа. Исследована стадийность структурно-фазовых превращений и установлены эффекты упрочнения при нагреве.
7. Исследованы кинетика и механизмы высокотемпературного окисления покрытий и установлено влияние легирующих элементов на жаростойкость покрытий.
8. Выявлен механизм формирования оптически-прозрачных бескислородных покрытий при различных режимах распыления керамических катодных СВС-материалов.
9. Изготовлены и испытаны экспериментальные партии образцов с покрытиями, полученными с использованием СВС-мишеней на опытно-промышленной установке.

## **ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ**

### **2.1. Применение СВС- мишеней**

В работе были применены катодные материалы, полученные с использованием технологии СВС. Индексы катодов, их элементный и фазовый состав представлен в таблице 1. Основная часть мишеней-катодов была изготовлена по схеме СВС-компактирования. Смешивание порошков проводилось в шаровых вращающихся мельницах. СВС-компактирование проводилось в песчанных пресс-формах на воздухе при нормальных условиях на прессе ДА-1932Б. Катоды Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiAl были изготовлены по технологии СВС-литья. Для этих целей применялся реактор типа СВС-20, синтез проходил в графитовых формах в атмосфере аргона при начальном давлении 5 МПа. Ряд мишеней был получен по способу, включающему в себя СВС-синтез, последующее измельчение продуктов реакции и их горячее прессование (мишени SiBC, MoSiB-ZrB<sub>2</sub>, MoSiB-HfB<sub>2</sub>). Процесс проводился на установке DSP-515 SA (Dr. Fritsch, Германия) с использованием графитовых пресс-форм. Процесс получения мишеней SiBC осуществлялся в вакууме при остаточном давлении 10<sup>-2</sup> мм рт. ст. Изотермическая выдержка при температуре 1000 °C и давлении 30 МПа составляла 15 мин.

Также применялись функционально-градиентные мишени (ФГМ) (TiBN/TiB<sub>2</sub>-20%Cu/TiB<sub>2</sub>-50%Cu, TiCrB/TiB, MoSiB-HfB<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>/Mo и др.) с повышенной стойкостью к термоударам, а также механической прочностью. При синтезе катодов из смесей с низким экзотермическим эффектом, дополнительно применялись технологические подходы, включающие механическую активацию (МА) (например, мишени CrB<sub>2</sub> и MoB) исходной смеси, «химическую печку» (ХП) - высокоэкзотермическую смесь (Ti+C+B), размещаемую при синтезе с двух сторон основного слоя. При навеске основного состава 200-700 г, вес слоёв ХП с каждой стороны составлял около 200-250 г.

Заготовки, полученные методом СВС-компактирования подвергали шлифовке на плоскошлифовальном станке ЗД711ВФ11-28. Электроэррозионная резка заготовок под заданный размер катодов-мишеней (ЭИЛ электродов) проводилась на электроэррозионном проволочно-вырезном станке АРТА 200-2.

Таблица 1 – Составы СВС-электродов

#	Формула	Элементный состав, ат. %	Прим.
1	TiBN	42.8 Ti, 28.6 B, 28.6 N	ФГМ
2	TiSiB	28 Ti, 55 B, 17Si	
3	TiAlSiB	44Ti, 38B, 9Al, 17Si	XII
4	Ti20CrB	51Ti, 14 Cr, 35 B	XII, ФГМ
5	Ti30CrB	45.9Ti, 33.1B, 21.0Cr	XII, ФГМ
6	Ti40CrB	41.1Ti, 29.6B, 29.3Cr	XII, ФГМ
7	TiAlC	48.8Ti, 26.9Al, 24.3C	
8	TiCrAlC	36.6Ti, 12.2Cr, 26.9Al, 24.4C	XII
9	TiCrAlC	12.2Ti, 36.5Cr, 26.8Al, 24.5C	XII
10	CrAlC	48.7Cr, 27.0Al, 24.3C	XII
11	TiC	69.3Ti, 30.7C	ФГМ
12	TiSiC	59 Ti, 12 Si, 29 C	
13	TiCrSiC	50.0Ti-20.7Cr-3.6Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -25.7C	XII
14	TiB	58.1Ti, 41.9B	
15	TiB <sub>2</sub>	33 Ti, 67 B	
16	MoB	50 Mo, 50 B	МА, XII, ФГМ
17	CrB <sub>2</sub>	33 Cr, 67 B	МА, XII
18	ZrB <sub>2</sub>	33 Zr, 67 B	
19	MoSiB-10	60 Mo, 10 Si, 30 B	XII
20	MoSiB-40	Mo 40, Si 40, B 20	XII
21	MoSiB-50	37.5 Mo, 50 Si, 12.5 B	XII
22	MoSiB-60	35 Mo, 60 Si, 5 B	XII
23	MoAlSiB	31.5 Mo, 10 Al, 54 Si, 4.5 B	XII
24	MoSiB-20HfB <sub>2</sub>	29.4Mo, 50.4Si, 14.9B, 5.3 Hf	ФГМ
25	MoSiB-20ZrB <sub>2</sub>	26.2Mo, 44.8Si, 20.6B, 8.4 Zr	ФГМ
26	MoSiB-5HfB <sub>2</sub>	33.7Mo, 57.6Si, 7.4B, 1.3 Hf	ФГМ
27	MoSiB-5ZrB <sub>2</sub>	32.7Mo, 56.0Si, 9.1B, 2.2 Zr	ФГМ
28	ZrB <sub>2</sub> -20%Si	25 Zr, 25 Si, 50 B	
29	50ZrB <sub>2</sub> -50ZrSi <sub>2</sub>	39.8Zr, 19.3Si, 40.9B	
30	ZrAlSiB	40Zr, 10Al, 20Si, 30B	XII
31	ZrB <sub>2</sub> -MoSiB	28.1Zr, 57.1B, 5.4 Mo, 9.4 Si	ФГМ
32	SiBC	70 Si, 25 B, 5 C	
33	SiBC	70Si, 15B, 15C	

34	SiBC	41.6 Si, 13.4 B, 45.0 C	
35	CrAlSiB	36.9 Cr, 8.6 Al, 8.1 Si, 46.4 B	
36	CrAlSiB 15	44 Cr, 9.9 Al, 14.1 Si, 32.0B	XП
37	CrAlSiB 40	44.7 Cr, 29.4 Al, 15.7 Si, 10.2B	XП
38	TiC-Ni	44.3C, 11.4 Ni	
39	TiC-NiAl	42.5 C, 7.5 Ni, 7.5 Al	
40	CrC-NiAl	27,2Cr, 69,6 C, 2,5 Ni, 0,7 Al	

Мишени-катоды для магнетронного распыления с использованием магнетронов типа ВИ-2 имели форму дисков диаметром 120-125 мм и толщиной от 5 до 10 мм. Мишени для распыления с использованием ионного источника имели диаметр 50 мм и толщину 6 мм. Сегментные мишени-катоды для распыления в установке с прямоугольными магнетронами, набирались из прямоугольных пластин размером 90x90x10 мм. Для термического испарения применялись катоды следующих формы и размеров: а) в виде кольца с внутренним/внешним диаметром 8/18 и толщиной 7 мм, б) в виде стержней размером 10 × 10 × 50 мм. Электроды для электроискрового легирования имели следующие размеры 4 × 4 × 50 мм.

При изготовлении образцов покрытий (TiN, CrN, TiCN, MoSi<sub>2</sub>), используемых для сравнения, применялись металлические катоды из сплавов BT1-0, Cr, катоды, изготовленные по технологии горячего прессования MoSi<sub>2</sub>, или СВС-технологии (TiC<sub>0.5</sub>).

## 2.2. Подготовка катодов-мишеней и подложек

Подготовка мишеней включала в себя промывку, сушку и крепление на магнетрон. Промывка осуществлялась с использованием проточной водопроводной воды с конечной обработкой изопропиловым спиртом. Крепление СВС-мишени к медной водоохлаждаемой пластине магнетрона ( $\varnothing$  140 мм, толщиной 8 мм) происходило механическим путём при помощи фиксирующего кольца из нержавеющей стали и шести винтов с потайной головкой или путём нанесения магнетронным распылением тонкого медного слоя на нерабочую поверхность мишени и последующий её пайки с использованием высокотемпературного припоя Cu-Ti. В случае кольцевого катода для импульсного катодно-дугового испарения кольцо из СВС-заготовки крепилось к оправке из титанового сплава также с помощью припоя Cu-Ti при нагреве в вакууме до 950<sup>0</sup>C. Тренировка катодов-мишеней проводилась посредством распыления в вакууме при парциальном давлении аргона 0,1-0,3 Па при постепенном повышении тока от 0 до 2 А и проходила в течении временных выдержек не менее 1 ч до достижения стабилизации давления в процессе работы.

Осаждение покрытий проводилось на модельные подложки из различных материалов для последующих лабораторных исследований и на натурные изделия для промышленных испытаний. В качестве подложек использовались следующие материалы: кремний монокристаллический (марки КЭФ-4,5 (100), КДБ (111)), поликристаллический оксид алюминия (ВК-100-1, ВОК-130), сталь (40Х, Р18, Х18Н10Т), никель марки Н-2, твёрдые сплавы (ВК6М, ТТ8К6, Т15К9), никелевые жаропрочные сплавы (ХН65ВМТЮ, ЭП718), молибден и его сплавы (МЧ-1, ТСМ-7), хромистый сплав (Х65НВФТ), кварц (ГОСТ 15130-86), стекло (К8), графит (МПГ), УККМ (C/SiC). Подложки из металлов и сплавов (а также, углеродных материалов) имели форму дисков с диаметром от 10 до 30 мм и толщиной от 5 до 10 мм. Неметаллические подложки имели форму пластин толщиной от 0.5 до 2 мм.

Резка подложек производилась на следующем оборудовании: из металлов и сплавов - на токарном, фрезерном и электроэррозионном станках; из кремния и стекла - алмазным стеклорезом; из никелевой фольги – ножницами, из поликора – на отрезном станке с алмазным кругом. Контроль конечных размеров осуществлялся с использованием штангенциркуля и металлической линейки.

Шлифовка подложек из металлов и сплавов, а также ВОК-130 осуществлялась на шлифовально-полировальном станке. Финишная обработка подложек производилась на автоматической полировальной машине Struers Roto Pol-21 с использованием или оксидной пасты и травителя (перекись водорода и нашатырный спирт) – в случае никелевых сплавов, или алмазной пасты (средний размер алмазов 6 мкм) с синтетическим моющим средством – в случае твёрдых сплавов. В случае сталей первичная полировка проводилась на абразивных бумагах Struers (silicon carbide, FEPA) разной зернистости от x250 до x1200 с последующей полировкой с использованием суспензии SiO<sub>2</sub> на кругах с текстильной основой. Для предотвращения последующего окисления поверхность обрабатывалась изопропиловым спиртом.

Подложки из металлов и сплавов подвергались ультразвуковой очистке на установке УЗДН-2Т при частоте 22 кГц в изопропиловом спирте в течение 5 мин. Натурные изделия проходили аналогичную стадию подготовки, но с увеличенным временем (20-30 мин). При наличии на поверхности натурных подложек консервирующих смазок проводилась предварительная обработка в ультразвуковой ванне с использованием керосина, ацетона, дихлорэтана, синтетических моющих средств и изопропилового спирта. Положки из кремния, кварца и поликора использовались в состоянии поставки.

Очистка подложек непосредственно перед нанесением покрытий в вакуумной камере включала в себя в большинстве случаев травление поверхности ионами Ar<sup>+</sup> с применением ионного источника щелевого типа при ускоряющем напряжении 2-2.5 кВ и токе 60-80 мА. Время в зависимости от типа подложек составляло от 2 до 40 мин. В ряде экспериментов

применялся предварительный нагрев подложки до 300-350°С с использованием резистивного нагревателя и контролем хромель-алюмелевой термопарой, а также очистка при подаче на подложку высокого отрицательного напряжения смещения в диапазоне 0.5-2 кВ. При осаждении методом катодно-дугового испарения нагрев подложки осуществлялся за счёт интенсивной электронной бомбардировки при подаче на неё анодного потенциала.

### **2.3. Методы и оборудование для нанесения покрытий**

Для нанесения покрытий применялись методы: магнетронного напыления на постоянном токе (МН), импульсного магнетронного напыления (ИМН), высокомощного импульсного магнетронного напыления (ВМИМН), несбалансированного магнетронного напыления в системе с замкнутыми магнитными полями (НМН), магнетронное напыление с ассистированием ионной имплантацией (МНИИ), магнетронное напыление с внешней ионизацией (МНВИ), ионное распыление (ИР), импульсное катодно-дуговое испарение (ИКДИ), электроискровое легирование (ЭИЛ).

#### **Магнетронное напыление в режимах МН, ИМН, ВМИМН, МНВИ**

Основные эксперименты по нанесению покрытий проводились с использованием установки на базе откачивающей системы типа УВН-2М, оснащённой форвакуумным платинчато-роторным и паромасляным диффузионным насосами, и обеспечивающей откачуку до остаточного давления на уровне  $3 \times 10^{-3}$  Па. В подколпачном пространстве установки объёмом 100 л расположены два планарных магнетрона типа ВИ-2 диаметром 140 мм, ионный источник щелевого типа для ионной очистки подложек (180x70x30 мм), узел вращения подложкодержателя (далее по тексту - установка В). Крепление подложек осуществлялось с помощью болтов М3 или проволочных прижимов на подложкодержатель с рабочей изолированной плоской поверхностью. Внутри подложкодержателя находятся нагреватель и хромель-алюмелевая термопара, также предусмотрен подвод напряжения смещения на рабочую поверхность. При осаждении на подложки с формой тел вращения применялся узел, состоящий из шагового двигателя и редуктора, крепление подложек осуществлялось в этом случае либо с помощью контрящего болта, либо проволочным зажимом. В качестве рабочих газов применялись Ar (99,995 %), N<sub>2</sub> (99,995 %), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (99.95%). Для контроля расхода газов использовались система Multi gas controller 647C (MKS, USA) и трёхканальная система газонапуска ООО Элточприбор, оснащённая расходомерами РРГ-12. При осаждении нереакционных покрытий применялась прямая подача Ar с использованием газового натекателя. В ряде экспериментов применялись готовые аттестованные газовые

смеси: Ar-10%N<sub>2</sub>, Ar-15%N<sub>2</sub>, Ar-25%N<sub>2</sub>, Ar-85%N<sub>2</sub>. Осаждение покрытий проводилось с использованием одного из магнетронов. Второй магнетрон был задействован при осаждении подслоёв (Ti/TiN), а также при нанесении многослойных покрытий MoSiB/SiBC и ZrSiB/SiBC. В этом случае держатель с подложками непрерывно вращался со скоростью 10 об/мин и позиционировался попеременно напротив мишени MoSiB или ZrSiB и SiBC.

Для реализации метода магнетронного распыления на постоянном токе (МН) применялись лабораторные трансформаторы, напряжение составляло 400-500 В, ток 1.5-2А. При нанесении покрытий методами МН и ИМН использовался блок питания Pinnacle Plus 5x5 (Advanced Energy, США), оснащённый системой дугогашения. Параметры постоянного тока и напряжения были аналогичными, мощность составляла 1 кВт. В режимах ИМН частота варьировалась в диапазоне от 50 до 350 кГц, длительность импульса составляла от 0.4 до 5 мкс.

Нанесение покрытий в режиме ВМИМН проводилось с использованием блока TruPlasma 4002 Hüttinger HIPIMS (Trumpf, Германия) через отдельно подключённую к катодному узлу токопроводящую шину. Электрические и частотно-временные характеристики были следующими: постоянный ток 0.5-1.5 А, постоянное напряжение 500-1000 В, средняя мощность 0.5-1.5 кВт, частота 50-1000 Гц, длительность импульсов 50-200 мкс, максимальный пиковый ток до 150 А, максимальная пиковая мощность до 90 кВт, время осаждения 10-120 мин.

Время осаждения покрытий методами МН, ИМН, ВМИМН составляло от нескольких секунд (при нанесении плёнок толщиной около 100 нм на ИК-прозрачный кремний и стекло) до 180 мин (при нанесении покрытий на натурные образцы). При осаждении покрытий на КЭФ-4.5 (100) оптимальное время осаждения составляло 10-15 мин. На остальные модельные подложки: 30-40 мин. Давление рабочего газа составляло от 0.1 до 0.2 Па, остаточное давление до  $10^{-3}$  Па. Дистанция от подложки до магнетрона в большинстве экспериментов составляла 8 см. Для снижения энергетического воздействия на подложку (осаждение покрытий TiBN, TiCrBN, TiSiBN, TiAlSiBN) также использовалось расположение образцов на расстоянии 12 см. Температура подложек в большинстве экспериментов составляла 300-350°C. Для решения ряда задач, в частности формирования покрытий Cr<sub>2</sub>AlC со структурой MAX-фаз, использовался принудительный нагрев до температур 400-1000°C. Напряжение смещения составляло от 0 до -500В.

Исследование плазмы магнетронного разряда осуществлялось с использованием оптического эмиссионного спектрометра тлеющего разряда Plasmascope (Horiba JY, France), оснащенного кварцевым многожильным световодом, который вводился через отдельный порт непосредственно в вакуумную камеру вблизи магнетрона. Электрические характеристики магнетрона в режиме ИМН были исследованы с использованием

осциллографа Ф4372. Производилась запись тока и напряжения при подключении импульсного блока через дополнительное сопротивление на магнетрон. Характеристики снимались через клеммы, подключённые к резистору цепи. Время деления составляло 1 мкс, напряжение деления  $0.05 \times 10^3$  В.

Ряд экспериментов в рамках программ международного сотрудничества выполнялся на вакуумных промышленных и лабораторных установках магнетронного напыления, оснащённых блоками питания постоянного тока, импульсными, высокомощными импульсными и высокочастотными, расположенных в лабораториях: а) Department of Materials Science and Engineering, University of Sheffield (Великобритания) и б) Institut Jean Lamour, Universite de Lorraine (Франция). В частности, покрытия в системе Cr-B были нанесены методом ВМИМН при следующих условиях. Нанесение покрытий проводилось в вакуумной установке, оснащённой камерой объёмом 40 л с расположенными в ней 3 магнетронами и откачивающей системой Adixen Alcatel на базе насосов форвакуумного Pascal 2021 SD и турбомолекулярного Act 600TH. Дистанция между мишенью и подложкой составляла 70 мм. Контроль подачи газа осуществлялся с помощью программы FlowView V1.17. Для реализации ВМИМН применялся источник питания SPIK 2000A Melec (Германия). В случае ВМИМН напряжение, подаваемое с источника, составляло 600 В, период импульса и коэффициент заполнения составляли 3 мс и 13.33 %, соответственно. Давление рабочего газа составляло 1 и 1.7 Па, что позволяло достичь пиковых токов 7.5 и 20 А. Осцилограммы записывались на приборе Tektronix TDS2024B.

На основе комплексных исследований зависимостей структуры и свойств получаемых покрытий от параметров осаждения были подготовлены следующие документы: «Технологические режимы ионно-плазменного осаждения сверхтвердыхnanoструктурных многокомпонентных покрытий», №9-164-2003 ОИС 23.01.2003. Е.А. Левашов, Д.В. Штанский, А.Н. Шевейко, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Дж.Дж. Мур., «Способ получения сверхтвердых nanoструктурных покрытий в системе (Ti,Cr)-(Al,Si)-(C,B,N) с повышенной термостабильностью и жаростойкостью методом импульсного магнетронного распыления композиционных СВС-мишеней», № 11-164-2010 ОИС от 12 марта 2010 г. Авторы: Левашов Е.А., Штанский Д.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. и др.

Также была разработана технология магнетронного напыления с внешней ионизацией (МНИИ). С помощью нового метода были нанесены покрытия Si-B-C-N из мишеней Si<sub>70</sub>B<sub>25</sub>C<sub>5</sub> (ат.-%: 70 Si, 25B, 5C) и Si<sub>70</sub>B<sub>15</sub>C<sub>15</sub> (70Si, 15B, 15C). В связи с тем, что данные мишиени при комнатной температуре имеет очень высокое электросопротивление, что не позволяет поднять ток разряда выше 0.1 А, для ее разогрева и обеспечения рабочего тока на уровне 0.8 А на магнетрон с мишенью в начальный момент времени направлялся поток ионов Ar<sup>+</sup>, генерируемый ионным источником (рис. 1). Дополнительная косвенная ионизация

рабочего газа позволяла получить необходимый ток и разогрев мишени до температуры порядка 500°C, что обеспечивало её необходимую электропроводность. В дальнейшем температура поддерживалась самостоятельно за счет разряда на магнетроне.

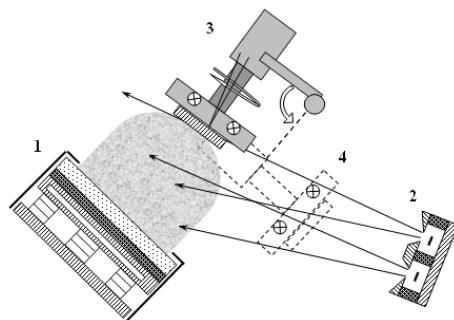


Рисунок 1 – Схема организации вакуумного рабочего пространства при реализации метода МНВИ: 1-магнетрон, 2-ионный источник, 3- столик подложек при осаждении покрытия, 4- столик при ионной очистке подложек

Разработанный технологический приём нашёл отражение в ноу-хау «Способ нанесения жаростойких покрытий в системе Si-B-C-N». № 19-340-2015 ОИС от 02 июня 2015 г. Авторы: Е.А. Левашов, Д.В. Штанский, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шевейко, П.А. Логинов, А.Ю. Потанин, Н.В. Звягинцева.

### **Оборудование для магнетронного напыления с ионной имплантацией (МНИИ) и ионного распыления (ИР)**

Ионная имплантация, совмещенная с магнетронным напылением (МНИИ), проводилась с применением комплекса на базе имплантора ионов Сокол 50/20, в котором реализована схема типа MEVVA, разработанного в Курчатовском институте. Установка (далее по тексту - установка А) представляет собой откачивающую систему типа УВН-2М, в рабочей камере которой расположены два магнетрона, два ионных источника: для очистки и распыления, имплантор высокоэнергетических металлических ионов Сокол 50/20, узел перемещения подложек для позиционирования и непрерывного вращения подложек напротив выбранных ионно-плазменных источников (рис. 2а). Принципиальной особенностью установки является возможность одновременной работы имплантора и других источников. Технологический цикл работы имплантора, как правило, включает этап предварительной обработки поверхности подложек в течение 5 минут совместно с ионным источником очистки подложек и одновременную работу имплантора и источников распыления в течение времени формирования слоя покрытия толщиной около 100 нм.

Для повышения адгезии осаждаемых покрытий была использована ионная имплантация высокoenергетических ионов металлов ( $Ti^{2+}$ ) в начале или в течение всего цикла осаждения покрытия. Большое количество радиационных дефектов, формируемых имплантируемыми ионами при бомбардировке поверхности кардинально ускоряют диффузионное внедрение атомов осаждаемого материала в поверхность подложки. Глубина имплантации ионов титана при ускоряющем напряжении 30 кВ составляет около 50 нм. Соответственно, ионная имплантация наиболее эффективна до момента, пока толщина растущего покрытия не достигнет толщины 50 нм. В этом случае будет сформирован переходный слой между подложкой и покрытием толщиной около 100 нм с плавным градиентом концентраций элементов. Дополнительная ионная имплантация в процессе роста покрытий может также оказывать положительное влияние на их структуру и свойства.

В большинстве экспериментов технологические параметры ионной имплантации были следующими: давление газовой смеси (0.07 Па), ускоряющее напряжение  $U=35$  кВ, средний ток 10 мА, ионный поток  $J=2 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> сек, время имплантации 5 минут до начала осаждения покрытия и 5 минут совместно с осаждением покрытия, плотность мощности при ионной очистке 24 Вт/см<sup>2</sup>. Также выполнялись эксперименты при непрерывной ионной имплантации в течение всего цикла нанесения покрытия.

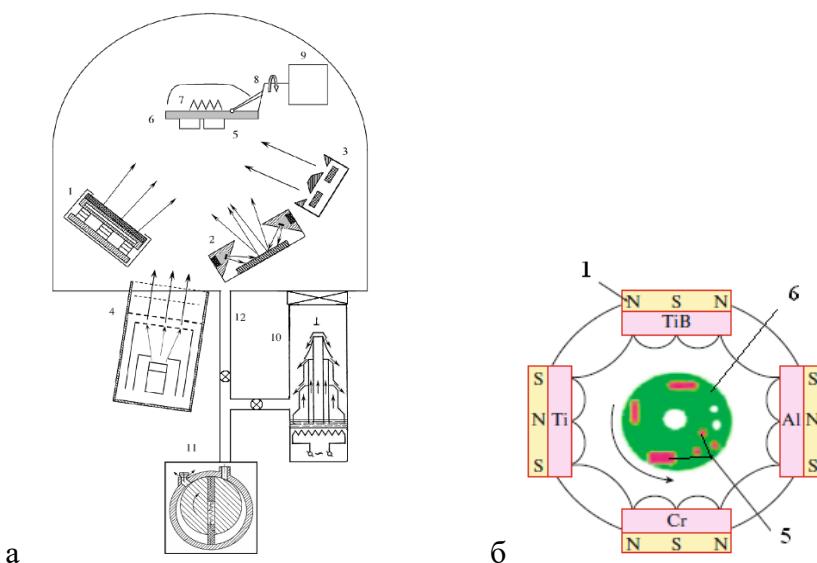


Рисунок 2 – Схемы установок для реализации методов МНИИ (а) и HMН (CFUBMS) (б)

1-магнетрон, 2-ионный источник для распыления диэлектриков, 3- ионный источник для очистки подложек, 4-ионный имплантатор, 5-подложки, 6-столик для подложек, 7 – нагреватель, 8 – термопара, 9 - механизм позиционирования подложек, 10 – паромасляный насос, 11-пластинчато-роторный насос, 12-система трубопроводов и клапанов

Разработанный технологический приём нашёл отражение в ноу-хау «Способ ионно-плазменного осаждения сверхтвердых многокомпонентных наноструктурных покрытий на основе карбидов и боридов титана и хрома при одновременной ионной имплантации», № 199-164-2006 ОИС от 18 апреля 2006 г. Авторы: Левашов Е.А., Штанский Д.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., И.А. Башкова. Оформлена технологическая инструкция ТИ 22-11301236-2005 на процесс ионно-плазменного осаждения сверхтвёрдых многокомпонентных наноструктурных покрытий на металлические и неметаллические подложки при одновременной ионной имплантации (Приложение А). Технологические особенности при нанесении покрытий TiCrBN указанным методом отражены в ТИ 05-93490283-2009 (Приложение Б).

Разработанная для осаждения покрытий SiBCN методом МРВИ технология отражена в ТИ (Приложение В). Для осаждения покрытий из мишени SiC+10% $B_4C$  с относительно низкой проводимостью также применялись ионное распыление (ИР). Расстояние от ионного источника до подложки составляло 30 мм. Остаточное и рабочее давление составляло  $1 \cdot 10^{-3}$  и 0.1 Па, соответственно. В качестве рабочего газа использовались аргон (99,998%), азот (99,999%) или газовая смесь Ar+15% $N_2$ . Напряжение на ионном источнике, генерирующем поток ионов  $Ar^+$ , составляло 3 кВ, ток 70 мА, на подложки в процессе осаждения подавалось напряжение смещения -20В. Покрытия наносились в течение 1 ч. Дополнительная очистка подложек осуществлялась в вакуумной камере ионами  $Ar^+$  с помощью второго ионного источника при ускоряющем напряжении 3 кВ и токе 50 мА в течение 10 мин.

### **Системы несбалансированного магнетронного напыления (НМН)**

С целью исследования перспектив применения СВС-мишеней на промышленных установках, были проведены эксперименты по осаждению покрытий в системе Cr-Ti-Al-B-N. Применялась установка UDP 850/4 (Teer Coatings Ltd., Великобритания) с системой из 4 несбалансированных магнетронов (НМН) с замкнутой конфигурации магнитных полей (известна, как CFUBMS) (рис. 2б). Распыление происходило при рабочем давлении около 0.2 Па, в среде Ar (99.998%) +  $N_2$  (99.999%) с использованием четырех мишеней размером 90 мм × 690 мм: Ti (99.99%), Al (99.99%), Cr (99.99%), TiB (81.6% Ti + 18.4% B). Мишень TiB (марка СТИМ 4) была изготовлена методом СВС и набиралась из сегментов 90x90 мм. В качестве подложек для нанесения покрытий использовали латунь ЛС 59- 1, а также кремний марки КЭФ-4.5 (100) и нержавеющую сталь марки 12Х18Н10Т.

Перед нанесением покрытий мишени тренировались в среде Ar при токах 5 А и расходе Ar 30 см<sup>3</sup>/мин в течение 10 минут. Для улучшения адгезии и уменьшения напряжения на границе с подложкой наносился тонкий подслой в среде Ar. Мишень Al работала с подачей

импульсного питания: частота  $v = 50$  кГц и длительность импульса  $T = 200$  мкс. При осаждении Cr-Al-Ti-B-N расход газов Ar/N<sub>2</sub> поддерживался на уровне 30/30 см<sup>3</sup>/мин. На мишень TiB подавались разные токи (0; 0.5; 1; 1.5; 3; 5 А) при прочих равных условиях (5 А на все остальные мишени). Время осаждения составляло 90 минут. Осаджение происходило при вращении подложек со скоростью 5 об/мин. Остаточное давление в камере было  $2.6 \times 10^{-4}$  Па. Покрытия Cr-Al-Ti-B-N имели индексы «Р» (protective), 1 – 6. При получении верхнего декоративного слоя Cr-Al-Ti-B-O-N применялись те же мишени. Ключевым являлась замена реакционного газа с азота на воздух. Варьировались расходы Ar и воздуха (N<sub>2</sub>+ O<sub>2</sub>) и время осаждения покрытий (табл. 3). Покрытия Cr-Al-Ti-B-O-N имели индексы «Д» (decorative), 1 – 9.

Дополнительно были проведены исследования, направленные на определение равномерности распределения химических элементов при использовании сегментов из СВС-керамики. Покрытия Ti-Al-Cr-B-N наносились на установке UDP 850/4 после замены одного из магнетронов на ионный источник для очистки подложек ООО Ионима (РФ) с максимальным ускоряющим напряжением 3 кВт. Распыление происходило при рабочем давлении около 0.5 Па в газовой смеси Ar + N<sub>2</sub> с использованием трех мишеней (90 мм x 690 мм): Ti, Al, Cr + TiB (СТИМ 4) [290]. Было изготовлено две серии покрытий (А и В), в которых отличалось расположение сегментов TiB и Cr. Образцы подложек размещались в разном положении относительно сегментов Cr и TiB. Нанесение происходило одновременно на все подложки внутри одной серии. До нанесения покрытий проводилась ионная очистка подложек в среде Ar при токах 0.5 А на всех мишенях при расходе Ar 35 см<sup>3</sup>/мин и отрицательном напряжении смещения U<sub>см</sub> = -650 В в течение 25 минут. Одновременно применялся ионный источник (3 кВт, ионный ток 30 мА). При осаждении все параметры поддерживались постоянными. Токи на каждый магнетрон составляли 5 А, напряжение смещения -65 В, рабочее давление 0.1 Па, расход Ar и N<sub>2</sub> по 30 см<sup>3</sup>/мин, скорость вращения 0.5 об/мин, время осаждения 90 мин (серия А) или 120 мин (серия В).

### **Импульсное катодно-дуговое испарение (ИКДИ)**

Нанесение покрытий методом импульсного катодно-дугового испарения (ИКДИ) керамических СВС-мишеней проводилось с использованием узлов двух конструкций с применением оригинальных блоков электропитания, позволяющих в широких пределах регулировать напряжение, длительность и энергию рабочего импульса, при этом частота импульсов задаётся за счёт высоковольтного блока поджига. Указанное оборудование было специально создано в рамках выполнения научных проектов ФЦП и РНФ.

Конструкция первого типа (рис. 3а) повторяет катодный узел ионной имплантации, ранее описанный для технологии МНИИ. Вместо металлического катода сплошного сечения (ВТ1-0) применяется катод с внутренней проточкой для последующей пайки кольцевого электрода из СВС-заготовки. Ускоряющая сетка и сетка супрессора были демонтированы. Анод, изготовленный из меди (длина 30 см, диаметр 5 см), дополнительно установлен в верхней части узла. Схема апробирована при нанесении покрытий Ti-Cr-B-N. При испарении мишени TiB-38%Cr<sub>4</sub>Ti<sub>9</sub>B-4%Cr<sub>2</sub>Ti частота поджига варьировалась в диапазоне 10-100 Гц, напряжение 7 кВ, напряжение разряда задавалось в интервале 100-220 В, при этом ток менялся в диапазоне 1.0-1.4 А. Базовый режим относительно которого затем были выстроены сравнительные эксперименты был следующим: напряжение 200 В, ток 1.2 А, частота 20 Гц, общее давление 0.07 Па, среда-N<sub>2</sub>, напряжение смещения на подложке 0 В, расстояние подложка-катод 20 мм [291]. Процесс был реализован в установке А.

Конструкция второго типа (рис. 3б) была специально создана для реализации ИКДИ. Катод закреплен в держателе испарителя с помощью цангги, узел которой связан с системами подвода катодного потенциала и охлаждения. Сам держатель крепится к тefлоновой трубке, выполняющей роль несущего изолятора. Также для дополнительного предотвращения пробоев вся конструкция помещается в кварцевую колбу. Поджиг осуществляется через металлическую проволоку, отделенную от катода пластинкой оксида алюминия. Основу конструкции анода составляет магнетрон, имеющий водоохлаждаемую рубашку, служащую для отвода теплоты от поверхности [292]. Также для стабилизации плазмы в ряде случаев дополнительно применялась медная спираль, на которую подавалось анодное напряжение. Описанная конструкция применялась при осаждении покрытий с использованием СВС-катодов CrB<sub>2</sub>, ZrSiB, MoSiB, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiAl, а также при реализации гибридной технологии. Подложка закреплялась на удерживающем кольце и располагалась в пространстве между катодом и анодом на расстоянии 20 мм от катода. Давление рабочего газа составляло 0.4 Па. В качестве газов применялись Ar (99,9995%), N<sub>2</sub> (99,999%) и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (99,95%). Напряжение и частота поджига составляли 15 кВ и 10 Гц, соответственно. Напряжение разряда колебалось в диапазоне от 160 до 200 В [292]. Перед нанесением покрытий подложки проходили очистку: нагрев до 500°C при подаче на них анодного потенциала в течение 3 мин и ионную бомбардировку при подаче отрицательного напряжения смещения (2 кВ) в течение 5 мин. Конструкция узла ИКДИ второго типа монтировалась в установке на базе откачивающей системы УВН-2М, предназначеннной для реализаций одностадийных процессов магнегнетронного напыления, катодно-дугового испарения, электроискрового легирования и гибридной технологии, сочетающей перечисленные процессы нанесения покрытий (далее по тексту – установка С). Параметры ИКДИ нашли отражение в ноу-хау, ТИ (Приложение Г) и патентах (Приложение Д), при реализации процесса для нанесения многослойных покрытий.



Рисунок 3 – Схемы реализации процессов ИКДИ: конструкция 1 (а) и 2 (б) типа

### Оборудование для нанесения покрытий с ЭИЛ-подслоями

Схема получения многослойных покрытий с ЭИЛ-подслоем представлена на рис. 4. ЭИЛ обработка ведёт к формированию несущего слоя с повышенной жёсткостью и толщиной. Слой ЭИЛ позволяют обеспечить плавный переход от компонентов подложки к компонентам покрытия, а также высокую адгезионную прочность, за счёт эффекта переплава электрода и подложки в локальных участках протекания искровых разрядов. Микротрешины и другие поверхностные дефекты слоя ЭИЛ залечиваются высокоэнергетическими ионами, обладающими высокой подвижностью, при нанесении на него покрытия методом ИКДИ. Образовавшиеся на поверхности образца при проведении ИКДИ включения конденсированной капельной фазы дополнительно герметизируются мало-дефектным верхним слоем МН. Многоэтапная обработка ЭИЛ-ИКДИ-МН позволяет в итоге сформировать на поверхности подложки толстый и плотный слой на основе керамики, выступающий в качестве барьера и препятствующий проникновению компонентов газовых и жидких агрессивных сред вглубь материала.

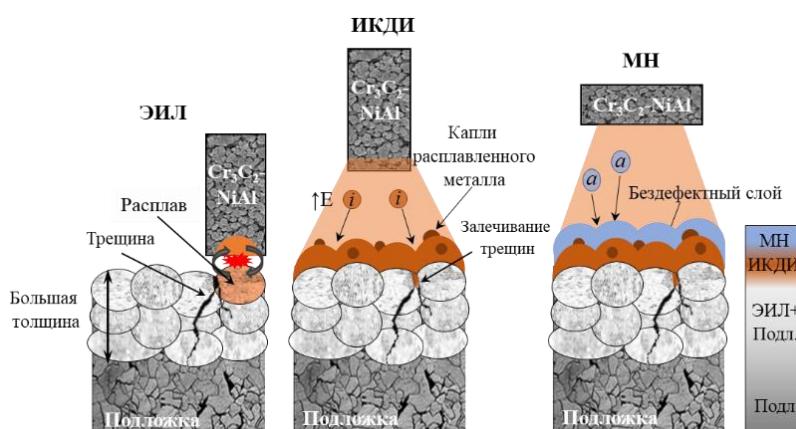


Рисунок 4 – Схема получения многослойных покрытий с ЭИЛ-подслоем

Многослойные покрытия осаждались в едином цикле при использовании вакуумной установки на базе откачивающей системы УВМ-2М (установка С), в камере которой находится 3 блока: трехкоординатный модуль электроискрового легирования, импульсный катодно-дуговой испаритель и магнетронный источник.

Модуль ЭИЛ включает в себя держатель электрода реализующий вращение, состоящий из электромотора, электрических контактов для подвода тока, механического зажима электрода, а также столик для крепления подложек. Электропитание к держателю электрода подводится при помощи щеточного узла с медно-графитовыми щетками, а изоляция обеспечивается керамическими вставками. Вращение электрода обеспечивается вентильным электромотором. Блок ЭИЛ имеет возможность перемещения по осям X, Y и Z с различными вариантами и количеством шагов сканирования поверхности. Сканирование поверхности производится с заданным шагом и перекрытием дорожек с помощью моторов для перемещения всего блока по осям X и Y. Электрод всегда имеет небольшой наклон по отношению к поверхности, а торец представляет собой конус с тупым углом вершины. Участок контакта этого конуса с плоскостью соответствует половине диаметра электрода. Именно поэтому шаг сканирования не превышает половину диаметра электрода.

Узел ИКДИ состоит из катода, которым является наносимый материал, анодов в форме металлического кольца и спирали, а также электрода поджига. Катод помещается в специальный держатель, защищенный от электрических пробоев с помощью тефлоновой трубы и кварцевой колбы. Поджиг осуществляется через металлическую проволоку. В качестве анода выступает медная спираль и магнетрон. Подложкодержатель находится между электродами (дистанция до катода 2 см) внутри спирали. Энергия дугового разряда накапливается в батарее конденсаторов емкостью 2000 мкФ. Для реализации этой энергии в дуговом разряде используется высоковольтный инициирующий импульс напряжения, подаваемый на зазор между деталью и катодом.

Блок МН включает в себя источник магнетронного распыления, на который устанавливается катод-мишень с помощью прижимного кольца и болтов и вращающийся держатель для подложек.

Осаждение слоя методом ЭИЛ выполнялось в вакууме в режиме прямой полярности (электрод - анод) при остаточном давлении 10 Па, напряжении 100 В, длительности импульсов 20 мкс, частоте следования импульсов 100 Гц, количестве проходов 10, диаметр зоны нанесения составил 20 мм. Покрытия ИКДИ наносились в Ar (99,9995%) при давлении ~0.4 Па, остаточное – составляло  $4 \times 10^{-3}$  Па. Характеристики поджига и напряжение разряда были аналогичны описанным в предыдущем разделе (15 кВ и 10 Гц, 160-200 В). МН проводили в режиме постоянного тока в Ar при следующих параметрах: сила тока 2 А, напряжение 500 В, общее давление поддерживалось на уровне 0,2 Па. При осаждении на

подложку подавалось отрицательное напряжение смещения -250 В. Времена осаждения составляли 10 и 20 мин для методов ИКДИ и МН, соответственно. Перед процессом ИКДИ образцы проходили дополнительную очистку в вакуумной камере (давление Ar на уровне 0.5 Па) при подводе напряжения смещения (-2 кВ), время обработки около 5 мин.

На разработанную технологию было оформлены ноу-хай «Способ нанесения покрытий, объединяющий импульсную электроискровую обработку и импульсное дуговое испарение» № 26-164-2017 ОИС от 11 декабря 2017 г. Авторы: Е.А. Левашов, Д.В. Штанский, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шевейко, К.А. Купцов, патент РФ «Способ электроискрового легирования в вакууме совмещённый с катодно-дуговым осаждением» № 2729278, 05.08.2020 (Приложение Д), Е.А. Левашов, Д.В. Штанский, А.Н. Шевейко, Купцов К.А. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, М.Я. Бычкова, Ю.Ю. Капланский, патент РФ «Способ вакуумной карбидизации поверхности металлов», № 2725941, 07.07.2020. Д.В. Штанский, Е.А. Левашов, А.Н. Шевейко, К.А. Купцов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Е. Кудряшов, технологическая инструкция ТИ 53-11301236-2022 на процесс получения жаростойких и износостойких многослойных покрытий по гибридной технологии электроискрового легирования и ионно-плазменного напыления (Приложение Г).

## **2.4. Методы исследования структурных характеристик покрытий**

Комплексное исследование структуры покрытий было выполнено с использованием современных методов диагностики поверхности. Данные о фазовом составе были определены с помощью рентгенофазового анализа (РФА) при съёмке по схеме Брэгга-Брентано и в режиме скользящего пучка при углах наклона 3-5 град. Применялись дифрактометры Geigerflex (Rigaku), D8, D2 (Bruker), ДРОН-4, INEL CPS 120. В большинстве случаев использовалось монохроматизированное излучение Cu Ка. Для ряда экспериментов применялось излучение Со Ка или Cr Ка. При проведении РФА исследований в режиме *in situ* при ступенчатом нагреве на воздухе в диапазоне температур от 20 до 1200°C была использована приставка HTC-1200 (Anton Paar). Скорость нагрева составляла 0.5 град/мин, время съёмки составляло 50 мин и определялось условиями съёмки (шаг 0.1 град, время набора импульсов 5 с). Рентгеновские дифрактограммы детально анализировалась. По формуле Вульфа-Брегга определялись межплоскостные расстояния и, затем, - периоды решёток. Фазовый состав определялся с использованием картотек PDF2, PDF4, применялась программа EVA. Размер кристаллитов оценивался по уширению линий с использованием формулы Селякова-Шеррера.

Тонкая структура покрытий изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-200CX. ПЭМ-исследования, в том числе в режиме

высокого разрешения (ВР) проводились на микроскопе JEM-2100 (JEOL) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Изображения тонкой структуры получали в светлопольном и темнотпольном режимах. Съемку изображений структуры осуществляли с помощью торцевой CCD камеры Quemesa компании Olympus Soft Imaging Solutions GmbH (Германия) с разрешением 11 МП. Для энергодисперсионного микроанализа микроскоп JEM-2100 оснащен кремний-дрейфовым SDD детектором X-Max80 T компании Oxford Instruments (Великобритания). Измерение элементного состава и изучение тонкой структуры покрытий при нормальных условиях проводили в держателе фольг Gatan 650 Single Tilt Rotation Analytical Specimen Holder (Gatan, Inc., USA). Анализ ПЭМ ВР изображений осуществляли в программе RADIUS 2.0 (EMSIS GmbH, Германия) методом быстрой Фурье-трансформации (ФТ) для получения информации о кристаллической структуре материала.

Тонкие фольги (ламели) для ПЭМ изготавливали методом ионного травления на прецизионной установке двухлучевого ионного травления PIPS II System компании Gatan, Inc. (USA). Фольги травили со стороны кремниевой подложки под углами  $\pm 4^\circ$  при ускоряющем напряжении 5,5 кВ и скорости вращения образца 6 об·мин<sup>-1</sup>. Давление рабочего газа (аргон) составляло 0,2 МПа, расход газа регулируется автоматически в зависимости от задаваемого значения энергии ионного пучка и при 5,5 кВ составлял около 0,1 см<sup>3</sup>/ч. Рабочее давление в камере –  $8 \cdot 10^{-5}$  Па. Заготовка под фольгу представляла собой диск диаметром 3 мм и толщиной 50 мкм, которая изготавливается путем механического утонения на шлифовальной бумаге крупностью 800 меш с использованием Disc Grinder model 623 и Disc Punch model 659 производства компании Gatan, Inc. Ламели для ПЭМ изготавливались также с помощью технологии FIB. Применялись приборы Quanta 200 3D и STRATA FIB 205 (30 кВ, Ga) (FEI, США).

Морфология и топография поверхности, а также толщина покрытий оценивались с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборах S-3400 (Hitachi), 6700F, 6480LV, 7600F (JEOL), XL30S FEG (PHILIPS). Съемка проводилась на изломах и поперечных шлифах покрытий в режиме cross-section и при наблюдении сверху (top-view). Шлифы подготавливались по стандартной методике, включая операцию резки с использованием отрезного станка, запрессовку в токопроводящую смолу на установке PolyFast (Struers, Дания) и последующую полировку на машине RotoPol-21 (Struers, Дания). РЭМ-изображения были получены во вторичных и обратно-рассеянных электронах. Состав отдельных областей при съемке в точках, в областях, профилирование и картирование элементов осуществлялось методом энерго-дисперсионного анализа (ЭДС) с применением спектрометров Noran 7 (Thermo Scientific), JED-2300 (Jeol), Oxford, установленных на растровых электронных микроскопах. Топография поверхности покрытий исследовалась

также с применением сканирующей зодовой микроскопии (СЗМ) на приборах NANOSCAN, Ntegra NT-MDT, СММ-2000 (ОАО «Завод ПРОТОН-МИЭТ»).

Для получения микроизображений поверхности покрытий в исходном состоянии, после механических и трибологических испытаний, высокотемпературных обработок применялись оптические микроскопы Olympus, Axiovert 25 (Carl Zeiss), оптический профилометр Wyko NT1100 (VEECO), стилус-профилометр AlphaStep-200 (Tencor).

Профили распределения элементов по глубине и усреднённый по толщине элементный состав покрытий были определены методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе PROFILER 2 (Horiba Jobin Yvon), работающем в высокочастотном режиме (13.56 МГц) с программным обеспечением Quantum-XR. Применялось два основных вида съёмки в зависимости от проводимости системы покрытие-подложка. В методике Hard Coatings Full – 0, для измерения электропроводящих образцов, условия травления были следующими: давление 700 Па, мощность 35 Вт, модуль 6 В, фаза 4 В. Для диэлектрических образцов применялась методика Glasses-0 с параметрами: давление 850 Па, мощность 50 Вт, результирующая мощность 25 Вт, асинхронные импульсы с частотой 300 Гц, рабочий цикл 0.5, модуль 7 В, фаза 4 В. Калибровочные измерения проводились с использованием стандартного набора эталонных образцов от компании Horiba Jobin Yvon, включая стали, никелевые, медные, кобальтовые, титановые сплавы, керамику типа TiAlON. Дополнительно для калибровок легких элементов (N, O, C, B) применялись специально изготовленные новые эталоны, которые были исследованы другими методами. Применялись объёмные образцы (ГП ZrN, СВС СТИМ-4 (Ti-B), ГП MoC, твёрдые сплавы марок ВК, ТК, ТТК) и покрытия (TiCaCOPN, TiN, TiO<sub>2</sub>).

Исследования методом вторично-ионной масс-спектрометрии проводились на приборе VG IONEX SIMSLAB 3. Микрозондовый анализ проводился на приборе CAMECA Camebax SX 50. Для калибровки применялись стандарты из Cr, B, Fe<sub>4</sub>N. Ускоряющее напряжение составляло 10 кВ.

В ряде случаев измерения толщин слоёв проводились при наклоне на 45° образца с вытравленным на его поверхности кратером относительно ионного пучка на ионном микроскопе Strata 205 FIB. В процессе травления методом ВИМС отдельно регистрировались положительные и отрицательные ионы. Затем с учётом глубины кратера, проводилось построение профилей распределения элементов.

Для уточнения фазового состава, выявления и анализа структурных элементов, находящихся в аморфном состоянии, применялись спектроскопические методы исследования. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) проводилась на приборе PHI 5500 ESCA Perkin Elmer. Спектры высокого разрешения снимались в исходном состоянии поверхности, а также после ионного травления (ионы Ar<sup>+</sup> с энергией 3 кэВ) в

течение 5 мин. Применялся прибор PHI5000VersaProbeII. Источник возбуждения – монохроматизированное Al К $\alpha$  излучение ( $h\nu = 1486,6$  эВ), мощность 50 Вт, диаметр 200 мкм. Область анализа – 800\*200 мкм<sup>2</sup>. Спектры высокого разрешения, снимались при энергии пропускания анализатора 23,5 эВ и плотности сбора данных 0,2 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца. Съёмка проходила до и после ионного травления. В этом случае первое травление поверхности проводили ионами Ar<sup>+</sup> с энергией 1 кэВ, в течение 2 мин, второе травление 2 кэВ, в течение 5 мин. Также применялся спектрометр Kratos XPS (Shimadzu), снабженный источником рентгеновского излучения с монохроматическим Al К $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  эВ) излучением. РФЭС-спектры высокого разрешения регистрировались с шагом 0,1 эВ. Травление поверхности проводилось с использованием газового кластерного источника ионов; размер кратера травления составлял 1,9 мм × 1 мм, время травления 300 с. Для корректировки и анализа спектров применялась программа CasaXPS. Расшифровка данных проводилась с помощью базы LaSurface XPS.

Исследования методом инфракрасной спектроскопии осуществлялись при форвакууме (при остаточном давлении ~300 Па) на приборе Vertex 70v (Bruker). Съёмка на отражение велась при углах 20, 40, 60 и 80°. В ряде случаев, при нанесении покрытий на ИК-прозрачный кремний, использовалась съёмка на просвет. Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света проводились на приборах LabRam HR800, Triax (HORIBA Jobin Yvon), NTEGRA (NT-MDT, SOL). Пременялись лазеры с длиной волны 514 нм и 633 нм.

## 2.5 Методы определения механических и трибологических характеристик покрытий

Исследования механических и трибологических свойств выполнялись в Испытательной лаборатории функциональных поверхностей (ИЛФП) НУЦ СВС НИТУ «МИСиС». Данная лаборатория аккредитована в ААЦ АНАЛИТИКА и ГК РОСНАНО, имеет аттестат признания компетентности и соответствия требованиям системы добровольной сертификации продукции наноиндустрии «Наносертифицика», предъявляемым к испытательным лабораториям (центрам) и признана технически компетентной (19.06.2009). Единство измерений обеспечено за счёт использования сертифицированные методики выполнения измерений (МВИ) и калибровки средств измерений с использованием Государственных стандартных образцов (ГСО), МВИ “Методика выполнения измерений модуля упругости (модуля Юнга) Е и упругого восстановления R на нанотвердомере “Nano-Hardness tester” фирмы CSM (Швейцария) МВИ УПР/09” (Свидетельство № 001-161-2009 об аттестации МВИ от 15 июня 2009 г.); МВИ “Методика выполнения измерений адгезионной и

когезионной прочности на скретч-тестере "Revetest" фирмы CSM (Швейцария) МВИ АКП/09" (Свидетельство № 001-163-2009 об аттестации МВИ от 29 октября 2009 г.); Сертификат о калибровке средства измерений №3/320-19-09 от 25.09.2009: Нанотвердомер NHT (Nano Hardness Tester) производства фирмы CSM Instruments, Швейцария. Сертификат о калибровке средства измерения №3/360-21-09 образца микротвердости от 04.05.2009. Свидетельство №1052 от 30.12.2009 об утверждении типа Государственного стандартного образца модуля упругости наноматериалов с размером кристаллитов менее 10 нм ("ГСО МУ НМ"), разработанного НИТУ "МИСиС", г.Москва. Регистрационный номер в Государственном реестре ГСО 9451-2009.

Твердость (H) и модуль упругости (E) покрытий определялись с помощью нанотвердомера Nano Hardness Tester (CSM Instruments), оснащённого индентором Берковича. Для обсчёта кривых индентирования использовался метод Оливера и Фарра. Нагрузка на индентор выбиралась в диапазоне от 1 до 10 мН, таким образом, чтобы глубина проникновения индентора не превышала 10% от толщины покрытия. В большинстве случаев использовалась нагрузка 4 мН. На основе данных о твёрдости, модуле упругости, глубине проникновения индентора и остаточной глубине после снятия нагрузки, вычислялись значения упругого восстановления (W), индекса пластичности (H/E), сопротивление деформации разрушения ( $H^3/E^2$ ).

Уровень внутренних напряжений в покрытиях оценивался с использованием формулы Стони, основываясь на данных измерений методом наноиндентирования, информации о толщинах покрытия и подложки и радиусе кривизны подложки с нанесённым покрытием. Радиус кривизны определялся для покрытий, нанесённых на пластины из кремния или оксида алюминия, с помощью оптического профилометра Wyko NT1100 (VEECO). Для определения трещиностойкости и исследования локализованной деформации покрытий проводилось микроиндентирование их поверхности с помощью индентора Виккерса при нагрузках от 0,1 до 50 Н. Применялись приборы HVS-50 (Китай), DuraScan, Matsuzawa MXT50, Leco M-400A. Отпечатки исследовались с применением видеокамер, установленных на микротвердомерах, а также на оптическом и растровом электронном микроскопе. В ряде случаев микроиндентирование использовалось также для экспресс-контроля твёрдости покрытий. Адгезионная прочность покрытий определялась на установке Revetest (CSM Instruments) путем царапания поверхности алмазным индентором типа Роквелла радиусом 0.2 мм при нарастающей нагрузке. Для сравнительных исследований применялся второй индентор с радиусом закругления 0.1 мм. Критические нагрузки, приводящие к возникновению одного из дефектов на поверхности покрытий, фиксировалась по следующим параметрам: остаточной глубине проникновения индентора (RD), глубине проникновения индентора (PD), акустической эмиссии (AE), коэффициенту трения (FC),

силе трения (FF), а также с помощью наблюдения царапины в оптический микроскоп, РЭМ или с использованием оптического профилометра. При адгезионных испытаниях определялась минимальная критическая нагрузка, приводящая к растрескиванию покрытия ( $Lc_1$ ), адгезионному разрушению (отслаиванию) покрытия ( $Lc_2$ ), вскрытию материала подложки на дне царапины ( $Lc_3$ ). Первая величина в большей степени характеризует трещиностойкость материала покрытия, последняя – твёрдость и износостойкость. Значения  $Lc_2$  – описывают адгезионную прочность покрытий.

Для исследования трибологических свойств покрытий в условиях трения скольжения применяли схему испытаний “стержень-диск”, когда контртелом является шарик из сертифицированного материала, зафиксированный неподвижно в торце полого держателя, а перпендикулярно держателю закрепляется образец в виде диска с покрытием на его поверхности. Испытания проводили при нормальных условиях и при нагреве до максимальной температуры 700°C на приборах Tribometer (CSM Instruments) и High-temperature Tribometer (CSM Instruments, Швейцария), соответственно. Определялась зависимость коэффициента трения покрытий от дистанции, пройденной шариком. Нагрузка, прикладываемая на стержень, составляла от 1 до 5 Н, а линейная скорость 10 см/с. В зависимости от решаемых задач, в качестве контртела применялись шарики диаметром 3 и 6 мм из таких материалов, как WC-6%Co, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сталей 440C, 100Cr6, INOX. При испытаниях покрытий при комнатной температуре влажность воздуха колебалась в пределах от 50 до 75 %. Высокотемпературные трибологические испытания проводились как при постоянной температуре, так и при непрерывном нагреве со средней скоростью 18 град/мин в интервале температур 25-700 °C. Контртелом служил шарик Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как химически инертный материал. Нагрев образцов осуществлялся с помощью нагревательного элемента, установленного непосредственно под образцом. Для определения скорости износа покрытия, проводили измерения профиля дорожки износа на бесконтактном оптическом профилометре WYKO NT1100 (Veeco, США) или стилус-профилометре Alpha-step 200 (Tencor Instruments, США). Диаметр пятна износа на поверхности контр-тела измерялся на оптических микроскопах Axiovert-25 и МБС, далее рассчитывалась скорость износа контр-тела.

Стойкость к ударным циклическим нагрузкам была определена с использованием прибора impact-tester CemeCon (Германия). Поршень импакт-тестера, на котором закреплён держатель для шарика, обеспечивает циклическую ударную нагрузку до 1500 Н. При этом частота ударов фиксирована и составляет 50 Гц. Непосредственно во время испытаний зона образца, к которой прикладываются ударные нагрузки, охлаждается при помощи сжатого воздуха. В качестве контртела использовался шарик из твёрдого сплава WC-6%Co. Диаметр шарика составлял 5 мм. В момент удара в покрытии возникают контактные напряжения Герца (контакт между шаром и плоскостью). Максимальные растягивающие напряжения

возникают на краях образовавшейся лунки, в то время как в центре лунки создаются максимальные сжимающие напряжения. Это позволяет оценить как усталостную прочность покрытия при циклических сжимающих, так и растягивающих напряжениях одновременно. Также следует отметить, что после снятия нагрузки не происходит полной релаксации механических напряжений в системе покрытие/подложка. Реализация схемы испытаний, при которой воздействие на образец осуществляется нормально к поверхности, приводит к различным видам разрушения покрытия. Все исследования проводились при нагрузках от 300 до 1000 Н в течение  $10^5$  циклов. Исследования полученных лунок (кратеров) проводились на оптическом микроскопе Axiovert CA25 (Zeiss) при увеличении х200 крат, а также на оптическом профилометре.

Стойкость к абразивному износу была оценена с применением прибора calowear tester производства ОАО НИИАвтопром. В приборе реализован метод «шарик-шлиф». Материал покрытия подвергается воздействию частиц абразивного материала, подаваемого в зазор между вращающимся стальным шариком и поверхностью неподвижного образца подложки с покрытием. Условия испытаний были следующими: абразив - алмазная паста со средним размером частиц 1 или 15 мкм (Struers, Denmark), контр-тело: стальной шарик 100Cr6 диаметром 27 мм, нагрузка 1-30 Н, скорость вращения 74-247 об/мин, временные выдержки от 30 с до 10 мин.

Эрозионная стойкость покрытий оценивалась с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т. В рабочей камере прибора располагается ячейка, представляющая собой цилиндр из пластика с диаметром, близким к диаметру измеряемых образцов (диски: толщина 5 мм и диаметр 30 мм), в которую закладывается вначале образец, затем заливается рабочая жидкость (в данной работе  $H_2O$ ) и засыпается абразив. Затем внутрь неё опускается вибратор, при этом контролируется расстояние от вибратора до поверхности покрытия. Испытание проводится при установленной частоте ультразвуковых колебаний (22 кГц), и фиксированной экспозиции от 1 до 30 мин. Применялись различные типы абразива: речной песок ( $SiO_2$ ) фракций <0.46, 0.56-0.63, и >1.00, а также WC,  $Si_3N_4$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_4C$ . Навески составляли от 5 до 20 г, объём жидкости от 10 до 30 мл.

Контроль потери массы после абразивных и эрозионных испытаний осуществлялся с использованием аналитических весов AND GR202 (точность 0.01 мг). Также проводился анализ зон разрушения на оптических микроскопе и профилометре.

## **2.6 Методы определения жаростойкости и термической стабильности покрытий**

Для определения жаростойкости покрытий применялось несколько подходов.

Подложки с нанесёнными покрытиями отжигались на воздухе в муфельных печах SNOL 1200 (Umega) при варьировании температуры нагрева от 400 до 1200°C. При этом время изотермической выдержки составляло от 10 мин до 12 ч. Образцы загружались в разогретую печь, по окончании выдержки извлекались и после охлаждения до комнатной температуры взвешивались на аналитических весах AND GR202 или ВЛ 200 «ГОСМЕТР».. С учётом площади образцов, определились зависимости удельного привеса от температуры и длительности отжига.

Результаты по исследованию жаростойкости покрытий весовым методом могут быть сложными для объяснения вследствие протекания параллельных процессов образования твёрдых поверхностных оксидных плёнок (например, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si:O), и формирования оксидов, находящихся при температуре отжига в газообразном состоянии (BOx, COx, MoOx), приводящих к росту и снижению массы образцов соответственно. Также погрешность вносят процессы частичного когезионного или адгезионного отслоения покрытий. По этой причине применялся также способ, при котором определялась толщина поверхностного оксидного слоя, образовавшегося в процессе отжига. И для данного показателя строились температурные и временные зависимости. Толщина оксидного слоя определялась следующими методами: РЭМ, ЭДС, ОЭСТР, ВИМС с использованием ранее описанных приборов. Также после отжигов на воздухе проводились комплексные исследования покрытий с применением методов РФА, ПЭМ ВР, спектроскопии комбинационного рассеяния света, наноиндентирования, скратч-тестирования и т.д.

Стойкость покрытий к термоциклированию определялась следующим образом. Образцы в тиглях помещались в предварительно разогретую до рабочей температуры 1000°C муфельную печь типа SNOL-7.2/1200, выдерживались в течение 5 мин, затем извлекались и охлаждались в течение ~5 мин до 20°C за счёт обдува струёй воздуха. Подобный цикл повторялся 100 раз. После каждого 20, 50 и 100 циклов проводилось исследование покрытий на оптическом или растровом электронном микроскопе.

Для исследования жаростойкости и диффузионно-барьерных свойств использовались покрытия, нанесённые на подложки из никелевых сплавов. Покрытия ступенчато отжигались в муфельной печи типа SNOL на воздухе при температурах 600-1200°C с шагом в 100-200°C, время изотермической выдержки составляло 1 ч. После каждого цикла проводилось исследование методом ОЭСТР и определялись профили распределения элементов по толщине.

Оценка жаростойкости покрытий при температурах выше 1200°C проводилась с использованием печей, оснащённых нагревателями из силицида молибдена. Поскольку данный тип нагревателей крайне чувствителен к термоударам, отжиг проводился в неизотермическом режиме с плавным подъёмом температуры (10 град/мин для печи LHT 02/17 Naberterm и 5 град/мин для печи ТК 15.1800.ДМ.1Ф ООО «Термокерамика»). Охлаждение до комнатной температуры проходило естественным путём после выключения нагревателей. Температуры отжигов составляли 1300-1700°C, время выдержки составляло в большинстве экспериментов 10 мин (в ряде случаев 1 и 30 мин).

С целью определения термической стабильности покрытий, проводились их отжиги в вакууме с последующим исследованием структуры и свойств с использованием ранее описанных методов. Вакуумные отжиги проводились в печах ВЭ-3-16-04 и ВСл-16-22-4 фирмы ВакЭто (Россия), оснащённых гафитовыми нагревателями, при температурах 200-1700°C в течение 1 ч. Остаточное давление составляло  $2.5 \times 10^{-3}$  Па.

In-situ ПЭМ исследования структурно-фазовых превращений при нагреве проводили в держателе фольг Gatan 652 Heating In-Situ Holder (Gatan, Inc., USA). Съемку структуры проводили во время изотермических выдержек на температурах: 20, 400, 600, 800, 900, 1000°C в течение 30-40 мин. Нагрев фольги осуществляли со скоростью 100 °C/мин. В ряде случаев съемка осуществлялась также на стадии охлаждения при выдержках на 600 и 800°C. Вакуумные отжиги покрытий были проведены в печи марки Т1 (ООО «Термионика») с вольфрамовыми нагревателями при температурах 600, 800 и 1000 °C и выдержке 30 мин, т.е. при условиях, близких к in-situ ПЭМ-исследованиям, остаточное давление составляло около  $1 \times 10^{-3}$  Па.

## 2.7 Определение коррозионной стойкости покрытий

Для проведения электрохимических исследований, включая определение потенциала свободной коррозии и измерения методом вольтамперометрии, применялся потенциостат PST050 (VoltaLab, Франция) с ПО VoltaMaster 4, снабжённый трехэлектродной ячейкой. Ячейка содержит емкость для размещения электролитической среды, хлорсеребряный электрод сравнения, вспомогательный электрод (Pt), неподвижно закрепленный образец, который является рабочим электродом. Измерения проводились для следующих водных растворов: 1N или 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или 3.5 % NaCl при температуре 25°C.

Перед проведением эксперимента образцы с покрытием обезжиривали с помощью изопропилового спирта на установке УЗДН-2Т в течение 3–5 мин, затем закрепляли в специальный держатель из титановой проволоки (образцы в виде дисков из металлов и сплавов) или посредством латунного зажима (пластины из кремния или оксида алюминия).

На стороне с покрытием отмерялся участок площадью  $1\text{cm}^2$  (обычно - квадрат  $1\times 1$  см). Остальная поверхность образца покрывалась лаком со всех сторон и в местах касания с проволокой. При измерении потенциала свободной коррозии все потенциалы автоматически пересчитывались для стандартного водородного электрода. Значения потенциала свободной коррозии определялись после установления равновесия, обычно – после 30-60 мин выдержки.

Исследование анодного поведения покрытий проводилось потенциодинамическим методом при скорости развертки потенциала 1 или 10 мВ/с. Для расчета токов коррозии использовалась методика, основанная на графическом представлении уравнения Тафеля. При съёмке анодных поляризационных кривых начальное значение потенциала выбиралось на 200 мВ отрицательнее потенциала свободной коррозии, максимальное значение потенциала фиксировалось на 100 мВ положительнее потенциала пробоя. После чего проводилась развёртка потенциала в обратном направлении до стратового значения, что позволяло определить характер растворения покрытий. Исследование поверхности покрытий после электрохимических исследований проводилось с помощью оптической микроскопии, оптической профилометрии или РЭМ.

## 2.8. Определение оптических характеристик покрытий

Оптические характеристики покрытий определены в Межкафедральной учебно-испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС», имеющей следующие документы: Аккредитация ААЦ «Аналитика»,полноправного члена и участника Соглашений о взаимном признании ILAC и APLAC. Аттестат аккредитации № AAC.A.00038 действителен до 06.02.2020. Будут использованы: Материалы оптические. МВИ показателя ослабления (Свидетельство об аттестации № 448/156500 от 12.07.2001, выдано Ростест-Москва); Методика измерений коэффициента диффузного отражения и диффузного пропускания методом фотометрии (Свидетельство об аттестации № 448/101936 от 28.05.2012, выдано Ростест-Москва).

Зависимости оптических характеристик, таких как коэффициент пропускания ( $T$ ), коэффициент отражения ( $R$ ), показатель преломления ( $K$ ), от длины волны определялись на спектрофотометре «Cary 5000» фирмы «Agilent Technologies» с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA (Universal Measurement Accessory) для многоугловых измерений. Величины коэффициента преломления получали путем расчетов на основе измеренных спектрально-угловых зависимостях коэффициентов пропускания света. Угловые зависимости в таком случае имеют вид интерференционных кривых, характеризующихся наличием интерференционных экстремумов, положение которых и

используется для расчета искомых параметров. Для этого на полученных спектрах выбираются длины волн, соответствующие одному и тому же интерференционному экстремуму. В результате вычислений получали дискретный набор показателей преломления. Дисперсионную зависимость показателя преломления получали аппроксимацией вычисленных значений с использованием уравнения Коши.

Для определения коэффициента пропускания покрытий, нанесённых на подложки из стекла, в диапазоне длин волн от 350 до 950 нм применялся спектрофотометр марки КФК-3 (Россия). Использовалась типовая методика измерения твёрдых образцов. Проводилось одновременное измерение непокрытой подложки и подложки с нанесённым покрытием. Таким образом полученная зависимость значений коэффициента пропускания от длины волны соответствовала материалу покрытия, поскольку эффект подложки вычитался.

## ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТВЁРДЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ С ВЫСОКОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РЕСУРСА РАБОТЫ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

### 3.1. Покрытия на основе TiBN с добавками Si, Cr, Al

Для установления закономерностей влияния легирующих элементов на структуру, механические и трибологические свойства, а также термическую стабильность покрытий Ti-B-N были получены и исследованы покрытия с общей формулой Ti-(11-14)ат%X-B-N (X=Al, Si, Cr). Состав мишеней и параметры осаждения были подобраны таким образом, чтобы при концентрации азота в покрытии 25-33 ат. % суммарная концентрация легирующих элементов Cr, Si и Al составляла 11-14 ат. % [293, 294]. Элементный состав покрытий приведён в таблице 2. Наличие небольшого количества углерода и кислорода связано, с проникновением этих элементов из рабочего газа и материала СВС- мишеней.

Таблица 2 - Элементный и фазовый состав МН покрытий

Мишень	Элементный состав покрытий (ат. %)									Данные РФА		Данные ПЭМ	
	Ti	Al	Cr	B	Si	N	C	O	Фаза	D, нм	Фаза	D, нм	
TiBN	35	-	-	22	-	34	2	7	ГЦК TiN	2,5	ГЦК TiN	2	
TiCrB	21	-	14	26	-	33	2	4	ГЦК TiN	2,1	ГЦК TiN	1,5	
TiSiB	20	-	-	41	11	25	1	2	ГПУ TiB <sub>2</sub>	2,3	ГПУ TiB <sub>2</sub>	1,7	
TiAlSiB	29	6	-	30	5	25	1	4	ГПУ TiB <sub>2</sub>	1,5	ГПУ TiB <sub>2</sub>	1,5	

По данным РФА, ПЭМ и Рамановской спектроскопии основными структурными составляющими покрытий являлись ГЦК-фаза типа NaCl (покрытия Ti-B-N и Ti-Cr-B-N) и ГПУ-фаза типа AlB<sub>2</sub> (покрытия Ti-Si-B-N и Ti-Al-Si-B-N). Средний размер кристаллитов, D, оценённый по темнопольным изображениям структуры, составлял порядка 2 нм (покрытия Ti-B-N) и понижался до 1.5-1.7 нм при введении легирующих элементов. Период решётки ГЦК-фазы в покрытиях Ti-B-N и Ti-Cr-B-N составлял 0.430 и 0.428 нм, что значительно выше, чем у TiN (0.424 нм). Это связано как с тем, что часть атомов азота в неметаллической подрешётке замещается бором, так и с высоким уровнем макронапряжений. Более низкие значения параметра решётки покрытий Ti-Cr-B-N по сравнению с Ti-B-N могут быть обусловлены частичной заменой атомов титана атомами хрома в металлической подрешётке. Об этом свидетельствует смещение акустической полосы спектра комбинационного рассеяния покрытия Ti-Cr-B-N на 20 см<sup>-1</sup> в область низких частот по сравнению с нитридом

титана. Определение периодов решётки фазовых составляющих в покрытиях Ti-Si-B-N и Ti-Al-Si-B-N было затруднено ввиду низкой интенсивности и сильного уширения линий.

На рис. 5. приведены типичные данные РФА и значения периодов решётки, рассчитанные из рентгеновских дифрактограмм покрытий Ti-B-N и Ti-Cr-B-N, отожжённых для оценки термической стабильности в вакууме. Видно, что с ростом температуры период решётки понижается, приближаясь при 800°C к значению для чистого нитрида титана.

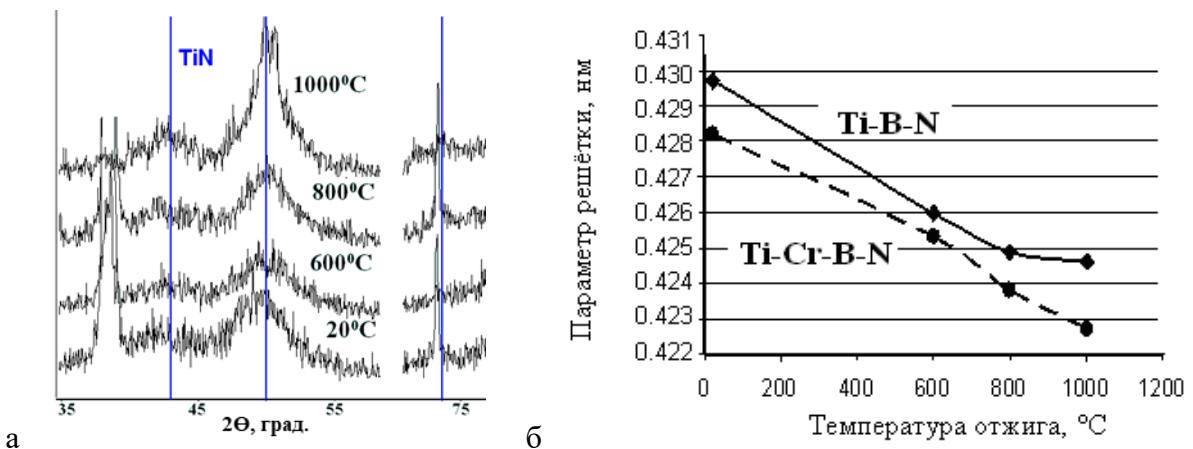


Рисунок 5 – Дифрактограммы покрытия TiCrBN после отжигов (а) Зависимость периода ГЦК-решётки от температуры для покрытий Ti-B-N и Ti-Cr-B-N (б)

Известно, что в равновесных условиях растворимость бора в TiN очень мала, однако предел растворимости кубических и гексагональных твердых растворов на основе Ti-B-N, полученных в неравновесных условиях, может расширяться благодаря проникновению атомов бора и азота в решетки TiN и TiB<sub>2</sub>, соответственно. Структура многокомпонентных покрытий состоит из нанокристаллических частиц переменного состава и некоторого количества аморфной фазы и в процессе нагрева происходит перераспределение элементов между фазами, при котором состав кристаллической фазы стремится к равновесному составу. Это может осуществляться как путем зернограничной диффузии, так и посредством спинодального распада пересыщенного твердого раствора. После отжига покрытий Ti-Cr-B-N при 800°C полосы рассеяния на оптических и акустических фононах стали более интенсивными и менее широкими, что может свидетельствовать о небольшом росте размера кристаллитов, выравнивании их состава и релаксации сжимающих напряжений. После отжига при 800°C на спектрах комбинационного рассеяния покрытий Ti-Cr-B-N также наблюдается очень слабая и широкая полоса вблизи 1360  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для микрокристаллов BN.

Зависимость среднего размера кристаллитов от температуры отжига представлена на рис. 6. Видно, что для покрытий Ti-B-N, Ti-Cr-B-N и Ti-Al-Si-B-N, осажденных на кремний

(рис. 6а), средний размер кристаллитов не превышает 5 нм даже после отжига при 1000°C. В случае никелевых подложек зависимость среднего размера кристаллитов от температуры представлена на рис. 6б. Видно, что средний размер кристаллитов для покрытий Ti-B-N и Ti-Cr-B-N остается неизменным вплоть до 800°C, тогда как в покрытиях Ti-Si-B-N и Ti-Al-Si-B-N рост кристаллитов начинается с температуры 600°C.

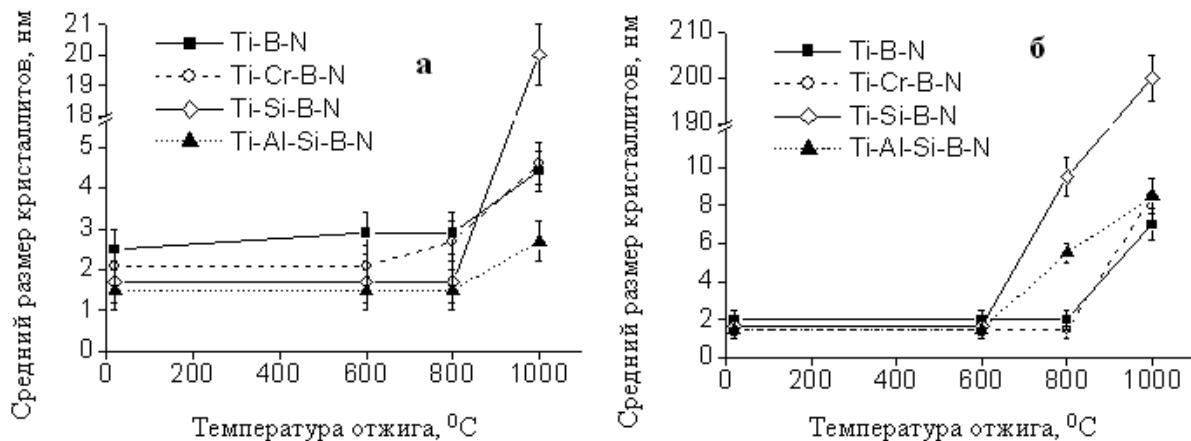


Рисунок 6 – Зависимость среднего размера кристаллитов от температуры отжига. а - покрытия на Si подложке (данные РФА), б – покрытия на Ni подложке (данные ПЭМ).

Известно, что диффузия атомов Fe, Mo и Co из металлической подложки в покрытие существенно понижает температуру рекристаллизации и приводит к быстрому разрушению покрытий. По данным РФА структурный тип покрытий, осаждённых на кремний, при отжиге не менялся, однако при осаждении покрытий на никель, фазовые превращения в покрытии начинались при 600°C (Ti-Si-B-N), 800°C (Ti-Al-Si-B-N) и 1000°C (Ti-B-N и Ti-Cr-B-N). В случае покрытий с гексагональной структурой наблюдалось ГПУ→ГЦК превращение, а в случае покрытий Ti-B-N и Ti-Cr-B-N появлялась вторая фазовая составляющая, соответствующая ГЦК структуре Ni.

На рисунке 7 показаны темнопольные изображения структуры покрытий Ti-Si-B-N и Ti-Cr-B-N, осажденных на никелевые подложки до и после отжига при 800°C и соответствующие им электронограммы. Из рисунка видно, что исходное покрытие Ti-Si-B-N состоит из кристаллитов TiB<sub>2</sub>, а после отжига при 800°C в покрытии присутствуют две ГЦК структуры - на основе TiN и Ni. Стоит отметить, что покрытия с ГЦК структурой обладают существенно более высокими барьерными свойствами, препятствующими диффузии никеля. По-видимому, это связано с тем, что атомы никеля, по аналогии с атомами щелочных металлов в дихалькогенидах металлов [295], могут относительно легко диффундировать между базисными плоскостями ГПУ-решетки.

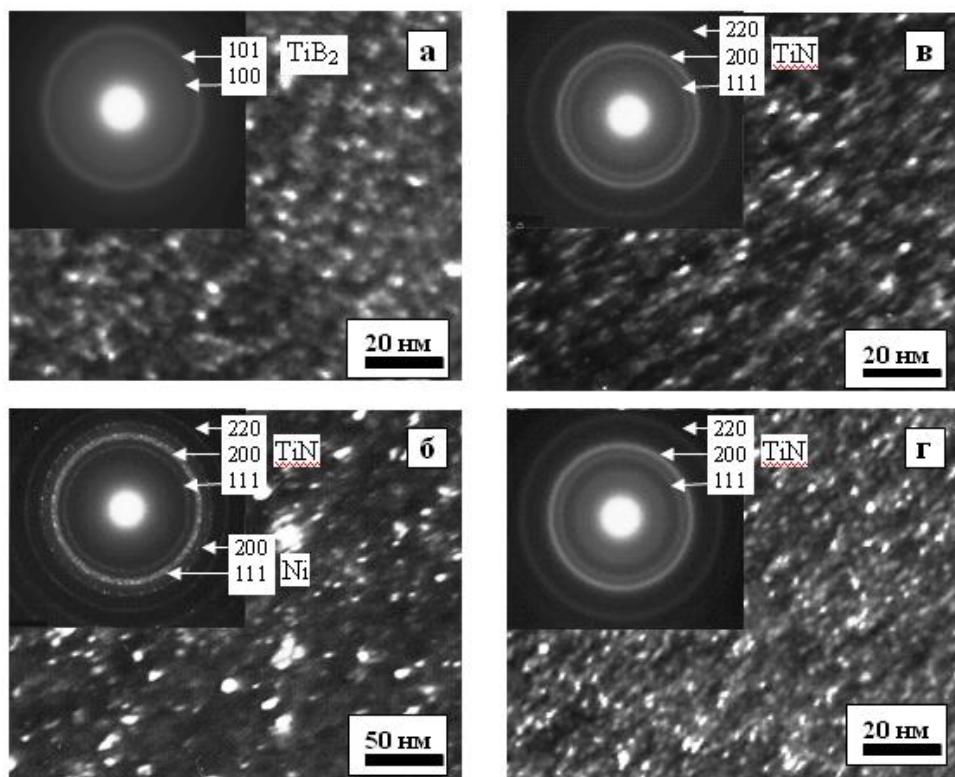


Рисунок 7 – Темнопольные ПЭМ-изображения и электронограммы покрытий Ti-Si-B-N (а, б) и Ti-Cr-B-N (в, г) до (а, в) и после вакуумного отжига при 800°С (б, г).

Покрытия Ti-B-N и Ti-Cr-B-N обладали твёрдостью 17-19 ГПа, модулем упругости 230-260 ГПа и упругим восстановлением 47-53 %. Покрытия, легированные кремнием и алюминием, имели более низкие (на 5-20 %) значения твёрдости, модуля упругости и упругого восстановления. Зависимость твердости покрытий от температуры отжига показана на рис. 8, где приведены результаты для двух серий покрытий Ti-B-N и Ti-Cr-B-N. Для первой группы (нижние кривые) значения начальной твердости не превышали 20 ГПа, а для второй группы покрытий (Ti-B-N\*, Ti-Cr-B-N\*), осажденных при оптимальных условиях (дистанция 80 мм, мощность около 1 кВт), значения Н составляли 32 ГПа. Для всех покрытий, за исключением Ti-Si-B-N, наблюдался рост Н с увеличением температуры отжига вплоть до 800°С. Отметим, что для покрытий Ti-Cr-B-N\*, осажденных при оптимальных условиях, значения твердости не значительно изменялись и сохранялись высокими вплоть до 1000°С. В покрытиях Ti-B-N\* твердость при 1000°С несколько понижалась относительно 800°С. Однако она оставалось высокой на уровне исходной твердости.

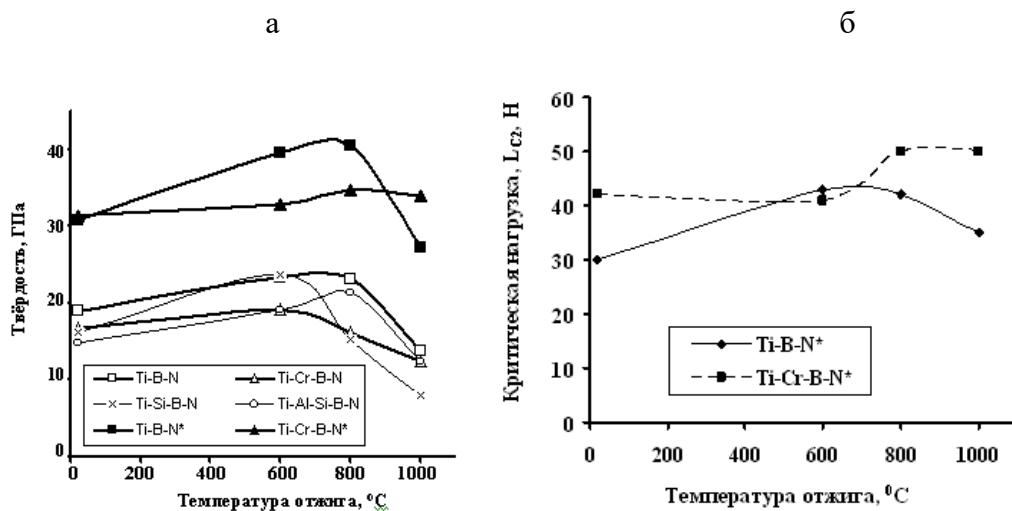


Рисунок 8 – Зависимость твёрдости покрытий (а) и критической нагрузки  $L_{c2}$  (б) от температуры вакуумного отжига

Экстремальный характер зависимости твердости от температуры хорошо согласуется с ранее полученными результатами о наличии пика твердости в таких покрытиях, как Ti-Al-Si-N и W-Si-N при 800-1000°С. Известно, что микрокристаллические покрытия TiN, TiC, TiCN и TiAlN, полученные методами физического осаждения, демонстрируют монотонное понижение твёрдости с ростом температуры. Рост твёрдости в наноструктурных покрытиях может быть обусловлен изменением толщины межзёренных аморфных прослоек, увеличением доли кристаллитов и распадом метастабильных фаз. Кроме того, на величину твёрдости может оказывать влияние стехиометрия кристаллической фазы.

Имеется предположение, что высокая твердость наноструктурных покрытий, полученных магнетронным распылением при низких температурах, связана с высокими сжимающими напряжениями: уже при достижении температуры 450°С наблюдается релаксация упругих напряжений и, как следствие, падение твердости до значений, характерных для поликристаллических материалов. В противоположность этим утверждениям покрытия Ti-B-N\* и Ti-Cr-B-N\* с оптимальной структурой сохраняли свою высокую твердость вплоть до 1000°С.

Для оценки адгезии покрытия наносились на подложки из твердого сплава. Зависимости критической нагрузки  $L_{c2}$ , при которой происходило отслаивание участков покрытия, от температуры отжига представлены на рис. 8б. Видно, что отжиг в диапазоне температур 600-1000°С не приводил к значительному ухудшению адгезии покрытий. Покрытие Ti-Cr-B-N\* характеризуется высокой стабильностью значений. Некоторое повышение  $L_{c2}$  может быть связано с релаксацией внутренних напряжений.

При использовании в качестве контртела стального шарика 100Cr6, исходные покрытия имели коэффициент трения  $f=0.75-0.85$ . Отжиг при  $600-1000^{\circ}\text{C}$  не оказывал существенного влияния на  $f$  (табл. 3). Приведённый износ покрытия Ti-B-N после отжига при  $600-1000^{\circ}\text{C}$  изменялся слабо, находясь в диапазоне  $V_w=(4.5-6.5)\cdot10^{-7} \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Приведённый износ покрытий Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N и Ti-Al-Si-B-N после отжига увеличивался с  $2\cdot10^{-7}$  до  $(4-12)\cdot10^{-7} \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$  (табл. 3).

Таблица 3 - Коэффициенты трения и скорости износа покрытий до и после отжигов

Покрытие	Temperatura							
	20°C		600°C		800°C		1000°C	
	$f$	$V_w\cdot10^{-7}, \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$	$f$	$V_w\cdot10^{-7}, \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$	$F$	$V_w\cdot10^{-7}, \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$	$f$	$V_w\cdot10^{-7}, \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$
Контртело - шарик 100Cr6 диаметром 3-мм								
Ti-B-N	0,83	49,5	0,85	48,3	0,85	63,7	0,77	46,3
Ti-Cr-B-N	0,75	19,1	0,84	53,0	0,84	77,2	-	-
Ti-Si-B-N	0,81	22,1	0,76	42,3	0,75	42,3	-	-
Ti-Al-Si-B-N	0,82	21,2	0,81	54,9	0,78	38,2	0,82	121,0
Контртело - шарик WC-6%Co диаметром 3-мм								
Ti-B-N	0,48	4,7	0,42	7,0	0,38	6,5	0,45	5,0
Ti-Cr-B-N	0,53	10,6	0,43	7,9	0,41	2,9	-	-
Ti-B-N*	0,53	2,9	0,62	2,8	0,54	2,5	0,39	-
Ti-Cr-B-N*	0,53	4,1	0,52	1,8	0,52	2,4	0,38	3,5

Отжиг в диапазоне температур  $600-1000^{\circ}\text{C}$  не оказывал влияния на коэффициент трения и скорость износа покрытий Ti-B-N в паре трения с шариком WC+6%Co, тогда как для покрытия Ti-Cr-B-N наблюдалась тенденция к снижению коэффициента трения и скорости износа с ростом температуры. Улучшение трибологических свойств покрытий Ti-Cr-B-N при отжиге, по-видимому, связано с выделением гексагональной фазы BN. Отметим, что покрытия с высокой твердостью обладали повышенной износостойкостью в диапазоне температур  $20-1000^{\circ}\text{C}$ .

Для оценки стойкости покрытий к высокотемпературному окислению были проведены отжиги. При отжиге покрытий Ti-B-N и Ti-Si-B-N на воздухе, появление линий  $\text{TiO}_2$  на дифрактограммах наблюдалось при  $700^{\circ}\text{C}$ , а при температурах соответственно 800 и  $900^{\circ}\text{C}$  покрытия полностью разрушались. В покрытиях Ti-Cr-B-N и Ti-Al-Si-B-N появление пиков  $\text{TiO}_2$  наблюдалось, начиная с  $800^{\circ}\text{C}$  (рис. 9). При достижении  $900^{\circ}\text{C}$  покрытия Ti-Cr-B-

N полностью окислялись, тогда как на рентгеновских спектрах покрытий Ti-Al-Si-B-N еще наблюдалась отражения от кристаллической фазы типа AlB<sub>2</sub>. Интересно отметить, что при отжиге покрытий Ti-B-N и Ti-Cr-B-N, на рентгенограммах появляется острый пик в положении  $2\theta=29^\circ$ , который может быть связан с образованием фаз TiBO<sub>3</sub> (карточка JCPDS, карточка 85-0168) и CrBO<sub>3</sub> (17-0553). Этот вывод подтверждается результатами послойного измерения элементного состава покрытий методом ВИМС. На рис. 10 $a$  приведены профили распределения элементов по глубине покрытия Ti-Cr-B-N отожженного при 800°C. Видно, что в процессе отжига между полностью окисленным слоем и исходным покрытием формируется слой, обогащенный бором, в котором также присутствуют элементы Ti, Cr и O, препятствующий быстрому проникновению кислорода в глубь покрытия. Уменьшение концентрации бора в поверхностных слоях покрытий, связано с низкой температурой сублимации оксидов бора. Более высокая стойкость покрытия Ti-Cr-B-N к высокотемпературному окислению по сравнению с Ti-B-N, по-видимому, связана с формированием защитного слоя на основе (Ti,Cr)BO<sub>3</sub>. В покрытиях Ti-Al-Si-B-N в диапазоне углов  $2\theta=28-32^\circ$  обнаруживается суперпозиция нескольких линий, которые могут соответствовать фазам TiBO<sub>3</sub>, TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (карточка JCPDS, карточка 44-0951) и Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>SiO<sub>z</sub> (карточка JCPDS, карточка 22-0502) (Рис. 9б). Это подтверждается результатами ВИМС. Как видно из рисунка 10 $b$ , на поверхности покрытия Ti-Al-Si-B-N формируется тонкий слой, содержащий Ti, B и O, свидетельствующий об образовании TiO<sub>2</sub> и TiBO<sub>3</sub>. Далее наблюдается слой, обогащенный Ti, Si, Al и O. Таким образом, данные ВИМС подтверждают формирование на поверхности покрытий Ti-Cr-B-N и Ti-Al-Si-B-N слоя защитных оксидов, препятствующих интенсивной диффузии кислорода вглубь покрытия.

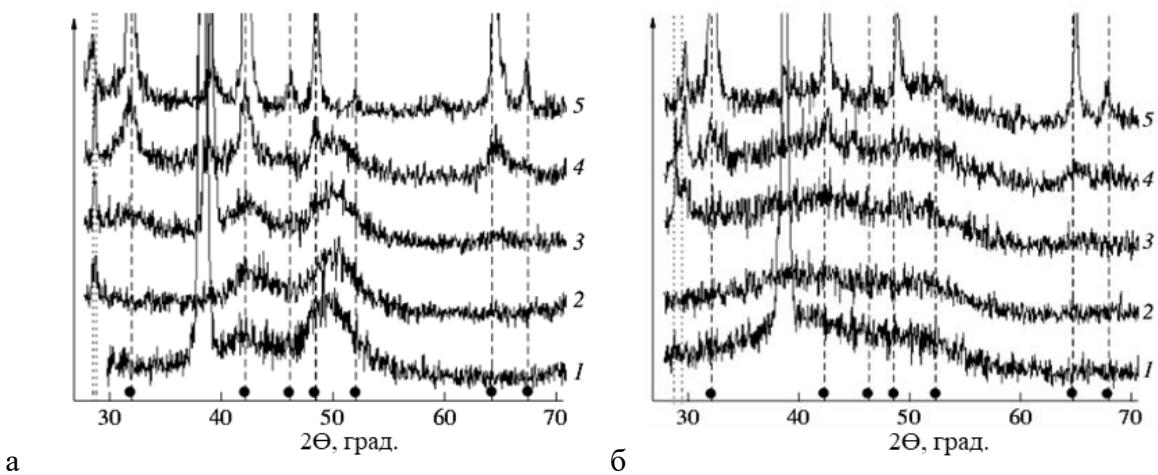


Рисунок 9 – Дифрактограммы покрытий Ti-Cr-B-N (а) и Ti-Al-Si-B-N (б). 1-исходные; 2 – 600°C; 3 – 700°C; 4 – 800°C; 5 – 900°C (кружками отмечены положения линий фазы TiO<sub>2</sub>).

Пунктирные линии: (TiCr)BO<sub>3</sub> и TiAl<sub>x</sub>SiO<sub>z</sub>.

Результаты измерения глубины окисления покрытий при различных температурах приведены на рис. 11. Видно, что стойкость к окислению покрытий Ti-B-N и Ti-Si-B-N выше, чем у покрытий TiN, которые при 550°C окисляются на глубину 800 нм. По сравнению с Ti-B-N и Ti-Si-B-N покрытия Ti-Cr-B-N и Ti-Al-Si-B-N показали повышенную стойкость к высокотемпературному окислению: глубина проникновения кислорода не превышает 800 нм после отжига при 800°C. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами РФА.

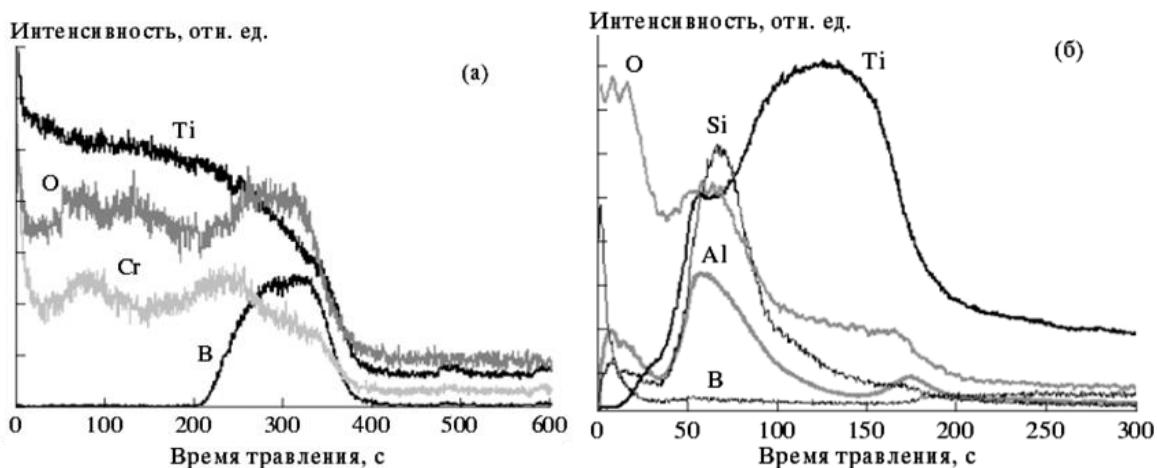


Рисунок 10 – Профили распределения элементов в покрытиях Ti-Cr-B-N (a) и Ti-Al-Si-B-N (б) после отжига при 800°C.

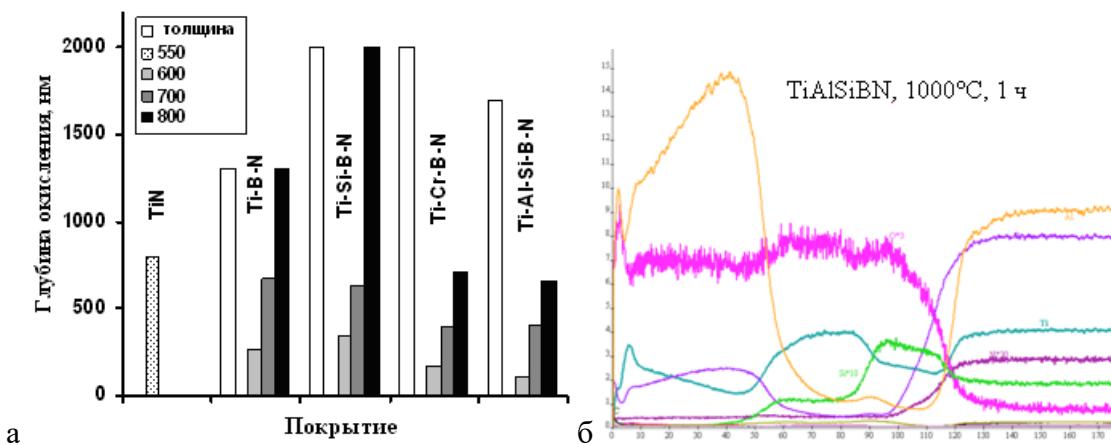


Рисунок 11 – Зависимость толщины окисленного слоя от температуры отжига. Для сравнения приведена глубина окисления покрытия TiN после отжига при 550°C в течение 2 ч (а). Элементный профиль для покрытия TiAlSiBN после нагрева на воздухе (1 ч, 1000°C) (б).

Таким образом, установлено, что наноструктура покрытий Ti-B-N и Ti-Cr-B-N в условиях вакуумного отжига является стабильной вплоть до температуры 1000°C, а сами покрытия при  $T \leq 800^\circ\text{C}$  могут служить барьерными слоями, препятствующими диффузии

металла из подложки. Отжиг в диапазоне температур 600-800°С приводит к увеличению твердости и адгезионной прочности покрытий, в то время как трибологические характеристики сохраняются на прежнем уровне. Установлено, что стойкость к высокотемпературному окислению возрастает в ряду  $Ti-B-N \rightarrow Ti-Si-B-N \rightarrow Ti-Cr-B-N \rightarrow Ti-Al-Si-B-N$ . Показано, что высокая стойкость к высокотемпературному окислению покрытий  $Ti-Cr-B-N$  и  $Ti-Al-Si-B-N$  обусловлена формированием защитных слоев на основе оксидов  $(Ti,Cr)BO_3$  и  $Ti_xAl_ySiO_z$ . Предельные рабочие температуры для них составляют 1000°С.

Металлообрабатывающий инструмент часто эксплуатируются в условиях воздействия агрессивных газовых и жидкых сред (СОЖ), поэтому упрочняющие покрытия должны обладать высокой коррозионной стойкостью. Для оценки коррозионной стойкости покрытий были проведены электрохимические исследования. Испытания в 1N  $H_2SO_4$  показали, что покрытия  $TiBN$ ,  $TiCrBN$ ,  $TiSiBN$ ,  $TiAlSiBN$  имеют потенциалы свободной коррозии: -60, +230, -260 и -330 мВ. Токи коррозии, определённые методом вольтамперометрии составили 0.024, 0.006, 0.160 и 0.351  $mA/cm^2$ . Наилучшие результаты выявлены для покрытий  $Ti-Cr-B-N$ .

Покрытие  $Ti-Cr-B-N$  обладало наиболее высоким комплексом свойств, в частности - высокой термической стабильностью и было выбрано в качестве состава государственного стандартного образца коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала (КТ-НКМ-0.65, ГСО 9652-2010), для процесса получения которого была разработана технологическая инструкция: ТИ 05-93490283-2009 на процесс ионно-плазменного осаждения наноструктурированных плёнок и покрытий  $Ti-Cr-B-N$  толщиной менее 100 нм на металлические и неметаллические подложки для измерения топологии, механических и трибологических свойств.

Таким образом, среди покрытий на основе нитрида и борида титана, наиболее перспективным является состав  $Ti-Cr-B-N$ . Были проведены исследования, направленные на выявление влияния концентрационных добавок Cr на структуру и свойства покрытий  $Ti-Cr-B-N$ , а также на апробование новых технологий осаждения покрытий данной системы, в том числе с применением метода ИКДИ.

Для осаждения МН покрытий  $Ti-Cr-B-N$  при варьировании содержания хрома применялись три мишени  $TiCrB$ , полученные из порошковых смесей с 20, 30 и 40 вес.% Cr [296, 297]. Химический состав покрытий, определённый методом РФЭС, приведён в табл. 4. В системе  $Ti-Cr-B-N$  было получено три группы покрытий с различным содержанием хрома, в которых отношение  $(Ti+Cr)/(B+N) \approx 1$ . Все элементы, по данным ОЭСТР, были распределены однородно по глубине покрытий. Помимо основных элементов в покрытиях было обнаружено небольшое количество кислорода (не более 3-4 ат. %), что связано с проникновением этого элемента из рабочего газа и материала СВС-мишеней.

Таблица 4 - Составы и свойства покрытий Ti-Cr-B-N, полученных в Ar-15%N<sub>2</sub>

№	Cr, %	Химический состав покрытий, ат.%				Механические свойства покрытий				Трибологические свойства покрытий		E <sub>корр</sub> , В
		Ti	Cr	B	N	H, ГПа	E, ГПа	W <sub>e</sub> , %	Lc, H	f*	V <sub>w</sub> , $\text{мм}^3\text{H}^{-1}\text{M}^{-1}$ , $\times 10^{-7}$	
1	20	35	14	34	17	31	350	60	52	0.49	8.8	0.17
2	30	33	17	38	12	27	290	63	73	0.57	9.1	0.20
3	40	28	20	42	10	20	200	67	>90	0.43	11.3	0.24

\* средний на 300 м

Исследования поперечных изломов покрытий, проведённые с помощью РЭМ показали, что покрытия Ti-Cr-B-N обладали плотной однородной структурой (рис. 12). Скорость роста покрытий составляла 50-60 нм/мин. Согласно полученным электронограммам основной структурной составляющей покрытий являлась ГЦК-фаза типа NaCl. У образцов наблюдалась сильная текстура (100), совпадающая с направлением роста покрытий. Период решётки ГЦК-фазы в покрытиях Ti-Cr-B-N №1-3, определённый из данных РФА, составлял 0.424-0.426 нм, что близко к значению для TiN (0.424 нм). Размер кристаллитов для покрытий Ti-Cr-B-N №№1-3, оценённый по темнопольным изображениям структуры (рис. 12), составлял 1-5 нм, что согласуется с размером кристаллитов, рассчитанным из рентгеновских дифрактограмм по формуле Шеррера.

Все исследованные покрытия Ti-Cr-B-N обладали высокой термической стабильностью. На рис. 13 показаны рентгенограммы покрытий №3 до и после отжига на воздухе при 800<sup>0</sup>C в течение 1 ч.

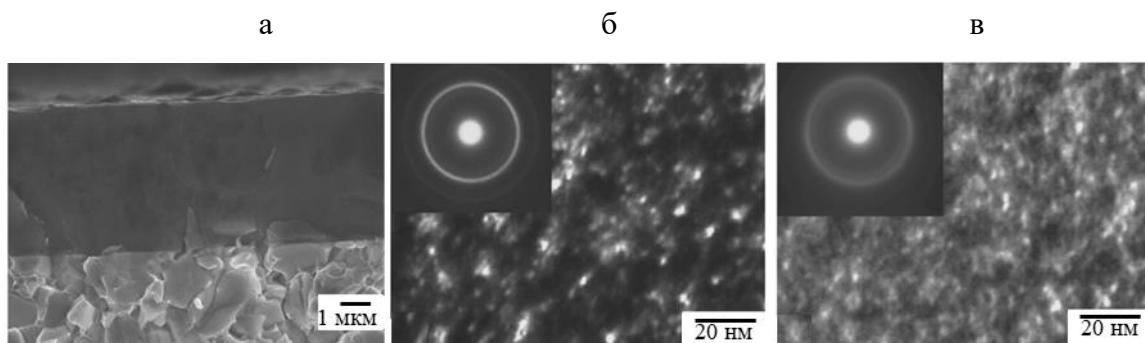


Рисунок 12 - РЭМ (а) и ПЭМ (б,в) изображения структуры покрытий 1 (а,б) и 3 (в)

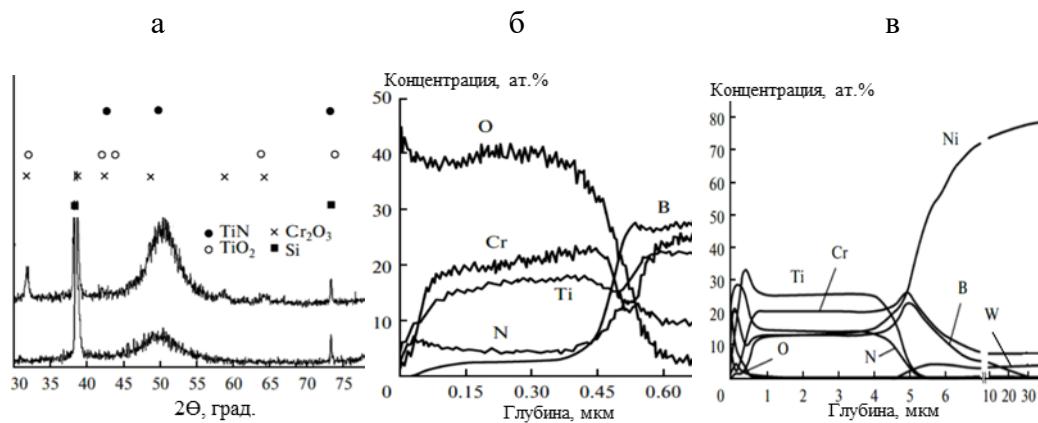


Рисунок 13 - Дифрактограммы покрытия Ti-Cr-B-N №3 до и после отжига на воздухе при  $800^{\circ}\text{C}$  (а), ОЭСТР-профили распределения элементов в покрытии после отжига при  $800^{\circ}\text{C}$ , 1 час (б) и  $1000^{\circ}\text{C}$ , 30 мин (в)

Видно, что внешний вид рентгенограмм меняется незначительно. После отжига сохраняется текстура (100), наблюдается уменьшение полуширины линий ГЦК-фазы и смещение пиков в сторону больших углов  $2\Theta$ . Расчет по формуле Шеррера показал, что средний размер кристаллитов после отжига при  $800^{\circ}\text{C}$  увеличивается для покрытия Ti-Cr-B-N №3 с 3-4 до 5-6 нм. Смещение пиков на рентгенограммах после отжига может быть связано с релаксацией внутренних сжимающих напряжений в покрытиях и уменьшением периода решётки вследствие перераспределения элементов при распаде пересыщенных твердых растворов. Исследованные покрытия обладали высокой жаростойкостью. Из рис. 13а видно, что после отжига при  $800^{\circ}\text{C}$  на рентгенограммах покрытий Ti-Cr-B-N помимо пиков от ГЦК-фазы присутствуют пики низкой интенсивности в положении  $2\Theta=32.0-32.5^{\circ}$ , соответствующие  $\text{TiO}_2$ . Кроме того, на дифрактограмме покрытия Ti-Cr-B-N №3 заметны пики при  $2\Theta=59$  и  $64^{\circ}$ . Первый из пиков может быть отнесен к  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а второй как к  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , так и к  $\text{TiO}_2$ . Высокая стойкость к высокотемпературному окислению связана с формированием на поверхности оксидных слоёв  $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3)$ , препятствующих проникновению кислорода вглубь покрытий до  $900^{\circ}\text{C}$ . Отметим, что оксидные плёнки на основе  $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{BO}_3$  обладают менее эффективными защитными свойствами и при нагреве на воздухе выше  $800^{\circ}\text{C}$  не предохраняют покрытия Ti-Cr-B-N от окисления.

Согласно ОЭСТР глубина окисления покрытия Ti-Cr-B-N №3 при  $800^{\circ}\text{C}$  составила около 500 нм. На рис. 13б показан профиль распределения элементов по глубине для покрытия Ti-Cr-B-N №3, нанесённого на подложку из никелевого сплава, после отжига при  $800^{\circ}\text{C}$ . Видно, что прилегающие к поверхности покрытия слои обеднены бором. Выгорание бора с поверхности типично для борсодержащих покрытий и связано с низкой температурой сублимации оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Атомы хрома, титана и кислорода образуют на поверхности

тонкий оксидный слой, который защищает покрытие от дальнейшего окисления. На рис. 13в показан профиль распределения элементов по глубине для покрытия Ti-Cr-B-N №3 после отжига при 1000<sup>0</sup>С. Глубина проникновения кислорода вглубь покрытия не превышает 600 нм. Средние по глубине концентрации Ti, Cr и N близки к значениям для исходного покрытия, однако наблюдается значительное обеднение покрытия бором (концентрация понижается с 42 до ~14 ат.%) вследствие его интенсивной диффузии в подложку на глубину 30-40 нм. Присутствие никеля в покрытии объясняется его встречной диффузией к поверхности. Диффузия металлических элементов, таких как Cr, Fe, Ni из металлических подложек в покрытие при нагреве выше 900 <sup>0</sup>С является лимитирующим фактором для высокотемпературных применений. Тем не менее, можно отметить, что в случае твёрдосплавных подложек с низкой концентрацией кобальтовой металлической связки (например, ВК6 или ТТ8К6), диффузия, вероятно, будет сказываться в меньшей степени. Существенных различий по жаростойкости между покрытиями Ti-Cr-B-N №1-3 с различным содержанием хрома не обнаружено. Таким образом, покрытия Ti-Cr-B-N имеют высокую жаростойкость до 1000<sup>0</sup>С, что существенно выше, чем у покрытий TiN и Ti-B-N.

Наблюдалось увеличение адгезии покрытий Ti-Cr-B-N при возрастании содержания хрома. Влияние элементного состава на адгезионную прочность покрытий может быть связано с различным уровнем сжимающих напряжений в зависимости от состава покрытий, а также с изменением соотношений между кристаллической и аморфной составляющей в покрытиях. Твёрдость, Н, модуль упругости, Е, и упругое восстановление, W<sub>e</sub>, покрытий приведены в табл. 4. Покрытие №1, содержащие 14 ат. % хрома, имело наиболее высокие значения твёрдости и модуля упругости – 31 ГПа и 350 ГПа, соответственно, которые понижались с повышением концентрации хрома. Покрытие №3 показало минимальные значения Н=20 ГПа и Е=200 ГПа, однако обладало максимальным упругим восстановлением W=67%. Средние величины коэффициента трения, f, определённые на первых 300 м (5 Н, 3 мм, WC+6% Co) дистанции после стадии приработки, представлены в табл. 1. Минимальные значения f в системе Ti-Cr-B-N на уровне 0.43 были получены для покрытия №3 с максимальным содержанием хрома. Однако при испытаниях покрытия №3 коэффициент трения был нестабилен, а после пробега 550 м наблюдался резкий подъем f до 0.52-0.53, что характерно для твёрдосплавной подложки. Наиболее стабильным коэффициентом трения 0.49 на дистанции 1 км обладало покрытие №1. Таким образом, покрытия в системе Ti-Cr-B-N №1 и №3 имели более низкий коэффициент трения, по сравнению с TiN и Ti-B-N (0,5-0,6), испытанными в тех же условиях. Скорость износа, определенная на основе анализа двухмерного профиля канавки износа, для покрытий Ti-Cr-B-N составляла  $(8.8-11.6) \times 10^{-7}$   $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Причём наблюдалось увеличение скорости износа при увеличении содержания хрома для покрытий Ti-Cr-B-N. Испытания в 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показали, что коррозионная

стойкость повышается с увеличением содержания хрома в покрытиях. Добавка хрома способствует стабилизации защитного оксидного слоя в условиях анодной поляризации.

Таким образом, повышение содержания Cr в TiCrBN способствует повышению упругого восстановления (12%), адгезионной прочности (73%) и коррозионной стойкости, сопровождающиеся снижением твёрдости (45%) и, как следствие, износостойкости (28%).

Покрытия Ti-Cr-B-N были нанесены методом ИКДИ с использованием катодно-дугового испарителя (конструкция 1, установка А) при варьировании параметров осаждения: напряжения (U), тока (I), расстояния подложка-катод/анод ( $L_{s-k/a}$ ), частота (fr), парциального давления азота ( $P_{N_2}$ ), общего давления ( $P_{total}$ ), напряжения смещения ( $U_{bias}$ ) (табл. 5). Время осаждения на подложки Si и Ni ( $\tau$ ), в случае подложек ВК6М и ХН65ВМТЮ составляло  $2 \cdot \tau$  и  $3 \cdot \tau$  соответственно. Индентирование проведено при нагрузке 8 мН.

Таблица 5 – Параметры нанесения и характеристики ИКДИ покрытий Ti-Cr-B-N

№	U, V	I, A	$L_{s-k/a}$ mm	fr, Hz	$P_{N_2}$ , %	$P_{total}$ , Pa	$\tau$ , min	$U_{bias}$ , V	$D_{111}$ , нм	H, GPa	E, GPa	W, %	Ra, nm
1	200	1.2	20/10	20	100	0.07	20*	0	1.8	22	213	52	24
2	200	1.2	20/10	20	100	0.07	20	-250	1.6	24	226	53	21
3	200	1.2	20/10	20	100	0.07	20	-500	1.1	21	268	50	19
4	200	1.3	20/10	20	15	0.07	20	0	-	20	226	48	15
5	200	1.2	70/55	20	100	0.07	40	0	-	14	173	42	15
6	200	1.2	20/10	20	100	4-6	20	0	-	12	168	39	32
7	220	1.0	20/10	10	100	0.07	20	0	1.5	19	195	51	16
8	100	1.1	20/10	100	100	0.07	20	0	1.3	21	236	50	28
9	200	1.2	20/10	20	100	0.07	60	0	-	↑Ra	-	-	42

Покрытия обладали плотной однородной структурой. На рис. 14 а,б представлены характерные РЭМ-изображения поперечных изломов покрытий 1 и 3, нанесённых на подложки из Si. Отсутствие ярко выраженной столбчатых зёрен связано с формированием нанокомпозиционной структуры покрытий Ti-Cr-B-N, за счёт аморфизирующего эффекта добавки бора. На поверхности покрытий видны частицы кристаллизовавшейся капельной фазы, определяющей шероховатость покрытий. Скорость роста покрытий 1-3 составляла от 50 до 65 нм/мин. Причём наибольшие значения скорости роста достигались для покрытий, осаждённых без подачи напряжения смещения. Анализ электронограмм, полученных с помощью ПЭМ, показал, что основу всех исследованных покрытий составляет ГЦК-фаза на основе нитрида титана (рис. 14 в) [291].

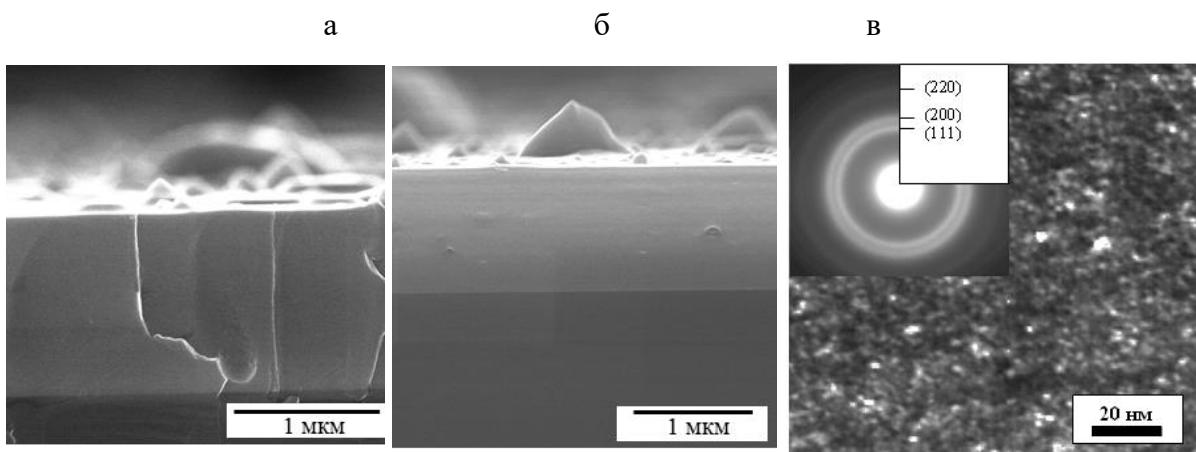


Рисунок 14 - РЭМ-изображения изломов ИКДИ покрытий Ti-Cr-B-N №1 (а) и №3 (б), ПЭМ-изображение структуры и электронограмма покрытия №1 (в)

Размер кристаллитов в покрытиях изменяется в зависимости от технологических параметров осаждения незначительно, и составляет 1-3 нм. Для широко распространённых электродуговых покрытий (на основе TiN, TiCrN, TiAlN и др.), получаемых на установках типа «Булат» размер кристаллитов обычно составляет ~50 нм. Основным фактором, способствующим получению нанокомпозиционной структуры в исследованных покрытиях Ti-Cr-B-N, является, по-видимому, незначительный нагрев подложки вследствие использования импульсной подачи мощности, в сочетании с высоким содержанием модифицирующей добавки бора. Вследствие ограниченной взаимной растворимости неметаллических атомов в фазах внедрения, атомы бора вытесняются за пределы кристаллов ГЦК-фазы, что ведёт к прерыванию их роста, в свою очередь обогащение границ раздела бором приводит к формированию аморфной фазы BN.

Результаты РФА в целом хорошо согласовывались с данными электронной микроскопии. На дифрактограммах покрытий присутствовали сильно уширённые пики низкой интенсивности, находящиеся между положениями линий (111) и (200) нитрида титана, а также узкие линии с высокой интенсивностью от кремниевой подложки в положении ~38°. С использованием программы «XPS peak» было проведено математическое разложение полученных дифрактограмм на два пика (111) и (200) от ГЦК-фазы на основе TiN (рис. 15). По данным РФА средний размер кристаллитов уменьшался с 1.8 до 1.1 нм (табл. 5). при увеличении напряжения смещения по абсолютной величине с 0 до 500 В, что может быть объяснено повышением интенсивности ионной бомбардировки растущего покрытия, ведущей к повышению поверхностной энергии, дефектности кристаллитов и увеличению количества центров кристаллизации. Также было обнаружено влияние энергетических параметров (ток, напряжение, частота) на размер кристаллитов ГЦК-фазы (табл. 5). Все покрытия имели текстуру (111). Период решётки ГЦК-фазы, оценённый из

данных РФА составлял 0.427-0.435 нм, что существенно больше, чем для TiN (0.424 нм). Данное отличие может быть объяснено тем, что атомы бора, имеющие больший радиус, частично замещают атомы азота в неметаллической подрешётке. Атомы хрома, не образуя собственную фазу, замещают атомы титана в металлической подрешётке ГКЦ-фазы.

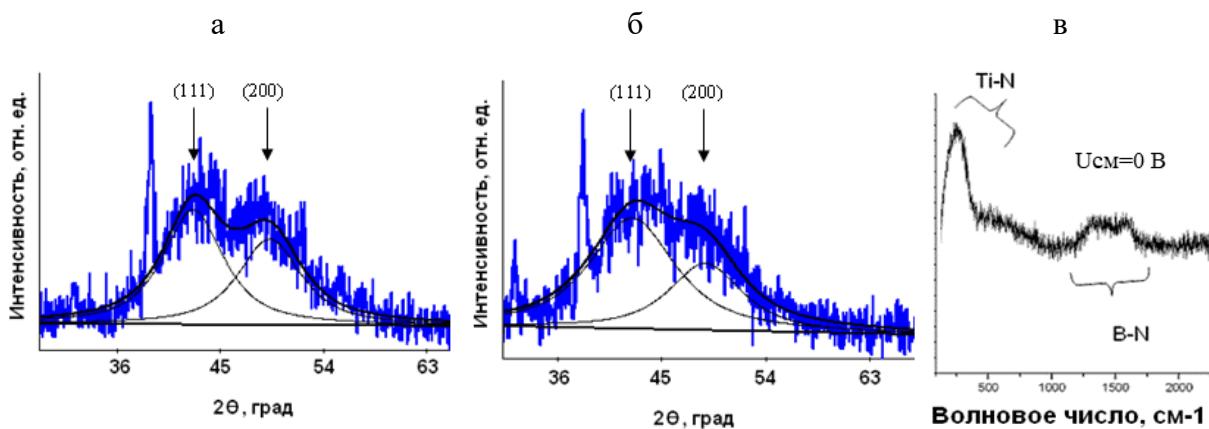


Рисунок 15 - Рентгенограммы ИКДИ покрытий Ti-Cr-B-N №1 (а) и №8 (б), КРС-спектр (в)

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что помимо фазы на основе TiN, наблюдаются связи бора с азотом (пики на спектрах при  $\sim 1380$  и  $\sim 1580$  см $^{-1}$ ), которые могут быть объяснены присутствием в покрытиях аморфной и/или небольшого количества гексагональной фазы близкой по составу к BN. Согласно рамановскому исследованию плоские области поверхности и капли имеют одинаковую структуру.

Результаты измерений шероховатости для покрытий Ti-Cr-B-N показали, что параметр Ra снижается с 24 до 19 нм при повышении  $U_{bias}$  с 0 до 500 В, Ra также снижается с 28 до 16 нм а при уменьшении частоты электропитания со 100 до 10 Гц. Шероховатость снижается также при увеличении расстояния между катодом и подложкой, при уменьшении времени осаждения, рабочего давления и парциального давления азота (табл. 5). Покрытия TiN и TiCrN, получаемые на установках типа «Булат» обычно имеют Ra=15-30 нм. Таким образом, покрытия Ti-Cr-B-N имеют удовлетворительную шероховатость.

Твёрдость покрытий составляла 12-24 ГПа, модуль упругости 168-268 ГПа, упругое восстановление 39-53%. Наилучшими свойствами обладали покрытия, полученные по базовому режиму №1, а также покрытия №2, осаждённые на подложки с подачей отрицательного напряжения смещения -250В. Низкие значения механических характеристик для покрытий №5 и №6 могут быть связаны с недостаточной толщиной покрытий или слабым нагревом подложки ионным потоком при использовании большей дистанции осаждения или более высокого рабочего давления. Известно, что сильное влияние на механические свойства нанокомпозиционных покрытий оказывает размер кристаллитов и

объёмная доля аморфной фазы. Для МН покрытий Ti-Cr-B-N были получены значения твёрдости  $\sim 17$  ГПа при размере кристаллитов  $\sim 1\text{-}2$  нм и высоком содержании аморфной фазы и  $\sim 31$  ГПа для покрытия с размером кристаллитов  $\sim 4$  нм .

Для покрытий Ti-Cr-B-N с наибольшей твёрдостью были проведены трибологические испытания по схеме «стержень-диск». Покрытия демонстрировали стабильный коэффициент трения на уровне 0.6 и приведённый износ  $\sim 1.7 \cdot 10^{-6}$   $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Покрытия из TiN, полученные по технологии (катодно-дугового испарения с одновременной ионной имплантацией (IBAD) показали значения 0.6 и  $6.2 \cdot 10^{-6}$   $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Таким образом, покрытия Ti-Cr-B-N по износостойкости превосходили широко распространённые покрытия TiN более, чем в 3 раза.

Для более детального изучения были отобраны покрытий, полученные на подложках из твёрдого сплава по режимам 1-3 при варьировании напряжения смещения в диапазоне 0, -250 и -500 В [298]. Испытание на царапание покрытий Ti-Cr-B-N, нанесенных методом ИКДИ с интенсивным предварительным ионным травлением, показало, что образцы обладают отличной адгезией к подложке из твёрдого сплава ВК6М (рис. 16).

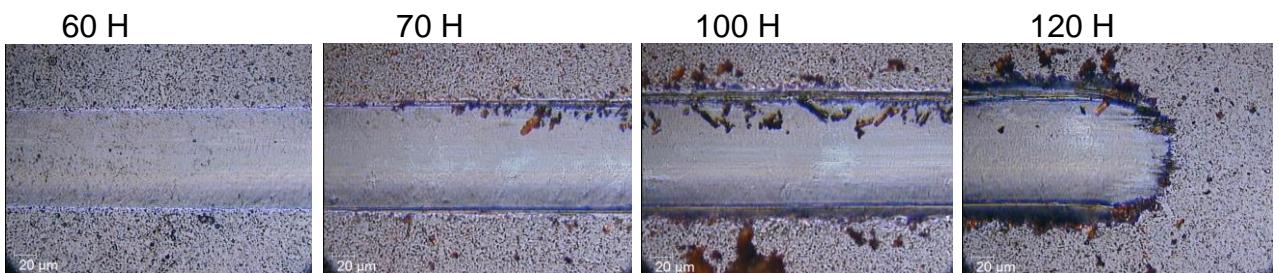


Рисунок 16 – Микрофотографии царапины на поверхности покрытия Ti-Cr-B-N, полученного методом ИКДИ.

Микроскопическое исследование области царапин после скретч-тестирования не выявило образования каких-либо трещин и серьезных отслоений покрытий вплоть до достижения максимальной нагрузки 120 Н. Некоторые фрагменты материалов вокруг зоны деформации могут быть отнесены к износу покрытия или подложки во время испытания. Отметим, что покрытия Ti-Cr-B-N, нанесенные методом магнетронного распыления, продемонстрировали критическую нагрузку разрушения в диапазоне 30-40 Н.

Таким образом, для получения нанокомпозиционных покрытий в системе Ti-Cr-B-N был успешно применён метод импульсного катодно-дугового испарения композиционных СВС-мишеней при варьировании технологических параметров: рабочего давления и парциального давление азота, дистанции от катода до подложки и времени нанесения, частоты электропитания и напряжения смещения, подаваемого на подложку. Результаты исследований показали, что полученные покрытия состоят из ГЦК-фазы на основе нитрида титана с растворённым в ней хромом, с размером кристаллитов 1-2 нм, кроме того в

покрытиях обнаружено присутствие аморфной фазы BN<sub>x</sub>. Покрытия, полученные по оптимальным режимам, имели твёрдость 20-24 ГПа, Lc<sub>2</sub>>90Н, коэффициент трения ~0.6 и приведённый износ на уровне  $2 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>, что в три раза ниже, чем для TiN. Показано, что керамические СВС-мишени могут быть применены не только в магнетронных распылительных системах, но и в системах катодно-дугового испарения, что существенно расширяет технологические возможности управления структурой и эксплуатационными характеристиками многокомпонентных нанокомпозиционных покрытий.

Одним из недостатков метода магнетронного напыления является относительно невысокая адгезионная прочность покрытий. Для оптимизации данного параметра была предложена технология МНИИ и успешно применена для осаждения покрытий Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N, Ti-Al-Si-B-N при следующих условиях магнетронного распыления: T=200°C, Ubias=-200В, Ar-15%N<sub>2</sub>, 45-60 мин, 0.07 Па. Высокоэнергетическая ионная бомбардировка применялась на начальной стадии ( $t_{ин}=10$  мин) или в течение всего процесса осаждения ( $t_{ин}=45-60$  мин). Ускоряющее напряжение и ток поддерживались постоянными на уровне 20 кВ и 10 мА соответственно, энергия ионов около 40 кэВ (в потоке доминируют ионы Ti<sup>2+</sup> с небольшой долей Ti<sup>+</sup> и Ti<sup>3+</sup>). Поток ионов поддерживался на уровне  $1.5 \cdot 10^{14}$  ион/(см<sup>2</sup>·с) [299].

При использовании ионной имплантации на начальной стадии процесса структурных изменений по сравнению с МН покрытиями не выявлено. По данным РФА и ПЭМ покрытия имели либо кубическую структуру типа B1 NaCl (Ti-B-N и Ti-Cr-B-N), либо структуру типа AlB<sub>2</sub> (Ti-Si-B-N). Пленки характеризовались очень малым размером зерен, который варьировался от 1 до 8 нм (Ti-B-N) и от 1 до 3 нм (Ti-Si-B-N, Ti-Cr-B-N). Введение легирующих элементов Si и Cr уменьшило размер зерна и привело к более узкому распределению кристаллитов по размерам. Все покрытия, нанесенные из мишени TiAlSiB, были рентгеноаморфными. РФЭС-спектры N1s для покрытий Ti-B-N 1 и 2 показали основной пик при 396,9 эВ, что соответствует фазе TiN. Для пленки 2 наблюдалась асимметрия с уширением в сторону более высокой энергией связи. Эта особенность объяснена вкладом следующего пика при 398,05 нм, который появляется из-за связи B-N (398,1 эВ). Для пленки 1 пик B1s имел максимум при 187,5 эВ, что соответствует фазе TiB<sub>2</sub> (187,75 эВ). Повышенное содержание азота из-за добавления реакционного газа N<sub>2</sub> привело к более сложной структуре. Для пленки 2 наблюдались два выраженных пика при 187,5 и 190,5 эВ, что указывает на отдельные фазы TiB<sub>2</sub> и BN (190,5 эВ). Эти фазы не наблюдались с помощью дифракционных методов, что говорит о присутствии аморфных фаз а-TiB<sub>2</sub> или а-BN. Данные РФА, ПЭМ и РФЭС показывают, что покрытия Ti-B-N, нанесенные в Ar, состояли из нанокристаллических зерен nc-TiN в аморфной матрице а-TiB<sub>2</sub>. Объемная доля фазы а-TiB<sub>2</sub> уменьшалась, тогда как объемная доля фазы а-BN увеличивалась по мере

повышения концентрации азота в пленках. Фазовые составы TiN+TiB<sub>2</sub> и TiN+TiB<sub>2</sub>+BN хорошо согласуются с тройной фазовой диаграммой Ti-B-N. Покрытие Ti-Cr-B-N состоит из смеси фаз nc-TiCrN+a-CrB<sub>2</sub>+a-BN, о чем свидетельствует наличие максимумов в спектрах Ti2p, Cr2p, B1s и N1s соответственно в положениях 454.8 эВ (TiN), 574.5 и 575.7 эВ (CrB<sub>2</sub>, CrN), 188.0 и 190.3 эВ (CrB<sub>2</sub>, BN), 397.3, 398.5 и 399.0 эВ (TiN, BN, CrN) (рис. 17). Сигнал от фазы BN присутствовал на КРС-спектрах (1360 см<sup>-1</sup>).

Механические свойства пленок приведены в таблице 6. Имплантация ионов Ti оказала лишь незначительное влияние на твердость покрытий. Не наблюдалось больших различий в значениях твердости в зависимости от типа используемой подложки (Si или твердый сплав). Покрытия, нанесенные при общем давлении 0,07 Па, показали более низкий модуль Юнга в диапазоне от 260 до 340 ГПа по сравнению с покрытиями, полученными при 0,2 Па. При условиях трибологических испытаний 5 Н, 3-мм шарик WC+6%Co, скорость 10 см/с для покрытий Ti-B-N, были зарегистрированы значения коэффициента трения 0,4-0,5.

Таблица 6 – Параметры осаждения, свойства МН и МНИИ покрытий

№	Мишень	t ии, мин	Подложка Si			Подложка ВК			<i>L<sub>c</sub></i> , Н
			<i>H</i> , ГПа	<i>E</i> , ГПа	<i>W<sub>e</sub></i> , %	<i>H</i> , ГПа	<i>E</i> , ГПа	<i>W<sub>e</sub></i> , %	
1		-	18	200	54	20	280	49	0.4-0.5 41
2	TiBN	10	20	220	53	23	300	46	0.4-0.5 46
3		60	16	200	42	19	270	45	0.4-0.5 46
4		-	16	210	45	19	270	43	0.47-0.55 87
5	TiSiB	10	19	170	53	25	340	47	0.39-0.5 >90
6		45	14	190	41	17	280	40	0.44-0.55 67
7		-	21	220	51	23	300	48	0.52 54
8	TiAlSiB	10	17	180	51	20	260	46	0.39-0.47 37
9		60	16	190	48	19	280	44	0.4-0.5 41

Коэффициент трения покрытий Ti-Si-B-N и Ti-Al-Si-B-N показал начальный максимум 0,8, за которым последовало падение до 0,39- 0,55. Скорость износа покрытий Ti-B-N и Ti-Cr-B-N находилась в диапазоне (3,4-4,6)\*10<sup>-7</sup> мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup> и (6,0-6,8)\*10<sup>-7</sup> мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup> соответственно. Износстойкость покрытий Ti-Si-B-N и Ti-Al-Si-B-N была ниже, чем у покрытий Ti-B-N и Ti-Cr-B-N. По-видимому, это связано с тем фактом, что их стабильная нанокомпозитная структура не была полностью сформирована во время осаждения при относительно низкой температуре и высоком напряжении смещения. Тем не менее, в данном

случае положительно может сказаться эффект самоупрочнения, что часто наблюдается при температурах выше 600°C и приводит к повышению стойкости инструмента с покрытием.

Типичные микрофотографии повреждений при испытаниях на скратч-тестере покрытий Ti-B-N и Ti-Si-B-N показаны на рисунке 17. Максимальная критическая нагрузка разрушения выше 80-90 Н была достигнута для покрытий Ti-Si-B-N (таблица 6). Изображения царапин показали, что высокие нагрузки были достигнуты без каких-либо явных трещин на поверхности покрытия. Можно видеть, что адгезионный характер разрушения МН покрытий Ti-B-N, сопровождающийся межфазным отслоением на границе царапины, изменился на когезионный (образование трещин) при применении бомбардировки высокоэнергетическими ионами Ti. На рисунке 17 в,г показаны данные для покрытий Ti-Si-B-N, полученных методами МН и МНИИ. Для покрытия МН при достижении нагрузки 87 Н происходило полное разрушение, тогда как покрытие МНИИ не показало заметных отслоений или критического износа. Покрытия МНИИ Ti-Cr-B-N имели  $Lc_2 > 50$  Н, тогда как, полученные в тех же условиях МН образцы показали значения в 2 раза ниже (22 Н). Проведённые испытания режущего инструмента также показали, перспективность МНИИ покрытий Ti-Si-B-N и Ti-Cr-B-N.

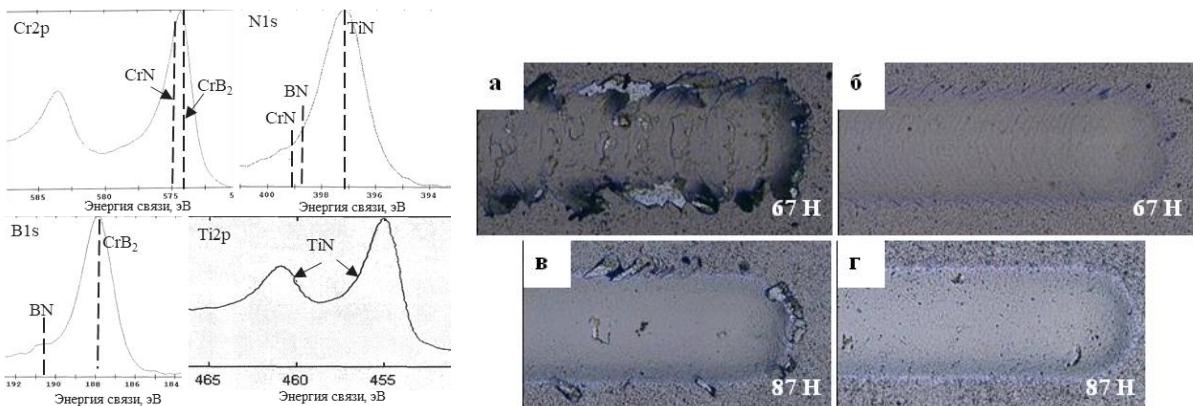


Рисунок 17 – РФЭС-спектры TiCrBN (слева). Изображения поверхности покрытий на твёрдосплавной подложке после скратч-тестирования: (а,б) Ti-B-N и (в,г) Ti-Si-B-N, (а,в) МН, 60 мин; (б) МНИИ, 60 мин; (г) МНИИ 10 мин и затем МН 50 мин (справа)

Исследования методом ПЭМ МНИИ покрытий Ti-B-N, Ti-Si-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Al-Si-B-N, показали, что на границе с подложкой формируется специфическая структура, характеризующаяся укрупнением кристаллитов основной фазы (рисунок 18). Структура обеспечивает высокую адгезию, как при нормальных условиях, так и после высокотемпературных отжигов [300, 301]. Наибольшей термической стабильностью и жаростойкостью (900°C, 4ч, вакуум/воздух) обладали покрытия Ti-Cr-B-N.

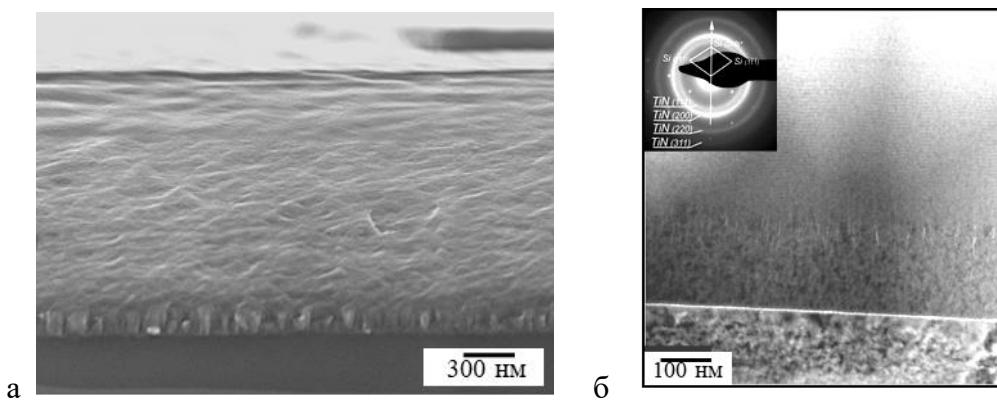


Рисунок 18 – РЭМ- (а) и ПЭМ-изображения (б) структуры МНИИ покрытий Ti-B-N

Были проведены дополнительные эксперименты, направленные на исследование специфических особенностей границы раздела «покрытие-подложка» при нанесении покрытий методом МНИИ. Покрытие модельной системы CrAlCN (детально описана в разделе 3.2), не содержащее Ti, наносилось на Si. Имплантация ионами  $Ti^{2+}$  проводилась до (5 мин) и в процессе нанесения покрытия (5 мин) по описанным выше режимам. Данные ПЭМ и РЭМ вблизи границы раздела и ОЭСТР-профиль представлены на рисунке 19.

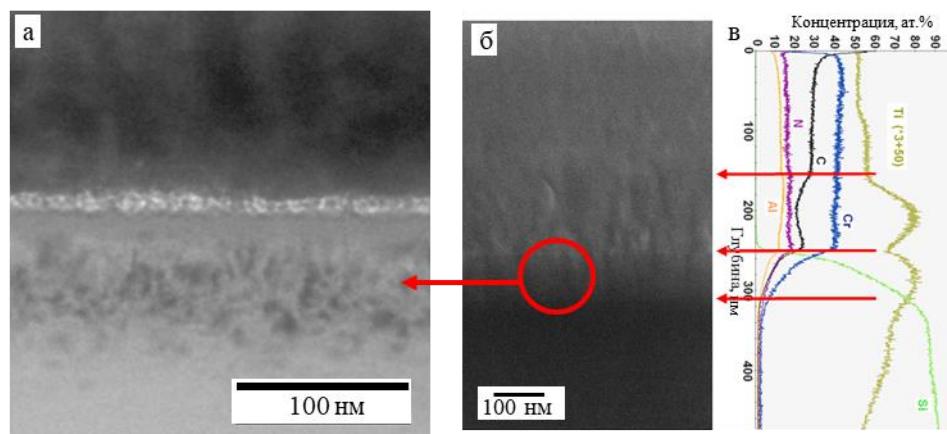


Рисунок 19 – ПЭМ- (а) и РЭМ-изображения (б), ОЭСТР-профиль распределения элементов (в) модельного образца CrAlCN/Si, полученного методом МНИИ (ионы  $Ti^{2+}$ )

Ионная имплантация приводит к формированию колонной структуры, обеспечивая образования псевдодиффузионного слоя на основе компонентов подложки и покрытия. Данная структура, вероятно, играет роль демпфирующего слоя при нагружении покрытия в режиме скратч-тестирования при действии сдвиговых нагрузок. На ОЭСТР-профиле Ti чётко выделяются участки (экстремумы) соответствующие стадии ионной имплантации до и в процессе нанесения покрытия. Слой имплантированных ионов Ti виден на рис. 19а.

### 3.2. Покрытия в системе TiCrAlCN, полученные из катодов со структурой MAX-фаз

Результаты исследования покрытий, полученных при распылении мишеней  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_{1.5}Cr_{0.5}AlC$ ,  $Ti_{0.5}Cr_{1.5}AlC$ ,  $Cr_2AlC$  со структурой MAX-фаз позволили выявить следующие закономерности. Скорость роста всех покрытий возрастала при увеличении содержания Cr в мишени, но данная зависимость была менее выражена для покрытий, полученных в газовой смеси  $Ar + N_2$ . Это можно объяснить более высоким коэффициентом распыления Cr (1,18) по сравнению с Ti (0,51). Элементный состав покрытий, определенный с помощью ОЭСТР, приведен в таблице 7 [302].

Таблица 7 - Состав и толщина покрытий системы Ti-Al-Cr-C-N

№	Мишень	% $N_2$	Элементный состав, ат. %					Толщина, мкм
			Ti	Cr	Al	C	N	
1	$Ti_2AlC$	0	37.1	-	15.7	47.2	-	2.6
2		15	21.7	-	12.2	26.8	39.3	2.6
3	$Ti_{1.5}Cr_{0.5}AlC$	0	25.7	15.6	12.9	45.8	-	3.2
4		15	16.4	9.9	12.7	28.2	32.8	2.6
5	$Ti_{0.5}Cr_{1.5}AlC$	0	7.2	44.8	15.3	32.7	-	4.9
6		15	6.1	36.2	13.7	25.1	18.9	3.6
7	$Cr_2AlC$	0	-	55.4	11.6	33.0	-	5.2
8		15	-	44.4	12.0	27.6	16.0	4.0

Все покрытия содержали некоторое количество кислорода, не превышающее 4 ат.%. Покрытия имели более низкую концентрацию Al и соотношение Al/Cr по сравнению с используемыми композитными СВС-мишениями, что может быть частично объяснено повышенным рассеянием легких атомов алюминия при столкновении с атомами рабочего газа. На рис. 20 представлены типичные рентгенограммы покрытий  $TiAlC$ ,  $TiCrAlC$  и  $CrAlC$ , осажденных в атмосфере аргона. Также показаны положения линий для фаз  $TiC$  (карта ICDD № 89-3828) и  $Cr_2C$  (карта ICDD № 14-0519) согласно справочным данным.

Пики на рентгенограмме (а) покрытия  $TiAlC$  соответствуют линиям (111), (200) и (220) ГЦК-фазы  $TiC$  с преимущественной ориентацией (110) и параметром решетки 0,424 нм. Это значение несколько ниже, чем у  $TiC$ , вероятно из-за внедрения атомов Al в кубическую фазу покрытия  $TiAlC$ .

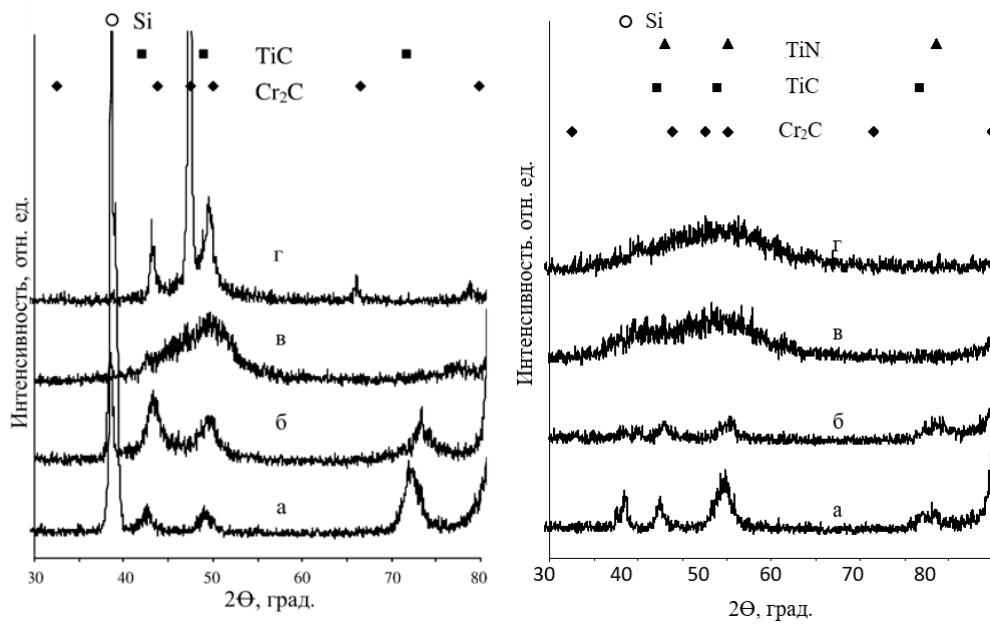


Рисунок 20 - Рентгенограммы покрытий, полученных в Ar (слева) и Ar+N<sub>2</sub> (справа) при использовании СВС-мишеней: (а) TiAlC; (б) TiCrAlC ( $x = 0,5$ ); (в) TiCrAlC ( $x = 1,5$ ); (г) CrAlC.

На рентгенограмме (б), соответствующей покрытию TiCrAlC, нанесенному с использованием мишени Ti<sub>1,5</sub>Cr<sub>0,5</sub>AlC, далее обозначенной как  $x = 0,5$ , эти же пики сдвинуты в сторону больших значений  $2\Theta$ , что можно объяснить частичным замещением Ti на Cr в металлической подрешетке. Соответственно параметр решетки, рассчитанный по положению линии (220) (б), уменьшился до 0,421 нм. С дальнейшим увеличением содержания Cr характер зависимости интенсивности от угла  $2\Theta$  стал более сложным. На дифрактограмме (в) наблюдается широкий асимметричный пик между  $2\Theta = 42$  и  $52^\circ$ , который нельзя однозначно интерпретировать. Как показано ниже, появление этого пика можно объяснить наложением рефлексов от фаз h-Cr<sub>2</sub>AlC и Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Рентгенограмма покрытия CrAlC (рис. 20г) демонстрирует ряд рефлексов, которые хорошо совпадают с фазой Cr<sub>2</sub>C с параметрами решетки  $a = 0,279$  нм и  $c = 0,446$  нм. Наличие пика (200) от подложки Si на рентгенограммах (рис. 20 а и б) указывает на относительно небольшие толщины покрытий, 2,6 и 3,2 мкм соответственно. На рентгенограммах более толстых покрытий толщиной 4,9 и 5,2 мкм пик подложки полностью исчез, как это видно на рис. 20, в и г. РФА покрытий TiAlCN и TiCrAlCN ( $x = 0,5$ ) выявил кубическую структуру типа B1 NaCl, тогда как реакционные покрытия с высоким содержанием Cr ( $x = 1,5$  и 2) показали рентгеноаморфную структуру (рис. 20).

На электронограммах покрытий TiAlC и TiAlCN, полученных из мишени Ti<sub>2</sub>AlC, наблюдалась только кубическая структура типа B1. Таблица 8 показывает, что, несмотря на наличие хорошей корреляции между результатами РФА и

ПЭМ для TiAlC(N) и TiCrAlC ( $x = 0,5$ ) только анализ электронограмм позволил качественно определить фазовый состав покрытий с высоким содержанием Cr. Анализ картин электронной дифракции, полученной от покрытия TiCrAlC ( $x = 1,5$ ), выявил ряд колец с межплоскостными расстояниями  $d$ , равными 0,32, 0,242, 0,213, 0,161, 0,141, 0,122 и 0,117 нм (рис. 21 а). Положение центров дифракционных колец свидетельствует о том, что кольца принадлежат MAX-фазе Cr<sub>2</sub>AlC (карточка ICCD № 29-0017). Предыдущие результаты показали, что для осаждения MAX-фаз требуются минимальная температура подложки 800°C [303]. Это связано с тем, что для образования MAX-фазы с крупной элементарной ячейкой требуется высокая подвижность атомов.

Считается, что MAX-фаза Cr<sub>2</sub>AlC кристаллизуется при температуре подложки до 450 °C, ниже которой могут быть получены только аморфные покрытия. В наших экспериментах температура подложки не превышала 300 °C, а необходимые условия высокой подвижности атомов для образования MAX-фазы, по-видимому, достигались за счет высокого напряжения смещения. Следует отметить, что хотя Cr<sub>2</sub>AlC был основной фазой в покрытии TiCrAlC ( $x = 1,5$ ), также наблюдались отчетливые отражения от плоскостей (420), (202) и (421) фазы Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (не обозначены на Рис. 21а). Наконец, нельзя исключить и присутствие незначительного количества фазы TiC.

Образование MAX-фазы Cr<sub>2</sub>AlC подавлялось при добавлении азота. Электронограмма, снятая с покрытия TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ), содержала ряд очень широких непрерывных дифракционных колец, которые были отнесены к *c*- (Cr, Ti) (C, N) (карточка ICCD № 65-0896 для *c*-CrC) и *h*- AlN (ICCD № 88-2360), где *c* и *h* обозначают соответственно кубическую и гексагональную структуры (рис. 21б). Эти фазы также были идентифицированы в покрытии CrAlCN (таблица 8). Отметим, что в покрытии CrAlC наблюдалось образование твердого раствора Al в *h*-Cr<sub>2</sub>C вместо MAX-фазы Cr<sub>2</sub>AlC (рис. 21 в). Образование фазы (Cr,Al)<sub>2</sub>C хорошо согласуется с элементным составом, представленным в табл. 7.

Для подтверждения результатов РФА и ПЭМ, покрытия были проанализированы с использованием рамановской спектроскопии. Покрытия TiAlC(N) демонстрируют две широкие полосы, форма и положение которых аналогичны акустическим и оптическим модам TiAlN. На спектре покрытия TiCrAlC ( $x = 1,5$ ) выявляются пик с центром при 170 см<sup>-1</sup> и два слабых пика при 278 и 350 см<sup>-1</sup>, соответствующих фазе Cr<sub>2</sub>AlC. Спектр покрытия CrAlCN характеризуется широкими пиками в положениях 510 и 690 см<sup>-1</sup>, которые можно объяснить связями Cr–C и Al–N, соответственно.

Таблица 8 – Сопоставление данных РФА и ПЭМ для покрытий системы Ti-Al-Cr-C-N

№	Осажденные		Фазовый состав		
	РФА	ПЭМ	600	800	1000
1	c-(Ti,Al)C	c-(Ti,Al)C	c-(Ti,Al)C TiAl <sub>x</sub>	c-(Ti,Al)C TiAl <sub>x</sub>	-
2	c- (Ti,Al)(C,N)	c- (Ti,Al)(C,N)	c-(Ti,Al)(C,N)	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
3	c-(Ti,Cr,Al)C	-	c-(Ti,Cr,Al)C	h-Cr <sub>2</sub> AlC, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	-
4	c- (Ti,Cr,Al)(C, N)	-	c-(Ti,Cr,Al)(C,N)	c-(Ti,Cr,Al)(C,N)	c- (Ti,Cr,Al)(C,N) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	h-(Cr,Al) <sub>2</sub> C TiC	h-Cr <sub>2</sub> AlC, Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> TiC - следы	h-Cr <sub>2</sub> AlC, Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> TiC - следы	c-(Ti,Cr,Al)C	-
6	Рентгено- аморфные	c- (Cr,Ti)(C,N) h-AlN	c-(Ti,Cr,Al)(C,N)	c-(Ti,Cr,Al)(C,N) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c- (Ti,Cr,Al)(C,N) Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , AlN, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	h-(Cr,Al) <sub>2</sub> C	h-(Cr,Al) <sub>2</sub> C	-	h-Cr <sub>2</sub> AlC Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
8	Рентгено- аморфные	c-CrC, h-AlN	Рентгено- аморфные	h-Cr <sub>2</sub> AlC, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

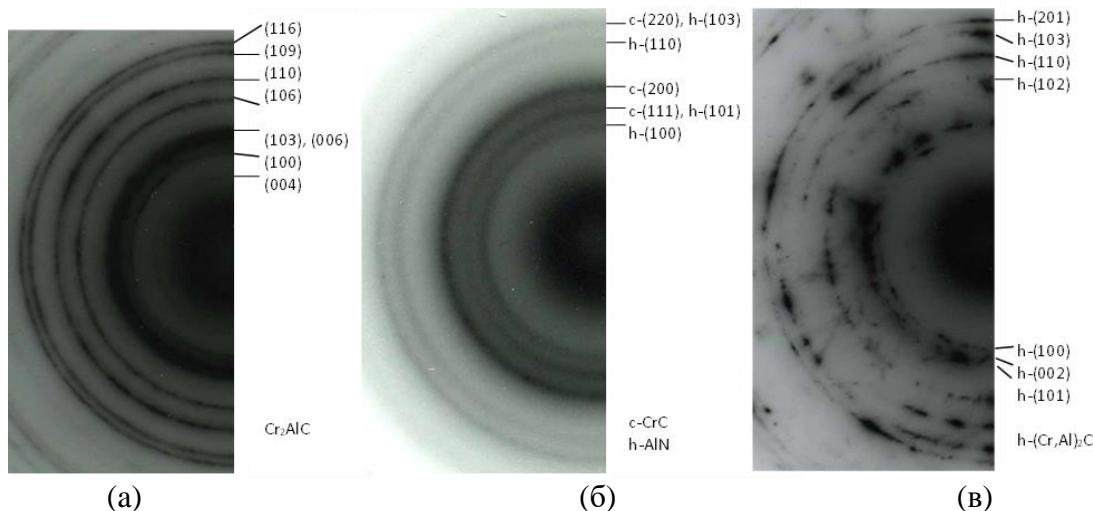


Рисунок 21 - Электронограммы покрытий (а) TiCrAlC ( $x=1.5$ ); (б) TiCrAlCN ( $x=1.5$ ); (в) CrAlC

РФЭС-исследования покрытий TiAlCN и CrAlCN проводили после травления ионами Ar<sup>+</sup>. Спектр Ti2p покрытия TiAlCN имел основные пики при 455,4 эВ и 461,2 эВ, которые соответствовали фазе TiN (рис. 22). Пики Ti 2p<sub>3/2</sub> и 2p<sub>1/2</sub> имеют широкую

асимметричную форму с небольшим наклоном в высокоэнергетическую сторону, что можно связать с присутствием окисленного состояния Ti–N–O (457 эВ). О существовании связей Ti–C свидетельствует наличие характерного пика C1s при 281,7 эВ, а пик при 284,6 эВ характерен для аморфного свободного углерода. На спектрах Al2p и N1s наблюдаются пики при 74,2 и 397,0 эВ, соответствующие связям Al–N и Ti–N.

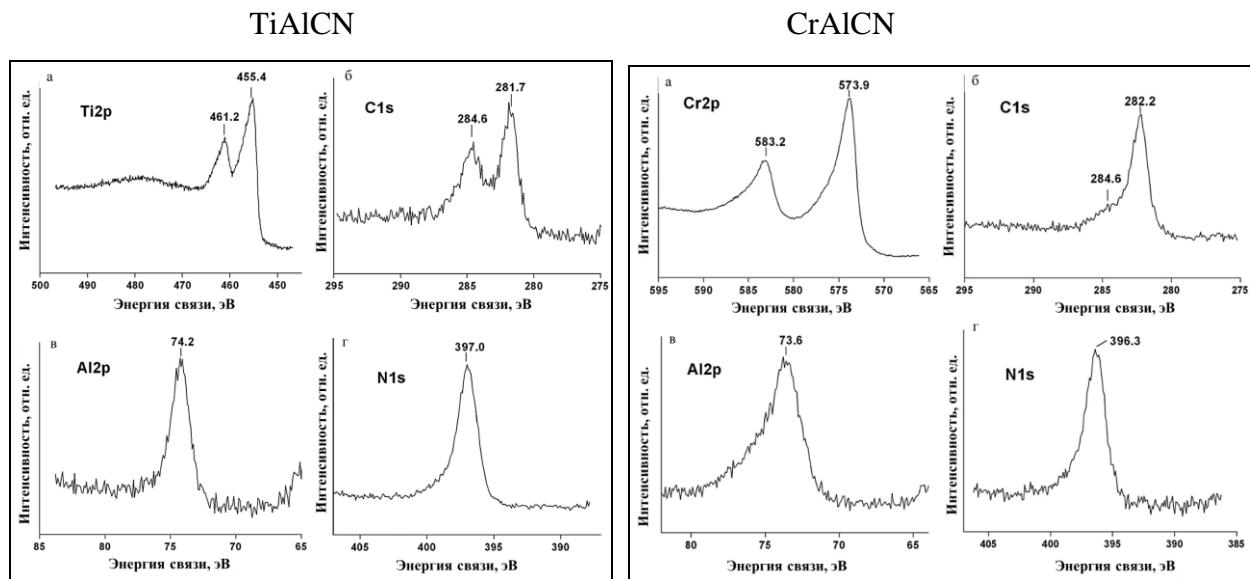


Рисунок 22 - РФЭС-спектры (а) Ti2p, (б) C1s, (в) Al2p и (г) N1s для покрытия TiAlCN (слева). РФЭС-спектры (а) Cr2p, (б) C1s, (в) Al2p и (г) N1s для покрытия CrAlCN (справа)

Типичные РФЭС спектры Cr2p, C1s, Al2p и N1s покрытия CrAlCN представлены на рис. 22. На спектре Cr2p пик с центром при 573,9 эВ может быть отнесен к металлическому Cr, а плечо при более высокой энергии связи может быть связано со связями Cr–C и/или Cr–N. Спектр C1s показывает асимметричный пик, который можно разделить на две компоненты, расположенные при 282,2 и 284,6 эВ и приписываемые связям Cr–C и C–C. Положения пиков на спектрах Al2p и N1s соответствуют фазе AlN. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов выявила формирование фаз TiC и TiCN и фаз CrCx и CN для покрытий с высоким содержанием титана и хрома соответственно.

РЭМ-изображения поперечных изломов показали, что все покрытия имеют плотную однородную структуру без столбчатых зерен (рис. 23).

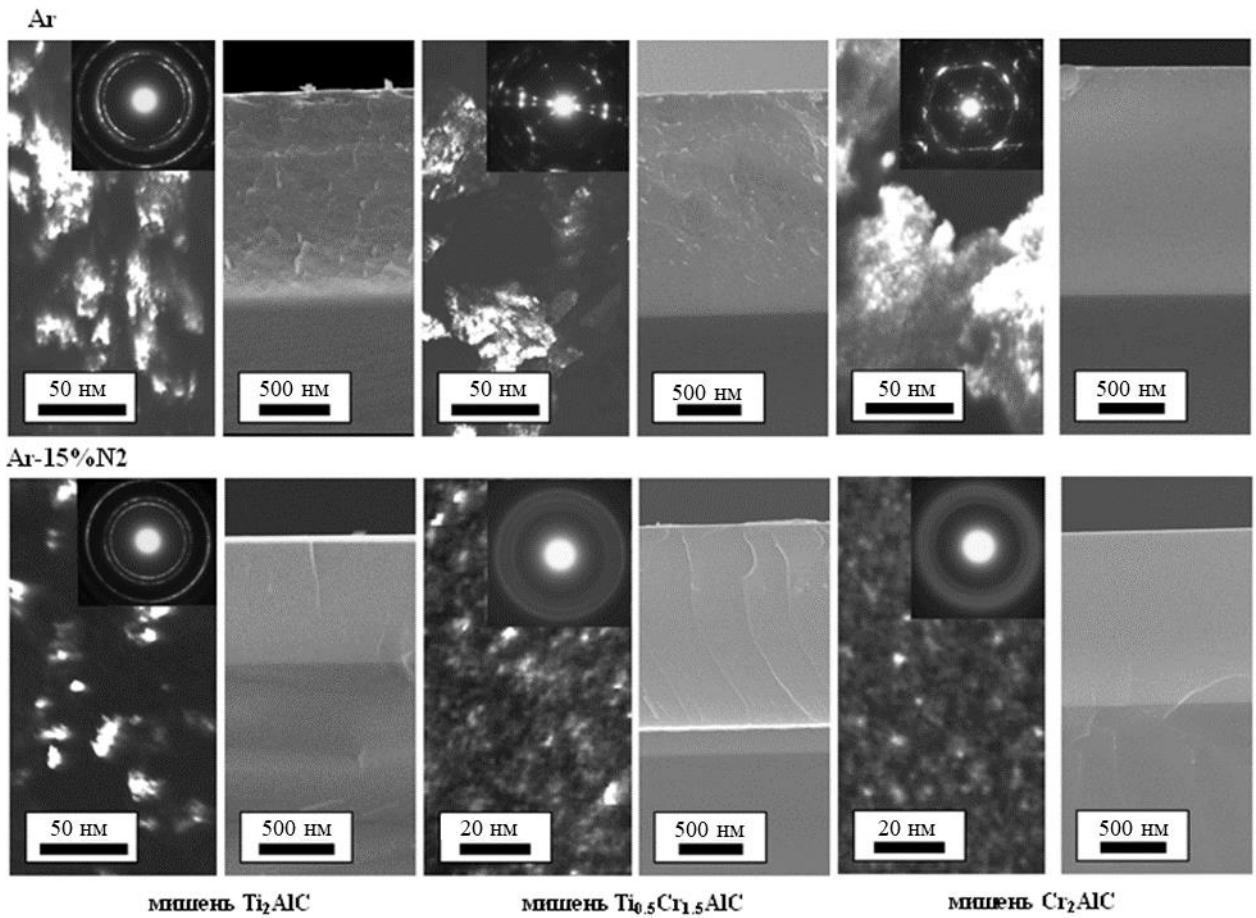


Рисунок 23 - Темнопольные ПЭМ-изображения структуры, электронограммы и РЭМ микрофотографии поперечных изломов покрытий системы Ti-Al-Cr-C-N

Это связано с эффектом интенсивной ионной бомбардировки во время магнетронного распыления с высоким напряжением смещения, которое вызывает повторное распыление во время осаждения и подавляет развитие столбчатой морфологии. При введении азота в покрытия наблюдается измельчение структуры покрытий. Размер кристаллитов, определенный по темнопольным ПЭМ-изображениям (рис. 23), увеличивался для безазотных покрытий с увеличением содержания Cr от 5–30 нм (покрытие TiAlC) до 50–150 нм (покрытие TiCrAlC,  $x = 1,5$ ) и до 100–200 нм (покрытие CrAlC). При введении N<sub>2</sub> в состав рабочей газовой среды размер зерен уменьшался до 5–20 нм (покрытие TiAlCN), 1–5 нм (покрытие TiCrAlCN,  $x = 1,5$ ) и 1–3 нм (покрытие CrAlCN). Можно предположить, что оба фактора, а именно бомбардировка растущего покрытия низкоэнергетическими ионами и повышенное количество добавок, вводимых в покрытие, ограничивали рост зерен и стимулировали повторное зародышеобразование новых зерен.

Механические характеристики покрытий приведены в таблице 9.

Таблица 9 - Механические характеристики покрытий системы Ti-Al-Cr-C-N

Мишень	Покрытие	Подложка ВК6М			Подложка Si		
		<i>H</i> , ГПа	<i>E</i> , ГПа	<i>W<sub>e</sub></i> , %	<i>H</i> , ГПа	<i>E</i> , ГПа	<i>W<sub>e</sub></i> , %
Ti <sub>2</sub> AlC	TiAlC	27	350	51	28	260	57
	TiAlCN	32	310	61	35	275	64
Ti <sub>1.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> AlC	TiCrAlC	17	230	39	13	180	38
	TiCrAlCN	31	365	51	35	340	61
Ti <sub>0.5</sub> Cr <sub>1.5</sub> AlC	TiCrAlC	21	300	41	16	220	34
	TiCrAlCN	24	290	49	20	240	44
Cr <sub>2</sub> AlC	CrAlC	18	290	37	16	220	38
	CrAlCN	23	280	49	18	220	44

Было отмечено увеличение твердости всех покрытий при введении азота. Это может быть связано с несовершенной структурой с большим размером зерна и большой объемной долей пустот и областей пониженной плотности для покрытий, осажденных в Ar. Реакционное распыление вызывало уплотнение границ зерен и приводило к образованию очень тонкой и плотной структуры. Твердость покрытия TiAlCN, нанесенного на подложку WC–Co, достигала 32 ГПа по сравнению с 27 ГПа для покрытия TiAlC. Все хромсодержащие покрытия, нанесенные в атмосфере аргона, показали твердость в диапазоне 17–21 ГПа, модуль Юнга 230–300 ГПа и низкие значения упругого восстановления 37–41%. Для реакционных покрытий твердость увеличивалась до 23–31 ГПа. Отмечается снижение механических характеристик реакционных покрытий при увеличении содержания Cr в мишенях с x=0-0.5 до x=1,5÷2 (табл. 9).

Коэффициент трения покрытия TiAlCN, испытанного при нагрузке 5 Н, показал первоначальный максимум 0,42 с последующим падением до 0,25 после длительного периода приработки,  $V_w=1,1\times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>. Для Cr-содержащих покрытий, испытанных при 5 Н, значения коэффициента трения составляли 0,5–0,6: за исключением TiCrAlCN (x=1,5) все покрытия изнашивались. На рис. 24 а приведено сравнение коэффициентов трения реакционных покрытий, испытанных при нормальной нагрузке 2 Н и скорости скольжения 10 см/с, с помощью 3 мм шарика WC-6%Co. Все покрытия показали стабильный коэффициент трения с очень короткой стадией приработки, не превышающей 60 м, за исключением покрытия CrAlCN, для которого стационарное состояние было достигнуто только через 120 м. Покрытие TiAlCN показало низкое значение коэффициента трения в диапазоне 0,15–0,17. Такое поведение объясняется наличием фазы аморфного углерода. Для покрытий, легированных Cr, зафиксирован коэффициент трения в диапазоне 0,55–0,65.

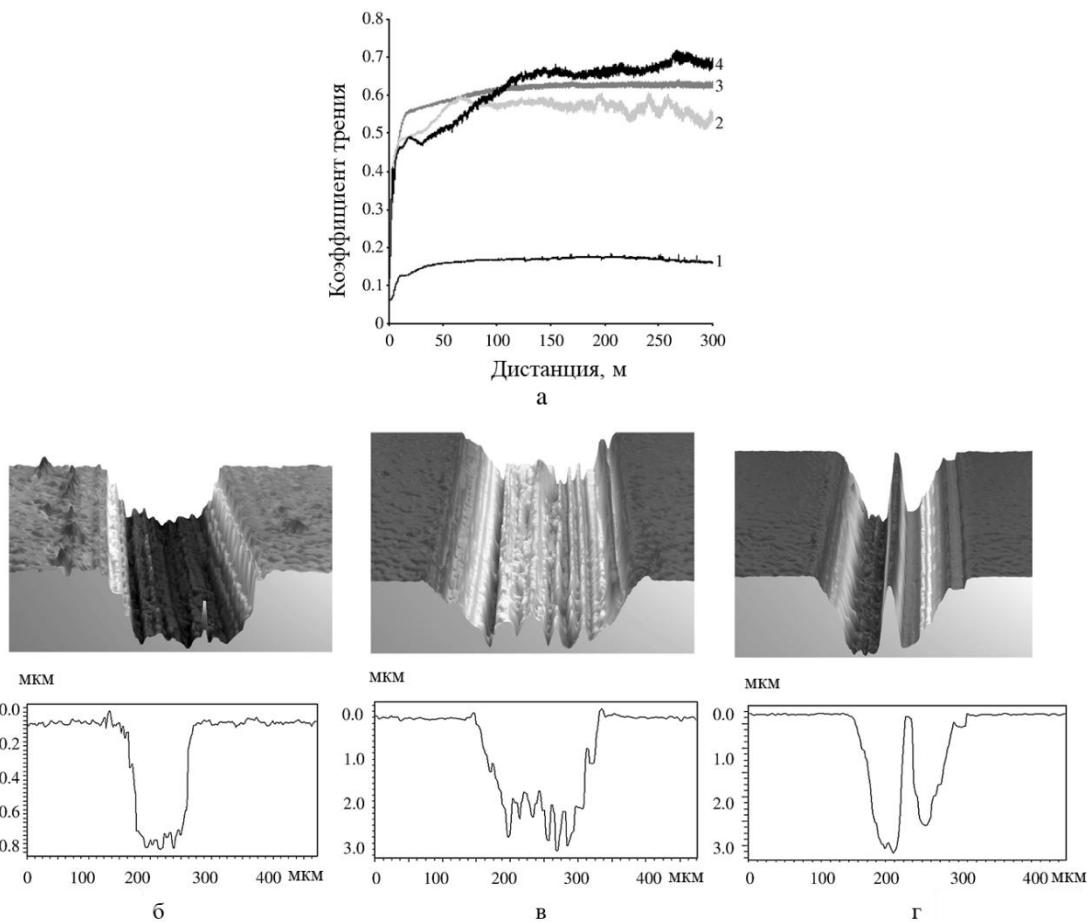


Рисунок 24 - Зависимость коэффициентов трения от дистанции пробега для покрытий, испытанных при нормальной нагрузке 2 Н (а): 1 – TiAlCN; 2 – TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ); 3 – TiCrAlCN ( $x = 0,5$ ); 4 – CrAlCN. Оптические трехмерные изображения дорожек износа и 2Д профили дорожек износа для (б) TiAlCN, (в) TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ) и (г) CrAlCN.

Износ покрытий TiAlCN и TiCrAlCN ( $x = 0,5$ ) составляет  $5,9 \times 10^{-6}$  и  $2,2 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ , соответственно. Дальнейшее увеличение содержания Cr привело к росту приведённого износа до  $2,8 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ . Механизм износа зависел от содержания Cr, как показано на рис. 24 б–г. Анализ дорожки трения показал, что покрытие TiAlCN проявляет равномерный абразивный износ. Поверхности контакта были относительно гладкими и свободными от прилипшего/перенесенного материала. Износа контртела WC-6%Co составлял  $1,3 \times 10^{-8} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ . В случае покрытий, легированных хромом, на дне дорожки износа наблюдались продукты износа, указывающие на износ шарика (рис. 24 в и г). Для покрытия TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ) износ контртела составил  $7,3 \times 10^{-8} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ . Таким образом, преобладающий механизм износа изменился с абразивного на адгезионный с увеличением содержания Cr.

Для оценки термической стабильности азотсодержащие покрытия, нанесенные на фольгу из Ni и подвергнутые отжигам в вакууме, были исследованы с помощью ПЭМ (рис.

25). Данная группа образцов была выбрана из-за их превосходных механических и трибологических свойств. Покрытия TiAlCN и TiCrAlCN показали наилучшую термическую стабильность и наименее выраженные фазовые превращения при отжигах.

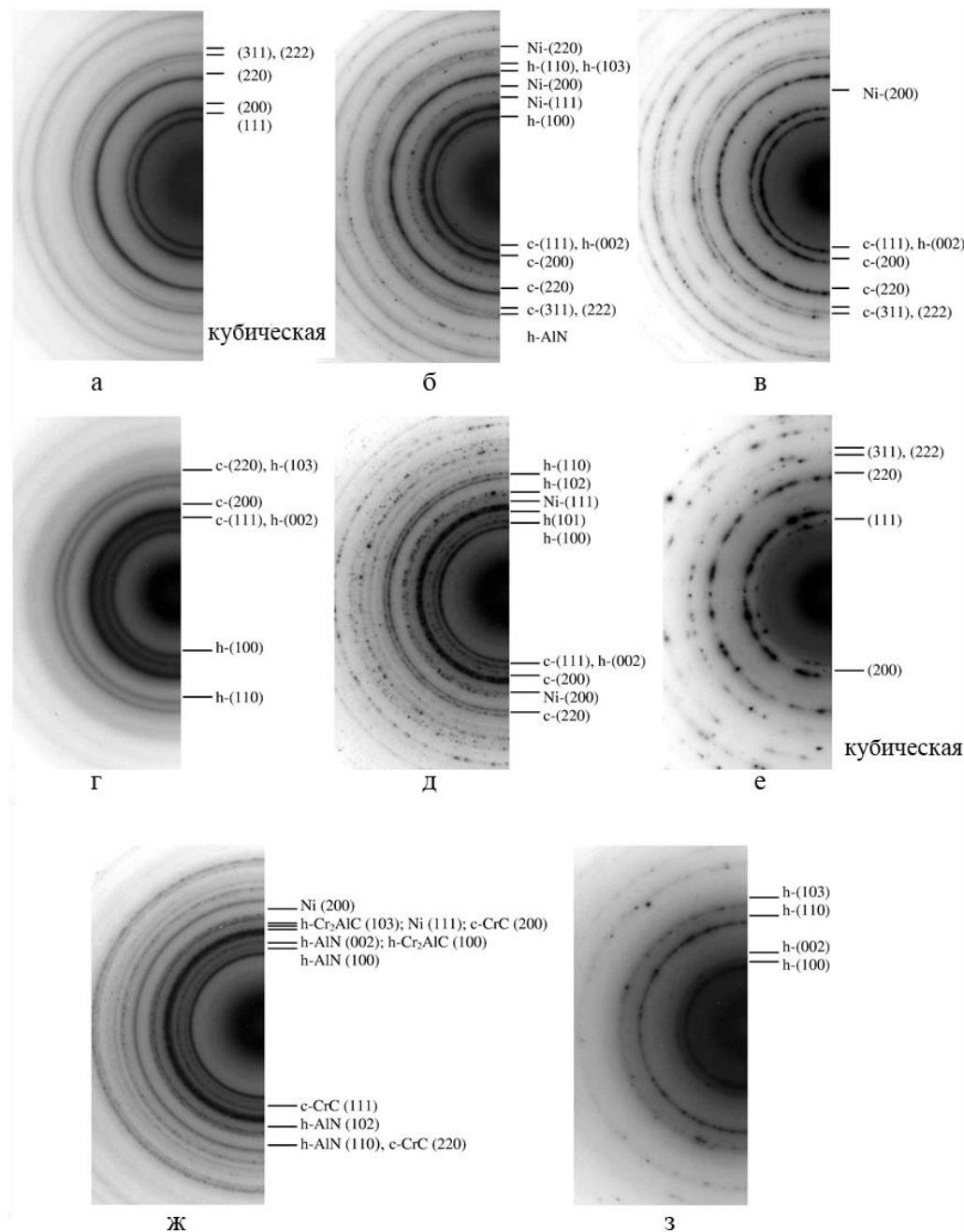


Рисунок 25 - Электронограммы покрытий TiAlCN (а–в), TiCrAlCN (г–е) ( $x = 1.5$ ) и CrAlCN (ж, з) после отжигов в течение 1 ч при 800 °C(а), (г), (ж), 1000°С (б), (д), (з) и 1200°С (в), (е)

Их доминирующая кубическая структура была устойчива в диапазоне температур 20–1200 °C (рис. 25, а–в). В случае покрытия TiAlCN после термообработки при 800°C не наблюдалось существенного изменения фазового состояния согласно данным картин электронной

дифракции. Однако при 1000°C началось фазовое разделение с выделения фазы *h*-AlN, которая затем исчезала при дальнейшем повышении температуры до 1200°C (табл. 10). Точно так же фаза *h*-AlN, наблюдавшаяся в исходном покрытии TiCrAlCN, полностью исчезла после отжига при 1200 °C (рис. 25, г–е). Хотя фаза *h*-AlN является наиболее стабильной в системе TiAlN, настоящие результаты согласуются с экспериментальными данными Ezura [304], который сообщил, что при отжиге гексагональная фаза В4 в TiCrAlSiN трансформировалась в кубическую фазу В1. Помимо отражений от кубической и гексагональной фаз, на электронограммах покрытий после высокотемпературных обработок, также были обнаружены дифракционные кольца от плоскостей (111) и (200), соответствующих Ni, который диффундировал из подложки в покрытие. Структура покрытия CrAlCN была наименее стабильной и характеризовалась фазовыми превращениями при вакуумных отжигах. Формирование смешанной структуры *c*-CrC + *h*-AlN + Cr в исходном покрытии связано с кинетическими ограничениями при росте при относительно низкой температуре подложки. При нагревании смешанная структура превращалась в фазу *h*-Cr<sub>2</sub>AlC, стабильную при высоких температурах. Поэтому после отжига при температуре 800°C, фаза *h*-Cr<sub>2</sub>AlC наблюдалась в качестве основной фазы с небольшим количеством фаз *h*-AlN и *c*-CrC (рис. 25ж). При дальнейшем повышении температуры до 1000°C наблюдалась единственная фаза *h*-(Cr,Al)(C,N) (рис. 25 з). В табл. 10 представлена эволюция размера зерна в процессе отжигов покрытий в интервале температур 800–1200°C.

Видно, что при отжиге до температуры 800 °C размер зерна покрытия TiAlCN увеличился с 5–20 до 5–50 нм, после чего составлял 10–70 нм при 1200°C. В случае покрытия TiCrAlCN (*x* = 1,5) размер зерна незначительно изменился после термообработки при 800°C, но быстро увеличился при дальнейшем повышении температуры отжига до 1000°C. Покрытие CrAlCN показало увеличение размера зерна уже после отжига при 800 °C.

На рис. 26 представлена зависимость твердости от температуры вакуумного отжига покрытий, нанесенных в реакционной среде на подложку из твёрдого сплава. Твердость покрытия TiCrAlCN (*x* = 0,5) постепенно снижалась с увеличением температуры отжига. Покрытие CrAlCN показало небольшое увеличение твердости при 800 °C, что может быть объяснено разделением фаз с образованием смешанной структуры *h*-Cr<sub>2</sub>AlC + *h*-AlN + *c*-CrC. Твердость покрытия TiCrAlCN (*x* = 1,5) увеличилась с 25 ГПа до 38 ГПа, достигнув максимума при 800 °C, а затем резко снизилась. Это хорошо согласуется с предыдущими результатами для покрытий TiBN и TiAlSiBN. Наблюдавшийся эффект повышения твёрдости можно объяснить самоорганизацией структуры покрытия.

Таблица 10 - Фазовый состав и размер кристаллитов для покрытий системы Ti-Al-Cr-C-N, подвергнутых вакуумному отжигу

№	Фазовый состав				Размер зерна, нм				
	20°C	800	1000	1200	20	800	1000	1200	
		c- (Ti,Al)(C,N)	c- (Ti,Al)(C,N)	c-TiC, h-AlN- следы, Ni	c-(Ti,Al)(C,N), Ni	5-20	5-50	3-50	10-70
2	c- (Ti,Al)(C,N)	c- (Ti,Al)(C,N)	c-TiC, h-AlN- следы, Ni	c-(Ti,Al)(C,N), Ni	5-20	5-50	3-50	10-70	
6	c- (Cr,Ti)(C,N)	c- (Cr,Ti)(C,N)	c- (Cr,Ti)(C,N)	c- (Cr,Ti,Al)(C,N)	c- (Cr,Ti,Al)(C,N)	1-5	1-10	3-60	-
8	c-Cr(C,N) h-AlN	h-Cr <sub>2</sub> AlC c-CrC	h- AlN, Ni	-	-	1-3	3-15	-	-

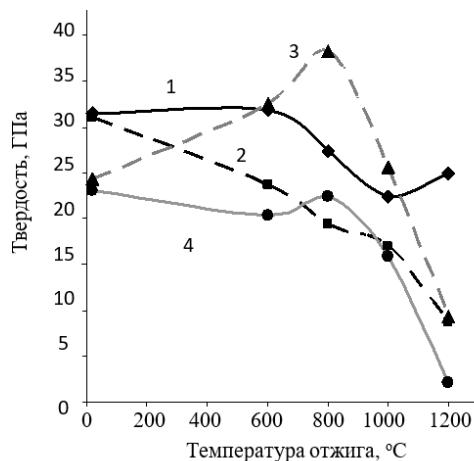


Рисунок 26 - Твердость покрытий до и после отжига в вакууме. 1 — TiAlCN; 2 — TiCrAlCN ( $x = 0,5$ ); 3 — TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ); 4 — CrAlCN.

Падение твердости при 1000 °C, по-видимому, связано с быстрым ростом зерна и хорошо согласуется с законом Питча-Холла. Твердость покрытия TiAlCN была стабильной до 600 °C, после чего несколько снижалась и затем оставалась постоянной на уровне 25 ГПа до 1200 °C. С одной стороны, не наблюдалось повышения твердости покрытий TiAlCN между 800 и 1000 °C из-за спинодального распада, но, с другой стороны, было установлено, что даже при 1200 °C твердость не снижается критически в результате укрупнения структуры. Кубическая структура покрытия TiAlCN хорошо сохранялась во всем диапазоне температур, размер зерен лишь незначительно увеличивался. Таким образом, его высокую твердость при отжиге можно объяснить стабильной нанокомпозиционной структурой  $c$ -(Ti,Al)(C,N) +  $a$ -C.

Из вышеприведенных результатов можно сделать вывод, что покрытие TiAlCN продемонстрировало наибольшую термическую стабильность. Его структура и механические свойства оставались относительно стабильными после отжига в интервале температур 600–

1200 °C. Покрытие TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ) после отжига при 800 °C показало выраженный рост твердости без видимых изменений в его структуре.

На рис. 27 представлены рентгенограммы покрытий после отжига на воздухе при 600°C в течение 1 ч. Для всех покрытий явных признаков окисления не наблюдалось. Широкий асимметричный пик, зафиксированный на рентгенограмме (д), можно объяснить наложением рефлексов от плоскостей (100) h-Cr<sub>2</sub>AlC и плоскостей (420), (202) и (421) Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Для покрытия TiAlC были выявлены два отражения при 47 и 47,9° 2θ, которые можно отнести к фазам TiAl<sub>x</sub> (рентгенограмма (а)). Глубину окисления покрытий после отжига при 600°C в течение 1, 3 и 5 ч определяли методом ОЭСТР. Максимальная глубина окисления зарегистрирована для покрытий TiAlC(N). Кроме того, стойкость к окислению покрытия, легированного азотом, была ниже по сравнению с покрытием TiAlC. Глубина окисления покрытий TiAlC(N) увеличивалась со временем, и наблюдалось их полное окисление после выдержки при 600 °C в течение 5 часов. Для покрытий, легированных Cr, глубина окисления при 600 °C была значительно ниже (на уровне 200 нм), значения не увеличивались при увеличении времени отжига с 1 до 5 ч.

При дальнейшем повышении температуры до 800°C на рентгенограммах, полученных для покрытий TiAlC, TiCrAlC, TiCrAlCN ( $x = 0,5$ ) и CrAlCN, пики от оксидных фаз не регистрировались, в то время как на поверхности покрытий TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ), CrAlC и TiAlCN образуются фазы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или TiO<sub>2</sub> как показано на рис. 27 .

В покрытиях TiCrAlCN и TiCrAlC ( $x = 1,5$ ) существенных изменений структуры не наблюдалось, тогда как покрытия TiCrAlC ( $x = 0,5$ ) и CrAlC(N) претерпели фазовые превращения. Как видно на рентгенограммах, фазы h-Cr<sub>2</sub>AlC и CrC<sub>x</sub> (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и/или Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>) присутствуют в покрытиях TiCrAlC ( $x = 0,5$ ) и CrAlC(N). Фазовый состав покрытия CrAlC хорошо согласуется с предсказанным по равновесной фазовой диаграмме Cr-Al-C при 1000°C, а фазовый состав покрытия CrAlCN аналогичен тому, который был определен методом ПЭМ после отжига в вакууме.

После ступенчатого отжига при 600°C в течение 5 ч с последующей термообработкой при 800°C в течение 1 ч глубина окисления реакционных хромсодержащих покрытий составила 290 нм (TiCrAlCN,  $x = 0,5$ ), 140 нм (TiCrAlCN,  $x = 1,5$ ) и 100 нм (CrAlCN). Отметим, что после одноступенчатого отжига при 800°C в течение 1 ч покрытие TiAlCN окислилось лишь частично, так как профиль ОЭСТР указывал на образование сложного оксидного слоя в верхних слоях покрытия. Эксперименты по окислению при более высокой температуре проводились для покрытий, легированных азотом. При нагреве покрытий TiCrAlCN до 1000 °C их кубическая структура сохранялась (рис. 28).

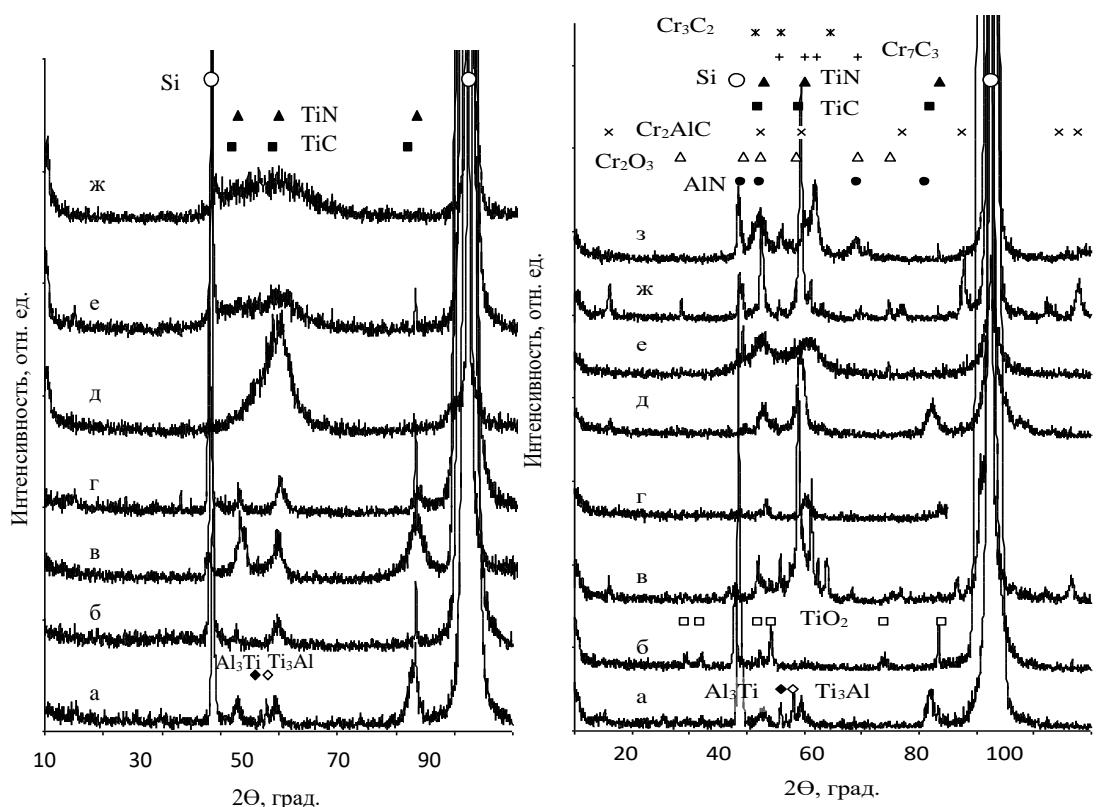


Рисунок 27 - Дифрактограммы покрытий после отжига в течение 1 ч на воздухе при 600 °C  
 (слева): (а) TiAlC; (б) TiAlCN; (в) TiCrAlC ( $x = 0,5$ ); (г) TiCrAlCN ( $x = 0,5$ ); (д) TiCrAlC ( $x = 1,5$ );  
 (е) TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ); (ж) CrAlCN, при 800 °C (справа): (а) TiAlC; (б) TiAlCN; (в)  
 TiCrAlC ( $x = 0,5$ ); (г) TiCrAlCN ( $x = 0,5$ ); (д) TiCrAlC ( $x = 1,5$ ); (е) TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ); (ж)  
 CrAlC; (з) CrAlCN

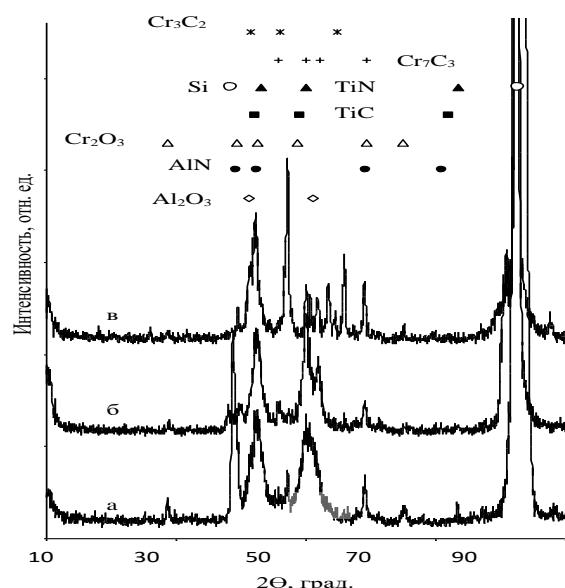


Рисунок 28 - Рентгенограммы покрытий после отжига при 1000 °C в течение 1 ч. (а)  
 TiCrAlCN ( $x = 0,5$ ); (б) TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ); (в) CrAlCN.

Покрытие TiCrAlCN ( $x = 0,5$ ) окислялось полностью, о чём свидетельствовало наличие рефлексов фазы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на дифрактограмме. Рентгенограммы покрытий с высоким содержанием Cr были более сложными. Покрытие TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ) кроме кубической фазы содержало фазы *h*-AlN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, тогда как в случае покрытия CrAlCN были обнаружены фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Элементные профили покрытий TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ) и CrAlCN после многостадийного отжига при 600°C (5 ч), 800°C (1 ч), и 1000°C (1 ч) показаны на рис. 29. Эти покрытия продемонстрировали улучшенную стойкость к окислению по сравнению с другими покрытиями. Видно, что на поверхности покрытий образовалась пленка, состоящая из оксида хрома (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), за которой следует тонкая пленка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, защищающая покрытия от дальнейшего окисления.

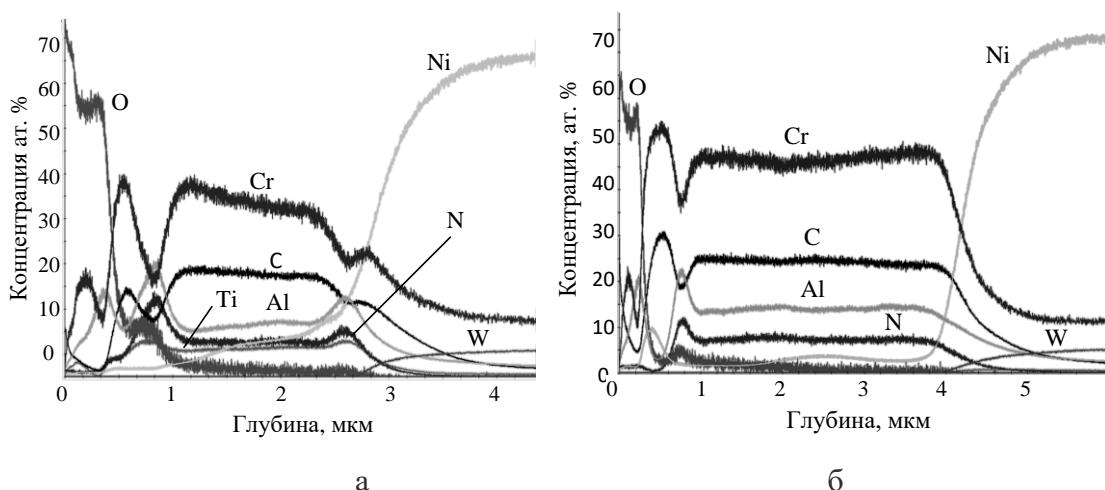


Рисунок 29 - Профили распределения элементов в покрытиях (а) TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ) и (б) CrAlCN после многоступенчатого отжига при 600°C в течение 5 ч, с последующей термической обработкой при температуре 800 °C в течение 1 ч, и при 1000 °C в течение 1 ч.

Процесс окисления сопровождается снижением концентрации азота в покрытиях и обеднением по алюминию в нижележащем слое, что приводит к постепенному обогащению Cr и C и образованию фазы Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и/или Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> под слоем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Полученные данные о поведении покрытий TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ) и CrAlCN при окислении хорошо согласуются с результатами для объемного Cr<sub>2</sub>AlC. Важно отметить, что непосредственно под пленкой карбида хрома наблюдался слой AlNO. Образование этого слоя можно объяснить следующим образом. Хорошо известно, что процесс окисления в Al-содержащих нитридных покрытиях, подвергнутых термообработке, сопровождается как диффузией атомов Al к поверхности покрытия, так и потерей атомов N. Образование CrC<sub>x</sub> приводит к обеднению Cr непосредственно под этим слоем, который действует как барьер для внешней диффузии Al. Внешний слой покрытия, прилегающий к пленке карбида

хрома, обогащается N и Al, и эти элементы реагируют с кислородом с образованием фазы  $\text{AlN}_x\text{O}_y$ . Отметим, что в настоящей работе аналогичные результаты наблюдались для покрытий CrAlCN после одностадийного отжига при 1000°C в течение 1 ч, но поверхностные слои были менее выражены. Полученные результаты показывают более высокую стойкость к окислению при 1000 °C покрытий TiCrAlCN по сравнению с TiCrAlN.

Потенциалы коррозии покрытий 2, 4, 6 и 8 имеют положительные значения 0.44, 0.40, 0.51 и 0.47 В, что соответствует пассивному состоянию. Потенциодинамические поляризационные кривые покрытий на подложках Si, представлены на рис. 30.

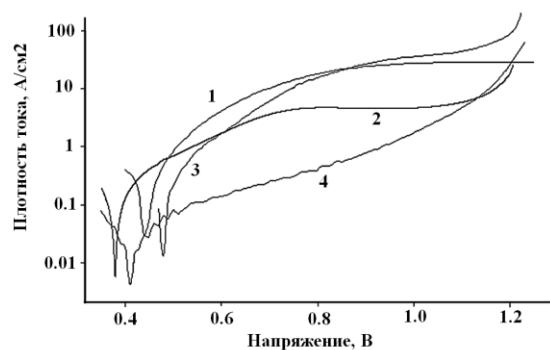


Рисунок 30 - Типичные анодные поляризационные кривые для покрытий 1 — TiAlCN; 2 — TiCrAlCN ( $x = 0.5$ ); 3 — TiCrAlCN ( $x = 1.5$ ); 4 — CrAlCN

Покрытия проявляли устойчивое пассивное поведение в широком диапазоне потенциалов 0,5–1,2 В, что свидетельствует о стабилизации оксидного слоя на поверхности покрытий. Покрытие TiCrAlCN ( $x = 1.5$ ) показало лучшие результаты по сравнению с другими покрытиями, в то время как покрытие CrAlCN характеризовалось более низким значением анодной плотности тока в пассивных условиях, что указывает на то, что пассивный слой из CrO<sub>x</sub> более стабилен по сравнению со слоями на основе TiO<sub>x</sub>. Покрытия, легированные Cr, обладают более положительным коррозионным потенциалом и существенным снижением плотности тока при потенциале пассивации.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Скорость роста покрытия увеличивалась при повышении содержания Cr в мишени. Покрытия имели более низкую концентрацию Al и соотношение Al/Cr по сравнению с используемыми мишениями. С увеличением содержания Cr структура осажденных покрытий изменилась с кубической на смешанную структуру, состоящую из кубической и гексагональной фаз. Было обнаружено, что MAX-фаза Cr<sub>2</sub>AlC кристаллизуется в покрытии TiCrAlC ( $x=1.5$ ), нанесенном при относительно низкой температуре подложки 300°C и высоком напряжении смещения подложки –250 В. Нанесенные покрытия TiAlCN и TiCrAlCN ( $x=0.5$ ) показали максимальную твердость 31–35 ГПа. Покрытие TiAlCN также продемонстрировало

стабильный низкий коэффициент трения по отношению к WC–Со в диапазоне 0,15–0,25. Для покрытий с высоким содержанием Cr, нанесенных в смеси Ar+15%N<sub>2</sub>, твердость была значительно ниже 24 ГПа, а установившиеся значения коэффициента трения находились в диапазоне 0,55–0,65.

Покрытия TiAlCN и TiCrAlCN ( $x=1,5$ ) показали наилучшую термическую стабильность в том, что касается фазового превращения. Их кубическая структура была стабильной в диапазоне температур 20–1200 °C, в то время как структура покрытия CrAlCN претерпевала фазовые превращения при отжиге. Размер зерен нанокомпозитного покрытия TiAlCN лишь незначительно увеличился при отжиге до 1200°C. В случае покрытия TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ) размер зерна не изменился после термообработки при 800°C, но быстро увеличивался при дальнейшем нагревании. Покрытие CrAlCN показало увеличение размера зерна уже после отжига при 800°C. После отжига твердость покрытий TiCrAlCN ( $x = 0,5$ ) и CrAlCN уменьшилась. Твердость покрытия TiCrAlCN ( $x = 1,5$ ) увеличилась с 25 ГПа до 38 ГПа, достигнув максимального значения при 800°C, а затем резко снизилась. Твердость покрытия TiAlCN незначительно снизилась с 31 до 25 ГПа при нагреве до 1200°C.

Покрытия TiCrAlCN ( $x=1,5$ ) и CrAlCN с высоким содержанием Cr были более устойчивы к окислению и демонстрировали лучшие электрохимические свойства по сравнению с покрытиями TiCrAlCN ( $x= 0,5$ ) и TiAlCN. Процесс окисления сопровождался потерей азота и диффузией алюминия к поверхности покрытий, что приводило к образованию слоистой структуры, состоящей из поверхностных плёнок Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и AlNxOy. Образование богатых Al оксидных слоев предотвращало интенсивное окисление покрытий TiCrAlCN и CrAlCN.

Особое внимание в работе было уделено определению закономерностей получения покрытий со структурой MAX-фаз. Для этих целей применялись мишени с максимальной объёмной долей MAX-фаз. Было установлено, что покрытия в системах Cr-Al-C, Ti-Al-C, осаждённые при 400°C, состояли из фаз Cr<sub>2</sub>C, TiC с растворённым в них Al, при этом они имели невысокие трибологические характеристики при комнатной и повышенных (100–700°C) температурах: 0.3 (20°C), 0.5 (100°C), 0.6 (600–700°C), 0.9 (200°C, 500°C), 1.1 (300°C), 1.2 (400°C) для Ti-Al-C, 0.8 (600°C), 0.9 (20, 200, 700°C), 1.0 (500°C), 1.1 (100, 300, 400°C) для Cr-Al-C [305]. Отжиги данных покрытий, осаждённых на модельные подложки из кремния, приводили к выделению кристаллитов MAX-фазы, однако их доля была невелика, а фазовый переход приводил к растрескиванию и отслаиванию покрытий Ti-Al-C, Cr-Al-C. В образцах системы Cr-Ti-Al-C на подложках из Ni в исходном состоянии обнаруживалась кубическая фаза типа (Ti,Cr,Al)C. Вакуумный отжиг приводил при 800°C к выделению MAX-фазы h-Cr<sub>2</sub>AlC, кроме того в структуре присутствовали также фазы Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Проведённые после отжига трибологические испытания показали, что наличие MAX-фазы не улучшает

триботехнические свойства покрытий ( $f=1.1$  при  $20^{\circ}\text{C}$ ). Наиболее интересные результаты были получены для покрытий Cr-Al-C осаждённых на никелевый и твёрдый сплавы, оксид алюминия ВОК-130 при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Рентгенограммы покрытий представлены на рис 31а. Покрытия содержали фазу  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , а также некоторое количество карбида хрома.

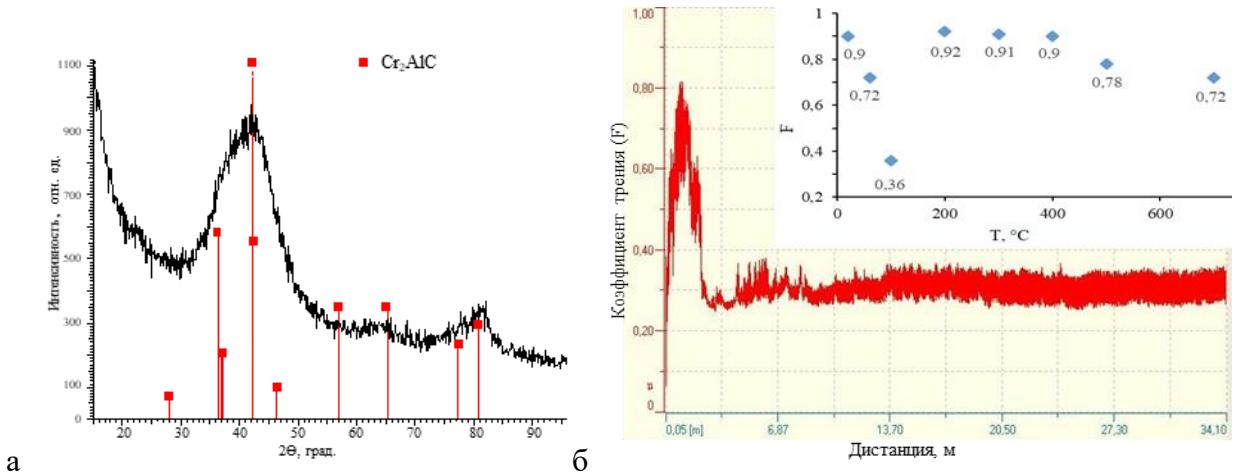


Рисунок 31 – Рентгенограмма (а), зависимость коэффициента трения от дистанции (б) и среднего значения коэффициента трения от температуры (вставка) покрытия h- $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , полученного на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $1000^{\circ}\text{C}$

Испытания при комнатной температуре показали, что после короткого этапа приработки покрытия имеют достаточно низкий и стабильный коэффициент трения на уровне 0.3-0.35 (рис. 31б), что существенно ниже, чем для аналогичных покрытий, осаждённых при  $400^{\circ}\text{C}$  (коэффициент трения  $\sim 0.9$ ). Кроме того, покрытия с  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  демонстрировали неплохую износостойкость на уровне  $3.4 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ , в то время как покрытия на основе карбида хрома, полученные из той же мишени при  $400^{\circ}\text{C}$ , полностью изнашивались на короткой дистанции. Образец с покрытием  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , испытанный при непрерывном подъёме температуры, имел достаточно высокий коэффициент трения (0.7-0.9) при  $T > 150^{\circ}\text{C}$  (рис. 31б). Полученные результаты показывают, что структура MAX-фазы не работает на снижение коэффициента трения при высоких температурах, что может быть объяснено формированием оксидов алюминия и/или хрома, которые, во-первых, обладают абразивными свойствами, а во-вторых, могут участвовать в адгезионном взаимодействии с материалом контр-тела ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Образец покрытия Cr-Al-C, осаждённый с помощью магнетронного напыления при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$ , был дополнительного подвергнут отжигу в углеродсодержащей засыпке в течение 1 ч при  $1000^{\circ}\text{C}$  с целью повышения концентрации углерода в покрытии, необходимого для формирования структуры типа MAX, поскольку известно, что при

распылении мишеней-катодов со структурой MAX-фаз, осаждаемые покрытия характеризуются недостатком углерода. На дифрактограмме образца после термической обработки чётко видны острые пики фазы h-Cr<sub>2</sub>AlC (на рисунке 32а показаны точками), а также следы образовавшихся карбидных фаз (CrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), т.е. наблюдалось разделение фаз и рекристаллизация MAX-фазы. Испытания при комнатной и повышенных температурах показали, что образовавшаяся структура с преобладанием MAX-фазы имеет во всём диапазоне температур достаточно низкий коэффициент трения (по сравнению с образцом до отжига, а также TiAlC, CrTiAlC). Результаты показаны на рис. 32б. Эффект от добавления углерода стабилен вплоть до 700°C, что свидетельствует об образовании высокотемпературной фазы h-Cr<sub>2</sub>AlC, а не фазы типа DLC, рабочие температуры и смазывающее действие которой ограничены 300-400°C.

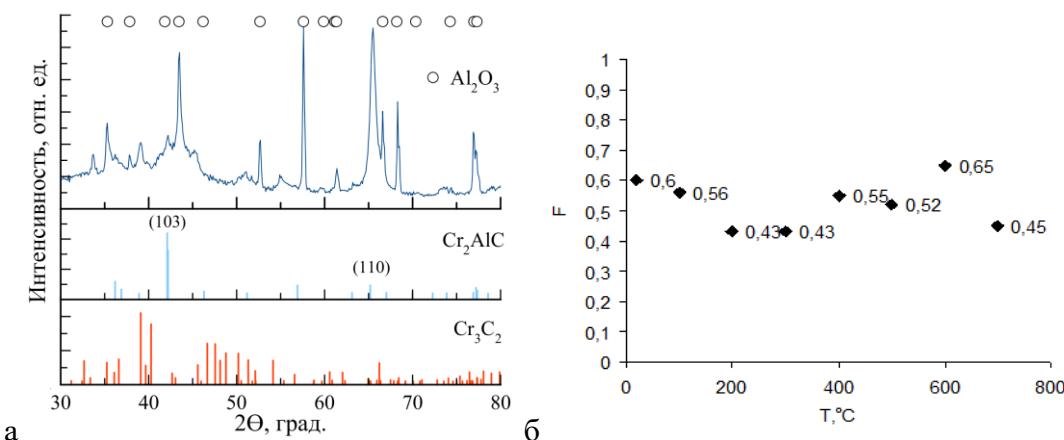


Рисунок 32 – Рентгенограмма (а) и зависимость коэффициента трения от температуры (б) для покрытия Cr-Al-C после отжига в углеродсодержащей среде.

Таким образом, апробированы различные пути повышения концентрации MAX-фаз в покрытиях Ti-Al-C и Cr-Al-C, включая нагрев подложки при осаждении, отжиги в вакууме и углеродных засыпках. Проведены исследования трибологических свойств покрытий при комнатной и повышенной температурах. Установлено, что повышение концентрации фазы h-Cr<sub>2</sub>AlC в покрытиях Cr-Al-C приводит к снижению коэффициента трения с 0.8 до 0.3. Дополнительный отжиг с целью повышения концентрации углерода в покрытиях, позволяет получать покрытия, обладающие коэффициентом трения 0.43-0.65 в диапазоне температур 20-700°C.

### 3.3. Покрытия на основе TiCN с добавками Si, Cr, Al, Ni

Концепция, реализованная в покрытиях Ti-Cr-B-N (nc-TiCrN/a-CrB<sub>2</sub>/a-BN) была использована для создания покрытий в системе Ti-Cr-Si-C-N со структурой типа nc-TiCrCN/a-SiCN/a-C. Покрытия в системе Ti-Cr-Si-C-N были получены при использовании газовых смесей Ar-N<sub>2</sub> с содержанием 0, 15 и 25 % азота [297].

Химический состав покрытий, определённый методом РФЭС приведён в табл. 11. В системе Ti-Cr-Si-C-N было получено три группы покрытий, в которых отношение (Ti+Cr)/(Si+C+N) понижалось с 0.89 до 0.75 и далее до 0.69 по мере возрастания парциального давления азота. Все элементы, по данным ОЭСТР, были распределены равномерно по толщине покрытий. Помимо основных элементов в покрытиях было обнаружено небольшое количество кислорода (не более 3-4 ат. %), что связано с проникновением этого элемента из рабочего газа и материала СВС-мишеней.

Таблица 11 - Составы и свойства покрытий Ti-Cr-Si-C-N

№	P <sub>N2</sub> , %	Химический состав покрытий, ат.%					Механические свойства покрытий				Трибологические свойства покрытий		E <sub>kopp</sub> , В
		Ti	Cr	Si	C	N	H, ГПа	E, ГПа	W <sub>e</sub> , %	Lc, H	f*	Vw×10 <sup>-7</sup> , мм <sup>3</sup> Н <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	
1	0	28	19	6	36	11	22	280	69	38	0.49	11.5	0.62
2	15	26	17	7	28	22	27	330	73	42	0.35	14.9	0.65
3	25	25	16	8	23	28	33	370	48	50	0.53	17.0	0.67

\* средний на 300 м

На рис. 33 представлено характерное РЭМ-изображение поперечного излома покрытия, полученного в Ar-25%N<sub>2</sub>, нанесённого на подложку из твёрдого сплава. Видно, что покрытие имеет равноосную структуру без столбчатых элементов. Согласно полученным электронограммам (рис. 33) основной структурной составляющей покрытий являлась ГЦК-фаза типа NaCl. Наблюдалась сильная текстура (100), совпадающая с направлением роста покрытий. Для покрытий Ti-Cr-Si-C-N период решётки ГЦК фазы уменьшался от 0.431 нм, что близко к значению для TiC (0.433 нм), до 0.427 нм при увеличении концентрации азота в покрытиях. Кроме ГЦК-фазы на дифрактограммах покрытий Ti-Cr-Si-C-N был обнаружен

сильно уширенный пик в положении  $2\Theta=15.5^0$ , который можно отнести к аморфной фазе на основе нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , линия (100), JSPDS карточка №76-1695).

По данным РФЭС основу покрытия Ti-Cr-Si-C-N №3 составляет фаза  $(\text{Ti},\text{Cr})(\text{C},\text{N})$ , о чём свидетельствует наличие максимумов на энергетических спектрах  $\text{Ti}2\text{p}$ ,  $\text{Cr}2\text{p}$ ,  $\text{C}1\text{s}$  и  $\text{N}1\text{s}$  соответственно в положениях 454.9 эВ ( $\text{TiN}$  и  $\text{TiC}$ ), 574.5 эВ ( $\text{CrNx}$  и  $\text{CrCx}$ ), 282.1 эВ ( $\text{TiC}$  и  $\text{CrCx}$ ) и 396.9 эВ ( $\text{TiN}$  и  $\text{CrN}$ ). На спектре  $\text{Si}2\text{p}$  был обнаружен пик в положении 101.0 эВ (рис. 34). Это значение находится между энергиями связи кремния в фазах  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (101.5 эВ) и  $\text{SiC}$  (100.4 эВ). Учитывая данные РФА, можно заключить, что в покрытии №3 присутствует ГЦК-фаза  $(\text{Ti},\text{Cr})(\text{C},\text{N})$  и аморфный карбонитрид кремния. Размер кристаллитов ГЦК-фазы для покрытий Ti-Cr-Si-C-N составлял: 3-25 нм (данные ПЭМ) и 10 нм (РФА). Пики 1180 и 1680 см<sup>-1</sup> на КРС спектрах соответствовали фазе аморфного углерода (a-C) (рис. 34в) [306].

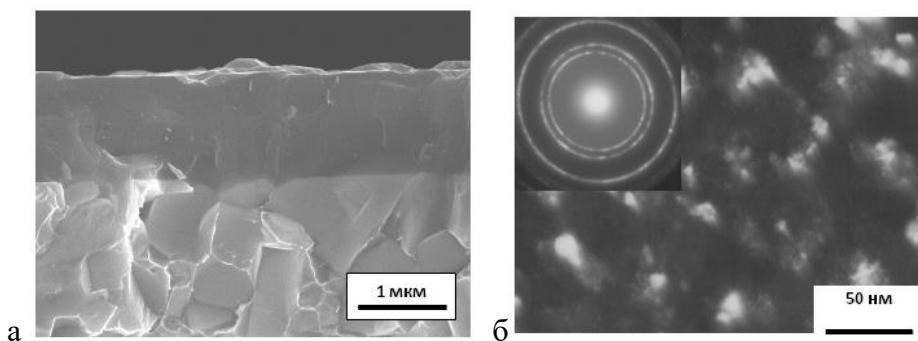


Рисунок 33 - РЭМ-изображение излома (а), темнопольное ПЭМ-изображение структуры и электронограмма (б) покрытия TiCrSiCN

а

б

в

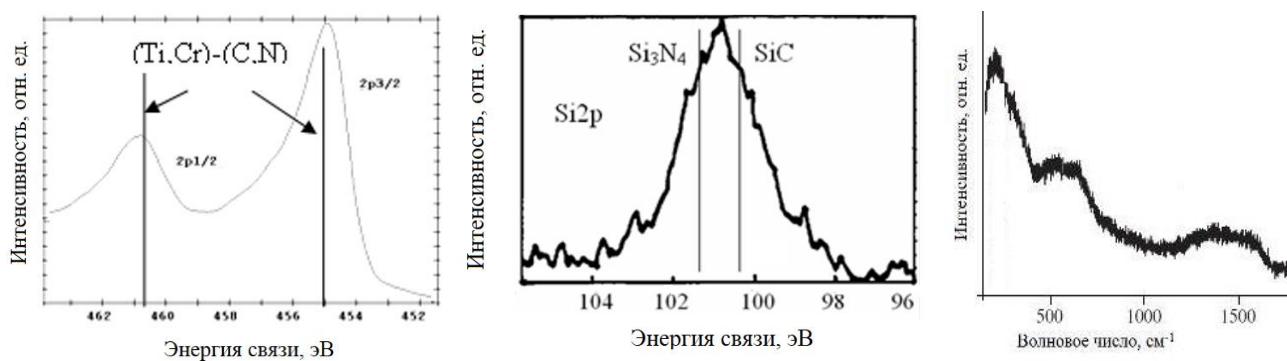


Рисунок 34 - РФЭС ( $\text{Ti}2\text{p}$ ,  $\text{Si}2\text{p}$ ) (а,б) и КРС (в) спектры покрытия Ti-Cr-Si-C-N

Наблюдалось существенное увеличение адгезионной прочности и механических свойств покрытий Ti-Cr-Si-C-N при увеличении содержания азота (табл. 11), что можно связать с изменением напряжений, а также ростом концентрации аморфной фазы на основе карбонитрида кремния и приближением размера кристаллитов к оптимальному.

Средние величины коэффициента трения (20C, 5H, 10см/с, 3-мм WC-Co), определённые на первых 300 м дистанции после стадии приработки, представлены в табл. 11. Наименьший коэффициент трения в системе Ti-Cr-Si-C-N на уровне 0.35 был зафиксирован для покрытий, нанесённых при содержании азота 15%, что несколько выше, чем значения 0.2-0.3 для покрытий Ti-C-N. Скорость износа, определенная на основе анализа двухмерного профиля канавки износа, для покрытий Ti-Cr-Si-C-N находилась в интервале  $(11.5-17.0) \times 10^{-7}$   $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Наблюдалось тенденция к увеличению скорости износа при увеличении содержания азота.

Исследование термической стабильности покрытий TiCrSiCN показало, что размер кристаллитов ГЦК-фазы (Ti,Cr)CN при нагреве в вакууме с 20 до 1200°C возрастает с 13 до 15 нм, при этом значения твёрдости и упругого восстановления снижаются всего на 20-30%, что свидетельствует о высокой термической стабильности покрытий.

Типичные ОЭСТР-профили покрытий TiCrSiCN после окисления представлены на рис. 35. Глубина окисления TiCrSiCN после отжигов на воздухе при температурах 800, 900 и 1000°C по данным ОЭСТР составила 220, 540 и 1100 нм соответственно. Высокая жаростойкость обеспечивается формированием поверхностных слоёв, на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , что подтверждается результатами РФА. Для покрытий Ti-Cr-Si-C-N жаростойкость несколько повышалась при увеличении содержания азота. Таким образом, покрытия Ti-Cr-Si-C-N имеют высокую жаростойкость до 1000°C, что существенно выше, чем у покрытий TiN (500-600°C) и Ti-C-N (300-400°C).

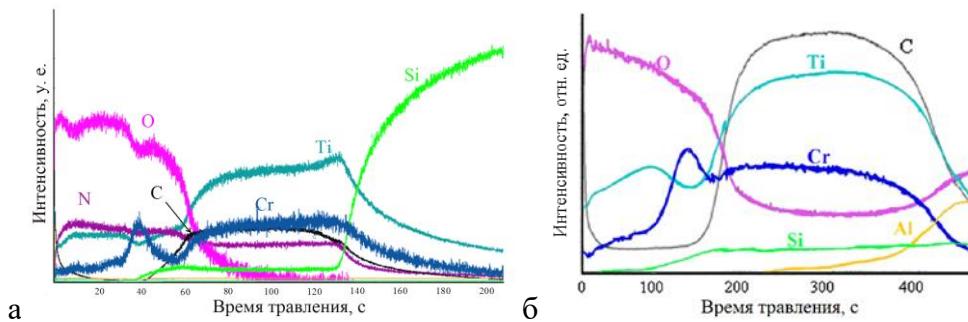


Рисунок 35 – Профили распределения элементов по толщине покрытий TiCrSiCN после отжигов при 900°C (подложка Si) (а) и 1000°C (подложка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (б)

Коррозионная стойкость покрытий Ti-Cr-Si-C-N в 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  возрастает при увеличении содержания азота в покрытиях (табл. 11), что связано с ростом содержания аморфной фазы на основе SiCN, а также измельчением структуры покрытий. Потенциал свободной коррозии в 5H  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для TiCrSiCN (15%N<sub>2</sub>) составил +0.68 В, в то время как TiCN продемонстрировал +0.59 В.

Для понимания перспективности разрабатываемых покрытий были проведено сравнительное исследование TiCrSiCN с покрытиями TiCN и TiSiCN при использовании в качестве подложки ВК6М [307]. Осаждение проводилось в газовой среде Ar-15%N<sub>2</sub>. Сравнительные характеристики покрытий представлены в таблице 12. Близкие значения коэффициента трения для покрытий были получены при использовании в качестве контроллера стали 440С и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Коэффициенты трения для покрытий TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN составляли ~0.25, ~0.35 ~0.35 для шарика из 440С. Коэффициенты трения в паре с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для покрытий TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN составляли ~0.25, ~0.80, 0.35-0.40. Минимальный приведённый износ V<sub>w</sub>=2.1x10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>N<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> имело покрытие TiCN, легирование кремнием почти вдвое ухудшало этот показатель. Покрытие TiCrSiCN имело среднее значение V<sub>w</sub>. Результаты ударно-динамических испытаний при 500 и 1000 Н, показали, что минимальные радиус и глубину кратера имеют покрытий Ti-Cr-Si-C-N (табл. 12). Максимальная температура (T), при которой покрытие сопротивляется окислению, возрастила в ряду TiCN-TiSiCN-TiCrSiCN.

Таким образом, покрытия TiCrSiCN существенно превосходят покрытия TiCN по твёрдости и жаростойкости, при этом незначительно уступая им по трибологическим характеристикам, определяемых в условиях трения скольжения.

Таблица 12 – Сравнительные характеристики покрытий TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN

	H, ГПа	E, ГПа	W, %	H/E	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> , ГПа	f*	Vw x10 <sup>-6</sup> мм <sup>3</sup> Н <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	500 Н		1000 Н		T, °C
								R, мкм	h, мкм	R, мкм	h, мкм	
TiCN	17	293	48	0,058	0,057	0.25	2.1	174	0.71	245	1.7	400
TiSiCN	43	447	61	0,096	0,398	0.35	3.8	161	0.75	227	1.9	700
TiCrSiCN	36	373	58	0,097	0,335	0.35	3.0	174	0.58	246	1.6	1000

\* шарик 440с

Покрытия на основе карбонитрида титана в системе TiAlNiCN были получены при варьировании содержания азота с использованием магнетронного напыления на постоянном токе и в режиме ВМИМН [308].

При увеличении концентрации азота в газовой смеси в покрытиях происходило закономерное повышение концентрации N с 0 до 38 ат.% и соотношения (Ti+C+N)/(Ni+Al) с 4.3 до 7.3, а также снижение соотношения Ti/(C+N) с 1.1 до 0.5 (табл. 13).

Таблица 13 – Состав и структурные характеристики покрытий TiAlNiCN

Покрытие	Режим	%N <sub>2</sub>	Концентрация элементов, ат.%					(Ti+C+N)/(Ni+Al)	Ti/(C+N)	TiCN*		NiAlx**	
			Ti	Al	Ni	C	N			a, нм	d, нм	a, нм	d, нм
1	MH	0	42	10	9	39	0	4,3	1,1	0.430/0.431	2.9/2.4	0.362	17.5
2	MH	15	33	7	7	24	29	6,1	0,6	0.426/0.426	3.1/2.7	0.360	13.3
3	MH	25	29	6	6	21	38	7,3	0,5	0.423/0.425	3.1/2.7	0.358	15.5
4	BМИMH	0	40	8	8	44	0	8,3	0,9	0.434/0.437	4.0/3.9	0.358	2.9

\* по линиям (111)/(200)

\*\* по линиям (111) для покрытия 1 и (210) для покрытий 2 и 3.

\*\*\* порошковый стандарт TiC имеет a=0.43270 нм, а Ni<sub>3</sub>Al a=0.35891 нм

Помимо основных элементов в покрытиях было обнаружено не более 2 ат. %O. Переход от режима MH к режиму BМИMH приводил к повышению содержания углерода в покрытиях с 39 до 44 ат. %. Концентрация примеси кислорода достигала 9 ат.%, что может быть связано с более интенсивным проникновением загрязнений из остаточного газа вследствие более низкой скорости осаждения покрытий в режиме BМИMH.

Исследования поперечных изломов покрытий, показали, что покрытия Ti-Al-Ni-C-N обладали плотной однородной структурой. Скорость роста покрытий повышалась при увеличении концентрации азота в газовой смеси, и составляла 36, 44 и 50 нм/мин для покрытий 1,2 и 3 соответственно. Скорость роста покрытий в режиме BМИMH составляла 17 нм/мин, что почти вдвое ниже, чем для покрытия 1, полученного в режиме MH.

Согласно результатам РФА на дифрактограммах покрытий 1-3 присутствовали сильно уширенные линии (111), (200), (220) от ГЦК-фазы на основе TiC(N), а также пики высокой интенсивности в положениях 43.3° (покрытие 1) и 56-57° (покрытия 2 и 3), которые объясняются присутствием второй ГЦК-фазы на основе Ni<sub>3</sub>Al с линиями (111) и (210) соответственно. Введение азота в состав покрытий приводило к изменению текстуры фазы Ni<sub>3</sub>Al. Средний размер кристаллитов фаз TiC(N) и Ni<sub>3</sub>Al незначительно зависит от содержания азота и составляет ~3 нм и ~15 нм соответственно. Период решётки ГЦК-фазы TiC(N) при увеличении концентрации N снижался с 0.430 до 0.423 нм (линия (111)), вследствие того, что атомы N, имеющие меньший диаметр замещали позиции C в неметаллической подрешётке TiC(N). Период решётки Ni<sub>3</sub>Al уменьшался с 0.362 до 0.358 нм. Учитывая соотношения (Ti+C+N)/(Ni+Al) и Ti/(C+N) (Табл. 13), можно сделать заключение, что введение азота приводит к увеличению содержания ГЦК-фазы в покрытиях и отклонению от стехиометрии ГЦК-фазы на основе TiCN (повышением концентрации

вакансий также можно объяснить снижение значений периода решётки). Соотношение Ni/Al для покрытий с разным содержанием азота составляло ~1. Переход от режима МН к режиму ВМИМН приводил к увеличению размера кристаллитов TiCN на 60-70% и уменьшению размера кристаллитов Ni<sub>3</sub>Al почти в 6 раз, период решёток был близок к значениям для порошковых стандартов ( $a_{TiC}=0.4327$  нм,  $a_{Ni_3Al}=0.3589$  нм). На спектрах комбинационного рассеяния света покрытий 1-3 наблюдались пики в положениях 220, 350, 510 и 650 см<sup>-1</sup>, соответствующие TiCN, а также пик в положении 1350-1580 см<sup>-1</sup> от фазы алмазоподобного углерода.

Покрытия, полученные в Ar, имели максимальных значения H=34 ГПа, E=320 ГПа и W=74 % (табл. 14).

Таблица 14 – Свойства покрытий TiAlNiCN

№	H, ГПа	E, ГПа	W, %	H/E	$H^3/E^2$ , ГПа	Lc <sub>2</sub> , H	f	Vw x10 <sup>-6</sup> , мм <sup>3</sup> Н <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	φ, В	I, mA/см <sup>2</sup>
1	34	320	74	0.106	0.384	8	$0.255\pm0.014$	4.6	0.60	$8.1*10^{-5}$
2	27	270	76	0.100	0.270	8	$0.206\pm0.025$	2.3	0.59	$1.2*10^{-4}$
3	26	250	71	0.104	0.281	9	$0.263\pm0.036$	2.2	0.57	$2.0*10^{-4}$
4	24	200	73	0.120	0.346	>30	$0.175\pm0.018$	4.7	0.50	$7.0*10^{-5}$

Наблюдаемое понижение механических свойств при увеличении содержания азота может быть объяснено снижением внутренних напряжений, а также отклонением состава ГЦК-фазы на основе TiCN от стехиометрии. Покрытие 4, полученное в режиме ВМИМН, показало твердость 24 ГПа и модуль упругости 200 ГПа. Более низкие значения этих свойств по сравнению с покрытием 1, нанесенным в тех же условиях в режиме МН, могут быть связаны с избытком углерода в составе покрытия. Разрушение покрытий МН носило адгезионный характер, с выраженным отслоениями до подложки, возникающими при нагрузках 5-15 Н. В случае ВМИМН покрытия TiAlNiC вплоть до максимальной нагрузки 30 Н наблюдалось когезионное разрушение, проходящее по материалу покрытия.

Коэффициент трения покрытия 1 составляет f~0.26 и сохраняется стабильным на протяжении всего испытания. Для покрытий 2 и 3 значения f колебались в пределах 0.16-0.25 и 0,17-0.36 соответственно. Покрытие 4, полученное в режиме ВМИМН, обладало также стабильным коэффициентом трения f=0.175±0.018, причем значения были ниже, чем для покрытий, осажденных методом МН, что может быть объяснено более высоким содержанием углерода, играющего роль твердой смазки в процессе трения. Приведенный износ составил  $4.6*10^{-6}$ ,  $2.3*10^{-6}$ ,  $2.3*10^{-6}$  и  $4.7*10^{-6}$  мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup> для покрытий 1, 2, 3 и 4 соответственно. Значения потенциала коррозии в 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для покрытий TiAlNiCN были

близкими и лежали в диапазоне от +0,50 до +0,60 В. Покрытия, осажденные в среде с 15% и 25% азота, демонстрируют более высокую плотность тока коррозии ( $1,2$  и  $2,0 \cdot 10^{-4}$  мА/см<sup>2</sup>) в сравнении с нереакционным покрытием ( $8,1 \cdot 10^{-5}$  мА/см<sup>2</sup>). Минимальным значением  $7,0 \cdot 10^{-5}$  мА/см<sup>2</sup> характеризуется покрытие 4, полученное методом ВМИМН.

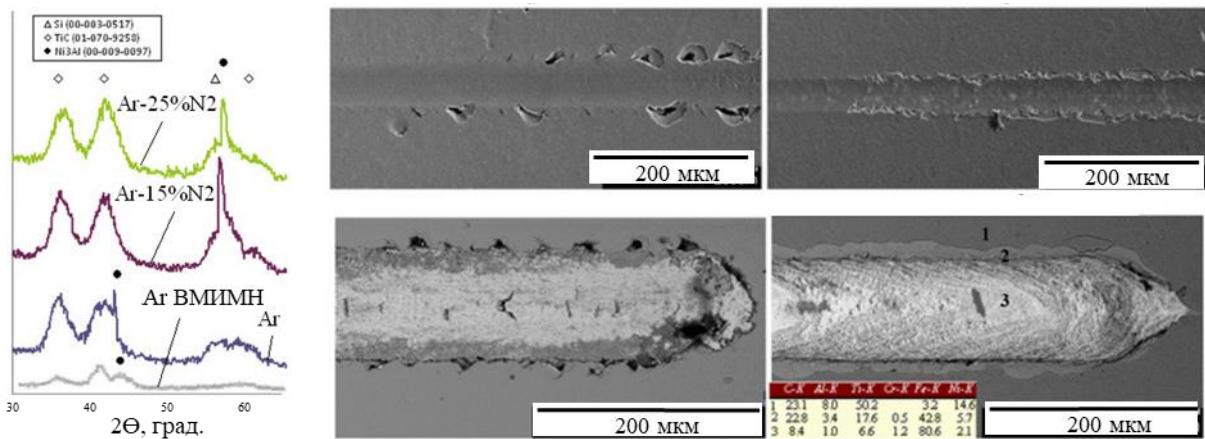


Рисунок 36 – Дифрактограммы и РЭМ-изображения покрытий TiAlNiCN, полученных в режимах МН и ВМИМН после скратч-испытаний при нагрузке 5-15 (верхний ряд) и 30 Н (нижний ряд).

Исследования покрытий на никелевом сплаве после ступенчатых отжигов показали, что предельные температуры, до которых покрытия сопротивляются окислению составляют 600°C для нереакционных (толщина оксидной плёнки 750 нм) и 700°C для реакционных (590 нм) МН покрытий. В случае ВМИМН покрытия глубина окисления при температурах 600, 700 и 800°C составляет 650, 1500 и 2600 нм соответственно. Важно отметить, что даже при 700 и 800°C в покрытии не происходит полного выгорания углерода, как в образце 1 полученном в режиме МН, что вероятно связано с более плотной структурой покрытия.

Таким образом, впервые получены и исследованы покрытия на основе карбонитрида титана в системах Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Ni-C-N. Определены закономерности влияния содержания азота в газовой среде и режимов магнетронного напыления на характеристики покрытий.

### 3.4. Покрытия MeBN (Me=Cr, Mo, Zr)

Результаты комплексного исследования покрытий TiBN, TiCrBN, TiSiBN, TiAlSiBN, позволившие установить закономерности влияния химического и фазового состава на механические, трибологические свойства, термическую стабильность и жаростойкость покрытий, продемонстрировали перспективность создания новых покрытий на основе боридных систем. При наличии исчерпывающих результатов по титансодержащим покрытиям на основе Ti-B-N, остается пробел, связанный с покрытиями на основе других переходных металлов. Закономерным продолжением данного направления является разработка покрытий MeBN (Me: переходный металл). Наиболее интересными с научной и практической точки зрения являются боронитридные покрытия на основе Cr, Mo, Zr. Представляется важным установление взаимосвязей фазового состава, структурных характеристик и свойств покрытий MeBN (Me: Cr, Mo, Zr), получаемых распылением боридных мишней, от содержания азота.

Исследования начаты с системы Cr-B-N. Проведены эксперименты по нанесению покрытий Cr-B-N методом магнетронного напыления в средах Ar, Ar+10%N<sub>2</sub>, Ar+15%N<sub>2</sub>, Ar+25%N<sub>2</sub> [309, 310]. Результаты определения химического состава методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) представлены на рис. 37. Фазовый состав определялся с помощью РФЭС (рис. 37).

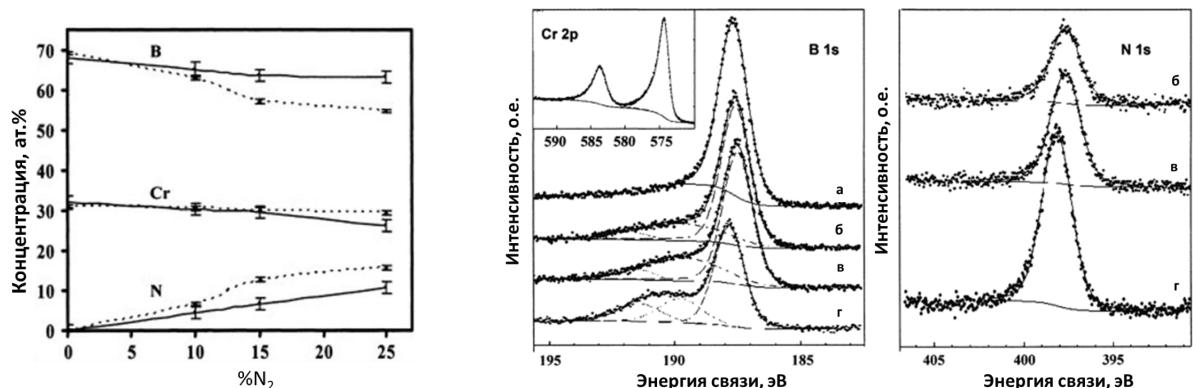


Рисунок 37 – Зависимость элементного состава покрытий Cr-B-N от содержания азота в газовой смеси, по данным ВИМС (сплошные линии) и PCMA (штриховые линии) (слева). РФЭС-спектры Cr2p, B1s, N1s покрытий Cr-B-N, осажденных в Ar (а), Ar+10%N<sub>2</sub> (б), Ar+15%N<sub>2</sub> (в) и Ar+25%N<sub>2</sub> (г) (справа).

Оба метода (PCMA и ВИМС) показали аналогичные результаты для 0 % и 10 %N<sub>2</sub>, тогда как для более высоких содержаний N<sub>2</sub> данные PCMA показали более высокие концентрации азота и более низкие концентрации бора в покрытии, чем ВИМС. Следует

отметить, что отношение B/Cr находилось в пределах 2,1–2,4 (ВИМС) или 1,9–2,2 (РСМА) и существенно не изменялось при увеличении концентрации N<sub>2</sub> в газовой смеси. Покрытия также содержали углерод и кислород в количестве 2,0–2,5 ат.%. Структурные исследования методами РФА и ПЭМ показали, что все покрытия Cr-B-N имеют гексагональную плотноупакованную структуру типа AlB<sub>2</sub> (рис.38,39). Других кристаллических фаз обнаружено не было.

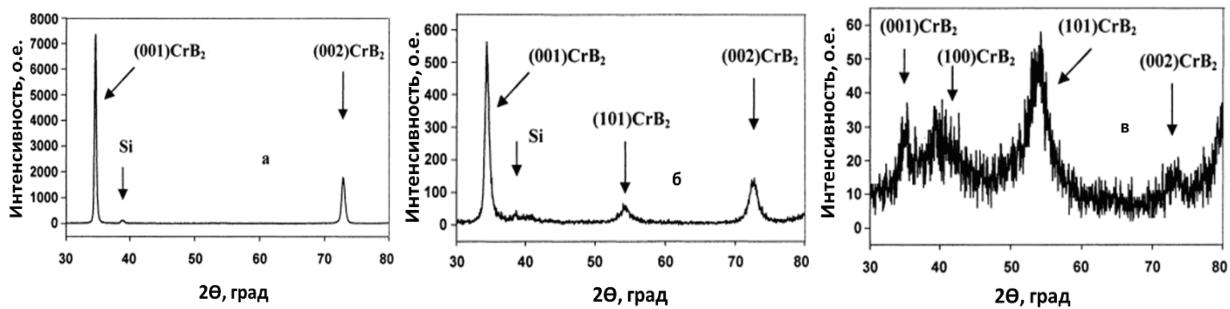


Рисунок 38 - Рентгенограммы покрытий Cr-B-N, нанесенных на подложки из Si в Ar (а), Ar + 10%N<sub>2</sub> (б) и Ar + 25%N<sub>2</sub> (в).

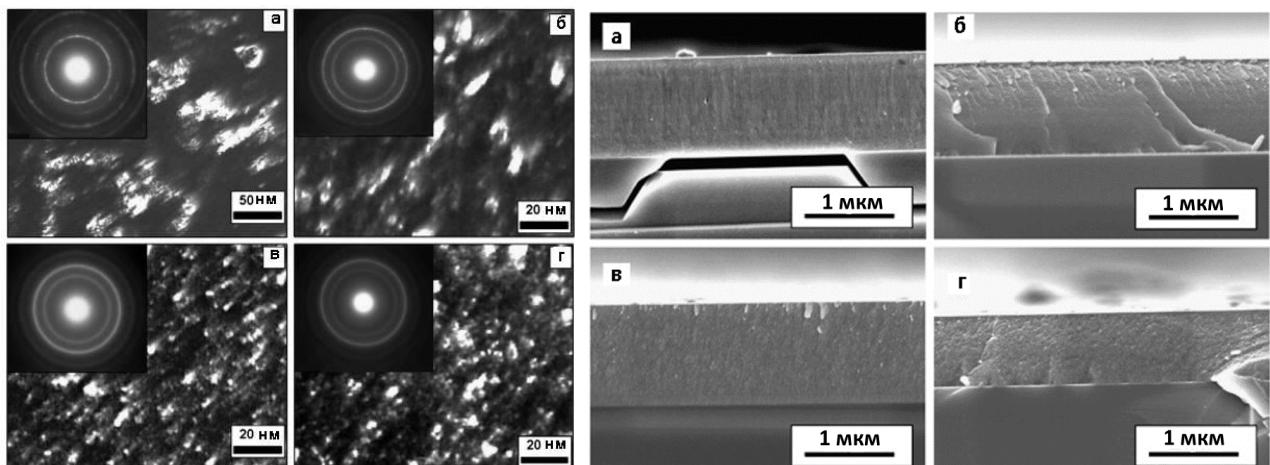


Рисунок 39 - Темнопольные ПЭМ изображения микроструктуры и соответствующие им электронограммы (слева) и РЭМ-изображения поперечных изломов покрытий (справа), осажденных в Ar (а), Ar + 10%N<sub>2</sub> (б), Ar + 15%N<sub>2</sub> (в) и Ar + 25%N<sub>2</sub> (г)

Покрытия, осажденные в Ar-10%N<sub>2</sub>, были сильно текстурированы в направлении (001), перпендикулярном поверхности подложки. Предпочтительная ориентация (001) становилась менее выраженной при дальнейшем повышении содержания азота в газовой смеси. Согласно темнопольным ПЭМ изображениям (рис.39), средний размер кристаллитов уменьшался с 15–17 нм для нереакционных покрытий до 5 и 3 нм для пленок, осажденных в газовых смесях с

10 % и 15–25 % N<sub>2</sub>. Размер кристаллитов также рассчитывали по полной ширине на полувысоте линий (001), (101) и (100) на рентгенограммах. Размер кристаллитов CrB<sub>2</sub> (001) уменьшался с 60–70 нм до 10 нм при введении азота. При этом кристаллиты CrB<sub>2</sub> были вытянуты в направлении роста покрытия, что характерно для покрытий, осажденных методом МН (Модель Fortuna). Отношение длины к ширине кристаллитов уменьшилось с 4–5 до 2–3 при повышении концентрации азота в газовой смеси с 0 до 25%.

РФЭС-спектры Cr<sub>2</sub>p для всех покрытий Cr-B-(N) имеют основной пик при 574,4 эВ (рис. 37), что близко к значениям для фазы CrB<sub>2</sub> (574,3–574,4 эВ). Пленки, осажденные в Ar, имели единственный пик на спектре B1s при энергии связи 187,7 эВ, тогда как реакционные покрытия показали наложение пиков вблизи 187,8 эВ и 190,5 эВ. Эти пики можно отнести к CrB<sub>2</sub> (187,6–188,0 эВ) и BN (190,5 эВ). Единственный пик около 398,0 эВ на спектрах N1s соответствует BN (398,1 эВ). Поскольку фаза BN не наблюдалась дифракционными методами, она находится в аморфном состоянии (a-BN). Согласно результатам РФЭС отношение объёмных концентраций фаз a-BN и nc-CrB<sub>2</sub> увеличивалось при повышении концентрации азота в газовой смеси. Покрытия Cr-B-N с максимальной концентрацией азота могут также содержать небольшое количество оксида бора (191,0–192,2 эВ). Фазы CrB, Cr<sub>2</sub>B, CrN и Cr<sub>2</sub>N не были обнаружены по данным структурных исследований. Суммируя данные РФА, ПЭМ и РФЭС, можно сделать вывод о том, что покрытия, осажденные в атмосфере Ar, состоят из гексагональной фазы h-CrB<sub>2</sub>, тогда как пленки, полученные в газовых смесях Ar+N<sub>2</sub>, состоят из смеси гексагональной фазы h-CrB<sub>2</sub> и аморфной фазы a-BN.

Типичные РЭМ-изображения структуры покрытий Cr-B и Cr-B-N, осаждённых на Si, показаны на рис. 39. Образцы, полученные в Ar, обладали плотной столбчатой структурой. Диаметр столбчатого элемента составлял 10–30 нм, что близко к среднему размеру кристаллитов, определённому в горизонтальной плоскости. Длина столбчатого элемента значительно больше, чем размер в направлении роста. Таким образом, каждое столбчатое зерно состоит из нескольких вытянутых кристаллитов, расположенных вдоль одной вертикальной линии. Введение азота подавляло столбчатый рост кристаллитов. РЭМ показала, что пленки, осажденные в среде Ar+25%N<sub>2</sub>, содержат отдельные кристаллиты или их агломераты размером 5–15 нм. Скорость роста покрытий Cr-B-(N) составила 70–80 нм/мин (осаждение в Ar+(0,10,15)%N<sub>2</sub>) и 50–60 нм/мин (Ar+25 %N<sub>2</sub>). Результаты структурных исследований можно наглядно представить в виде таблицы 15 ( $\xi$  – концентрация азота в газовой смеси).

Дополнительные данные о структурных особенностях покрытий были получены при исследовании физических характеристик покрытий. На рис. 40 представлены оптические свойства пленок в зависимости от концентрации N<sub>2</sub> в газовой смеси. Коэффициент пропускания определялся для покрытий Cr-B-N толщиной 80 нм на подложках из стекла.

Таблица 15 - Структура, состав и механические характеристики покрытий Cr-B-N

$\xi$	Элементный состав*, ат%			Фазовый состав	d**, нм	Тип структуры	H, ГПа	E, ГПа	$\sigma$ , ГПа	H/E	$H^3E^{-2}$ ГПа
	Cr	B	N								
0	32	68	0	h-CrB <sub>2</sub>	20	Столбчатая	29	300	- 0.21	0.10	0.27
10	31	65	4	h-CrB <sub>2</sub> , a-BN	5	Равноосная	36	270	- 2.16	0.13	0.64
15	30	63	7	h-CrB <sub>2</sub> , a-BN	5	Равноосная	22	220	- 1.73	0.10	0.22
25	26	63	11	h-CrB <sub>2</sub> , a-BN BO <sub>x</sub>	3	Равноосная	19	180	- 1.20	0.10	0.21

\* - Данные, полученные ВИМС

\*\* - Данные, полученные при помощи ПЭМ

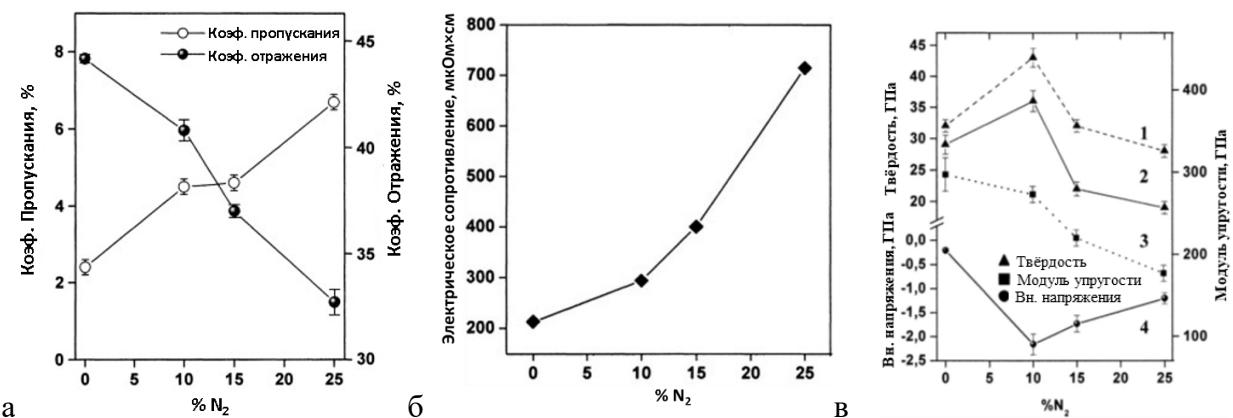


Рисунок 40 – Зависимости оптических коэффициентов пропускания и отражения (а), электросопротивления (б), твердости, модуля упругости, внутреннего напряжения (в) пленок Cr-B-(N) от концентрации N<sub>2</sub> в газовой смеси. 1 –микроиндицирование покрытий, осаждённых на твердосплавную подложку; 2, 3 – наноиндицирование покрытий, нанесенных на Si; 4 – расчет напряжений по формуле Стоуни для покрытий на Si

Из-за своих металлических свойств диборид хрома имеет очень низкую прозрачность. Рост коэффициента пропускания при более высокой концентрации азота можно объяснить увеличением содержания нитрида бора, который обладает высокой оптической прозрачностью. Удельное электрическое сопротивление покрытий Cr-B, нанесенных в аргоне на кремниевую подложку площадью 1 см<sup>2</sup>, оценивалось в 210 мкОм·см, что намного выше, чем для объемных материалов. Различие между объемными материалами и покрытиями может быть связано с интенсивным отражением электронов на границах зерен в наноструктурированных покрытиях Cr-B-(N), что приводит к значительному увеличению удельного электрического сопротивления. Ранее Андриевским Р.А. было показано, что наноструктурированные покрытия Ti-B-(N) имеют удельное электрическое сопротивление при 20°C в 10 раз больше по сравнению с моно- и поликристаллами TiB<sub>2</sub> и TiN. Удельное электрическое сопротивление покрытий Cr-B-(N) увеличивалось с 210 до 715 мкОм·см при

повышении концентрации  $N_2$  в газовой смеси от 0 до 25 % (рис. 40). Данный эффект можно объяснить увеличением объемной доли границ зерен и диэлектрической фазы а-ВН. Удельное электрическое сопротивление пленок диборидов может быть увеличено до 500 раз за счет большого количества азота [311]. Удельное электросопротивление пленок Cr-B-(N), на подложках Si площадью 4  $\text{см}^2$ , было на 15–20 % ниже, чем у образцов площадью 1  $\text{см}^2$  за счет уменьшения граничного эффекта при измерениях 4-х зондовым методом.

Твердость пленок Cr-B-(N) увеличивалась с ростом концентрации  $N_2$  в газовой смеси, достигая максимальных значений 36 ГПа (кремниевая подложка) или 43 ГПа (твердосплавная подложка) при 10% $N_2$ , а затем монотонно снижалась (рис. 40в). В ряде работ наблюдается пропорциональное снижение твердости покрытий Cr-B-N при повышении парциального давления  $N_2$ , а уровень значений не превышает 25 ГПа. Вероятно, высокая твердость покрытий, осажденных в среде Ar+10% $N_2$ , является результатом отсутствия столбчатой структуры и высокого уровня напряжений (рис.40в). Высокие механические свойства нанокомпозитных покрытий также можно связать со стехиометрическим составом кристаллической фазы и оптимальной толщины межзеренных аморфных слоев.

Твердость покрытий, нанесенных на твердый сплав, превышала твердость образцов, нанесенных на Si при том же  $\xi$  (рис. 40в). Вероятным источником отличий может являться высокое упругое восстановление отпечатков после снятия нагрузки при микроиндентировании. Покрытия Cr-B показали модуль Юнга около 300 ГПа. Это значительно ниже, чем 450 ГПа для объемного CrB<sub>2</sub>. Расхождение объясняется влиянием кремниевой подложки, имеющей низкий модуль Юнга (180 ГПа) и/или остаточной пористостью покрытий. Покрытия Cr-B-N показали модуль Юнга от 180 до 270 ГПа. Влияние азота на модуль Юнга может быть связано с изменением объемной доли фаз CrB<sub>2</sub> и BN в покрытиях Cr-B-N. Дальнейшее уменьшение Е можно объяснить увеличением объемной доли фазы а-ВН (плёнки BN, содержащие смесь фаз а-ВН и h-ВН, имели значения модуля Юнга от 90 до 180 ГПа). Модуль Юнга, близкий к быстрорежущей стали, является особым преимуществом с точки зрения минимизации напряжений, возникающих между пленкой и подложкой, повышения адгезии пленок к материалу режущего инструмента.

Результаты скратч-тестирования (нагрузка  $L_{c2}$  соответствующая адгезионному разрушению) покрытий Cr-B-(N) на подложках из твердого сплава представлены в табл. 16. На рис. 41 представлены микрофотографии зон разрушения после скратч-тестирования для покрытий CrB<sub>2</sub> и Cr-B-N. По изображениям, полученным с помощью оптического микроскопа, и сигналу акустической эмиссии появление первых отдельных трещин на поверхности покрытия CrB<sub>2</sub> наблюдалось при нагрузке 1–2 Н. Две характерные зоны (от 9 до 10 Н и около 40 Н), в которых наблюдались всплески акустической эмиссии, носили систематический характер.

Таблица 16 - Адгезионная прочность и трибологические характеристики покрытий Cr–B–N

№	$\xi$	$L_{c2}$ , Н	K <sub>1c</sub> , МПа·м <sup>0.5</sup>	Контртело 100Cr6		Контртело WC-Co		Vx10 <sup>4</sup> , мкм <sup>3</sup> при циклах		
				f	V <sub>w</sub> ·10 <sup>-6</sup> , мм <sup>3</sup> Н <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	f	V <sub>w</sub> ·10 <sup>-6</sup> , мм <sup>3</sup> Н <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>
1	0	~40	4.02	0.82	23.1	0.8-0.9	20.7	4.2	6.2	6.9
2	10	~70	Нет радиальн ых трещин	0.79	6.6	0.5-0.85	7.5	-	-	-
3	15	~70		0.77	3.6	0.39	1.8	-	-	-
4	25	>90		0.76	3.9	0.35	1.8	4.7	4.8	4.9

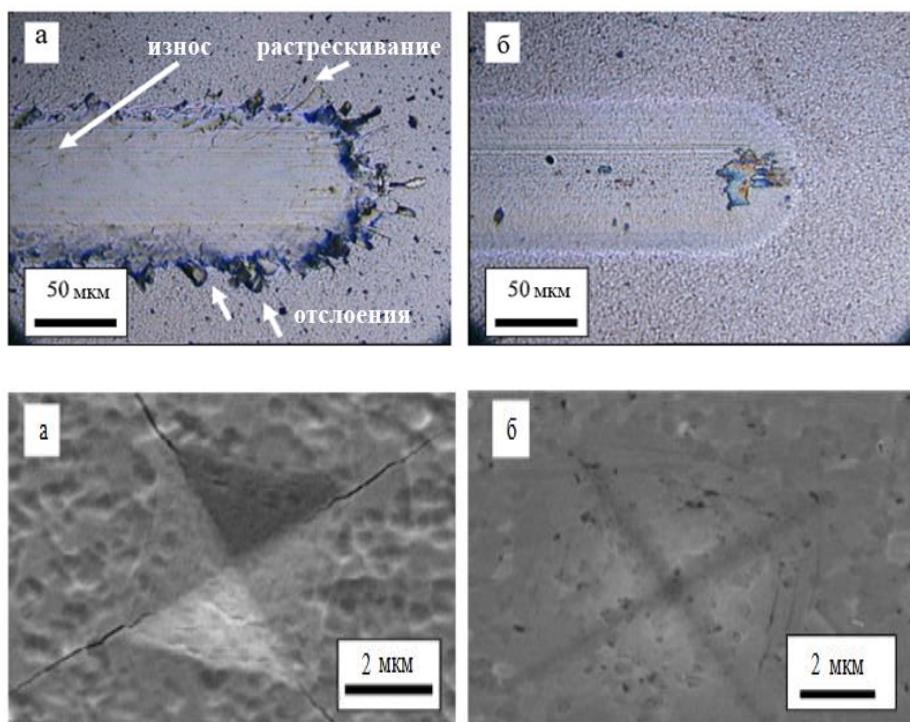


Рисунок 41 - Оптические микрофотографии царапин после проведения скратч-тестов и РЭМ-изображения отпечатков при нагрузках 250 и 500 мН покрытий CrB<sub>2</sub> и Cr–B–N, осажденных при  $\xi = 0$  (а) и  $\xi = 25$  (б).

На изображениях царапин, сделанных в этих местах, выявлена сеть радиальных трещин. Первое отслоение за пределами царапины было выявлено при нагрузке  $L_{c2} = 42$  Н. Дополнительные признаки разрушения, такие как, локальные отслоения и вскрытие подложки, наблюдались внутри царапины начиная с 50–52 Н до максимальной нагрузки 90 Н (рис. 41). Таким образом, в покрытии, не содержащем азот, наблюдается хрупкое растрескивание и интенсивное адгезионное разрушение, что можно объяснить стольчатой структурой покрытия (табл. 15).

В случае покрытия, осажденной при  $\xi = 10\%$ , образование трещин наблюдалось в течение всего времени испытания, начиная с 2–3 Н. Однако следует отметить, что размер и количество отслоившихся участков были значительно меньше по сравнению с покрытием CrB<sub>2</sub>. Первое отслоение наблюдалось при 70 Н. Наилучшую адгезионную прочность показали покрытия Cr–B–N с максимальным содержанием азота ( $\xi = 25\%$ ). Трещин и отслоений не наблюдалось вплоть до максимальной приложенной нагрузки 90 Н. Флуктуации сигнала акустической эмиссии были слабо выражены по сравнению с фоном. Покрытие, полученное при  $\xi = 15\%$ , показало промежуточное поведение между образцами, осажденными при  $\xi = 10$  и 25%. Превосходную адгезионную прочность и трещиностойкость покрытий Cr–B–N ( $\xi = 25\%$ ) можно объяснить ее плотной равноосной структурой с небольшим размером зерна и относительно низким уровнем сжимающих напряжений (табл. 15). Отметим, что при царапании зарегистрированные значения коэффициента трения (0,12–0,13) покрытий для CrB<sub>2</sub> и Cr–B–N ( $\xi = 10\%$ ) были выше по сравнению со значениями (0,07–0,08) для покрытий Cr–B–N с повышенным содержанием азота ( $\xi = 15$  и 25%), что свидетельствует о положительной роли азота в снижении коэффициента трения.

Высокая хрупкость пленки CrB<sub>2</sub> была дополнительно подтверждена испытаниями на микротвердомере при вдавливании в поверхность покрытий алмазной пирамиды Виккерса. Наблюдения с помощью РЭМ выявили образование радиальных трещин в углах отпечатка покрытия CrB<sub>2</sub> при всех приложенных нагрузках, начиная с 250 мН (рис. 41). Отпечатки при 100 мН были плохо видны из-за высокой шероховатости твердосплавной подложки с покрытием ( $R_a = 7$ –8 нм для всех покрытий). Для азотсодержащих покрытий Cr–B–N радиальные трещины не наблюдались (рис. 41). РЭМ-изображения отпечатков также показывают наличие кольцевых трещин внутри отпечатков. Их образование можно объяснить низким сопротивлением пластической деформации ( $H^3/E^2$ ). Покрытия CrB<sub>2</sub> и Cr–B–N ( $\xi = 25\%$ ) имели значения  $H^3/E^2$  ниже 0,3. Отметим, что полностью исключить образование полос сдвига внутри отпечатков нельзя.

Было обнаружено, что значение  $K_{Ic}$  составляет 4,02 МПа  $m^{0.5}$ , что несколько выше, чем 3,5 МПа  $m^{0.5}$  для объемных горячепрессованных образцов CrB<sub>2</sub> [312]. Меньшие значения  $K_{Ic} = 1$ –2 МПа  $m^{0.5}$  также отмечены для пленок CrB<sub>2</sub> и nc-CrN/a-BN. Поскольку в случае пленок Cr–B–N радиальные трещины не наблюдались, рассчитать их трещиностойкость по длине радиальных трещин не было возможно.

Коэффициенты трения покрытий CrB<sub>2</sub> и Cr–B–N в контакте с контролем из стали 100Cr6 при нагрузке 5Н в зависимости от дистанции скольжения, а также данные РЭМ-ЭДС с поверхности контр-тела, представлены на рис. 42. 3D-профили дорожек износа на поверхности покрытий после прохождения дистанции 100 м представлены на рис. 43.

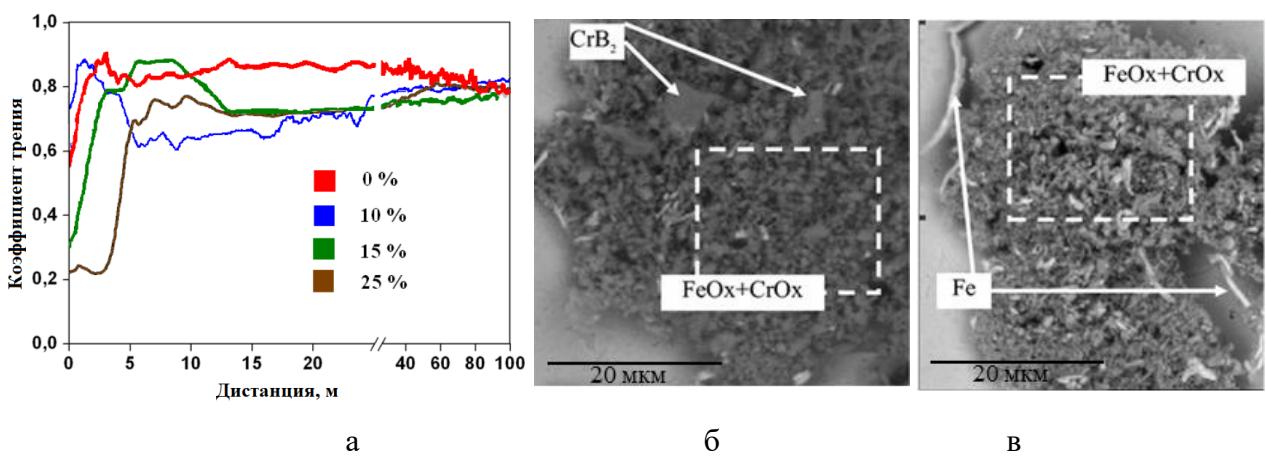


Рисунок 42 – Зависимости коэффициента трения от дистанции (3-мм шарик из 100Cr6, 5 Н, 10 см/с) для пленок, нанесенных при различных значениях  $\xi$  (а). РЭМ-изображения с поверхности контртела после трибоиспытаний покрытий CrB<sub>2</sub> (б) и Cr–B–N ( $\xi = 15\%$ ) (в)

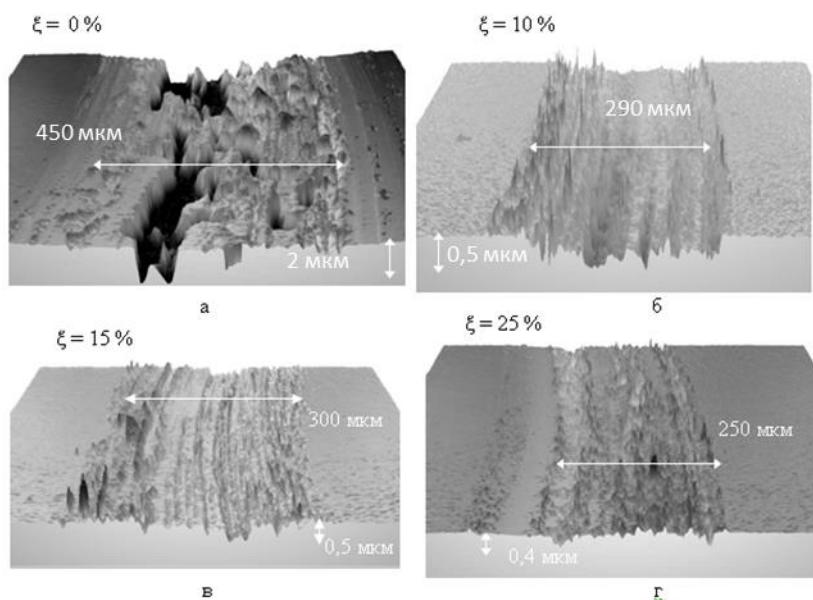


Рисунок 43 - 3D-профили канавок износа покрытий CrB<sub>2</sub> (а) и Cr–B–N (б – г), испытанных в контакте со стальным шариком

Покрытие CrB<sub>2</sub> показало значения коэффициента трения (f) в диапазоне 0,8–0,9 с тенденцией к снижению в ходе испытаний. После короткого периода приработки (15 м) покрытия Cr–B–N демонстрировали стабильное значение f в диапазоне 0,7–0,8 (рис. 42, табл. 16). Наблюдаемые значения f соответствовали значениям 0,74–0,77. Основное различие f между покрытиями CrB<sub>2</sub> и Cr–B–N в наибольшей степени проявилось на начальном этапе трибологических испытаний (рис. 42а). Покрытие Cr–B–N, осажденное при  $\xi = 25\%$ , имело низкое значение f около 0,2 в течение первых 5 м скольжения, что связано с положительной ролью фаз a-BN или a-BO<sub>x</sub> (табл. 15), поскольку известно, что фазы на основе В могут образовывать твердую смазку H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> за счет реакций с кислородом и парами воды при

трении в окружающей среде. Дальнейшее повышение  $f$  до 0,7–0,8 связано с интенсивным переносом Fe с контртела на поверхность покрытия и образованием металлической трибопленки. Таким образом, после стадии приработки все пленки Cr–B–N показали значения  $f$  около 0,8. Результаты элементного анализа поверхности контртела 100Cr6 с помощью методов СЭМ и ЭДС свидетельствовали о том, что основная часть продуктов износа содержала смесь оксидов железа и хрома. Ограшенные частицы диборида хрома и стружка чистого железа наблюдались также на поверхности контртела после испытаний покрытий CrB<sub>2</sub> и Cr–B–N ( $\xi = 15\%$ ) соответственно (42б, 42в).

На 3D профиле трибодорожки покрытия CrB<sub>2</sub> видны сильные повреждения (из-за отслоений или износа) в местах контакта покрытия и шарика (рис. 43а). В зонах износа покрытий Cr–B–N напротив, не наблюдалось растрескивания или отслаивания (рис. 43б–г). В случае образцов Cr–B–N ( $\xi = 10–25\%$ ) толщиной ~2 мкм глубина следов износа находилась в пределах 0,4–0,5 мкм, что свидетельствует о неполном износе покрытий. Низкая износостойкость ( $V_w \sim 2,3 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ ) покрытия CrB<sub>2</sub> объясняется его высокой хрупкостью. Покрытия Cr–B–N продемонстрировали значения скорости износа в диапазоне  $(3–7) \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$  с минимальными значениями для покрытий, напыленных при  $\xi = 15$  и 25%. Для покрытий nc-CrN/a-BN, испытанных стальным шариком, были зарегистрированы значительно более высокие значения  $V_w = (4–12) \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ .

Коэффициент трения покрытия CrB<sub>2</sub>, испытанного при нормальной нагрузке 2 Н шариком WC-Co, показал первоначальный максимум 0,85 с последующим падением до 0,55 (рис. 44). Трехмерное изображение дорожки износа после дистанции 300 м показало, что покрытие полностью износилось (рис. 45а). Быстрое разрушение покрытия CrB<sub>2</sub> можно объяснить его самой низкой адгезионной прочностью и самой высокой хрупкостью среди других исследованных образцов (табл. 16). Покрытие, осажденное при  $\xi = 10\%$ , имело нестабильный коэффициент трения, изменяющийся от 0,5 до 0,8 (рис. 44). Образцы Cr–B–N, осажденные при  $\xi = 15$  и 25%, демонстрировали более низкие и более стабильные значения коэффициента трения < 0,4 с очень короткой стадией приработки ≤ 10 м.

Наблюдалось уменьшение глубины дорожки износа в случае образцов Cr–B–N с 0,8 до 0,4 мкм при увеличении параметра  $\xi$  от 10 до 25 %. В дорожках износа были обнаружены характерные царапины, указывающие на то, что абразивный износ был основным механизмом разрушения. Износ покрытий Cr–B–N составил  $7,5 \times 10^{-6}$  ( $\xi = 10\%$ ) и  $1,8 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$  ( $\xi = 15$  и 25 %) (табл. 16).

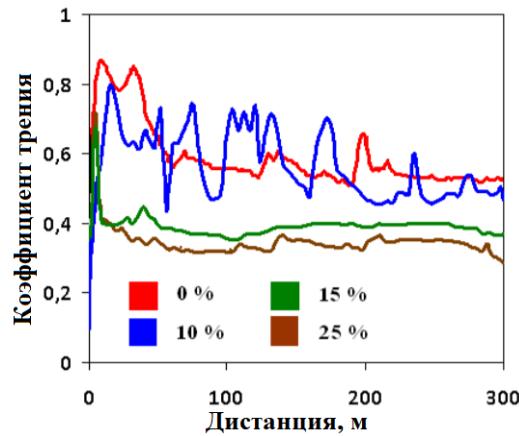


Рисунок 44 - Коэффициенты трения покрытий CrB<sub>2</sub> и Cr–B–N при испытании 3-мм шариком WC-6 %Co (2 Н, 10 см/с)

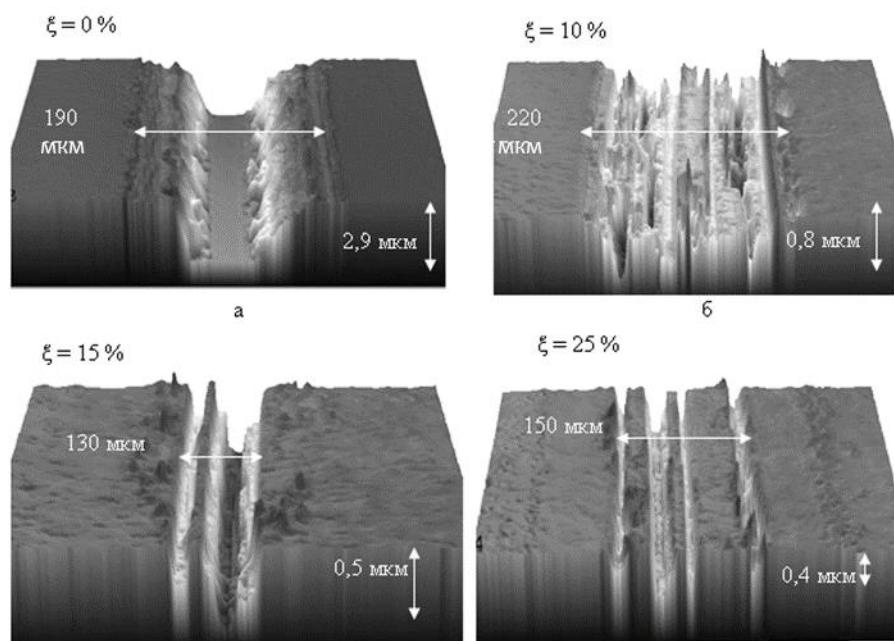


Рисунок 45 - 3D-изображения канавок износа покрытий CrB<sub>2</sub> (а) и Cr–B–N (б-г), испытанных в контакте с контролем WC-6 %Co

Элементный и фазовый составы продуктов износа как внутри дорожек износа, так и на поверхности контроллера после трибологических испытаний образцов CrB<sub>2</sub> и Cr–B–N были детально исследованы с помощью РЭМ, ЭДС, ПЭМ и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Данные ЭДС и спектроскопии комбинационного рассеяния света были сняты с разных частей дорожек износа, как показано на рис. 46 и 47. Заметных пиков на спектрах комбинационного рассеяния света от покрытий CrB<sub>2</sub> и Cr–B–N после осаждения не наблюдалось.

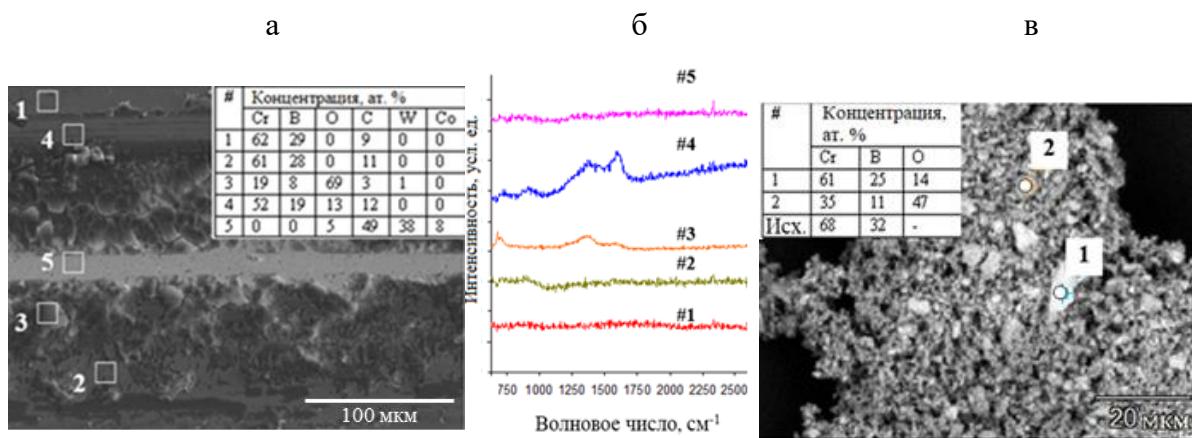


Рисунок 46 - РЭМ-изображения дорожки износа (а) и продуктов износа (в), снятые с поверхности контртела (WC-Co) после трибоиспытаний покрытия CrB<sub>2</sub>. Спектры комбинационного рассеяния света, полученные из разных зон внутри дорожки износа (б).

В случае CrB<sub>2</sub> следы износа наблюдались как на краях дорожки износа (рис. 46а), так и на поверхности контртела. ЭДС-анализ продуктов износа выявил присутствие Cr, B и O, что указывает на образование смеси фаз Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CrB<sub>2</sub> (черный порошок на оптическом изображении). Два пика на спектрах 2 и 3 и расположенные между 1250 и 1700 см<sup>-1</sup>, можно отнести к полосам поглощения D и G углерода, который был перенесен из шарика WC–Co на поверхность покрытия. В середине дорожки покрытие полностью износилось.

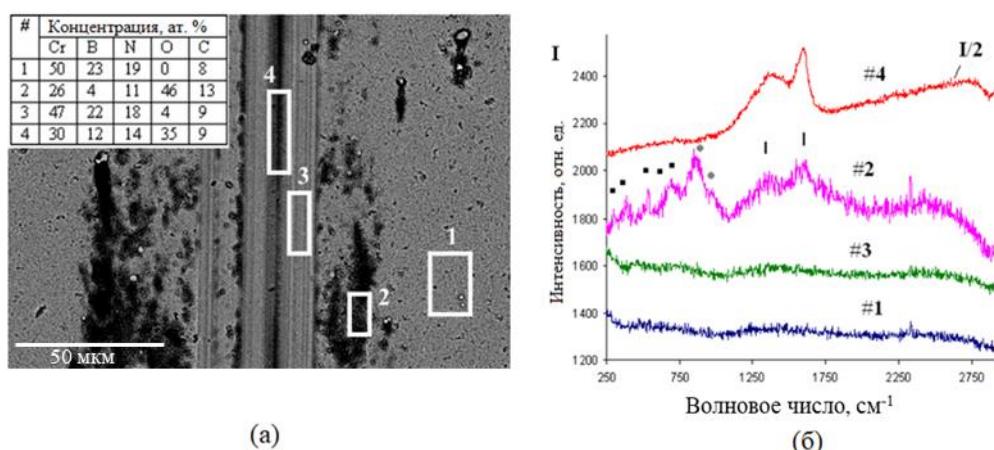


Рисунок 47 – РЭМ изображение канавки износа (а) и спектры комбинационного рассеяния света (б), полученные из разных зон внутри дорожки износа после трибологических испытаний покрытия Cr–B–N ( $\xi = 15\%$ ). Квадраты обозначают оксиды хрома, кружки – борную кислоту, штрихи - углерод. В таблице приведены составы, соответствующие зонам анализа.

В случае покрытий Cr–B–N все продукты износа имели светлый цвет на оптических снимках. РЭМ и ЭДС измерения, проведенные внутри дорожки износа, показали, что данные области покрытия имеют повышенную концентрацию кислорода (рис. 47а). Наблюдалось накопление продуктов износа в центре дорожки износа (зона 4), а также их сегрегация по краям области трибоконтакта (зона 2). Анализ спектров, проведенный в зоне 4, показал, что продукты износа содержат оксид хрома, оксид бора и некоторое количество углерода. В зоне 4 наблюдались только пики от углеродной фазы, что указывает на то, что оксид хрома, вероятно, находится в сильно разупорядоченном или аморфном состоянии. Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что высокое значение  $f$  покрытия CrB<sub>2</sub> в основном связано с образованием продуктов износа, содержащих CrB<sub>2</sub> в результате интенсивного абразивного износа, тогда как трибоактивированное поверхностное окисление пленки Cr–B–N приводит к более низкому и более стабильному коэффициенту трения.

Характерные изображения и профили отпечатков после ударных испытаний (1000 Н,  $10^6$  циклов) покрытий CrB<sub>2</sub> и Cr–B–N ( $\xi = 25\%$ ) представлены на рис. 48.

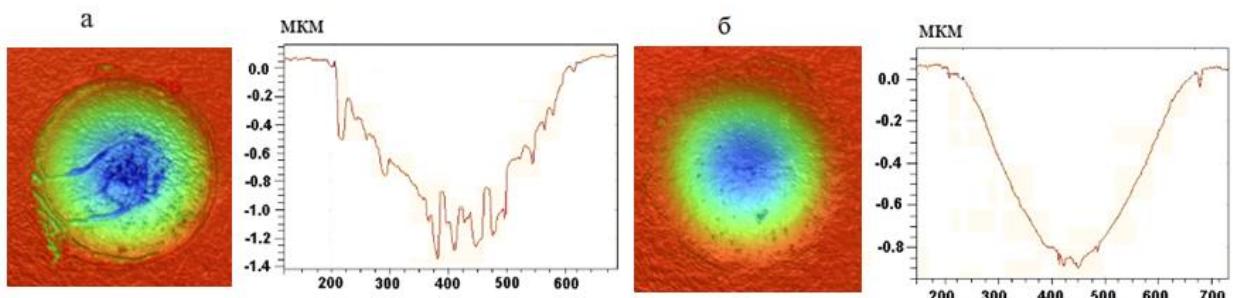


Рисунок 48 - Оптические изображения лунок износа и соответствующие им профили после ударных испытаний при 1 кН и  $10^6$  циклов: покрытия (а) CrB<sub>2</sub>, (б) Cr–B–N ( $\xi = 25\%$ )

Установлено, что для покрытия CrB<sub>2</sub> объем отпечатка со временем увеличивался, тогда как для образца Cr–B–N (25 %), он практически не изменился при увеличении продолжительности испытаний с  $10^4$  до  $10^6$  ударов. Для обоих образцов после  $10^4$  циклов разрушения покрытия не наблюдалось. Покрытия также выдерживали динамическую ударную нагрузку 1000 Н при  $10^5$  ударам. При  $10^6$  циклах образец CrB<sub>2</sub> показал самую низкую ударопрочность. На оптическом изображении покрытия CrB<sub>2</sub> были обнаружены кольцевые трещины на краю отпечатка (рис. 48а). Кроме того, на дне отпечатка наблюдались следы износа и область, соответствующая подложке. Профилометрия показала, что стенки отпечатка разрушены, а частицы материала плотно налипли на стенки. Отпечаток покрытия Cr–B–N ( $\xi = 25\%$ ) после  $10^6$  ударов напротив был гладким, без налипшего материала (рис.

48б). Это свидетельствует о высокой адгезионной прочности, трещиностойкости и хорошей ударопрочности покрытия Cr–B–N.

Таким образом, покрытия CrB<sub>2</sub> и Cr–B–N ( $\xi = 10\%$ ) обладали максимальной твердостью, их относительно низкая адгезионная прочность и присущая им хрупкость, по-видимому, приводили к снижению износстойкости и ударопрочности по сравнению с покрытиями Cr–B–N ( $\xi = 15$  и  $25\%$ ). Отметим, что повышенная вязкость разрушения может быть достигнута в случае высокой эластичности (т. е. высоких значений Н/Е и упругого восстановления, высоких сжимающих напряжений для закрытия трещин после снятия нагрузки и подавления образования столбчатой структуры для исключения быстрого распространения трещин через границы столбчатых зерен. С учетом этих соображений высокую трещиностойкость богатых азотом покрытий Cr–B–N с  $\xi = 15$  и  $25\%$  можно объяснить 1 – высоким уровнем сжимающих напряжений (1,2/2.16 ГПа), 2 – равноосной структурой, 3 – высоким значением упругого восстановления 68–72 %.

Исследования жаростойкости покрытий Cr–B–N показали, что толщина оксидного слоя при 500°C и выдержке 1 ч составляет по данным ВИМС 40, 14, 13 и 8 нм для покрытий, полученных при  $\xi = 0, 10, 15$  и  $25\%$  соответственно. При 900°C покрытие, полученное в аргоне окислилось на глубину более 1 мкм. Толщина оксидного слоя составила 950, 690 и 400 нм для покрытий, полученных при  $\xi = 10, 15$  и  $25\%$  соответственно. По данным РФА в покрытиях с максимальной жаростойкостью формировались защитные оксидные слои CrO<sub>x</sub>. Электрохимические испытания в 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показали, что покрытия, полученные при  $\xi = 0, 10, 15\%$  имели потенциал свободной коррозии на уровне -230 мВ, тогда как образец  $\xi = 25\%$  продемонстрировал +250 мВ. Плотность тока коррозии составила 2.61, 3.09, 0.59 и 0.076 mA/cm<sup>-2</sup> для покрытий, полученных при  $\xi = 0, 10, 15$  и  $25\%$ , соответственно. Наиболее высокие значения для  $\xi = 10\%$  можно объяснить высоким уровнем внутренних напряжений.

Проверка закономерностей, полученных для покрытий Cr–B–N, легированных азотом, проводилась при исследовании реакционных и нереакционных покрытий на основе других металлов. Осаждение проводилось в идентичных условиях.

Для сравнительного испытания покрытий MeBN применялся метод МН (блок Pinnacle+ с системой дугогашения) и мишени MoB, CrB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, TiB, TiB<sub>2</sub>, сила тока и напряжение составляли 2 А и 500 В [313]. На подложку (ВК6М, ХН65ВМТЮ) в процессе осаждения подавалось напряжение смещения -250 В. Распыление мишеней проводилось в среде Ar и смеси Ar+15%N<sub>2</sub>. Комплексные исследования включали в себя: ОЭСТР, РЭМ, РФА, наноиндентирование, скратч-тестирование, отжиги на воздухе, испытания шарик-диск.

Данные исследований структуры покрытий, среди которых концентрации металлов (Me), бора и азота, соотношения Me/B, Me/N, Me/(B,N), фазовый состав, средний размер (CS) и преимущественная ориентировка кристаллитов основной фазы представлены в таблице 17.

Результаты определения свойств, таких как твёрдость (H), модуль упругости (E), упругое восстановление (W), индекс пластичности (H/E), сопротивление материала пластичной деформации разрушения ( $H^3/E^2$ ), коэффициент трения (FC), скорость износа (WR), максимальная рабочая температура (T), до которой покрытия выдерживают полное окисление, сведены в таблицу 18. Геометрические параметры кратеров после ударных испытаний, глубина (h), диаметр (d) и объём (V) кратера отражены в таблице 19. В ней также приводятся толщины покрытий (t), а также отношения h/t.

Содержание примесей углерода и кислорода составляло 1 и 2-4 ат %. При реакционном распылении содержание азота в покрытиях в зависимости от материала катода колебалось в диапазоне 10-18 ат.%, что связано, с разным сродством металлических компонентов к азоту [314]. Наблюдалась тенденция к уплотнению структуры при переходе к реакционному напылению.

При больших значениях Me/B основу покрытий составляли фазы с орторомбической (TiB) или тетрагональной структурой (MoB), а при Me/B~0.5 формировались преимущественно фазы с гексагональной решёткой (TiB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>). Введение азота не вызывало формирования дополнительных кристаллических фаз, однако в ряде случаев приводило к уменьшению размера кристаллитов (Ti-B-(N), мишень TiB<sub>2</sub>) и исчезновению текстуры (Ti-B-(N), Cr-B-(N)) [314].

Таблица 17 – Состав и структура покрытий MeBN (Me: Ti,Mo,Cr,Zr)

	Мишень	N <sub>2</sub> , %	Концентрация, ат. %						Структура		
			Me	B	N	Me/B	Me/N	Me/(B,N)	Фазы	CS, нм	Текстура
1	TiB	0	58±3	42±2	-	1,381	-	1,381	o-TiB	< 2	(201)
2		15	48±2	34±2	18±3	1,412	2,667	0,923	o-TiB	< 2	(110)
3	TiB <sub>2</sub>	0	35±2	65±3	-	0,538	-	0,538	h-TiB <sub>2</sub>	< 13	(001)
4		15	29±2	55±2	16±1	0,527	1,813	0,408	h-TiB <sub>2</sub>	< 3	(100)
5	MoB	0	51±1	49±2	-	1,041	-	1,041	t-MoB	<1	(211)
6		15	47±2	43±2	10±2	1,093	4,700	0,887	t-MoB	<1	(211)
7	CrB <sub>2</sub>	0	32±2	68±2	-	0,471	-	0,471	h-CrB <sub>2</sub>	<3	(001)
8		15	31±2	57±3	12±2	0,544	2,583	0,449	h-CrB <sub>2</sub>	<2	(101)
9	ZrB <sub>2</sub>	0	24±2	76±2	-	0,316	-	0,316	h-ZrB <sub>2</sub>	<11	(001)
10		15	18±2	61±2	21±2	0,295	0,857	0,220	h-ZrB <sub>2</sub>	<2	(100)

Таблица 18 – Свойства покрытий MeBN (Me: Ti,Mo,Cr,Zr)

	Ми-шень	N <sub>2</sub> , %	Механические свойства						Трибологические свойства		T, °C
			H, ГПа	E, ГПа	W, %	H/E	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> , ГПа	Lc2, H	WR10 <sup>-6</sup> , мм <sup>3</sup> Н <sup>-1</sup> М <sup>-1</sup>	FC	
1	TiB	0	23	270	53	0,085	0,167	19	16.1	0.8	800
2		15	43	390	72	0,110	0,523	34	1.1	0.5	700
3	TiB <sub>2</sub>	0	61	420	64	0,145	1,287	27	0.9	0.5	600
4		15	23	250	58	0,092	0,195	32	1.0	0.5	600
5	MoB	0	27	330	50	0,082	0,181	>60	21.1	0.7	600
6		15	22	290	48	0,076	0,127	>60	0.8	0.4	600
7	CrB <sub>2</sub>	0	39	380	61	0,103	0,411	43	18.9	0.8	900
8		15	14	150	54	0,093	0,122	70	1.2	0.3	>1000
9	ZrB <sub>2</sub>	0	22	342	62	0,064	0,091	-	8.2	0.9	600
10		15	23	266	72	0,086	0,172	-	1.3	0.4	600

Таблица 19 – Данные циклических ударных испытаний покрытий MeBN (Me: Ti,Mo,Cr,Zr)

№	Мишень	N <sub>2</sub> , %	t, мкм	Параметры кратера			h/t
				h, мкм	d, мкм	V*10 <sup>3</sup> , мкм <sup>3</sup>	
1	TiB	0	1,9	2	400	1,7	1,05
2		15	2,7	20	720	302,5	7,40
3	TiB <sub>2</sub>	0	2,1	3,5	610	8,0	1,67
4		15	6,4	3,3	575	6,5	0,52
5	MoB	0	4,7	6	675	25,8	1,28
6		15	5,8	3	430	4,1	0,52
7	CrB <sub>2</sub>	0	3,3	9,3	560	51,3	2,81
8		15	4	2,5	500	3,3	0,62
9	ZrB <sub>2</sub>	0	2,1	7,5	537	32,0	3,57
10		15	2,7	17	675	205,2	6,30

Для большинства покрытий наблюдалось падение значений модуля упругости, упругого восстановления при введении в состав газа 15% N<sub>2</sub>. В системе Ti-B-(N) были получены сверхтвёрдые покрытия с твёрдостью H>40 ГПа с высоким упругим восстановлением W=64-72%. Рекордные значения твёрдости на уровне 60 ГПа для покрытия 3 (Ti-B) были подтверждены при измерениях на различных подложках (ВК6М, ВТ-1-0, Р6М5) при варьировании нагрузок в интервале 4-20 мН (рис. 49). Для оценки вклада сжимающих напряжений были проведены повторные измерения механических свойств образцов после длительной выдержки (10 месяцев), в течение которой произошла частичная или полная релаксация напряжений. Результаты показали, что твёрдость снизилась с 55-61 ГПа до 47-52 ГПа (рис. 49). Таким образом, вклад сжимающих напряжений в общую величину твёрдости составляет около 15% [314]. Для покрытий MoB и CrB<sub>2</sub> твёрдость находилась в диапазоне H=14-39 ГПа, величина W составляла 48-61%. Наиболее высокую адгезионную прочность ( $L_c \geq 40-50$  Н) имели покрытия 5-8.

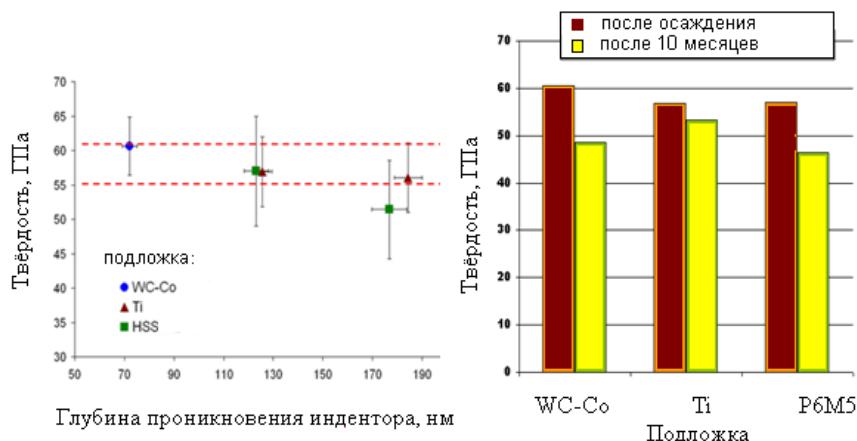


Рисунок 49 - Твёрдость покрытия TiB<sub>2</sub> (3)

Наиболее низкие значения коэффициента трения имели азотсодержащие покрытия Ti-B-N (0.5), Mo-B-N (0.4) и Cr-B-N (0.3), которые также показали низкий приведённый износ  $(0.8 \div 1.2) \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>. Для бинарных боридных покрытий износостойкость была на порядок хуже; величина приведенного износа составляла  $(16 \div 21) \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup> [314]. Наилучшую стойкость к циклическим ударным нагрузкам показали азотсодержащие покрытия Ti-B-N, Cr-B-N, Mo-B-N. Механизмы влияния добавки азота аналогичны описанным ранее для покрытий в системе Cr-B-N. Жаростойкость покрытий возрастила в ряду Mo-B-N→Mo-B→Ti-B-N→Ti-B→Cr-B→Cr-B-N. Высокая жаростойкость покрытий Cr-B-N обусловлена формированием на их поверхности защитного слоя на основе соединений хрома, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CrBO<sub>3</sub>, препятствующего проникновению атомов кислорода вглубь покрытия. Было установлено, что покрытия, обладающие грубой, сильной текстурой и направлении роста, структурой на основе фаз с гексагональной решёткой и размером

кристаллитов  $\sim 10$  нм, демонстрировали самую низкую стойкость к ударно-динамическим нагрузкам. Наименьшее разрушение наблюдалось для покрытий Ti-B с орторомбической решёткой и минимальной толщиной 1.9 мкм. Введение азота в оптимальных количествах (12-16 ат. %), повышение содержания металла, а также отношения Me/(B,N), положительно влияло на стойкость к ударно-динамическим нагрузкам.

Для боридных покрытий были исследованы эффекты от применения методов ВМИМН и ИКДИ [315]. Установлено, что при распылении мишени CrB<sub>2</sub> в Ar соотношение B/Cr возрастало с 1.78 до 1.44 при увеличении удельной мощности ВМИМН (HIPIMS) в импульсе ( $P_{уд}$ ) (табл. 20, рис. 50)

Таблица 20 - Параметры осаждения и характеристики ВМИМН покрытий CrB<sub>2</sub>

Режим	$P_{уд}$ , кВт/см <sup>2</sup>	h, мкм	D <sub>CrB2</sub> , нм	Состав, ат. %		H, ГПа	E, ГПа	H/E	$H^3/E^2$ , ГПа	W, %
				Cr	B					
МН 1 Па	0.047	3.8	9	36	64	28	330	0,085	0,202	51
ВМИМН 1.7 Па	1.6	3.3	6.5	41	59	33	300	0,110	0,399	58

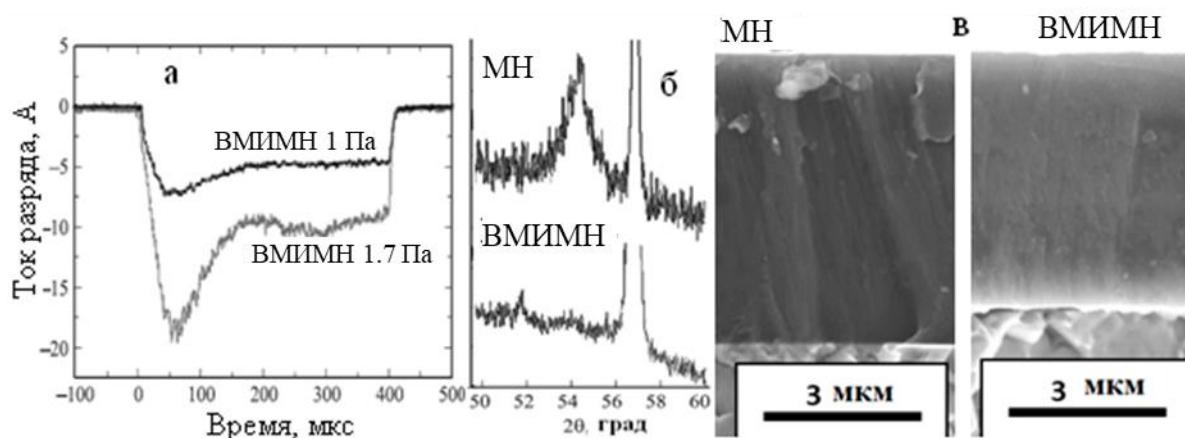


Рисунок 50 – Временные зависимости тока разряда (а), дифрактограммы (б) и РЭМ изображения (в) для МН и ВМИМН покрытий CrB<sub>2</sub>

Скорость роста покрытий составляла 14 и 12 нм/мин для режимов МН и ВМИМН. На дифрактограмме покрытия МН (рис. 50) присутствовали пики от подложки (WC), а также пик в положении  $2\Theta=54,4^0$ , который соответствует линии (101) от гексагональной фазы CrB<sub>2</sub> (JCPDS 89-3533). Значения межплоскостного расстояния и размера кристаллитов составили соответственно 1.9592 и 9 нм. Для покрытий ВМИМН были выявлены сильно уширённые линии в положениях  $2\Theta=51,7^0$  и  $53,7^0$  (рис. 50): первый связан с формированием фаз типа Cr<sub>2</sub>B, CrB, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> (JCPDS: 89-4876, 89-3587, 76-0188), второй с присутствием фазы CrB<sub>2</sub>.

Данные РФА хорошо соотносятся с ростом отношения Cr/B при переходе к режиму ВМИМН, вследствие преимущественного распыления бора из осаждённого покрытия при ионной бомбардировке. Для покрытий ВМИМН размер кристаллитов фазы CrB<sub>2</sub> уменьшился по сравнению с МН и составил 6.5 нм. DC покрытия Cr-B, состоят из выраженных столбчатых зёрен диаметром ~70 нм, тогда как ВМИМН покрытия более плотные и не имеют столбчатой структуры (рис. 50). Переход к режиму ВМИМН позволил повысить не только твёрдость, но и упруго-пластические свойства покрытий, включая H/E=0.110 и H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>=0.399 ГПа (табл. 20). Обнаруженный эффект изменения свойств при переходе к режиму ВМИМН может быть связан с увеличением плотности покрытий и с уровнем внутренних напряжений.

При испарении мишени CrB<sub>2</sub> методом ИКДИ в Ar, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> были получены покрытия, содержащие до 27 ат.%N и 68 ат.% С со значительной долей конденсированной капельной фазы, однако формирование столбчатой морфологии было устранено. Покрытия с фазой h-CrB<sub>2</sub>, полученные в Ar, показали наиболее высокую твёрдость 12 ГПа, в то время как наиболее высокими упруго-пластическими свойствами (упругое восстановление 72%) характеризовались покрытия, полученные в среде C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Коэффициент трения и скорость износа покрытий, нанесённых в среде Ar, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> составлял 0.7, 0.4, 0.3 и 30, 10 и 5x10<sup>-7</sup> мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>мм<sup>-1</sup> соответственно. Фаза алмазоподобного углерода в последнем случае приводила к понижению коэффициента трения из-за высокой доли sp<sup>2</sup>-связанного углерода.

Таким образом, были созданы новые составы нанокомпозитных покрытий, обладающие сочетанием высокой твёрдости, адгезионной и когезионной прочности, трещиностойкости, износостойкости, относительно низкого коэффициента трения с высокой термической стабильностью и жаростойкостью. Данные композиции были исследованы с точки зрения их применения для повышения срока службы металлорежущего инструмента, как твёрдосплавного, так и изготовленного из быстрорежущих сталей. Разработанные составы покрытий были испытаны в различных условиях, полученные результаты описываются в следующей главе.

### **3.5. Испытания металлообрабатывающего инструмента с нанокомпозиционными ионно-плазменными покрытиями**

Для оценки эксплуатационных свойств покрытий были проведены сравнительные испытания 8-мм концевых твёрдосплавных фрез (SGS Tool Company, США), с покрытиями и без, при фрезеровании стали X12ВФ (закалённой и отпущеной на твёрдость 52-53 HRC) на прецизионном сверлильно-фрезерном станке VF-1 (HAAS, США) при следующих условиях: скорость резания 50 м/мин, подача 0.08 мм/об, глубина резания 0.2 мм. Также были проведены испытания фрез с покрытиями TiN, полученными реакционным магнетронным распылением литой титановой мишени. Смазки и охлаждающие жидкости (СОЖ) не

использовались. Определялся путь резания, пройденный каждой кромкой, после которого происходило заметное увеличение мощности на шпинделе (свыше 1.4-1.5 кВт) вследствие достижения критического износа фрезы. Эксперименты проводились в МГУПИ. На рис. 51 приведён график, демонстрирующий результаты испытаний твердосплавных фрез при фрезеровании стали X12ВФ [297].

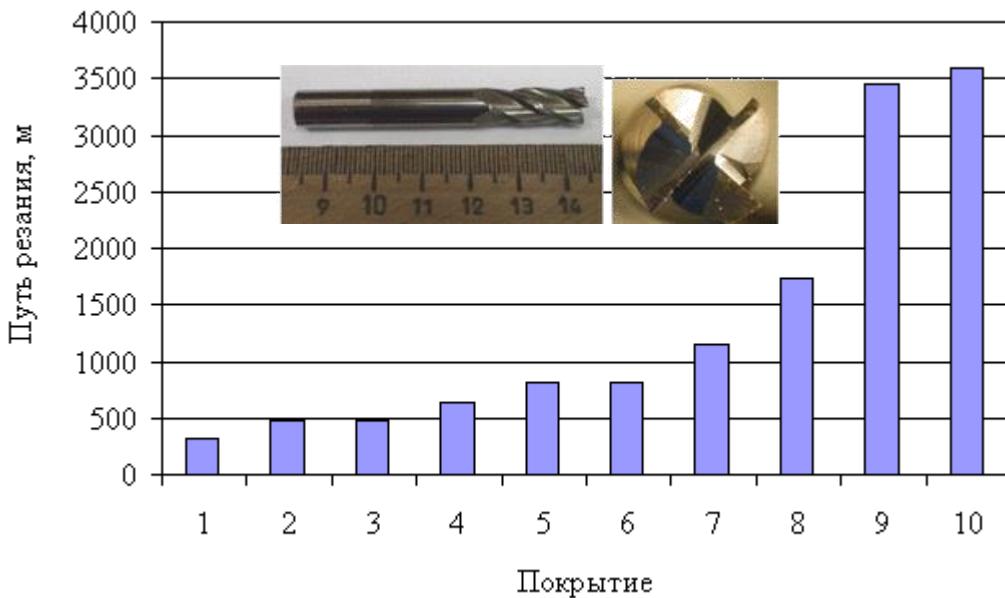


Рисунок 51 - Результаты промышленных испытаний твёрдосплавных фрез при обработке стали X12ВФ: 1 – без покрытия, 2 – TiN, 3 – CrB<sub>2</sub> (мишень CrB<sub>2</sub>, среда Ar), 4 – CrBN (мишень CrB<sub>2</sub>, среда Ar-15%N<sub>2</sub>), 5 - CrAlCN (мишень Cr<sub>2</sub>AlC, среда Ar-15%N<sub>2</sub>), 6 – TiCrAlCN (мишень Ti<sub>1,5</sub>Cr<sub>0,5</sub>AlC, среда Ar-15%N<sub>2</sub>), 7 – TiAlCN (мишень Ti<sub>2</sub>AlC, среда Ar-15%N<sub>2</sub>), 8 – TiSiBCN (мишень TiB<sub>2</sub>-20SiC, среда Ar-15%N<sub>2</sub>), 9 – TiCrBN (мишень TiCrB, среда Ar-15%N<sub>2</sub>), 10 – TiCrSiCN (мишень TiCrSiC, среда Ar-15%N<sub>2</sub>)

Из графика видно, что в случае фрез без покрытия и фрез с покрытиями TiN максимальный путь резания не превышает 320 и 480 м, соответственно. Покрытия CrB<sub>2</sub> имели износстойкость на уровне TiN, тогда как введение азота в состав покрытий, позволило повысить показатель на 30%. Данный эффект объясняется структурными особенностями и повышенной трещиностойкостью нанокомпозитного покрытия Cr-B-N. Среди покрытий, осаждённых из мишени со структурой MAX-фаз были испытаны TiAlCN, TiCrAlCN ( $x = 0,5$ ) и CrAlCN. Видно, что срок службы концевых фрез с покрытиями TiAlCN и CrAlCN увеличился в 2,5–3,5 и 1,7–2,4 раза по сравнению с инструментом без покрытия и инструментом с покрытием TiN соответственно. Поскольку рабочие температуры во время резания не превышали 800°C, о чём свидетельствует отсутствие изменения цвета покрытия, более высокие характеристики покрытия TiAlCN по сравнению с

покрытием CrAlCN можно объяснить его лучшими механическими (высокая твердость) и трибологическими (низкий коэффициент трения) свойствами, а также термической стабильностью. Инструмент с покрытиями Ti-Cr-B-N и Ti-Cr-Si-C-N имеет путь резания 3460-3600 м, т.е. по сроку службы в 11 раз превосходит неупрочнённый инструмент и в 7 раз – инструмент с покрытием TiN. Результаты отражены в акте испытания (Приложение Е).

Эксперименты по исследованию поведения покрытий при точении, фрезеровании и сверлению проводились в УлГТУ [316]. Для нанесения покрытий сравнения TiN (твёрдость 30 ГПа) методом катодно-дугового испарения были использованы литые Ti катоды. Покрытия осаждали на установке «Булат-6Т», оснащенной системой магнитной фокусировки плазменного потока, при действии всех трех дуговых источников. TiN осаждали при следующих условиях: среда N<sub>2</sub>, ток дуги 110 А; расстояние между подложкой и катодом 360 мм; давление 0,4÷0,6 Па; температура подложки 500 °С; напряжение смещения – 200 В. Перед нанесением покрытий проводили ионную очистку подложек при остаточном давлении 6,65·10<sup>-3</sup> Па, токе дуги 110 А и напряжении смещения – 1,1 кВ в течение 15 мин. Для осаждения покрытий Ti-B-N, Ti-Cr-B-N и Ti-Si-B-N (твёрдость 40-45 ГПа, адгезионная прочность 40-50 Н) использовали комбинированный метод магнетронного напыления при одновременной ионной имплантации (МНИИ). Покрытия осаждали при следующих условиях: расстояние между подложкой и мишенью 90 мм; общее давление в вакуумной камере 0,2 Па; напряжение смещения –20 В; температура подложки 250 °С. Имплантацию Ti<sup>2+</sup> проводили при ускоряющем напряжении 35 кВ в течение первых 10 мин осаждения покрытия. Мишени TiCrB и TiSiB распыляли в Ar-15 %N<sub>2</sub>, а TiBN – в Ar-10 %N<sub>2</sub>. В качестве подложек использовали сверла Ø6,8 мм из Р6М5 и многогранные неперетачиваемые пластины из ВК6М (форма SNGN-120408 – для точения, SNGN-120412 – для фрезерования).

Характеристики процессов резания и работоспособность режущего инструмента (РИ) с разработанными покрытиями оценивали при продольном точении, торцевом фрезеровании и сверлении сталей 30ХГСА и 12Х18Н10Т соответственно на токарно-винторезном станке 16К20 и вертикально-фрезерных станках моделей 6А12П и 6Р12. Условия и режимы резания для каждой операции приведены в табл. 21. С целью изучения характеристик контактных процессов определяли полную длину контакта  $C_y$  стружки с передней поверхностью и продольную усадку  $K_L$  стружки. Составляющие силы резания  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  измеряли динамометром УДМ-600. При стойкостных испытаниях в качестве критерия износа была принята величина фаски износа инструмента по задней поверхности: 0,6 мм при сверлении; 0,5 мм при фрезеровании и 0,4 мм при точении. Величину фаски износа измеряли с помощью инструментального микроскопа БМИ-1 с точностью до 0,01 мм.

Таблица 21 - Геометрия режущего инструмента и параметры процесса резания

Операция	Геометрия РИ	Обрабатываемый материал	Скорость резания $v$ , м/мин	Подача $S$ , мм/об (мм/зуб – фрезерование)	Глубина резания, мм	СОЖ
Точение	$\gamma = -5^\circ, \alpha = 5^\circ, \varphi = 45^\circ, \varphi_1 = 45^\circ, \lambda = 0, r = 0,8 \text{ мм}$	30ХГСА 12Х18Н10Т	200÷260 120÷160	0,3 0,3	0,5 0,5	Нет
Сверление	$\alpha = 15^\circ, 2\varphi = 120^\circ, \Psi = 50^\circ, \omega = 24^\circ$	30ХГСА 12Х18Н10Т	26÷43 13÷21	0,08 0,08	Глубина сверления 30 мм	5% раствор Укринол-1М
Фрезерование (ширина фрезерования $B = 20 \text{ мм}$ )	$\gamma = 7^\circ, \alpha = 7^\circ, \varphi = 75^\circ, \varphi_p = -5^\circ, \varphi_o = -7^\circ, r = 1,2 \text{ мм}$	30ХГСА 12Х18Н10Т	157÷247 98÷157	0,3 0,3	1,0 1,0	Нет

Результаты испытаний приведены на рис. 52 и в табл. 22-24. При токарной обработке заготовок из стали 30ХГСА было установлено, что время до начала образования трещин и появления износа зависит как от состава покрытия, так и режима резания. При точении со скоростью  $V = 260 \text{ м/мин}$  и подаче  $S = 0,3 \text{ мм/об}$  (наиболее интенсивном режиме обработки) время до образования трещин на участке упругого контакта и начала изнашивания по задней поверхности составило для РИ с покрытием TiN~2,7 мин. Нанесение покрытий Ti-B-N, Ti-Si-B-N, Ti-Cr-B-N также увеличивает время в 1,5, 1,4 и 1,3 раза. Снижение скорости резания  $V$  и подачи  $S$  приводят к увеличению времени до образования трещин и уменьшению разницы во времени для РИ с разными составами покрытий. При точении заготовок из стали 30ХГСА (процесс резания не сопровождается значительными пластическими деформациями срезаемого слоя и ярко выраженными адгезионно-усталостными процессами) преимущество имеет РИ с покрытием с более высокими упругими свойствами и уровнем сжимающих остаточных напряжений. Борсодержащие покрытия увеличивают период стойкости в 2,4÷3,2 раза по сравнению с TiN. РИ с борсодержащими покрытиями показывает несколько большие усилия резания, чем РИ с TiN, что может сказаться на повышении среднеконтактных температур, но данные покрытия обладают более высокими показателями по термостойкости в сравнении с TiN, поэтому фактор оказывает меньшее влияние на период стойкости РИ с покрытием. Большая длина контакта  $C_\gamma$  стружки с передней поверхностью РИ уменьшает контактные напряжения и повышает, сопротивляемость режущего клина инструмента упругопластическим деформациям. Наибольшую работоспособность имеют РИ с покрытием типа Ti-B-N.

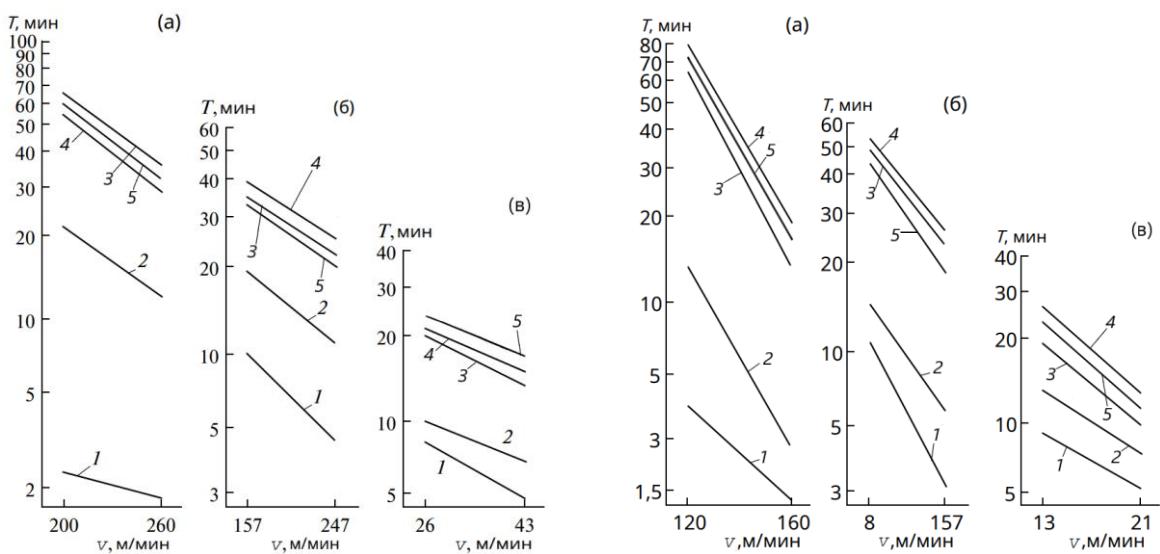


Рисунок 52 - Влияние скорости резания на стойкость РИ при обработке конструкционной стали 30ХГСА (слева) и 12Х18Н10Т (справа): а — точение, б — фрезерование, в — сверление, (1) инструмент без покрытия; (2) TiN; (3) Ti-B-N; (4) Ti-Cr-B-N; (5) Ti-Si-B-N.

Таблица 22 - Влияние покрытий на параметры процесса резания при точении сталей

Режущий инструмент с покрытием	Сталь 30ХГСА			Сталь 12Х18Н10Т		
	Составляющая силы резания $P_z$ , Н	Усадка стружки $K_L$	Длина контакта стружки $C_y$ , мм	Составляющая силы резания $P_z$ , Н	Усадка стружки $K_L$	Длина контакта стружки $C_y$ , мм
BK6M	454	2,1	1,16	465	1,9	0,83
TiN	394	1,9	0,58	398	1,7	0,62
Ti-B-N	415	1,9	0,8	429	1,8	0,75
Ti-Cr-B-N	392	1,9	0,82	412	1,8	0,71
Ti-Si-B-N	403	1,9	0,85	421	1,8	0,73

Для стали 30ХГСА  $v = 260$  м/мин, для стали 12Х18Н10Т  $v = 160$  м/мин

Таблица 23 - Влияние покрытий на параметры процесса резания при фрезеровании сталей

Режущий инструмент с покрытием	Сталь 30ХГСА			Сталь 12Х18Н10Т		
	Составляющая силы резания $P_z$ , Н	Усадка стружки $K_L$	Длина контакта стружки $C_y$ , мм	Составляющая силы резания $P_z$ , Н	Усадка стружки $K_L$	Длина контакта стружки $C_y$ , мм
BK6M	290	2,3	0,64	730	2,8	0,85
TiN	259	2,0	0,52	569	2,5	0,7
Ti-B-N	263	1,9	0,58	612	2,6	0,8
Ti-Cr-B-N	245	1,7	0,6	581	2,5	0,82
Ti-Si-B-N	253	1,8	0,62	595	2,5	0,84

Для стали 30ХГСА  $v = 247$  м/мин, для стали 12Х18Н10Т  $v = 157$  м/мин

Таблица 24 - Влияние покрытий на параметры процесса резания при сверлении сталей

Режущий инструмент с покрытием	Сталь 30ХГСА			Сталь 12Х18Н10Т		
	Осевая сила $P_o$ , Н	Крутящий момент $M_{kp}$ , Н×м	Усадка стружки $K_L$	Осевая сила $P_o$ , Н	Крутящий момент $M_{kp}$ , Н×м	Усадка стружки $K_L$
P6M5	489	2,7	1,8	973	6,3	1,7
TiN	433	2,5	1,7	908	5,6	1,6
Ti-B-N	395	2,2	1,6	881	5,4	1,6
Ti-Cr-B-N	405	2,2	1,6	862	5,2	1,6
Ti-Si-B-N	398	2,1	1,6	869	5,3	1,6

Для стали 30ХГСА  $v = 43$  м/мин, для стали 12Х18Н10Т  $v = 21$  м/мин

При точении стали 12Х18Н10Т многокомпонентные покрытия существенно снижают интенсивность изнашивания контактных площадок РИ, хотя процесс резания коррозионностойких сталей сопровождается значительными пластическими деформациями и выделением тепла на контактных поверхностях РИ по сравнению с конструкционными сталью. Изучение контактных поверхностей РИ с покрытием позволило установить, что разрушение покрытия происходит буквально в первые минуты работы. Однако и после разрушения покрытия контактные поверхности значительно дольше сопротивляются изнашиванию, благодаря островкам, оставшимся после его разрушения на участке скольжения стружки по передней поверхности, а также на участке, примыкающем к режущей кромке. Нанесение боросодержащих покрытий позволяет замедлить процесс лункообразования по передней поверхности РИ и предотвратить его преждевременный износ. Увеличение длины контакта  $C_\gamma$  стружки, характерное для РИ с наноструктурными покрытиями по сравнению с РИ с TiN, смещает образование лунки износа в направлении от режущей кромки и задней поверхности РИ, что благоприятно сказывается на тепловом состоянии режущего клина инструмента. Длина контакта  $C_\gamma$  стружки для многокомпонентных покрытий приблизительно одинакова (даже при изменении режимов резания), но усадка  $K_L$  стружки, характеризующая уровень пластической деформации срезаемого металла, у РИ с борсодержащими покрытиями несколько выше, как и усилия резания (наибольшее значение среди всех исследуемых имеет РИ с покрытием Ti-B-N). Поэтому процесс резания стали 12Х18Н10Т инструментом с борсодержащими покрытиями сопровождается высокими контактными и тепловыми нагрузками, но данные типы покрытий обладают большей стойкостью к окислению, чем TiN. Именно РИ с покрытиями Ti-Cr-B-N и Ti-Si-B-N обеспечивает наиболее высокую работоспособность при точении стали 12Х18Н10Т: в 4,8÷7 раза выше по сравнению с TiN.

Изнашивание РИ с покрытием также изучалось при торцевом фрезеровании заготовок из конструкционной и коррозионностойкой сталей. При фрезеровании заготовок из стали 30ХГСА установлено, что РИ с многокомпонентными покрытиями имеет период стойкости в

1,8÷2,2 раза выше чем РИ с TiN. Это связано, с изменением коэффициента трения стружки по передней поверхности инструмента. Наибольшую работоспособность показывает РИ с покрытием Ti-Cr-B-N, обеспечивающим меньшую теплонапряженность режущего клина инструмента вследствие меньших усилий резания и меньшего перепада температур за время рабочего и холостого ходов. Более низкая работоспособность у РИ с покрытием Ti-Si-B-N, поскольку оно обладает гексагональной структурой с повышенной хрупкостью. При фрезеровании заготовок из стали 12Х18Н10Т тепловые и силовые нагрузки выше, чем при обработке стали 30ХГСА, что интенсифицирует процесс изнашивания и разрушения инструмента и снижает его эффективное использование с износостойким покрытием. Тем не менее, нанесение покрытий позволяет замедлить процесс изнашивания РИ: период стойкости РИ с боронитридными покрытиями в 3÷5 раз больше периода стойкости РИ с TiN. РИ с Ti-Cr-B-N, содержащим минимум бора, обеспечивает наиболее высокую работоспособность при обработке стали 12Х18Н9Т, что можно объяснить его более высокой трещиностойкостью.

При обработке 30ХГСА сверла с борсодержащими покрытиями снижают осевую силу  $P_o$  и крутящий момент  $M_{kp}$  в среднем на 8÷10 %, увеличивая тем самым период стойкости РИ в 1,8÷2,4 раза по сравнению с TiN. Лучшим в данной группе является покрытие Ti-Si-B-N. Процесс сверления стали 12Х18Н10Т в сравнении с конструкционной сталью проходит со значительным ростом как удельной работы резания, так и удельных нагрузок, действующих на контактных поверхностях РИ, снижая, таким образом, работоспособность РИ. Сверла с борсодержащими покрытиями снижают осевую силу  $P_o$  и крутящий момент  $M_{kp}$  в среднем на 8÷10 и 10÷15 % соответственно, коэффициент усадки  $K_L$  стружки аналогичен РИ с покрытием TiN. Тем не менее, период стойкости РИ с боронитридными покрытиями выше, чем с TiN в 1,3÷1,9 раза. Покрытия обеспечивают минимальные значения параметров процесса резания ( $P_o$ ,  $M_{kp}$  и  $K_L$ ) при сверлении коррозионностойкой стали из-за меньшего коэффициента трения по передней поверхности РИ и снижения контактного взаимодействия с обрабатываемым материалом.

Нанесение покрытий существенно увеличивает работоспособность РИ за счет высоких сжимающих напряжений, твердости и упругих свойств, высокой адгезии по сравнению с покрытием TiN. Указанные свойства способствуют формированию такого напряженного состояния в материале покрытия во время процесса резания, которое позволяет уменьшать процессы трещинообразования покрытий и изнашивания РИ при разных видах обработки. Применение многокомпонентных покрытий при точении, фрезеровании и сверлении конструкционной стали 30ХГСА позволило увеличить период стойкости РИ в  $\approx 2,5÷4,1$  раза, а при обработке стали 12Х18Н10Т в  $\approx 2÷7$  раза по сравнению с покрытием TiN. Необходимо отметить, что износостойкие покрытия типа Ti-Cr-B-N являются наиболее эффективными и универсальными при обработке конструкционной и коррозионностойкой сталей и могут

успешно использоваться в современном производстве. Результаты отражены в актах испытания (Приложение Ж).

Были проведены производственные испытания металлорежущего инструмента, упрочнённого разработанными покрытиями составов CrB<sub>2</sub>, TiCrBN, TiCrSiCN. Испытания проведены на Луховицком авиационном заводе им. П.А.Воронина. В качестве инструмента были отобраны развертка ( $\varnothing 26H9$  №725.41.612.0934,00.00.000), зенкер ( $\varnothing 25,8$  №725.41.611.1737.00.00.000), сверло ( $\varnothing 5$ , сталь Р6М5). Испытания проводились на натурных деталях, с режимами резания, предназначенными для данных типов режущего инструмента согласно серийных технологических процессов изготовления на расточных и сверлильных операциях. Условия испытаний были следующими: а) для развертки: обрабатываемый материал ВТ-6; В-95; обороты 71 об/мин; подача на зуб 0,8 мм; горизонтально-расточный станок W-100; 2-х стороннее охлаждение СОЖ (TRIM), б) для зенкера: обрабатываемый материал ВТ-6; В-95; обороты 71 об/мин; подача на зуб 0,1 мм; горизонтально-расточный станок W-100; 2-х стороннее охлаждение СОЖ (TRIM); в) для сверла: обрабатываемый материал В-95; обороты 125 об/мин; глубина сверления 5 мм; вертикально-сверлильный станок 2Н-135; 2-х стороннее охлаждение СОЖ (TRIM).

Установлено, что резание заточенным инструментом проходит очень мягко с отличным формированием и отводом стружки, во время работы режущая кромка практически не изменилась, крошения ленточки не выявлено. Наработка до первой переточки составила для: а) зенкера - 25 часов, б) развертки - 20 часов; в) сверла - 16 часов. Последующая наработка до предельной возможности переточки (не более 10) составила для: а) зенкера - 12 часов; б) развертки - 8 часов; в) сверла - 10 часов. Общая наработка испытываемого инструмента составила для: а) зенкера – 150 часов; б) развертки - 100 часов; в) сверла - 210 часов.

Таким образом, испытанный инструмент с покрытием проявил себя как качественный, стойкий и производительный инструмент с улучшенными характеристиками эксплуатации до первой переточки и некоторыми улучшениями после последующих переточек. Даже после переточки обеспечивается отличное формирование и отвод стружки за счёт сохранившегося покрытия. Анализ полученных результатов за период работы инструмента дает возможность сделать следующие выводы по эффективности использования разработанных покрытий: стойкость инструмента до первой переточки выросла на ~ 30%, стойкость инструмента при последующих переточках выросла на ~ 4%, средняя стойкость инструмента в период эксплуатации выросла на 24%. На основе проведённых испытаний был подготовлен акт (Приложение К).

Покрытия TiBSiN и TiBCrN были испытаны на ОАО Теплообменник. Покрытия наносились на инструмент Р-18073 «Зенкер первовой». Обработке подвергалась деталь 8910-

08-01.040 «Корпус». Обработка проводилась на вертикально-фрезерном станке ВМ-12-500 с системой ЧПУ 2С42. Режимы обработки: обрабатываемый материал - АК12 или АК7ч; частота оборотов  $1500 \text{ с}^{-1}$ ; подача - 200 мм/мин; эмульсия - «Dromus BX». Размеры детали: до обработки - отверстие  $\varnothing 4$  мм (после сверления); после обработки зенкером -  $\varnothing 4,2 \times 10$  мм;  $\varnothing 6 \times 6$  мм. Было установлено, что инструмент без защитного покрытия позволяет обработать в среднем около 3 500 деталей. Инструмент с покрытиями TiBSiN и TiBCrN повышает производительность до 6 500 и 4200 деталей соответственно. Таким образом, стойкость инструмента зенкер Р-18073 при нанесении покрытий увеличивается в 1.2-1.9 раза. По результатам испытаний был оформлен отчёт (Приложение Л).

Разработанные покрытия были испытаны в промышленных условиях для повышения ресурса работы направляющих штифтов Pilot 200/201, применяемых для точного позиционирования деталей кузова автомобилей на стендах точечной сварки. Испытания проводились в ОАО «Автофрамос». Штифты длиной 90 мм и диаметром рабочей части 16 мм, изготовлены из стали 38NCD4 (аналог 35ХГН) (твёрдость 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 нанокомпозиционные износостойкие покрытия Ti-Cr-B-N и Ti-Al-C-N методом магнетронного распыления. В качестве образцов сравнения испытывались штифты с покрытиями TiN, осажденными методом катодно-дугового испарения. Изделия с покрытиями Ti-Cr-B-N и Ti-Al-C-N выдержали 33 800 сварочных циклов и продолжали работать дальше. В то же время изделия, упрочнённые TiN, имели срок службы, ограниченный 21 500 циклами. Таким образом, результаты испытаний показали, что штифты с многокомпонентными покрытиями проработали минимум в 1,6 раза дольше по сравнению со штифтами с покрытием TiN. На основании полученных данных подготовлен акт испытаний (Приложение М).

### **3.6. Выводы по разделу**

Введение в состав покрытий TiBN хрома, а также комплексное легирование Al+Si в количестве 11-14 ат.%, способствует повышению жаростойкости до температур 800-1000°C, что связано с формированием поверхностных защитных плёнок на основе  $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{BO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , и  $\text{Ti}_{x}\text{Al}_{y}\text{SiO}_z$ . Наиболее высокие диффузионно-барьерные свойства показали покрытия TiBN и TiCrBN, основу которых составляла ГЦК-фаза. Покрытия TiSiBN и TiAlSiBN с ГП-решёткой претерпевали выраженные структурные превращения (ГП $\rightarrow$ ГЦК) при температурах 800-1000°C, что было связано с интенсивной диффузией компонентов подложки.

Покрытия, полученные при распылении СВС-мишеней  $\text{Ti}_x\text{Cr}_{2-x}\text{AlC}$ , содержащих MAX-фазы, в азотсодержащей среде имели по сравнению с нереакционными покрытиями более высокую твёрдость (13-82%), упругое восстановление (12-60%), износстойкость. Повышение содержания хрома (>35 ат.%) негативно сказывалось на перечисленных характеристиках, однако способствовало эффективному повышению жаростойкости до 1000°C.

Введение в состав TiC(N) легирующих элементов (Si, Al, Cr, Ni) позволило повысить жаростойкость покрытий с 400°C до 600 (TiAlNiCN), 700 (TiSiCN) и 1000°C (TiCrSiCN). На примере системы TiAlNiCN показано, что переход от МН к ВМИМН, изменяет характер разрушения покрытий при скратч-тестировании с адгезионного на когезионный.

В покрытиях MeBN (Me: Cr, Mo, Zr) при введении в состав азота подавляется рост кристаллитов боридной фазы и формируется дополнительная фаза а-BN, что приводит к повышению трещиностойкости и трибологических свойств. По комплексу характеристик наилучшие результаты среди боронитридных покрытий достигаются для Cr-B-N, обладающих наиболее высокой жаростойкостью.

В условиях резания (обработка титановых и алюминиевых сплавов) с использованием смазочно-охдаждающих жидкостей покрытия  $\text{CrB}_2$ , TiBN, TiSiBN, TiCrBN, TiCrSiCN продемонстрировали повышение стойкости инструмента из быстрорежущей стали на 30-90%. Максимальный эффект повышения стойкости твёрдосплавного инструмента (до 10 раз) при высокоскоростном сухом резании (фрезерование стали X12ВФ) достигнут при использовании покрытий TiCrBN и TiCrSiCN, обладающих наибольшей термической стабильностью, диффузионно-барьерными свойствами и жаростойкостью, что обеспечивается нанокомпозиционными структурами nc-TiCrN/a-CrB<sub>2</sub>/a-BN и nc-TiCrCN/a-SiCN/a-C (nc-нанокристаллиты, а-аморфная фаза) и формированием при нагреве на воздухе защитных поверхностных плёнок на основе оксида хрома.

## **ГЛАВА 4. Разработка жаростойких покрытий для повышения ресурса работы ответственных деталей, работающих в условиях высокотемпературного нагрева**

### **4.1. Покрытия в системе MoSiB с добавками Al, Hf, Zr**

Начальный этап разработки покрытий в системе Mo-Si-B-N включал в себя установление связей между химическим составом покрытий, в первую очередь – содержанием кремния и азота, структурными особенностями, механическими, трибологическими свойствами и жаростойкостью покрытий.

Были применены два подхода к легированию: а) использование при распылении сегментов Si, помещённых в зону эрозии мишени, б) введение кремния в состав мишени на стадии СВС-синтеза. На первом этапе в качестве катодного материала для магнетронного распыления применялась СВС-мишень MoSiB (10 ат. %Si) с сегментами кремния. На втором этапе – мишень MoSiB с повышенным содержанием кремния (40 ат.%). Изменение концентрации азота достигалось использованием различных газовых смесей Ar-N<sub>2</sub>. В зависимости от суммарной площади сегментов кремния ( $S_{Si}$ ) и содержания азота в газовой смеси ( $P_{N2}$ ) было получено 6 групп покрытий (таблица 25) [317].

Таблица 25 - Параметры осаждения, химический состав и толщина покрытий, полученных с использованием мишени MoSiB (10 ат. %Si) и сегментов Si

№ покрытия	$S_{Si}$ , $\text{см}^2$	$P_{N2}$ , %	Элементный состав покрытий, ат. %						Толщина*, мкм
			Mo	Si	B	N	C	O	
1	0	0	49	4	32	7	3	5	~4
2	0	15	48	8	29	9	3	3	~4
3	0	100	39	6	10	42	2	1	~3.5
4	7,4	100	41	17	9	29	4	0	~2.5
5	13,2	100	37	25	7	26	1	4	~2
6	20,3	100	28	35	6	27	0	4	~2

\* - для времени осаждения 40 мин

Усреднённые по глубине значения концентраций для покрытий, осажденных на подложки из никелевого сплава в течение 40 минут, представлены в таблице 25. Наличие небольшого количества примесей связано с проникновением этих элементов из рабочего газа и/или материала СВС-мишени. При введении 15% азота в состав рабочего газа (покрытие 2) его концентрация в покрытии практически не изменяется по сравнению с нереакционным покрытием 1. Это отличается от ранее полученных результатов для покрытий Cr-B-N, Ti-Si-B-N и Ti-Al-Si-B-N, в которых при добавлении 15% азота в состав рабочего газа

концентрация азота в покрытиях составляла 19-34 ат.%. Для увеличения содержания азота в покрытиях, последующие эксперименты по напылению проводились в чистом азоте, что повысило содержание азота в покрытии с 3 до 42 ат.%. Для образцов 3-6 с ростом величины  $S_{Si}$  наблюдалось закономерное увеличение содержания Si в покрытиях с 6 до 35 ат. %. Толщина покрытий Mo-Si-B-N составляла 2-4 мкм, скорость роста – 50-100 нм/мин. Переход к реакционному напылению приводил к снижению скорости роста покрытий, что объясняется снижением степени ионизации плазмы при той же подаваемой на магнетрон электрической мощности, а также увеличением рассеяния атомов материала мишени при столкновениях с молекулами  $N_2$ , имеющими большую массу по сравнению с Ar. Уменьшение толщины покрытий при переходе от режима 3 к 6 связано с более низкой скоростью распыления сегментов Si.

На рисунке 53а представлено характерное изображение поперечного излома покрытия 1, осажденного на Si. Покрытие характеризуется плотной однородной структурой и отсутствием столбчатых зерен, обычно наблюдаемых в покрытиях Mo-N и Mo-Si-N.



Рисунок 53 – Фрактограмма излома покрытия 1 и электронограммы покрытий 1 и 6

Аналогичная морфология без каких-либо структурных особенностей наблюдалась в покрытиях 2-6. Структура покрытий, нанесённых на Si и  $Al_2O_3$ , принципиально не отличалась. ПЭМ и РФА исследования свидетельствовали об образовании аморфной структуры покрытий. На рисунке 53б,в приведены электронограммы покрытий 1 и 6, на которых видны характерные широкие дифракционные максимумы низкой интенсивности, характерные для аморфных материалов. При ПЭМ исследованиях покрытий, осажденных на Ni, нельзя исключить влияния эффекта аморфизации материала покрытия в процессе утонения фольги ионным пучком. В то же время данные РФА для покрытий, нанесённых на Si, не исключают присутствия высокодисперсных кристаллических фаз (рис. 54). Для покрытий 1 и 6 выявляются сильно уширённые линии в положениях  $2\theta$  около 20, 32, 42, 50 $^{\circ}$ . Исходя из химического состава, можно предположить, что покрытие 1, содержащее 49 ат.% Mo и 32 ат.% В состоит из аморфной фазы а-MoB, дающий уширённые рефлексы. Для фазы t-MoB (карточка JCPDS 51-0940) пик в положении  $2\theta=20^{\circ}$  связан с отражениями от

плоскостей (004), пик в положении  $32,1^\circ$  – (103), в диапазоне углов  $2\theta=36-47$  имеются пики (105), (112) и (008). В покрытии 6, содержащем 28 ат.% Mo и 35 ат.% Si, образуется фаза а- $\text{MoSi}_x$ , а азот вероятно связан с атомами кремния в аморфной фазе а- $\text{SiN}$ . При этом нельзя исключить и присутствие фазы МоВ. Положения пиков на дифрактограммах для покрытий 1 и 6 в целом совпадают, однако с увеличением содержания Si наблюдается некоторое смещение пика при  $2\theta \sim 43^\circ$  в сторону больших углов, что вероятно связано с повышением концентрации фаз на основе силицидов.

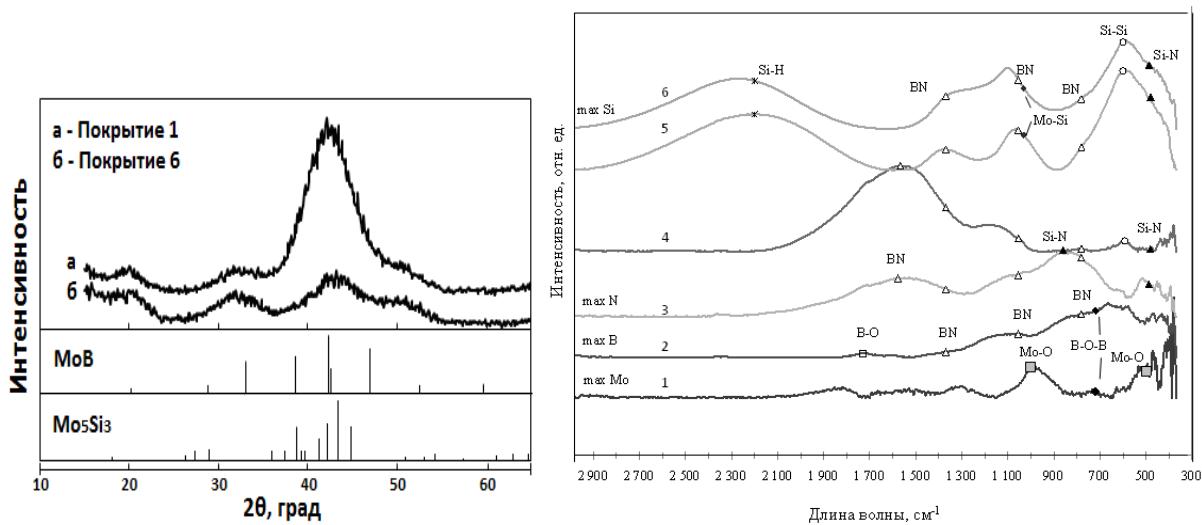


Рисунок 54 - Дифрактограммы покрытий 1 и 6 на Si (слева) ИК спектры покрытий 1-6, полученные при съёмке на отражение (справа)

На спектрах покрытий 1, 3, 6 полученных с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, присутствовал пик высокой интенсивности в положении  $170-210 \text{ cm}^{-1}$ . Аналогичные пики были получены для стандартов MoB. В случае покрытия 3, осаждённого в азоте были обнаружены дополнительные пики в диапазонах  $450-540 \text{ cm}^{-1}$  и  $940-990 \text{ cm}^{-1}$ , которые можно связать с формированием фаз на основе Si и N. ИК спектры покрытий представлены на рисунке 54. Для покрытия 1 с малым содержанием Si и N<sub>2</sub> обнаруживаются пики в положениях  $\sim 500$  и  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ , что соответствует связи Mo с O в оксида молибдена, а также пик в положении  $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ , который можно объяснить наличием связи B-O. На спектре покрытия 2 с максимальным содержанием бора, а также повышенным по сравнению с образцом 1 содержанием азота присутствуют в основном пики, соответствующие связям B-N, также возможно присутствие следов оксида бора. Для покрытия 3, содержащего максимальное из всех исследованных покрытий количество азота (42 ат%) помимо связей B-N обнаруживаются связи Si-N, характеризующиеся пиком высокой интенсивности в положении  $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ , а также пиком при  $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ . Для покрытия 4

возможным является наличие связей B-N, а также вследствие максимальной концентрации кремния, связей Si-Si, описываемых пиком при  $\sim 600$  см<sup>-1</sup>. Более точная трактовка результатов затруднена из-за повышенного содержания углерода в покрытиях, и возможного наложения пиков C-C, C-H, C-O, C-N. Для покрытий 5 и 6 внешний вид спектров в целом идентичен. Данные покрытия содержат наиболее высокие концентрации Si, вследствие этого особо выделяются пики в положениях  $\sim 2100$ ,  $\sim 1030$  и 590 см<sup>-1</sup>, обусловленные связями Si-H, Si-Mo и Si-Si, соответственно. Также для покрытий 5 и 6 выявляются связи N с B и Si.

Таким образом, можно заключить, что покрытия 1, 2 с высоким содержанием бора содержат аморфную или нанокристаллическую фазу MoB и аморфную фазу, характеризующуюся связями B-N, Si-N. Доля этих связей возрастает при повышении содержания азота (покрытие 3). Покрытия богатые кремнием, состоят из фазы MoSi<sub>x</sub>, избыток кремния находится в свободном состоянии (покрытия 4-6). Покрытия 5 и 6 содержат также аморфную фазу, описанную связями Si-N и B-N.

Адгезионные испытания покрытий Mo-Si-B-N на модельных подложках показали, что образование трещин в области царапины, происходит при 15-20 Н, отслаивание участков покрытий происходит при значениях выше 60 Н. Покрытие 1, осажденное в Ar, и содержащее максимальное количество бора на уровне 32 ат. %, имело твёрдость 20 ГПа и модуль упругости 280 ГПа, минимальные  $W=40\%$  и  $H^3/E^2=0.10$  ГПа (таблица 26). Введение азота в состав покрытий положительно сказывалось на их механических свойствах, особенно заметным было увеличение  $W$  до 63% для покрытия 3. Покрытия 3 и 4 с 29-42 ат. % N<sub>2</sub> отличалось минимальным  $E=210-220$  ГПа. Наилучшие результаты были достигнуты при одновременном введении азота и кремния в концентрациях >25 ат. % каждого (самые высокие параметры S<sub>Si</sub>, P<sub>N2</sub>). Покрытие 6 обладало максимальными значениями  $H=32$  ГПа и  $W=66\%$  в комбинации с относительно низким  $E=270$  ГПа. При уменьшении содержания бора покрытия демонстрируют более высокие значения  $W$ ,  $H/E$  и  $H^3/E^2$ . Покрытия 5 и 6 в некоторой степени можно характеризовать как твердые и в то же время эластичные материалы. Полученные по оптимальным режимам покрытия Mo-Si-B-N превосходят по характеристикам известные системы Mo-Si-N и Mo-B-N, имеющие  $H=10-25$  ГПа.

Таблица 26 – Механические свойства покрытий Mo-Si-B-N

№ покрытия	H, ГПа	E, ГПа	H/E	$H^3/E^2$ , ГПа	W, %
1	20	280	0.07	0.10	40
2	26	340	0.07	0.15	44
3	22	220	0.10	0.22	63
4	20	210	0.10	0.18	60
5	26	250	0.10	0.28	59
6	32	270	0.12	0.45	66

Средние значения коэффициента трения ( $f$ ) и величины приведенного износа ( $V_w$ ) покрытий 1-6 при разных температурах (1 Н, 10 см/с, шарик  $\text{Al}_2\text{O}_3$  диаметром 6 мм), сведены в таблицу 27. Покрытия 1 и 2 показали близкие трибологические свойства:  $f = 0.82$  и  $V_w = 1.6 \cdot 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Нм})$  при  $20^\circ\text{C}$ ,  $f \sim 0.55$  и  $V_w = 4 \cdot 11 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Нм})$  при  $500^\circ\text{C}$  и  $f \sim 0.63$  при  $700^\circ\text{C}$ . Определить  $V_w$  после испытаний при  $700^\circ\text{C}$  не удалось вследствие образования на поверхности покрытия рыхлого оксида, имеющего значительный объём и толщину. Наблюдаемый эффект понижения  $f$  при повышении температуры от 20 до  $500^\circ\text{C}$  был связан с образованием фазы  $\text{MoO}_3$  (пики в положениях  $\sim 155$ ,  $\sim 820$ ,  $\sim 990 \text{ см}^{-1}$  на спектрах комбинационного рассеяния) вследствие интенсивного окисления молибденсодержащих фаз на поверхности покрытия и в зоне трибологического контакта при нагреве на воздухе. Триоксид молибдена играет роль твёрдой смазки, заметно понижая коэффициент трения.

Таблица 27 – Трибологические свойства Mo-Si-B-N

№ покрытия	К.т.		$500^\circ\text{C}$		$700^\circ\text{C}$	
	$f$	$V_w, 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}^*\text{м})$	$F$	$V_w, 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}^*\text{м})$	$f$	$V_w, 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}^*\text{м})$
1	0,82	1.9	0,55	4.4	0,64	-
2	0,82	1.6	0,56	$\sim 11$	0,63	-
3	0,39	0,2	0,67	$\sim 15$	0,81	$>1000$
4	0,69	0,3	0,92	$\sim 176$	0,92	$\sim 196$
5	0,59	1,3	0,41	$\sim 20$	0,77	7.8
6	0,79	7.6	0,33	8.2	0,60	-

Наименьшие значения коэффициента трения  $f \sim 0.39$  и приведённого износа  $V_w = 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Нм})$ , при  $20^\circ\text{C}$  были зафиксированы для покрытия 3 с максимальным содержанием азота, тогда как покрытия 5 и 6 с повышенным содержанием Si, отличались самыми низкими значениями  $f$  при  $500^\circ\text{C}$ , составившими 0.41 и 0.33 соответственно. Это, связано с образованием на поверхности оксида кремния. Для покрытий 5 и 6 определение  $V_w$  для точки при  $700^\circ\text{C}$  было затруднено из-за формирования в треке толстого слоя оксидов. Тем не менее, на основе измерений профиля дорожки в зонах с минимальным налипанием продуктов окисления и износа для покрытия 5 был оценён  $V_w \sim 7.8 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Нм})$ . Результаты трибологических испытаний хорошо согласуются с фазовым составом покрытий. Минимальное значение  $f$  при комнатной температуре наблюдалось у покрытия 3, что связано с высокой объемной долей фазы BN, выполняющей роль твердой смазки, а минимальные значения  $f$  при повышенные температурах были зафиксированы у покрытия 6 с максимальным содержанием Si, что связано с образованием поверхностного слоя  $\text{SiO}_2$ .

Для определения жаростойкости покрытий были проведены отжиги покрытий на подложках из ХН65ВМТЮ ( $500\text{-}900^\circ\text{C}$ ) и поликора ( $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ ) на воздухе в течение 1 ч. Далее проводилась оценка глубины окисления с применением методов СЭМ и ОЭСТР.

Покрытие считалось полностью окисленным, если глубина проникновения кислорода превышала толщину покрытия. На рисунке 55 представлена зависимость жаростойкости покрытий (температуры полного окисления) от концентрации Si. Видно, что жаростойкость практически линейно возрастала с ростом концентрации Si в покрытиях [318].

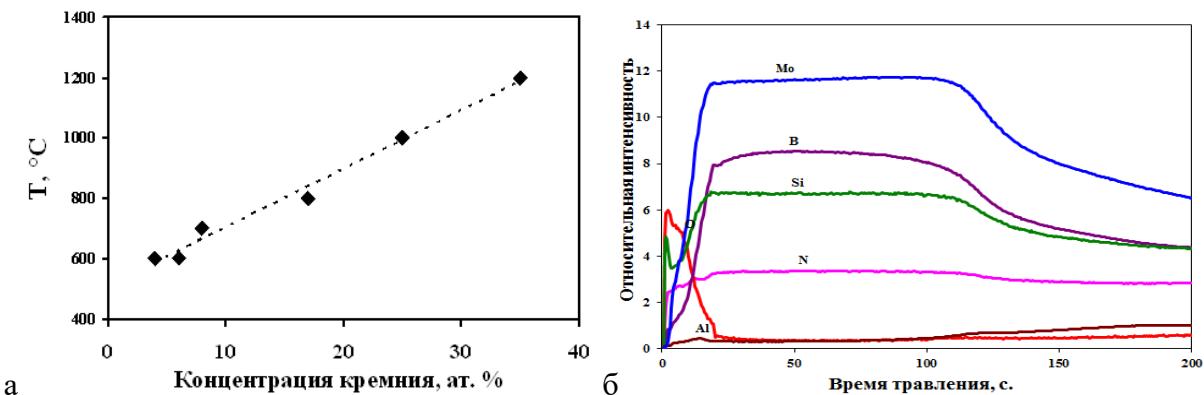


Рисунок 55 - Температура полного окисления в зависимости от концентрации Si в покрытиях Mo-Si-B-N (а). Профиль распределения элементов в покрытии 6 после отжига на 1100 °С (б)

Покрытия 1-3 с содержанием Si менее 10 ат. % полностью окислялись при 800<sup>0</sup>C, покрытия 4 и 5 соответственно выдерживали 800 (17 ат.%Si) и 1000<sup>0</sup>C (25 ат.%Si). Наиболее высокая жаростойкость вплоть до 1200<sup>0</sup>C отмечена у покрытия 6 с максимальным содержанием кремния 35 ат. %. На рисунке 55б представлен профиль распределения элементов по глубине для покрытия 6 после отжига на 1100 °С. На поверхности образца образуется слой с повышенным содержанием кислорода, соответствующий оксиду кремния (время травления < 25 с). Далее идет неокисленный слой покрытия с выходом на подложку (одновременное увеличение интенсивности сигнала от Al и O). После отжига при 1200 °С толщина оксидного слоя существенно повышается, а также возрастает концентрация кислорода внутри покрытия. Это связано не столько с диффузией кислорода вглубь покрытия, но и с попаданием в зону анализа участков с небольшими отслоениями покрытия и вскрытием подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Важным индикатором сохранности слоя покрытия Mo-Si-B-N при нагреве на воздухе до 1200 °С является отсутствие выгорания бора при формировании и сублимации B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 600-700 °С, что типично для боридных и боронитридных покрытий.

РЭМ-изображения поперечных изломов покрытия 5 после отжига при 1000 °С (а) и покрытия 6 после отжига при 1200 °С (б) представлены на рисунке 56. Видно, что толщина защитного оксидного слоя на образце 5 составляет порядка 150 нм, а в образце 6 слой оксида составляет менее ½ толщины покрытия. Данные ЭДС для покрытия 6 после отжига при 1200 °С свидетельствуют о формировании плотного защитного оксидного слоя на основе SiO<sub>2</sub>, препятствующего дальнейшему интенсивному окислению.

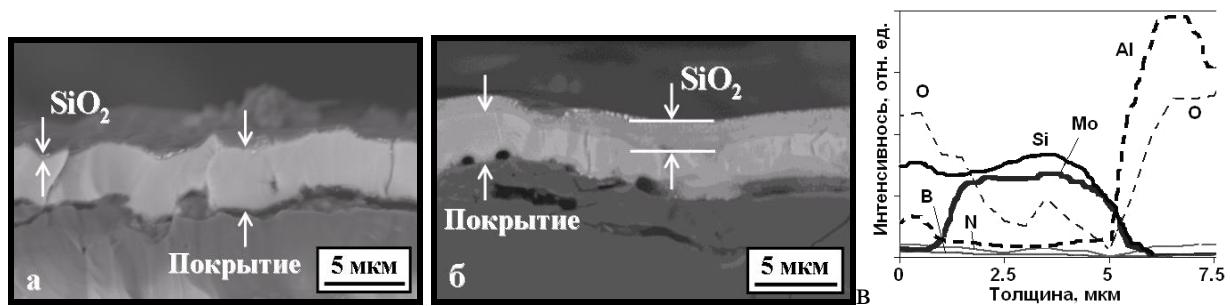


Рисунок 56 – Фрактограммы изломов покрытий 5 (а) и 6 (б) после отжига при 1000 °С и 1200 °С, ЭДС-профиль распределения элементов в покрытии 6 после отжига при 1200 °С (в)

Для исследования кинетики формирования защитного оксидного слоя были проведены изотермические отжиги покрытия 6 при 1200°С в течение 10 и 30 с; 1, 3 и 20 мин, 1, 4, 6 и 11 ч и проведены микроскопические исследования поперечных изломов (Рис. 57). Установлено, что слой на основе SiO<sub>2</sub> при малых выдержках длительностью менее 20 мин не успевает сформироваться на поверхности покрытия. Отжиг в течении 1 ч приводит к формированию оксидного слоя толщиной 830 нм. Увеличение времени выдержки до 6 ч практически не сказывается на толщине оксидного слоя. После выдержки 11 ч на поверхности образовывался оксидный слой толщиной около 1.5 мкм (рис. 57г), под ним находится слой покрытия, не подвергшегося окислению, т.е. покрытие успешно выполняет свои защитные функции в условиях многочасового нагрева до 1200°С.

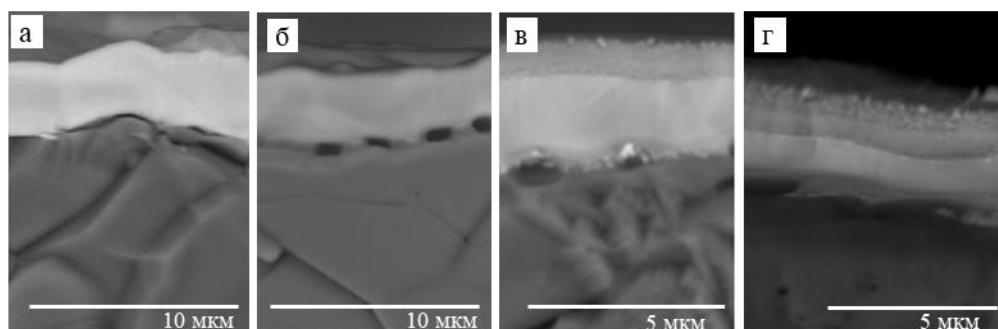


Рисунок 57 – РЭМ изображения поперечных изломов покрытия 6 после отжига на воздухе при 1200°С в течение 30 сек (а), 20 мин (б), 6 (в) и 11 ч (г)

Как следует из результатов исследований покрытий 1-6, максимальная жаростойкость достигается при максимальном содержании Si. Поэтому с целью дальнейшего повышения жаростойкости покрытий Mo-Si-B-N была разработана и синтезирована мишень Mo+22%Si+4%В с повышенным содержанием Si (40 ат. %). Покрытия 7 и 8 были получены методом магнетронного распыления данной мишени соответственно в среде Ar или N<sub>2</sub> в течение 40 мин (таблица 28). Оба покрытия обладали аморфной структурой. Профили

распределения элементов по толщине покрытий после термообработки при 1200 °C (образец 7) и 1300 °C (образец 8) представлены на рисунке 58. Покрытия устойчивы к высокотемпературному окислению на воздухе за счет формирования слоя оксида кремния.

Таблица 28 – Состав покрытий, полученных из мишени Mo+22%Si+4%B (40 ат. % Si)

№ покрытия	$S_{Si}$ , $\text{см}^2$	$P_{N2}$ , %	Элементный состав покрытий, ат. %						Толщина*, мкм
			Mo	Si	B	N	C	O	
7	0	0	39	40	19	1	0	1	-
8	0	100	38	32	8	19	0	3	~2.9

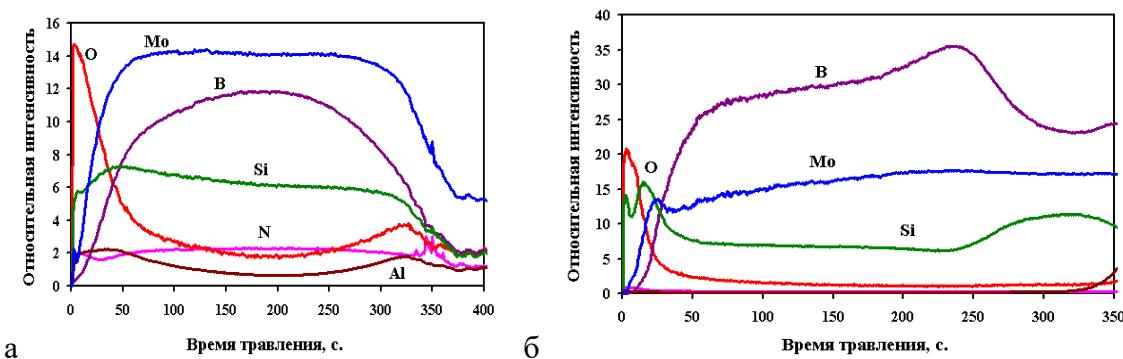


Рисунок 58 – Профили распределения элементов в покрытии Mo-Si-B-N, полученных в среде  $N_2$  (а) и  $Ar$  (б) из мишени MoSiB (40 ат% Si) после отжига на 1200 °C (а) и 1300 °C (б)

Таким образом, апробовано два технологических подхода по введению кремния в состав покрытий Mo-Si-B-(N) с целью получения образцов с высокой жаростойкостью. Показано, что жаростойкость покрытий практически линейно возрастает с ростом концентрации кремния. Максимальная жаростойкость (1300 °C) достигнута в безазотном покрытии Mo-Si-B с содержанием кремния порядка 40 ат.%. Высокая жаростойкость покрытий обусловлена их аморфной структурой и формированием плотного защитного слоя на основе  $SiO_2$ , препятствующего диффузии кислорода вглубь материала, а также минимизации потерь материала при образовании и удалении из объема, компонентов покрытия в виде газов  $MoO_x$  и  $NO_x$ . Кроме того, установлено повышение упругопластических свойств при уменьшении содержания бора. Снижение коэффициентов трения при температурах 20-700°C объяснено присутствием BN или продуктов его взаимодействия с окружающей средой (20°C,  $f \sim 0.39$ ,  $0.2 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Нм})$ , а также  $SiO_2$  ( $f=0.33$ , 500°C),  $MoO_3$  (500-700°C) имеющих слоистую структуру твердой смазки.

Покрытия Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B с более высоким содержанием Si и добавкой Al (таблица 29) были получены методом МН [319]. Оба покрытия содержали < 5 ат. % кислорода и углерода, соотношение Si/Mo в покрытиях составляло 1,95 (Mo-Si-B) и 1,99

(Mo-Al-Si-B). Покрытия имеют практически такой же элементный состав, как и соответствующие СВС-мишени, за исключением концентрации Al в покрытии Mo-Al-Si-B, которая примерно в два раза ниже по сравнению с мишенью MoAlSiB (4,8 против 10 ат. %).

Таблица 29 – Химический состав и механические свойства покрытий Mo-(Al)-Si-B

Покрытие	Химический состав, ат. %				H, ГПа	W, %	E, ГПа
	Mo	Al	Si	B			
Mo-Si-B	32.4	0	63.4	4.2	27.2	48	389
Mo-Al-Si-B	30.8	4.8	61.3	3.1	22.0	44	359

Покрытия Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B содержали относительно низкое количество В и высокое количество Si по сравнению с покрытиями Mo-Si-B, ранее полученными методом магнетронного распыления: Mo-37Si-15B и Mo-46Si-24B; Mo-29Si-15B, Mo-45Si-25B и Mo-55Si-10B; Mo-33Si-8B и Mo-28Si-14B. Данные различия в составе оказывают существенное влияние на структуру, термостабильность и жаростойкость покрытий.

Оба покрытия Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B имели гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру типа  $\text{AlB}_2$  (рис. 59).

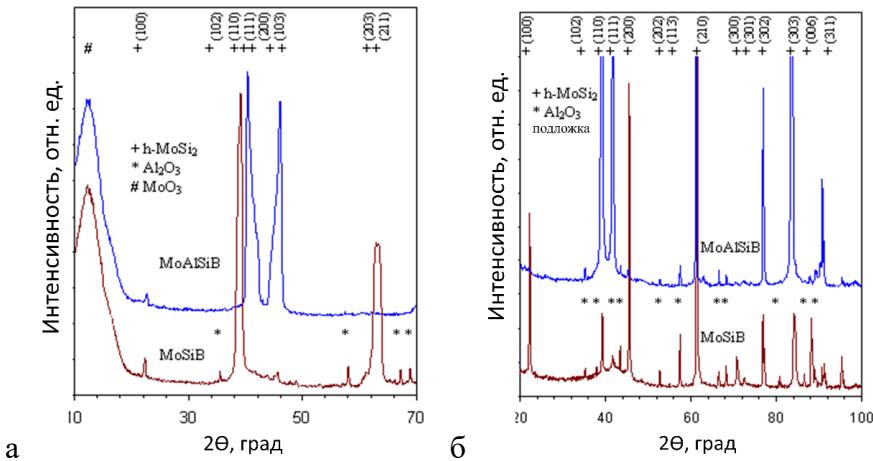


Рисунок 59 – Дифрактограммы, полученные при съёмке по Брэггу-Брентано (а) и в скользящем пучке (б) для покрытий Mo-(Al)-Si-B

Покрытие Mo-Si-B было сильно текстурировано в направлениях (100) и (210). Предпочтительная ориентация (100) становилась менее выраженной при добавлении Al в покрытие. С учетом наложения рефлексов от фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (подложка) и h- $\text{MoSi}_2$ , пики (110) и (301) использовались для расчета параметров решетки покрытий Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B. Значения  $a=0,4585$  и  $c=0,6786$  нм, полученные для покрытия Mo-Si-B, несколько отличались от значений объемного  $\text{MoSi}_2$  ( $a = 0,4622$  и  $c = 0,6646$  нм). Параметры решетки

покрытия, легированного Al ( $a=0,4607$  и  $c=0,6792$  нм), были выше по сравнению с параметрами покрытия Mo-Si-B и относительно хорошо согласуются со значениями для фазы  $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$  ( $a=0,4674$ ,  $c=0,6558$  нм, карточка ICDD № 10–0277). Следует отметить, что значения параметра решетки покрытия Mo-Al-Si-B зависят не только от содержания Al в фазе  $\text{MoSi}_2$ , но и от сжимающих напряжений. Размеры кристаллитов, рассчитанные по пикам (100), (110), (111), (210) и (302), находились в диапазоне 28–37 и 29–35 нм для покрытий Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B соответственно. Наиболее примечательной особенностью рентгенограмм, полученных в геометрии скользящего падения, является то, что широкие пики высокой интенсивности можно увидеть в диапазоне  $2\theta=10\text{--}15^\circ$  (рис. 596). Положение рефлексов указывает на отражение от плоскостей (001) оксида молибдена (карта ICDD № 85–2405), образовавшихся на поверхности покрытий. Ранее описанные покрытия Mo-Si-B имели аморфную структуру из-за сильного аморфизирующего эффекта вследствие одновременного присутствия Si и B. Для покрытий Mo-(Al)-Si-B относительно низкое содержание бора способствуют образованию кристаллической фазы  $\text{h-MoSi}_2$ . Высказано предположение, что для обеспечения высокой стойкости к окислению покрытий Mo-Si-B необходимо присутствие фазы  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  ( $T_2$ ) [320], что, в свою очередь, требует высокого соотношения B/Si. Однако в данной работе показано, что стойкость к окислению покрытий Mo-Si-B-(N) увеличивается с увеличением содержания Si. РЭМ-изображения поперечных изломов покрытий на подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлены на рис. 60.

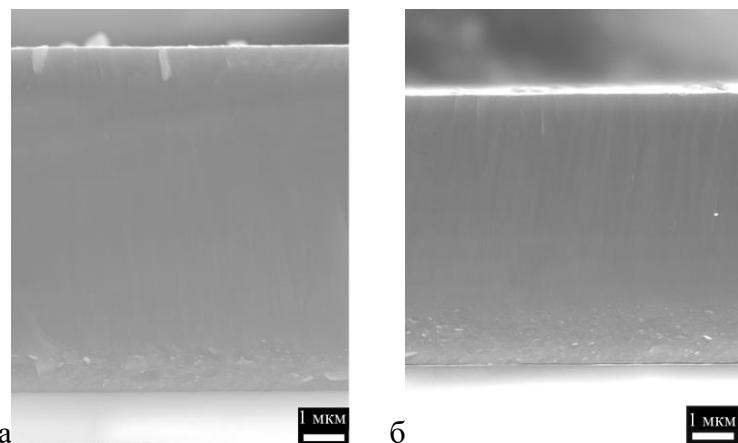


Рисунок 60 - РЭМ изображения изломов покрытий Mo-Si-B (а) и Mo-Al-Si-B (б)

Толщина покрытий Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B составляет 7 и 8 мкм, соответственно. Покрытия имеют плотную и однородную столбчатую структуру. Структурные дефекты (поры и микротрешины), высокая шероховатость поверхности, характерные для других часто используемых методов осаждения, таких как шликерная обработка, термическое напыление или диффузионное насыщение, не наблюдаются.

На светлопольных ПЭМ изображениях (рис. 61) видно, что ширина столбчатых элементов находилась в диапазоне 40–200 нм. По данным РФА покрытия характеризуются размером кристаллитов менее 40 нм, что свидетельствует о том, что размер кристаллитов меньше ширины столбчатого элемента. Электронограммы выявили ряд точечных отражений, которые были отнесены к фазе h-MoSi<sub>2</sub> (рис. 61).

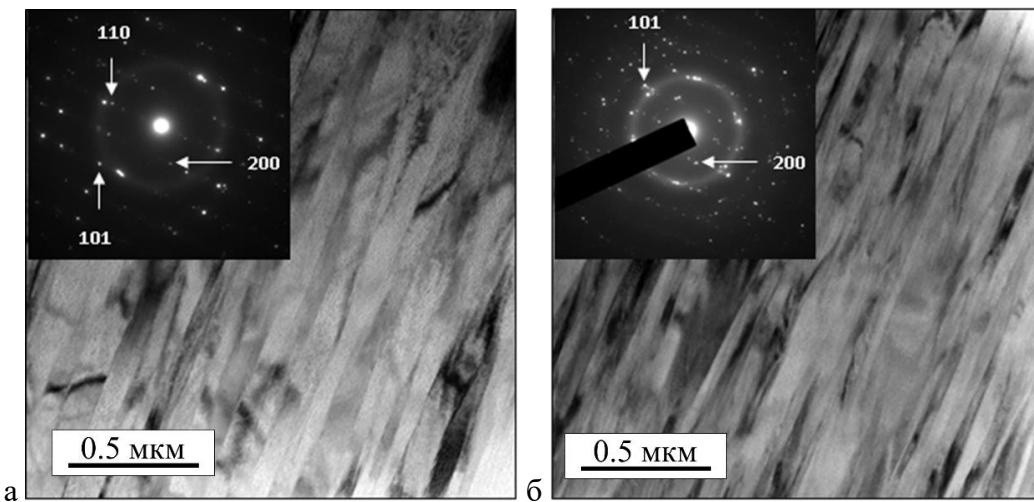


Рисунок 61 - ПЭМ-изображения и электронограммы покрытий Mo-Si-B (а) и Mo-Al-Si-B (б).

Стрелки указывают точечные рефлексы фазы h-MoSi<sub>2</sub>.

Образование фазы h-MoSi<sub>2</sub> хорошо подтверждается результатами структурных исследований (РФА, ПЭМ), а также согласуется с элементным составом покрытия (Таблица 29). На электронограммах присутствовали широкие непрерывные дифракционные кольца, соответствующие рассеянию от тех кристаллографических плоскостей, которые имеют расстояние  $d$ , близкое к 0,249 нм. Пик также можно различить на рентгенограмме покрытия Mo-Si-B при  $2\theta = 40-45^\circ$ . Наблюданное уширение линии свидетельствует об образовании аморфной фазы. Дополнительная информация о фазовом составе покрытий была получена методом РФЭС. Поверхностные слои были удалены травлением ионами Ar<sup>+</sup> в течение 4 мин, что подтверждалось снижением содержания кислорода с 28 до 3 ат.%. РФЭС-спектры покрытий Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B были похожи. РФЭС-спектры Mo3d, Si2p, B1s и Al2p покрытия Mo-Al-Si-B, после травления ионами Ar<sup>+</sup> показаны на рис. 62.

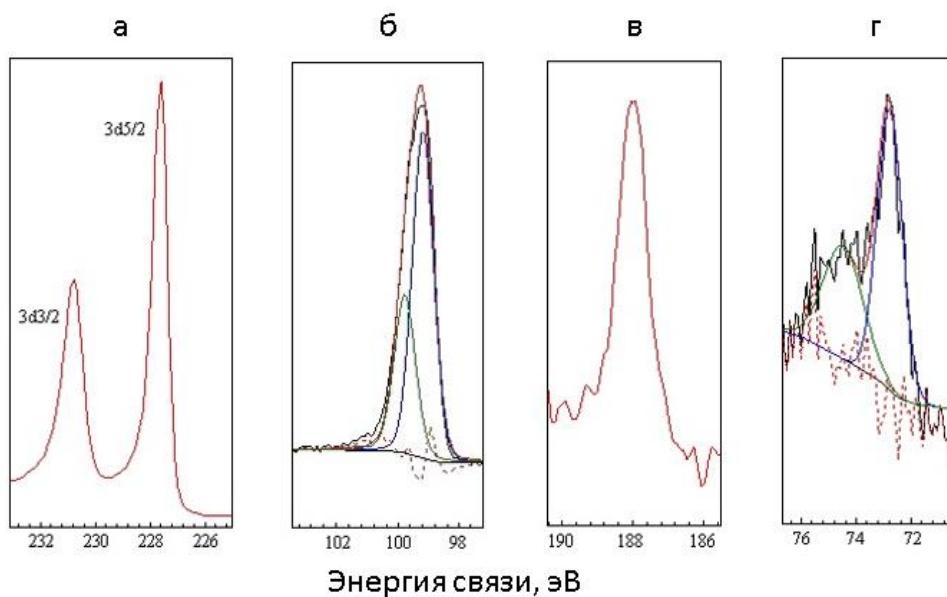


Рисунок 62 - РФЭС-спектры Mo3d (а), Si2p (б), B1s (в) и Al2p (г) покрытия Mo-Al-Si-B:

Спектр Mo3d имел пики при 230,9 и 227,7 эВ, соответствующие фазе MoSi<sub>2</sub> (рис. 62а). Второй пик можно отнести к связям Mo-B (227,9 эВ для Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> и 227,7 эВ для MoB<sub>2</sub>). Пики Mo3d имели широкую асимметричную форму с небольшим сдвигом в сторону высоких энергий, указывающую на окисленное состояние. О наличии существования связей Mo-Si свидетельствует наличие характерного пика Si2p, которую можно разложить на два: 99,2 и 99,8 эВ (рис. 62б). На спектре B1s наблюдался характерный пик при 188,0 эВ, соответствующий связи Mo-B (рис. 62в). На спектре Al2p обнаруживался асимметричный пик, который можно разложить на два: 72,8 и 74,5 эВ, приписываемых связям Al-Si и Al-O.

Покрытие Mo-Si-B продемонстрировало относительно высокую твердость 27 ГПа (Таблица 29), что значительно выше, чем у покрытий Mo-Si-B, ранее нанесенных газотермическим напылением (10-18 ГПа) [321], и магнетронным напылением ( $\leq 20$  ГПа) [320]. Значения H, E и W уменьшаются при добавлении Al.

Кинетика окисления покрытий оценивалась при изотермических отжигах на воздухе при T=1200°C (значение было выбрано на основании данных для покрытий с более низким содержанием Si). Данные РЭМ и ЭДС для образцов, отожженных в течение 10 мин и 5 ч, представлены на рис. 63, кинетические кривые приведены на рис. 64. Оба покрытия показали быстрое, вероятно, параболическое окисление в начале отжига. По результатам РЭМ глубина окисления покрытий Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B после отжига в течение 10 мин составила 95 и 760 нм. При увеличении времени до 30 мин оксидная плёнка достигала 190 (Mo-Si-B) и 815 нм (Mo-Al-Si-B). После выдержки при 1200°C в течение 1 ч толщина оксидного слоя покрытия Mo-Si-B составила всего 230 нм, что в 4 раза меньше, чем для самого лучшего из покрытий Mo-28Si-14B, отожженных при более низкой температуре 1100°C [321].

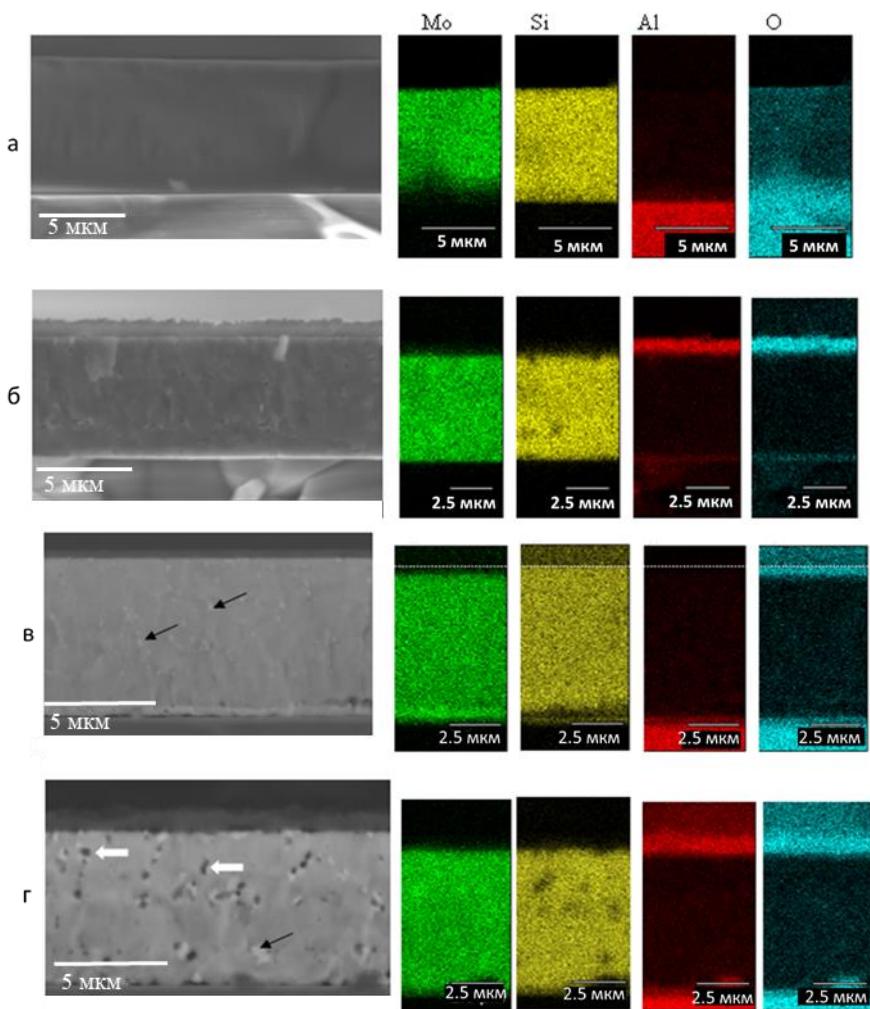


Рисунок 63 – РЭМ изображения и ЭДС карты распределения элементов в покрытиях Mo-Si-B (а и в) и Mo-Al-Si-B (б и г), отожженных на воздухе при 1200°C в течение 10 мин (а и б) и 5 ч (в и г). Белые стрелки указывают на поры; узкими черными стрелками отмечены сферические включения.

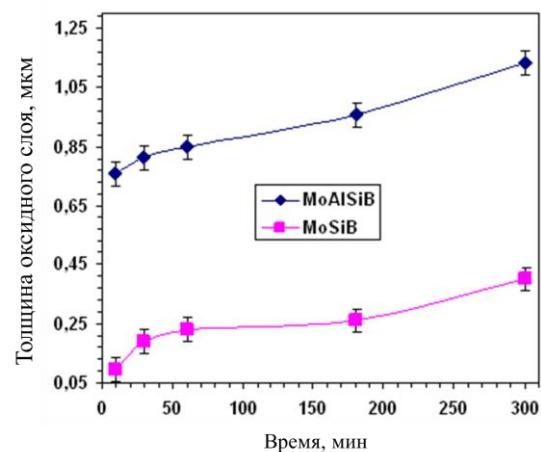


Рисунок 64 - Зависимость толщины оксидного слоя от времени отжига при 1200°C для покрытий Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B

В интервале от 1 до 3 ч в случае покрытия Mo-Al-Si-B наблюдался рост толщины оксидного слоя со средней скоростью 0,054 мкм/ч, тогда как скорость окисления покрытия Mo-Si-B составляла 0,018 мкм/ч. Покрытия показали ускоренное окисление через 3 ч со скоростями около 0,090 (Mo-Al-Si-B) и 0,072 мкм/ч (Mo-Si-B).

По данным РЭМ-ЭДС на поверхности покрытия Mo-Si-B образовался плотный слой на основе  $\text{SiO}_x$  с относительно гладкой поверхностью, защищающий его от интенсивного окисления. Образование слоя на основе  $\text{SiO}_x$  было наиболее заметно на поверхности образца Mo-Si-B после отжига в течение 5 ч, из-за большей толщины. В случае покрытия, легированного Al, картирование ЭДС выявило образование оксидной плёнки на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . По данным оптической профилометрии поверхность слоя оксида алюминия имела более высокую шероховатость по сравнению с оксидом на основе  $\text{SiO}_x$ , образовавшемся в процессе отжига при 1200°C в течение 10 мин. Параметр шероховатости Ra составил 30 (Mo-Si-B) и 70 нм (Mo-Al-Si-B), что, указывает на более низкую плотность  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Высокая шероховатость поверхности нежелательна, так как она приводит к большей удельной площади контакта с агрессивной окислительной средой.

Столбчатая структура, наблюдаемая для исходных покрытий, стала менее выраженной или полностью исчезла после отжига (рис. 63). Покрытие Mo-Al-Si-B показало повышенную пористость. Поры размером от 80 до 600 мкм имели сферическую или эллипсоидальную форму и были случайным образом распределены по толщине покрытия. Повышенная пористость покрытий, легированных Al, по сравнению с Mo-Si-B, связана с их более низкой термической стабильностью. Кроме того, образовалась дополнительная фаза со сферической или равноосной морфологией (светлые сферические области, отмеченные черными стрелками на рис. 63). Частицы имели повышенное содержание бора. РФА покрытий Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B, отожженных при 1200°C в течение 5 ч, показал, что оба покрытия содержат фазы  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{MoB}$ .

Оксидные слои на поверхности покрытий Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B образовались в результате взаимодействия  $\text{MoSi}_2$  с кислородом воздуха с образованием аморфной фазы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ , который испарялся при  $T \geq 1000^\circ\text{C}$ . Фаза а- $\text{MoB}$  первоначально кристаллизовалась во время отжига, а затем окислялась с образованием  $\text{MoO}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . При этом  $\text{B}_2\text{O}_3$  вступает в реакцию с  $\text{SiO}_2$  и образует боросиликатную плёнку на поверхности покрытия. Сообщалось, что даже низкая концентрация  $\text{B}_2\text{O}_3$  в  $\text{SiO}_2$  снижает вязкость слоя  $\text{SiO}_2$  и залечивает микродефекты покрытия [322].

Для определения влияния бора на жаростойкость были изготовлены покрытия базового состава  $\text{MoSi}_2$  при магнетронном распылении ГП мишени из дисилицида молибдена при тех же режимах осаждения, что и Mo-(Al)-Si-B. После отжига при 1200°C в течение 3 ч в

покрытиях выявлено формирование оксидных слоев различной толщины. Стойкость к окислению возрастает в ряду Mo-Si (1,6 мкм) → Mo-Al-Si-B (1,1 мкм) → Mo-Si -B (0,25 мкм).

Жаростойкость покрытий Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B определялась также путем отжига образцов на воздухе при 1300, 1500, 1600 и 1700°C в течение 10 мин и последующих РЭМ-ЭДС исследований (рис. 65).

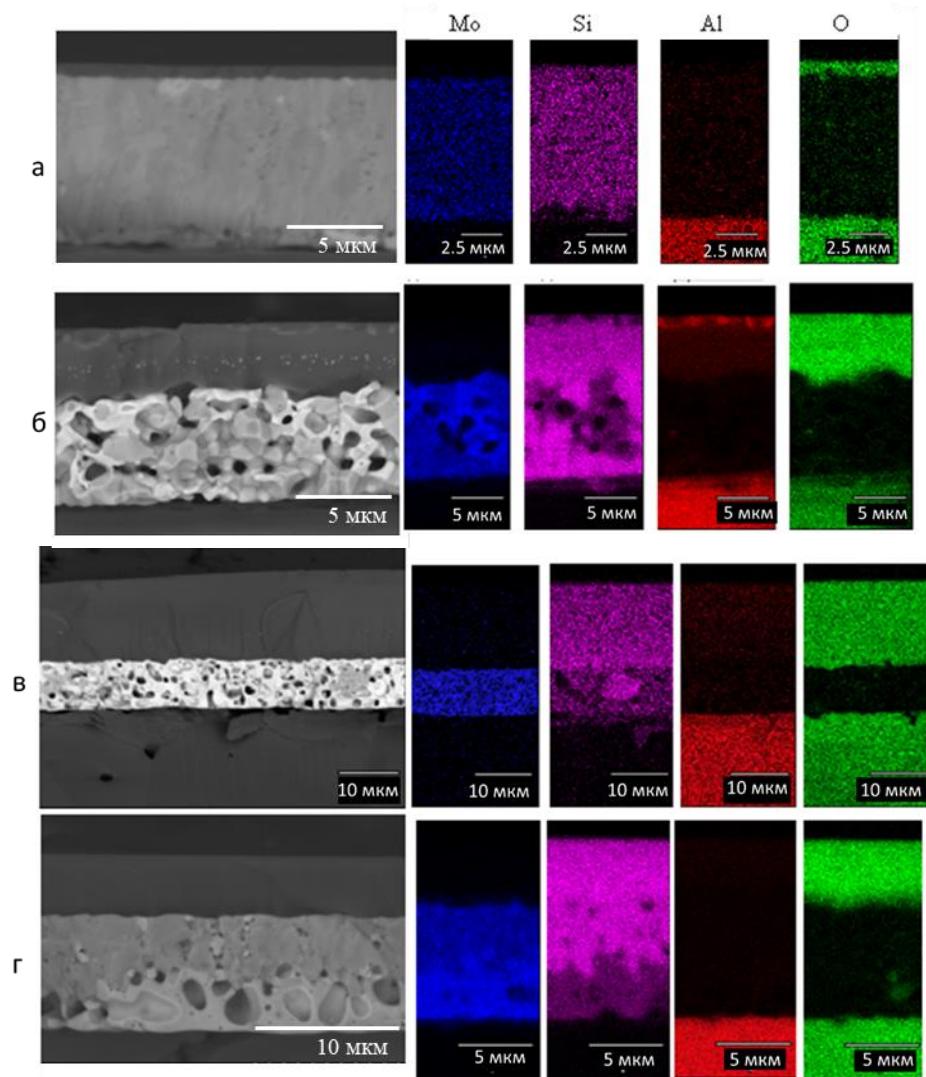


Рисунок 65 – РЭМ изображения и ЭДС карты покрытий Mo-Si-B (а и г) и Mo-Al-Si-B (б и в), отожженных на воздухе при 1500°C (а и б), 1600°C (в) и 1700°C (г) в течение 10 мин.

Результаты, полученные при 1300°C, в целом достаточно близки к данным после термообработки при 1200°C. На рис. 66 представлена зависимость толщины оксидного слоя от температуры отжига. После отжига при 1300°C толщина оксидных слоев составляла 270 (Mo-Si-B) и 490 нм (Mo-Al-Si-B). Толщина оксидного слоя резко увеличилась для покрытия Mo-Al-Si-B при 1500°C (рис. 66). ЭДС выявил образование двухслойной поверхностной структуры общей толщиной 5,5 мкм (рис. 65б). За внешним слоем, состоящим из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с некоторым количеством растворенных атомов Si, следовал слой на основе оксида кремния.

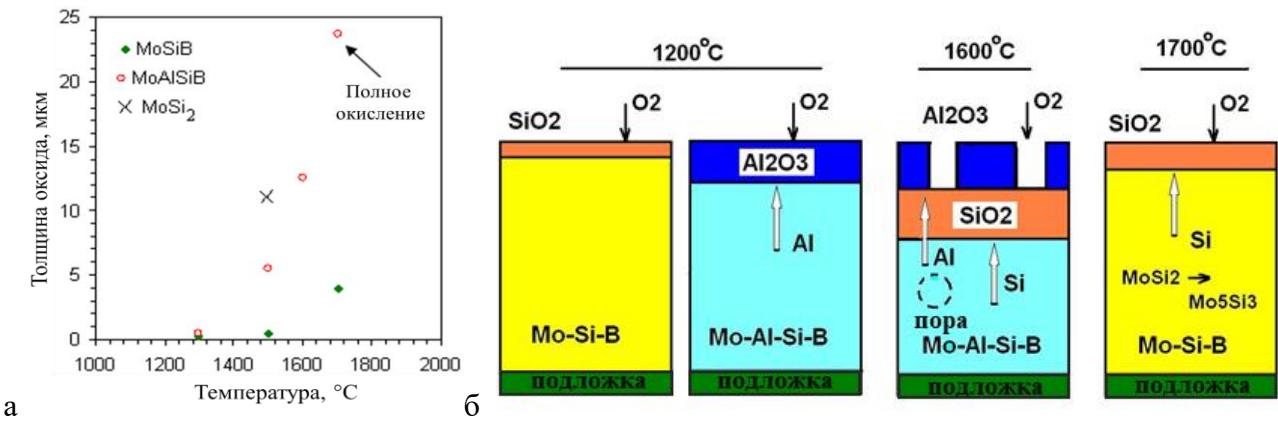


Рисунок 66 - Зависимости толщины оксидного слоя от температуры для покрытий

MoSi<sub>2</sub>, Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B (выдержка 10 мин) (а), схема окисления (б)

Наружный слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не образовывал сплошной плёнки, полностью покрывающей поверхность, имелись открытые поры. Содержание Al в покрытии Mo-Al-Si-B было слишком низким (5 ат.%) для образования плотного защитного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Другим объяснением неоднородности наблюдаемых оксидных плёнок может быть периодическое отслоение оксидной фазы из-за различий в коэффициентах теплового расширения между компонентами. Покрытие Mo-Si-B продемонстрировало высокую стойкость к окислению при 1500 °C; толщина оксидного слоя составила 540 нм, что примерно в 2 раза больше, чем после отжига при 1300°C (рис. 66). Остаточная пористость покрытия Mo-Si-B после отжига при 1500°C была сравнительно небольшой (1–2%). Для покрытий Mo-Al-Si-B, после отжига в аналогичных условиях, поры занимали около 20–25% объема. Покрытия Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B имеют более высокую стойкость к окислению по сравнению с базовым покрытием MoSi<sub>2</sub> при отжиге на 1500°C (рис. 66) [323].

После отжига при 1600°C толщина оксидного слоя на поверхности покрытия Mo-Al-Si-B увеличилась до 13 мкм, тем самым превысив исходную толщину покрытия в 1,6 раза. Тем не менее, нижний слой покрытия сопротивлялся окислению, о чём свидетельствует бескислородная зона на ЭДС карте поперечного излома (рис. 65 в). Покрытие Mo-Al-Si-B полностью окислилось после отжига при 1700°C, тогда как покрытие Mo-Si-B показало высокую стойкость к окислению после кратковременного отжига при 1700°C (рис. 65г), при этом толщина защитного оксидного слоя составила 4 мкм. Наблюдалось разделение фаз внутри покрытия Mo-Si-B с образованием зон с высоким (верхний слой) и низким (нижний слой) содержанием Si, которые были идентифицированы как MoSi<sub>2</sub> и Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, соответственно. Говоря о пористости, следует отметить увеличение размера пор с температурой: от 0,08–0,6 (1200°C) до 0,2–1,8 (1500°C) и 0,4–2,2 мкм (1600°C) для Mo-Al-Si-B и от 0,07–0,19 (1500°C) до 0,1–2,6 мкм (1700°C) для покрытия Mo-Si-B. В случае Mo-Si-B

распределение пор было неравномерным, при этом более крупные поры располагались внизу, в обедненной Si зоне, тогда как мелкие - наблюдались в верхнем, богатом Si слое. Т.е. потери Si за счет его диффузии к поверхности приводят к увеличению пористости покрытия.

РФА образцов, отожженных при 1300, 1500 и 1700°C в течение 10 мин, (рис. 67) показали, что после отжига при 1300°C основной фазой, наблюдавшейся в обоих покрытиях, была фаза t-MoSi<sub>2</sub> (карточка ICDD № 89–0900).

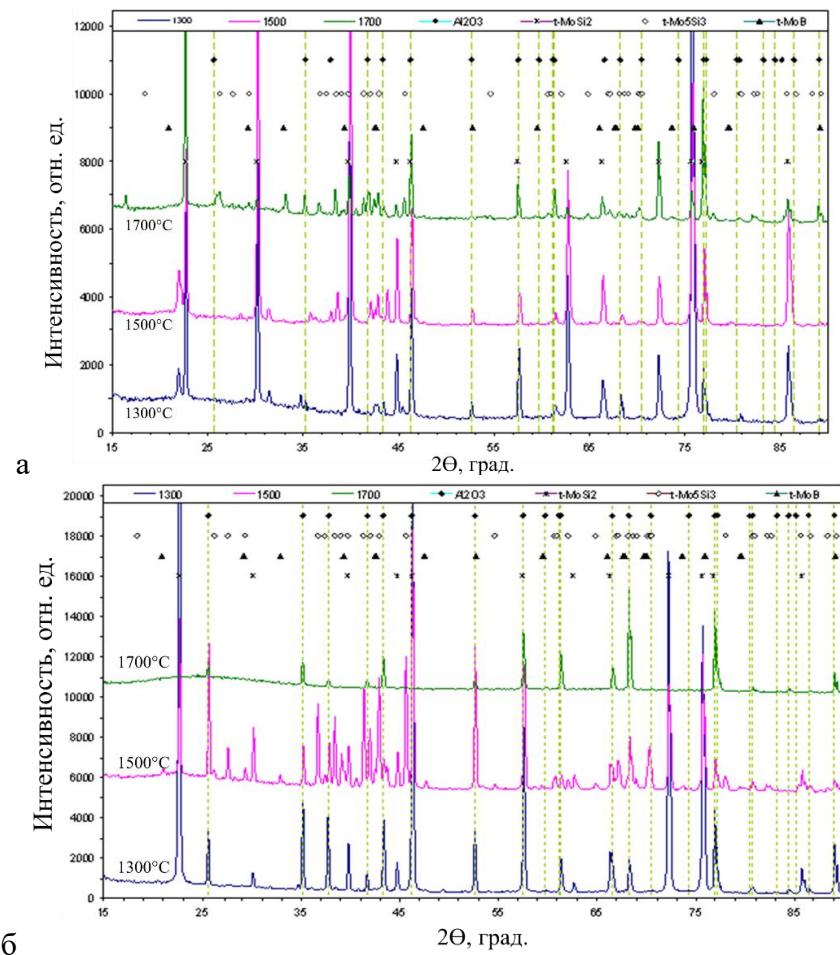


Рисунок 67 - Рентгенограммы покрытий Mo-Si-B (а) и Mo-Al-Si-B (б), отожженных при 1300, 1500 и 1700 °C в течении 10 мин.

В процессе отжига решётка дисилицида молибдена трансформировалась из гексагональной в тетрагональную, т.е. степень кристаллографической симметрии фазы MoSi<sub>2</sub> уменьшилась с L<sup>6</sup> до L<sup>4</sup>. После отжига при 1500°C в обоих покрытиях наблюдалось сосуществование t-MoSi<sub>2</sub> и t-MoB. В покрытии Mo-Al-Si-B также были обнаружены пики фазы t-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Процесс окисления сопровождается обеднением Si нижележащего слоя (рис. 65), что хорошо объясняет наблюдавшееся фазовое превращение MoSi<sub>2</sub> → Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Таким образом, объемная доля фазы Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> непосредственно под оксидным слоем увеличивалась с

ростом толщины слоя  $\text{SiO}_2$ . Под слоем  $\text{SiO}_2$  на поверхности покрытия Mo-Si-B после отжига при 1700 °C наблюдались три кристаллические бескислородные фазы: t-MoSi<sub>2</sub>, t-MoB и t-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Широкий пик с малой интенсивностью при  $2\theta=20-30^\circ$ , указывает на присутствие аморфной фазы a-SiO<sub>2</sub>.

По данным РФА химические реакции, протекающие в Mo-Si-B и Mo-Al-Si-B при отжиге в интервале температур 1200-1300°C, были сходными. При температуре выше 1300°C окисление покрытий Mo-Si-B протекает по ранее описанным химическим реакциям, тогда как в случае образцов Mo-Al-Si-B могут протекать дополнительные реакции: а) взаимодействие MoSi<sub>2</sub> с O<sub>2</sub> воздуха и образование Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, б) окисление Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> с формированием MoO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>. Процесс окисления при высоких температурах сопровождается интенсивной диффузией Si к поверхности, образованием оксида SiO<sub>2</sub> и испарением фазы MoO<sub>3</sub>, что приводит к высокой пористости покрытия.

Таким образом, установлено, что разработанные покрытия Mo-Si-B с максимальным содержанием Si обладают твёрдостью 27 ГПа и способны сопротивляться окислению: при 1200°C в течении 5 ч и кратковременно при 1700°C. Введение Al в состав оказывается негативно на механических свойствах и жаростойкости покрытий. Сочетание относительно высокой твердости и повышенной стойкости к окислению делает покрытия Mo-Si-B перспективным материалом для различных высокотемпературных применений.

Для установления закономерностей влияния добавок циркония и гафния на структуру и свойства покрытий, методом магнетронного напыления на постоянном токе были нанесены покрытия Mo-Si-B, Mo-Zr-Si-B и Mo-Hf-Si-B на модельные подложки из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием мишеней: 29.4Mo, 50.4Si, 14.9B, 5.3 Hf и 26.2Mo, 44.8Si, 20.6B, 8.4 Zr [324]. Для нанесения референсного покрытия MoSiB была выбрана мишень с содержанием кремния 50 ат.%, так, чтобы получить близкие значения Si и B в распыляемых катодах. Средние по толщине концентрации основных элементов покрытий сведены в таблицу 30. Концентрации примесей составляли 1.6-2.8 ат% O и 0.5-0.8 ат % C.

Таблица 30 – Химический состав и структура покрытий Mo-(Zr,Hf)-Si-B

Покрытие	Химический состав покрытий, ат.%				Ra, нм	Структурные характеристики		
	Mo	Zr/Hf	Si	B		D, нм	a, нм	c, нм
Mo-Si-B	23	0	42	35	12±2	20	0.4603	0.6558
Mo-Zr-Si-B	20	8	42	30	9±1	10	0.4700	0.6557
Mo-Hf-Si-B	21	10	41	28	11±2	15	0.4648	0.6551

В случае образца Mo-Si-B, концентрации молибдена, кремния и бора составляли 23, 42 и 35 ат.%, соответственно. Покрытия Mo-Zr-Si-B и Mo-Hf-Si-B показали близкое содержание основных элементов: 20-21 ат.% Mo, 41-42 ат.% Si и 28-30 ат.% В. Покрытия содержали меньше Mo и Si, чем использованные мишени (26-38 ат.% Mo, 44-51 ат.% Si). В тоже время содержание бора в покрытиях было в 1.5-2.8 раза выше по сравнению с содержанием в мишенях. Покрытие Mo-Zr-Si-B содержало примерно такое же, как и в мищени, количество Zr (8 ат.%). В тоже время концентрация Hf в покрытии составила 10 ат.%, что приблизительно в 2 раза выше, чем в мищени. Отклонение концентраций Mo, Si, В и Hf в покрытиях по сравнению с мищенями может быть результатом селективного распыления отдельных фазовых составляющих, имеющих различную электропроводность: MoSi<sub>2</sub> (46.3 кОм<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>), MoB (22.2 кОм<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>), ZrB<sub>2</sub> (103.0 кОм<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>) и HfB<sub>2</sub> (94.4 кОм<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>). Покрытие Mo-Si-B характеризовалось столбчатой микроструктурой, в то время как для образцов Mo-Zr-Si-B и Mo-Hf-Si-B явной столбчатой структуры не наблюдалось (рис. 68). Скорости роста базового покрытия и образцов с добавками Zr и Hf составили 213, 235 и 190 нм/мин, соответственно. Наибольшая скорость роста покрытий Mo-Zr-Si-B связана с более высокой удельной электропроводностью и скоростью распыления ZrB<sub>2</sub> по сравнению с HfB<sub>2</sub> и MoB. Базовое покрытие имело максимальную шероховатость, описываемую параметром Ra = 12±2 нм. Введение добавок Zr и Hf привело к некоторому снижению значений до 9±1 и 11±2 нм, соответственно, что связано с подавлением столбчатого роста и уменьшением размера кристаллитов.

По данным РФА основу покрытия Mo-Si-B составляли зерна h-MoSi<sub>2</sub> размером ~20 нм, имеющие выраженную текстуру (110) (рис. 68).

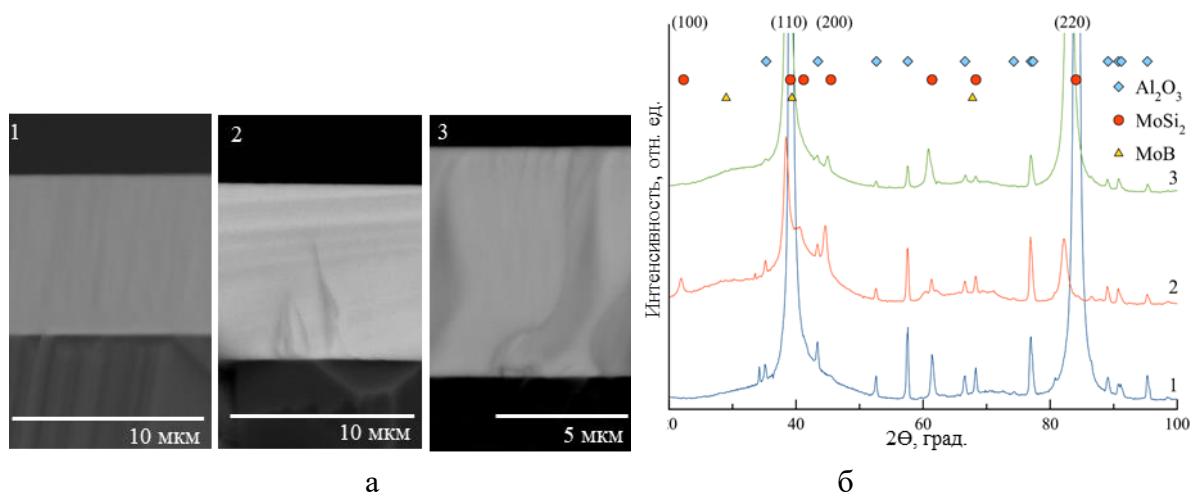


Рисунок 68 – РЭМ-изображения (а) и дифрактограммы (б) для покрытий Mo-Si-B (1), Mo-Zr-Si-B (2), и Mo-Hf-Si-B (3)

На дифрактограммах покрытий, легированных Zr и Hf, наблюдалось смещение пиков h-MoSi<sub>2</sub> (110) и (220) в сторону меньших углов и снижение их интенсивности, что вероятно связано с растворением Zr и Hf в решетке MoSi<sub>2</sub>. При этом для покрытия Mo-Zr-Si-B наблюдались две компоненты текстуры: (110) и (100).

Для легированных образцов наблюдаемые низкоинтенсивные пики в положениях  $2\Theta \approx 29, 40$  и  $68^\circ$  свидетельствуют о присутствии аморфной фазы на основе MoB (ICDD 65-2753). Наличие уширенных пиков MoB на рентгенограммах покрытий Mo-Hf-Si-B и Mo-Zr-Si-B хорошо соотносится с данными электронной дифракции. При переходе к покрытиям, легированным Zr, происходила смена преимущественной ориентировки, текстура становилась менее выраженной. При введении добавок Zr и Hf размер кристаллитов фазы h-MoSi<sub>2</sub>, составил 10 и 15 нм, что на 50 и 25%, соответственно, ниже значений, полученных для покрытия Mo-Si-B. Параметры решетки фазы h-MoSi<sub>2</sub> в покрытиях (табл. 30) несколько отличались от значений для порошкового стандарта h-MoSi<sub>2</sub> ( $a=0.4622$  и  $c=0.6646$  нм). Значения  $a$  увеличиваются с 0.4603 нм до 0.4700 нм и 0.4648 нм при переходе от Mo-Si-B к Mo-Zr-Si-B и Mo-Hf-Si-B соответственно, в то время как между параметрами  $c$  покрытий не было значительных отличий. Изменение параметра  $a$  можно связать с растворением циркония и гафния в MoSi<sub>2</sub>, при этом большие по размеру атомы Zr и Hf занимают позиции молибдена в металлической подрешётке, в результате чего увеличивают параметр  $a$ .

Согласно данным ПЭМ (рис. 69), все покрытия характеризовались столбчатой структурой. Ширина столбчатых элементов составляла 65-80 нм, 50-70 нм и 60-73 нм для образцов Mo-Si-B, Mo-Zr-Si-B и Mo-Hf-Si-B соответственно, длина - соответствует толщине покрытий. На электронограмме образца Mo-Si-B обнаружены ярко выраженные узкие отражения, соответствующие фазе h-MoSi<sub>2</sub> с межплоскостными 0.339, 0.228 и 0.213 нм. Наличие данной фазы также подтверждается результатами РФА и согласуется с элементным составом покрытия. Для покрытия, легированного Zr, электронограммы демонстрировали уширенные рефлексы, соответствующие рассеянию от кристаллографических плоскостей h-MoSi<sub>2</sub> (101), (110) и (111) с межплоскостными расстояниями  $d \approx 0.330, 0.230$  и  $0.215$  нм и широкое дифракционное кольцо, которое свидетельствует об образовании аморфной фазы.

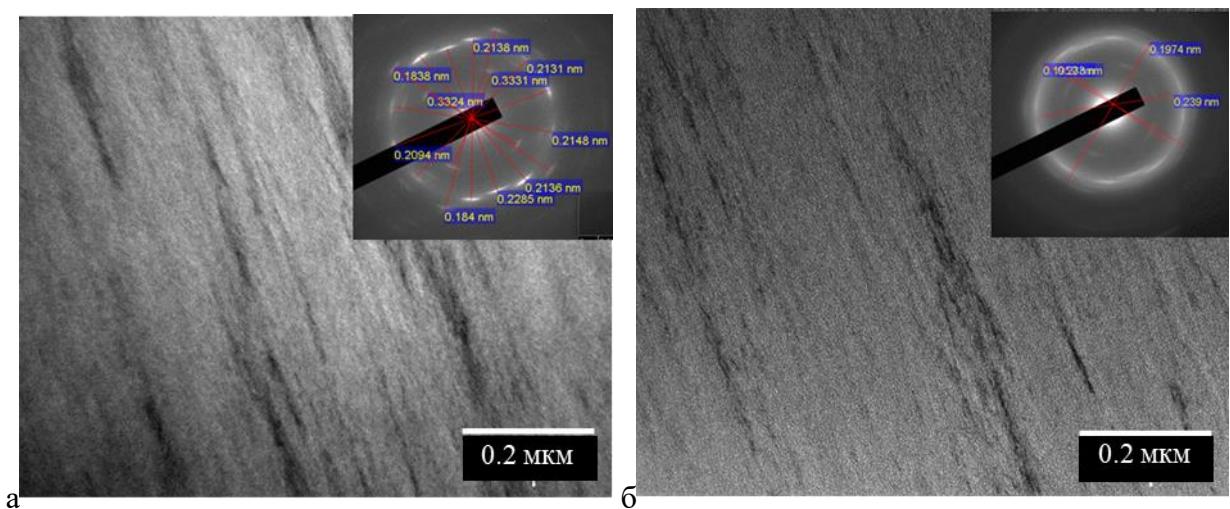


Рисунок 69 – ПЭМ-микрофотографии и электронограммы покрытий Mo-Zr-Si-B (а) и Mo-Hf-Si-B (б)

Положение соответствует межплоскостному расстоянию около 0.218 нм, что близко по значению к MoB. Электронограммы покрытия Mo-Hf-Si-B показали ярко выраженные отражения h-MoSi<sub>2</sub> с  $d \approx 0.332$ , 0.229 и 0.214 нм. Наблюдаемое уширение линий и образование дифракционного кольца свидетельствует об измельчении структуры и выделении аморфной фазы.

Типичные РФЭС спектры приведены на рис. 70, результаты определения энергий связи показаны в табл. 31. Для всех покрытий спектр Mo3d имел два основных пика, описываемых состоянием 3d<sub>5/2</sub> и 3d<sub>3/2</sub>. Пик Mo3d<sub>5/2</sub> с энергией связи 228,7±0.1 эВ свидетельствует о том, что Mo химически связан с Si. Пики на спектрах Mo3d, наблюдаемые в положениях 232,9±0.1 и 235,9±0.1 эВ, свидетельствуют о наличии фазы MoO<sub>x</sub>.

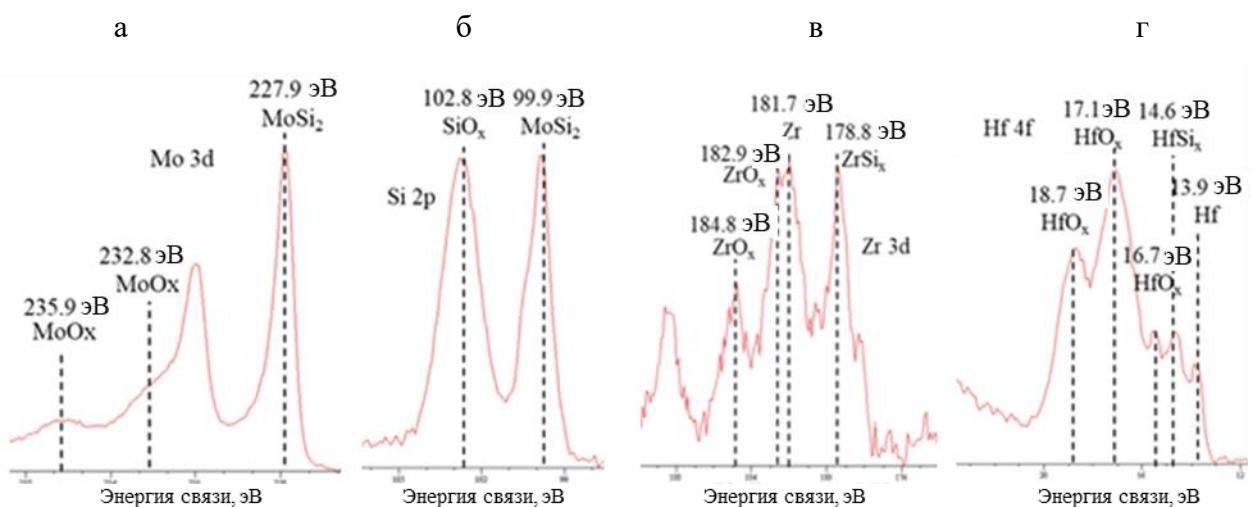


Рисунок 70 – РФЭС-спектры покрытий MoZrSiB (Mo3d (а), Si2p (б), B1s/Zr3d (в)) и MoHfSiB (Hf4f (г))

Таблица 31 – Энергии связи для покрытий Mo-(Zr,Hf)-Si-B по данным РФЭС

Покрытие	Энергия связи, эВ					
	Mo3d	Hf4f/ Zr3d	Si2p	B1s	C1s	O1s
Mo-Si-B	227.8 MoSi <sub>2</sub> , 235.8, 232.9 MoOx	-	102.6 SiO <sub>x</sub> 100.2 SiO <sub>x</sub> 99.6 MoSi <sub>2</sub>	188.4 MoB	284.4 C	532.0 SiOx
	227.9 MoSi <sub>2</sub> , 235.9, 232.8 MoOx	178.8 ZrSix, 181.7 Zr 182.9, 184.8 ZrO <sub>x</sub>	102.8 SiO <sub>x</sub> 100.4 SiO <sub>x</sub> 99.9 MoSi <sub>2</sub>	188.4 MoB	284.3 C	532.0 SiOx 531.2 MoO <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
	227.8 MoSi <sub>2</sub> , 235.8, 232.7 MoOx	13.9 Hf 14.6 HfSix 16.7, 17.1, 18.7 HfOx	102.7 SiO <sub>x</sub> 100.2 SiO <sub>x</sub> 99.7 MoSi <sub>2</sub>	188.3 MoB	284.5 C	532.0 SiOx 530.8 MoO <sub>3</sub> , HfO <sub>2</sub>

На спектре Si2p для всех образцов выявляются пики MoSi<sub>2</sub> в положении 99.7±0.2 и SiO<sub>x</sub> в положении 100.4±0.2 и 102.7±0.1 эВ. На спектрах B1s для всех покрытий выявлялся пик 188.4±0.1 эВ, соответствующий фазе MoB.

В случае покрытия Mo-Zr-Si-B на спектрах Zr3d (рис.4с) прослеживаются пики в положениях 178.8 эВ (ZrSi<sub>x</sub>), 181.7 (Zr), 182.9 и 184.8 эВ (ZrO<sub>x</sub>). На спектрах Hf4f покрытий Mo-Hf-Si-B были выявлены пики при энергии связи 13.9 и 14.6 эВ, соответствующие HfSix, а также пики при 16.7 и 18.7 эВ, относящиеся к субоксидным формам Hf<sup>n+</sup> (n = 1, 2 и 3). Фазы MoO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, HfOx и C (табл. 31) на спектрах покрытий свидетельствуют о наличии загрязнений и примесей в поверхностных слоях покрытий, наблюдаемых из-за небольшой глубины травления. Присутствие связей Zr-Si и Hf-Si в покрытиях означает, что атомы циркония и гафния действительно растворены в h-MoSi<sub>2</sub>, при этом избыток бора при введении ZrB<sub>2</sub> и HfB<sub>2</sub> в состав катодов идёт на образование повышенной объёмной доли фазы MoB в легированных покрытиях. На спектрах комбинационного рассеяния покрытий были выявлены пики h-MoSi<sub>2</sub> в положениях ~210 и ~400 см<sup>-1</sup>, а также пик MoB при 974 см<sup>-1</sup>.

Покрытие Mo-Si-B продемонстрировало самые высокие значения H = 30 ГПа, E = 380 ГПа и W = 68%. (табл. 32) Введение легирующих элементов привело к снижению всех характеристик. В случае покрытия Mo-Zr-Si-B твердость снизилась на 24%, модуль упругости на 26% и упругое восстановление на 9% по сравнению с базовым составом. Добавка Hf привела к падению H на 20%, E на 19% и W на 10%. Снижение твердости может быть связано с изменением стехиометрии с Mo/Si=0,5 для базового образца на (Mo,Zr,Hf)/Si=0,7 и 0,8 для покрытий, легированных Zr и Hf соответственно. Согласно обратному закону Холла-Петча снижение механических характеристик можно объяснить уменьшением размера зерна с введением добавок. Нельзя исключать влияние образования в легированных покрытиях фазы MoB, обладающей меньшей твёрдостью.

Таблица 32 – Механические свойства и жаростойкость покрытий Mo-(Zr,Hf)-Si-B

Покрытия	Н, ГПа	W, %	Е, ГПа	Н/Е	Н <sup>3</sup> /Е <sup>2</sup> , ГПа	Толщина оксидного слоя, мкм		
						1100 °C	1300 °C	1500 °C
Mo-Si-B	30	68	380	0,079	0,187	<0.01	<0.01	12.0
Mo-Zr-Si-B	23	62	280	0,082	0,155	0.3	0.5	4.0
Mo-Hf-Si-B	24	61	320	0,075	0,135	0.8	2.0	7.7

Исследование кинетики окисления, проведённое при температуре 1000 °C (рис. 7) показало, что для покрытия Mo-Si-B наблюдалось уменьшение массы ( $\Delta m/S \sim -1.9 \text{ мг}/\text{см}^2$ ) за 40 мин выдержки в результате улетучивания MoOx. При этом, скорость окисления на линейном участке 0=10 мин составляла 0.15  $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ . При выдержке 40-100 мин масса образца возрастила в результате нарастания оксидного слоя, после чего масса оставалась практически неизменной ( $\Delta m/S$  на уровне  $-1.3 \text{ мг}/\text{см}^2$ ), что говорит о формировании на поверхности образца плотного защитного слоя на основе Si:O, обеспечивающего хорошую стойкость покрытия к окислению. Изменение массы образца Mo-Zr-Si-B на начальном этапе от 0 до 40 мин в целом повторяло ситуацию с Mo-Si-B; скорость окисления на линейном участке 0=10 мин составила 0.16  $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ . В отличие от базового образца, для Mo-Zr-Si-B после 40 мин снижение массы образца продолжилось, что свидетельствует о том, что поверхностная оксидная плёнка формируется с меньшей скоростью и обладает менее выраженными защитными свойствами. Покрытие Mo-Hf-Si-B показало меньшие скорость окисления 0.11  $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$  на линейном участке 0-10 мин и убыль массы ( $\Delta m/S \sim -1.3 \text{ мг}/\text{см}^2$ ) за 40 мин по сравнению с базовым покрытием. В интервале 100-640 мин для Mo-Hf-Si-B происходило снижение массы (со скоростью 0.001  $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ ), тогда как масса недопированного покрытия не изменялась в этом временном диапазоне.

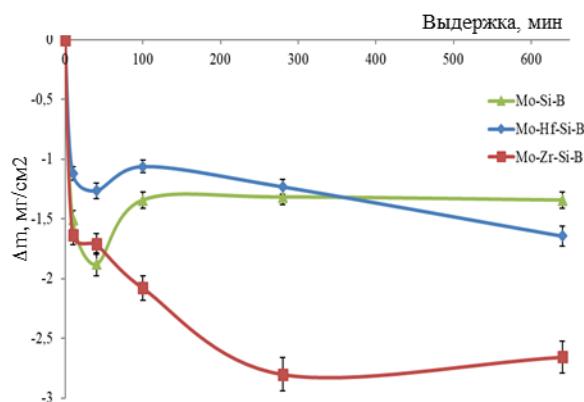


Рисунок 71 – Зависимость удельного изменения массы покрытий Mo-(Zr,Hf)-Si-B от времени (отжиг на воздухе при температуре 1000°C)

Параболическое изменение массы является типичным при окислении сплавов и покрытий на основе Mo-Si-B. Обнаруженные закономерности окисления объясняются быстрым улетучиванием MoO<sub>2</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при атмосферном давлении O<sub>2</sub> на начальной стадии и дальнейшим пассивным окислением после полной герметизации подложки защитным слоем на основе SiO<sub>2</sub> [62]. Весовой метод определения жаростойкости применительно к покрытиям на основе Mo-Si-B может давать неточные результаты, поскольку процесс окисления сопровождается не только приростом массы из-за образования SiO<sub>x</sub>, но и её снижением вследствие сублимации BO<sub>x</sub> и MoO<sub>x</sub>, поэтому дополнительно применялась РЭМ. Результаты исследования покрытий после отжигов при температурах 1100, 1300 и 1500 °C с выдержкой 10 мин показаны на рисунках 72 и 73.

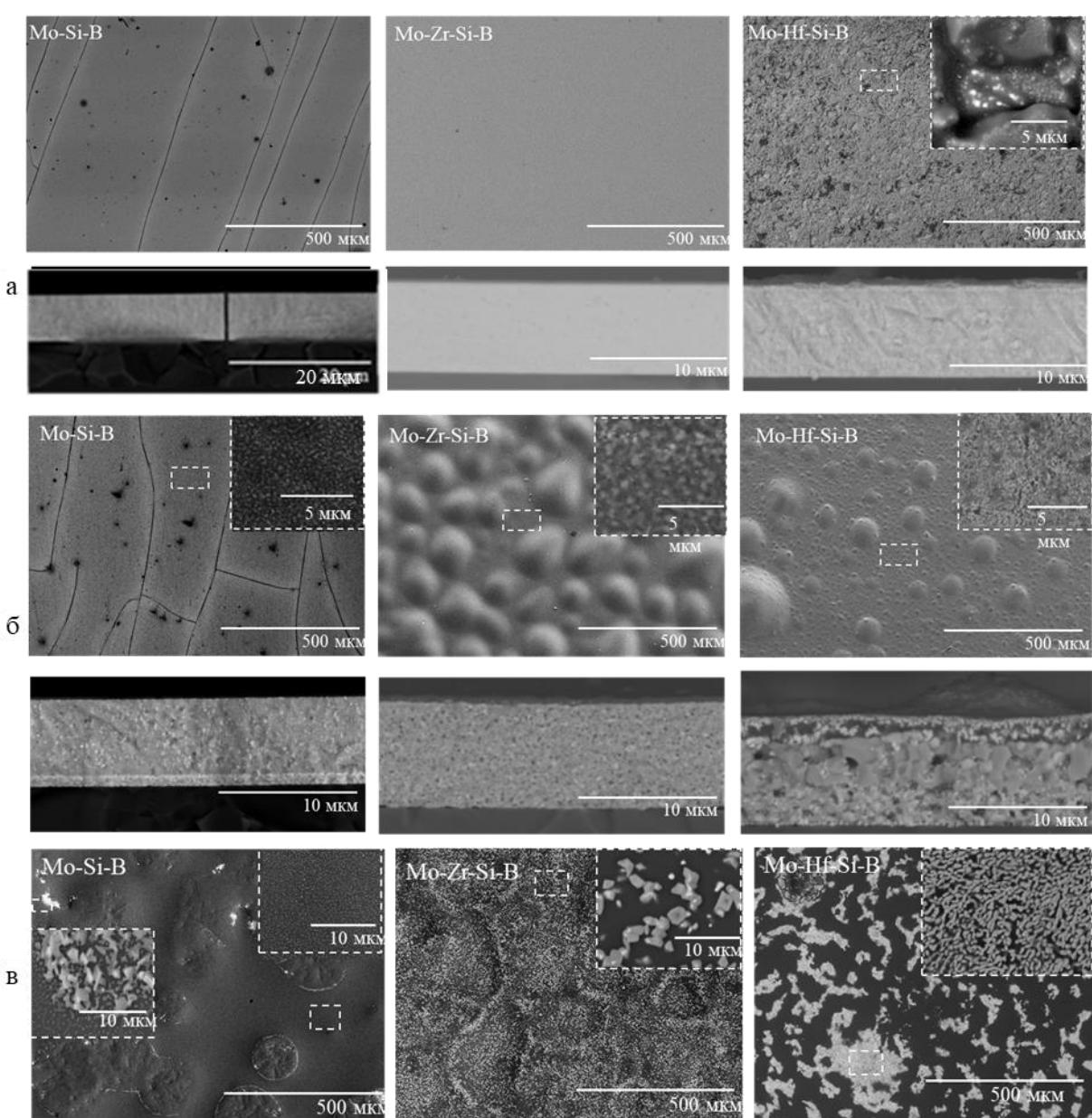


Рисунок 72 – РЭМ-изображения покрытий после отжигов при 1100°C (а), 1300°C (б) и 1500°C (в) в течение 10 мин

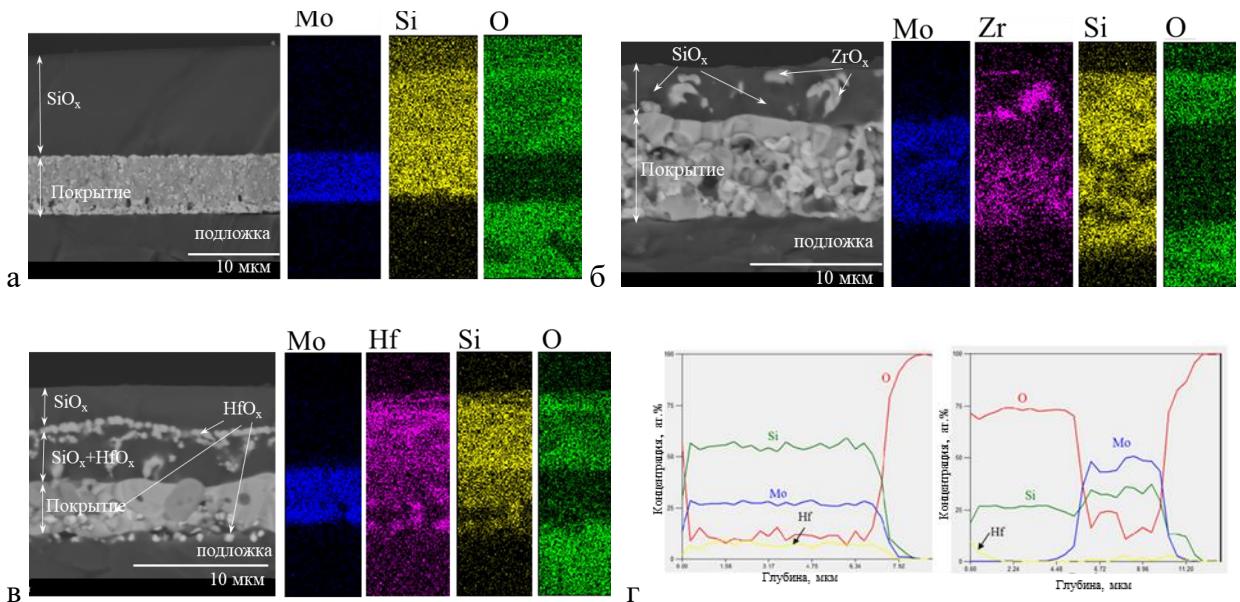


Рисунок 73 – РЭМ изображения, ЭДС-карты и профили распределения элементов в покрытиях Mo-Si-B (а), Mo-Zr-Si-B (б) и Mo-Hf-Si-B (в,г) после отжига на воздухе при  $1500^{\circ}\text{C}$  в течение 10 мин

В процессе отжига при  $T=1100^{\circ}\text{C}$  на поверхности покрытия Mo-Si-B наблюдалось образование трещин и пор (рис. 72а). Оксидный слой не обнаруживается; можно предположить, что толщина оксида меньше предела разрешения микроскопа (10 нм). Отжиги при температуре  $1300^{\circ}\text{C}$  привели к изменению характера растрескивания – в дополнение к продольным трещинам возникли поперечные, образуя сетку трещин (рис. 72а). Толщина оксидного слоя также не превышала 10 нм. При  $1500^{\circ}\text{C}$  оксидный слой состоял преимущественно из аморфного  $\text{SiO}_2$ , с растворенным в нем В; наблюдались скопления светлых зерен, отнесенных, согласно данным ЭДС, к смеси оксидов  $\text{SiO}_x$  и  $\text{MoO}_x$ . Трещин при  $1500^{\circ}\text{C}$  не наблюдалось, вероятно в связи с тем, что слой оксида кремния покрывает всю поверхность покрытия и закрывает их.

В случае покрытия, легированного Zr, при  $T=1100^{\circ}\text{C}$  на поверхности образовался тонкий аморфный оксидный слой на основе  $\text{SiO}_x$  с растворенным в нем бором, толщина которого составила  $\sim 0.3$  мкм. Следов других оксидных фаз не обнаружено. Важно отметить отсутствие трещин покрытия. При температуре  $1300^{\circ}\text{C}$  на поверхности покрытия Mo-Zr-Si-B наблюдались участки вздутия, что может быть связано как с образованием и испарением  $\text{MoO}_x$ , так и с фазовыми превращениями, сопровождающимися изменением объема структурных составляющих. Толщина оксидного слоя увеличилась до 0.5 мкм. При  $T=1500^{\circ}\text{C}$  согласно РЭМ-изображениям поверхности и ЭДС анализу в точках, образовавшийся оксидный слой содержал светлые зерна оксида циркония, расположенные в аморфной матрице  $\text{SiO}_2$  (рис. 73в).

В результате отжига образца Mo-Hf-Si-B при 1100°C выявлялся рыхлый поверхностный слой толщиной 0.8 мкм из аморфного SiO<sub>2</sub> со светлыми вкраплениями HfO<sub>x</sub>. Трещин не обнаружено. При температуре 1300°C наблюдалось вздутие покрытия в результате испарения оксида молибдена. Согласно данным ЭДС в точках на поперечном изломе образца выявлялось 3 слоя: 1) верхний, на основе SiO<sub>2</sub> и HfO<sub>x</sub> (более светлые кристаллиты на РЭМ-изображениях) толщиной 2 мкм; 2) средний слой, содержащий преимущественно зерна MoSi<sub>2</sub> (светло-серые области) размером до 3 мкм и HfB<sub>2</sub> до 1 мкм; 3) слой на границе подложка-покрытие, состоящий преимущественно из зерен оксида гафния прямоугольной формы. Возможной причиной присутствия оксида на границе раздела может являться взаимодействие покрытия с материалом подложки с образованием оксида гафния и алюмосиликатной фазы. Отжиги при 1500 °C привели к образованию плотного аморфного слоя SiO<sub>x</sub> со скоплениями светлых зерен HfO<sub>x</sub> прямоугольной формы.

По данным РЭМ и ЭДС во всех покрытиях после отжигов при 1500 °C (Рис. 73) присутствует неокисленный слой. В образце Mo-Si-B выявлялась кристаллическая структура неокисленного слоя, состоящая из зерен MoSi<sub>2</sub>; толщина оксидного слоя SiO<sub>x</sub> составила ~12 мкм (табл. 32). Для Mo-Zr-Si-B наблюдалось выделение зерен ZrO<sub>x</sub>, находящихся в матрице a-SiO<sub>x</sub>. Толщина плотного оксидного слоя составила ~4 мкм, что в 3 раза ниже данных, полученных при окислении Mo-Si-B. Отжиг при 1500 °C покрытия Mo-Hf-Si-B привел к образованию плотного оксидного слоя SiO<sub>x</sub>/(SiO<sub>x</sub>+HfO<sub>x</sub>) толщиной 7.7 мкм. На границе подложка-покрытие образовались частицы HfO<sub>x</sub> сферической формы размером до 1 мкм.

При 1100 °C для Mo-Si-B наблюдался фазовый переход, связанный с превращением гексагональной фазы h-MoSi<sub>2</sub> в тетрагональную фазу t-MoSi<sub>2</sub> (ICDD 41-0612) (рис. 74). Это частично объясняет наблюдаемое растрескивание покрытия. Размер кристаллитов t-MoSi<sub>2</sub>, определенный по самой интенсивной линии (002), составил 87.0 нм (табл. 33). Также были выявлены пики в положении  $2\Theta = 29.2, 32.9, 42.5$  и  $75.74^\circ$ , соответствующие фазе t-MoB (карточка ICDD 65-2753). Размер кристаллитов t-MoB (112) составил ~43.6 нм. Низкоинтенсивный пик в положении  $\sim 20^\circ$   $2\Theta$  соответствовал фазе Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (ICDD 25-0021), образование которого связано с взаимодействием материала подложки с компонентами покрытия при нагреве (Si+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Увеличение температуры отжига до 1300°C привело к образованию тетрагональной фазы t-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (ICDD 34-0371) и росту размеров кристаллитов t-MoSi<sub>2</sub> и t-MoB до ~97 и ~83 нм, соответственно. При температуре 1500°C доля фазы t-MoSi<sub>2</sub> снижается, на дифрактограмме наблюдается образование дополнительных пиков t-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> в положениях  $2\Theta=27.6, 38.3, 39.0, 39.7, 41.3, 41.9, 45.5^\circ$ . Размер кристаллитов t-MoSi<sub>2</sub> (002) и t-MoB (112) при T=1500 °C составил 100-102 нм. Для всех фаз t-MoSi<sub>2</sub>, t-MoB и t-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> наблюдалось увеличение размера кристаллитов с ростом температуры (табл. 33).

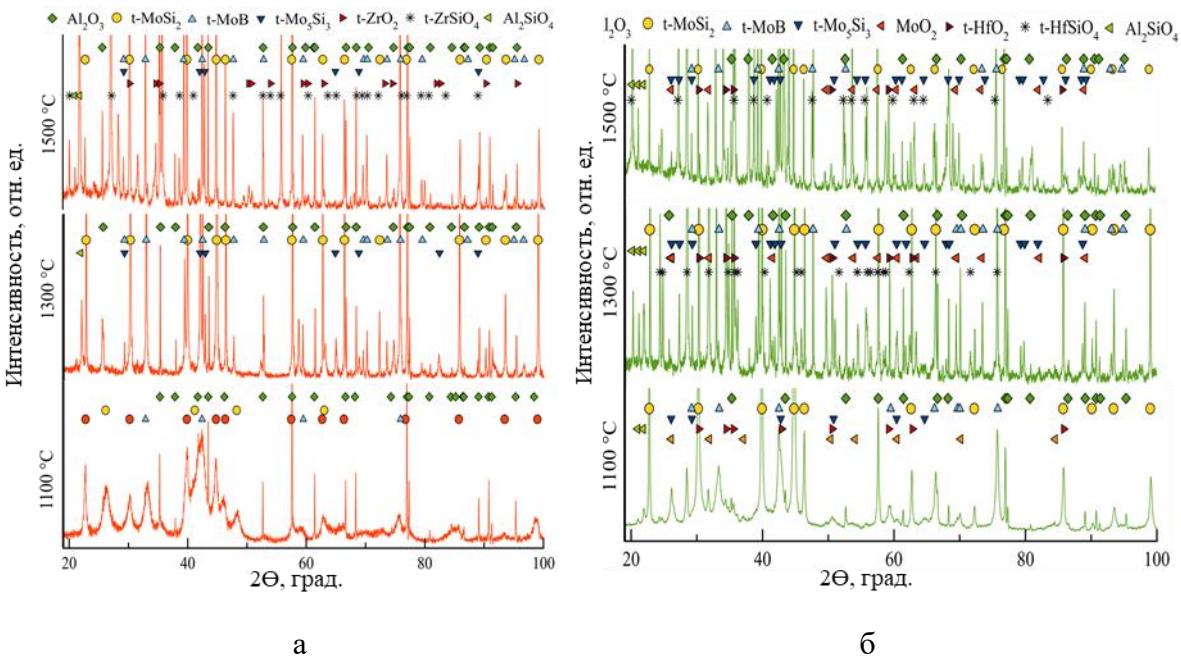


Рисунок 74 – Дифрактограммы покрытий Mo-Zr-Si-B (а) и Mo-Hf-Si-B (б) после отжигов на воздухе при 1100, 1300, 1500°С в течение 10 мин.

Таблица 33 – Размер кристаллитов после вакуумных отжигов покрытий Mo-(Zr,Hf)-Si-B

Покрытия	Фаза	Размер кристаллитов, нм			
		20 °C	1100 °C	1300 °C	1500 °C
Mo-Si-B	h-MoSi <sub>2</sub>	20	-	-	-
	t-MoSi <sub>2</sub>	-	87,0	96,6	102,3
	t-MoB	-	43,6	83,2	100,5
	t-Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-		76.3	83.3
Mo-Zr-Si-B	h-MoSi <sub>2</sub>	10	6.7	-	-
	t-MoSi <sub>2</sub>	-	15.9	92,3	92,2
	t-MoB	-	10.4	83.5	80.2
	t-Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-	-	45.7	71.1
Mo-Hf-Si-B	h-MoSi <sub>2</sub>	15	-	-	-
	t-MoSi <sub>2</sub>	-	39,5	108,7	107,4
	t-MoB	-	26,9	114,4	110,6
	t-Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-	83.2	101.6	98.5

На дифрактограммах покрытия Mo-Zr-Si-B, отожжённого при 1100 °С, помимо пиков от подложки наблюдались широкие пики h-MoSi<sub>2</sub> и t-MoSi<sub>2</sub> (рис.74). Аналогичный эффект наблюдался ранее для покрытий MoSiB с содержанием 40 ат.% Si, отжиги данных покрытий показали образование фаз h-MoSi<sub>2</sub> и t-MoSi<sub>2</sub> при температурах 800-1100 °С. Кристаллизация покрытия сопровождалась выделением фазы МоВ. Размер кристаллитов t-MoSi<sub>2</sub> (103) и t-

MoB (112) составил 15.9 и ~10.4 нм, что в ~5 и ~4 раза меньше данных, полученных для базового образца (табл. 33). При T=1300 °C фазовый переход гексагональной фазы MoSi<sub>2</sub> в тетрагональную полностью завершился, при этом пик максимальной интенсивности фазы t-MoSi<sub>2</sub> наблюдался при  $2\Theta = 44.8^\circ$ . Размер кристаллитов t-MoSi<sub>2</sub> (103) и t-MoB (112) вырос на 80% и 90% и составил 92.3 и 83.5 нм соответственно. Аналогично базовому образцу, в покрытии наблюдались пики Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, связанные с отражением от плоскостей (310), (420), (411), (541) и (710), и пики Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

При 1500 °C наблюдалось образование тетрагональных фаз t-ZrO<sub>2</sub> (ICDD 75-9648) и t-ZrSiO<sub>4</sub> (ICDD 83-1383). Согласно фазовой диаграмме ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> образование данных фаз наблюдается в диапазоне температур 1200-1680 °C. При 1500 °C оксид кремния аморфный, его пиков на дифрактограммах не наблюдалось. Размер кристаллитов основных фаз практически не изменился при 1500 °C и составил 92.2 нм для t-MoSi<sub>2</sub> и 80.2 нм для t-MoB.

Для образца Mo-Hf-Si-B при 1100 °C также наблюдалось образование фаз t-MoSi<sub>2</sub>, t-MoB и Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. В отличие от других образцов для покрытия, легированного Hf, образование фазы Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> наблюдалось уже при 1100 °C. Размер кристаллитов t-MoSi<sub>2</sub> и t-MoB составил ~30 и ~27 нм. Также выявлялись пики, соответствующие t-HfO<sub>2</sub> (ICDD 78-5657) и MoO<sub>2</sub> (ICDD 76-1807), свидетельствующие об образовании оксидного слоя. При температурах 1300 и 1500 °C помимо перечисленных фаз была обнаружена фаза HfSiO<sub>4</sub> (ICDD 78-5657), образование которой эффективно улучшает защитные свойства оксидного слоя [325]. Размер кристаллитов t-MoSi<sub>2</sub> и t-MoB вырос на 30-40% при T= 1300°C по сравнению с данными, полученными при 1100°C. При T = 1500 °C размеры кристаллитов данных фаз не изменились и составили 107.4 и 110.6 нм (табл.33).

Таким образом, базовое покрытие характеризовалось минимальной толщиной оксидного слоя (<10 нм) при T=1100 и 1300 °C, однако на поверхности образца наблюдалось образование трещин, которые облегчают диффузию кислорода вглубь покрытия. В случае образцов Mo-Zr-Si-B и Mo-Hf-Si-B при аналогичных температурах на поверхности образовался плотный оксидный слой без трещин. Все покрытия продемонстрировали высокую стойкость к окислению при 1500 °C за счет образования защитных поверхностных оксидных слоев на основе SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub>, соответственно. Введение добавок Zr и Hf привело не только к залечиванию трещин в оксидном слое, но и снижению толщины оксидной плёнки формирующейся при 1500 °C на ~70 и ~35%, соответственно.

Таким образом, легирование покрытий Mo-Si-B цирконием и гафием приводит к формированию структур h-(Mo,Zr)Si<sub>2</sub>/a-MoB и h-(Mo,Hf)Si<sub>2</sub>/a-MoB, сопровождающемуся уменьшением размера кристаллитов гексагональной фазы и снижением механических свойств. В случае неизотермических отжигов при 1100 °C и 1300 °C покрытие Mo-Si-B имеет минимальную глубину окисления (<10 нм), но на поверхности образуются трещины, которые

облегчают проникновение кислорода. На поверхности покрытий Mo-Zr-Si-B и Mo-Hf-Si-B образуются бездефектные оксидные слои толщиной 0.3-2.0 мкм. При температуре 1500 °C легирующие добавки Zr и Hf способствуют залечиванию дефектов и уменьшению глубины окисления на ~70 и ~35%, соответственно. Полученный эффект объясняется структурными превращениями и образованием оксидных слоев на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4$  и  $\text{SiO}_2+\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfSiO}_4$ .

Для нанесения покрытий Mo-Si-B, Mo-Hf-Si-B, Mo-Zr-Si-B, в том числе с использованием СВС-мишеней, содержащих 5% $\text{ZrB}_2/\text{HfB}_2$ , были опробованы технологии ИМН и ВМИМН. Покрытия, осажденные методами МН и ВМИМН, продемонстрировали близкие механические свойства:  $H \sim 25$  ГПа,  $E \sim 320$  ГПа,  $W \sim 55\%$ . Установлено, что ВМИМН покрытия полностью сохраняются без адгезионных и когезионных разрушений при проведении экспериментов по отжигам (до 1500°C), термоциклированию (100 циклов 20-1000°C), в условиях термоудара (закалка в воду с 1000°C), превосходя образцы МН. Однако, вследствие значительного падения скорости роста при ВМИМН (~ 60 нм/мин и ~ 180 нм/мин при осаждении Mo-Hf-Si-B в режимах ВМИМН и МН), эффективнее проводить этот процесс при формировании нижних слоёв вблизи границы покрытие-подложка, переходя затем на режим МН. Эксперименты в режиме *in-situ* при нагреве ламелей в ПЭМ, показали, что ВМИМН покрытие Mo-Zr-Si-B (50 Гц, пикировая мощность 30 кВт), оставалось аморфным до 1000°C. Установлен эффект снижения размера кристаллитов основной фазы h-Mo(Hf)Si<sub>2</sub> в 10 раз при применении технологии ИМН [326].

На основании результатов исследования покрытий Mo-Si-B зарегистрировано ноу-хау «твердые нанокомпозитные покрытия, обладающие высокой жаростойкостью при температурах до 1500°C, и способ их нанесения» в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности № 18-340-2015 ОИС от 02 июня 2015 г. Авторы: Е.А. Левашов, Д.В. Штанский, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шевейко, И.В. Яцюк. Оформлено ТИ 54-11301236-2022 на процесс получения однослойных и многослойных защитных покрытий методом ионно-плазменного напыления

## 4.2. Покрытия в системе ZrSiBN с добавками Al и Mo

Методами РФА и КР-спектроскопии было установлено, что базовые покрытия ZrB<sub>2</sub>, на модельных подложках из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержат кристаллиты фазы h-ZrB<sub>2</sub> размером 9 нм, с выраженной текстурой в направлении (001), совпадающим с направлением роста покрытий. Покрытия обладают высокими механическими свойствами: H=37 ГПа, E=400 ГПа, W=73 %, H/E=0,094, H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>=0,33 ГПа, высокой термической стабильностью (H=37-41 ГПа в диапазоне T=20-1200°C), однако жаростойкость покрытий ограничена T=600-700°C.

Результаты РЭМ исследований показали, что при нагреве до 600°C на поверхности выявляется слой оксида толщиной ~10 нм, содержание кислорода в покрытии соответствовало значению для исходного образца ~ 10 ат. % (ЭДС). При 700°C на поверхности покрытия формируется слой ZrO<sub>2</sub>, не содержащий бора, толщиной 670 нм (рис. 75). В находящимся под ним слое обнаруживается повышенная концентрация кислорода ~ 40 ат. %. Содержание бора в этом слое соответствует уровню в неотожжёном образце, а концентрация Z приблизительно в 2 раза ниже по сравнению с исходным покрытием. Таким образом, при нагреве покрытий ZrB<sub>2</sub> на воздухе происходит выгорание бора в приповерхностных слоях, вследствие образования легколетучего B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, атомы кислорода участвуют в формировании оксидного слоя ZrO<sub>2</sub>, а также диффундируют вглубь покрытия, создавая слой, содержащий Zr, B и O. Нагрев до 800°C приводил к полному окислению покрытий ZrB<sub>2</sub> с образованием на подложке не содержащего бора слоя ZrO<sub>2</sub> [327].

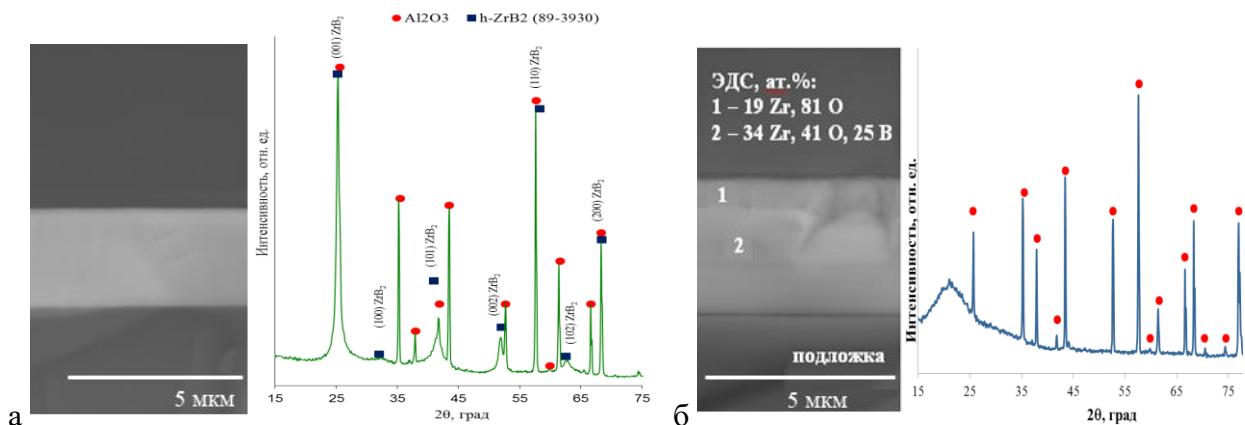


Рисунок 75 – РЭМ изображения и дифрактограммы покрытий ZrB<sub>2</sub> в исходном состоянии (а) и после отжига при 700 °C в течение 1ч (б). Показан состав покрытия в зонах 1 и 2, определенный методом ЭДС.

Рентгенограмма покрытия ZrB<sub>2</sub> после отжига при 600°C незначительно отличалась от данных для исходного покрытия. Выявлены пики от фазы h-ZrB<sub>2</sub> в положениях 2θ: 32,6°,

51,8° и 62,5°, связанные с отражениями от плоскостей (100), (002) и (102) соответственно, тогда как линии от ZrO<sub>2</sub> не были обнаружены. Для покрытия ZrB<sub>2</sub> отожжённого при 700°C (рис. 75) выявляются пики от подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также при 20~22° имеется первое гало, которое может быть приписано наличию аморфной, либо высокодисперсной фазы m-ZrO<sub>2</sub> (карточка JCPDS 01-078-0047) и второе в диапазоне 2θ=28-34°, связанное с формированием фазы VO<sub>x</sub> (карточка JCPDS 00-050-1505). Пики от фазы ZrB<sub>2</sub> не выявляются. Таким образом, обобщая данные РЭМ и РФА, можно сделать заключение о том, что при нагреве на воздухе до 600°C покрытие ZrB<sub>2</sub> успешно сопротивляется окислению. После отжига при 700°C образуется слоистая структура, в которой верхний слой содержит ZrO<sub>2</sub>, а нижний представляет собой смесь фаз ZrO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при 800°C покрытие окисляется до ZrO<sub>2</sub>.

Повышение жаростойкости покрытий на основе ZrB<sub>2</sub> может быть достигнуто за счёт легирования элементами, модифицирующими структуру (N, Mo) и способствующими образованию плотных защитных оксидов (Si, Al).

Покрытия Zr-Si-B-N были нанесены с использованием СВС-мишени ZrB<sub>2</sub>-20%Si (64,7%Zr-20%Si-15,3B) в среде Ar, Ar-15%N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Наблюдалось закономерное увеличение концентрации азота с 0 до 62 ат.% и снижение скорости роста покрытий с 92 до 55 нм/мин при повышении содержания N<sub>2</sub> в газовой смеси (табл. 34). Все покрытия показали плотную однородную структуру без столбчатых элементов.

Таблица 34 – Элементный состав (ОЭСТР) и толщина (РЭМ) покрытий Zr-Si-B-N

№ покрытия	N <sub>2</sub> , %	Концентрация, ат. %				Толщина, мкм	Скорость роста, нм/мин
		Zr	Si	B	N		
1	0	15	27	58	0	5,8	92
2	15	12	22	49	17	5.0	83
3	100	7	11	17	62	3.3	55

На рентгенограмме покрытия ZrSiB помимо пиков подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD 46-1212) были выявлены пики в положениях 2Θ = 25.3, 32.6, 41.6, 52.7 и 62.8°, соответствующие гексагональной фазе ZrB<sub>2</sub> (ICDD 34-0423) (рис. 76). Размер кристаллитов ZrB<sub>2</sub>, определенный по самой интенсивной линии (101), не превышал 5 нм, т.е. введение Si приводит к снижению размера кристаллитов h-ZrB<sub>2</sub>, что связано с его сильным аморфизирующим эффектом. Дальнейшее измельчение структуры и аморфизация происходят при введении азота в состав покрытий. Для азотсодержащий покрытий наблюдалось образование аморфного гало и смещение пиков в сторону меньших углов, при этом пики находились вблизи положения линий фаз BN (ICDD 77-8869), ZrN (ICDD 76-8976) и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (ICDD 83-0700).

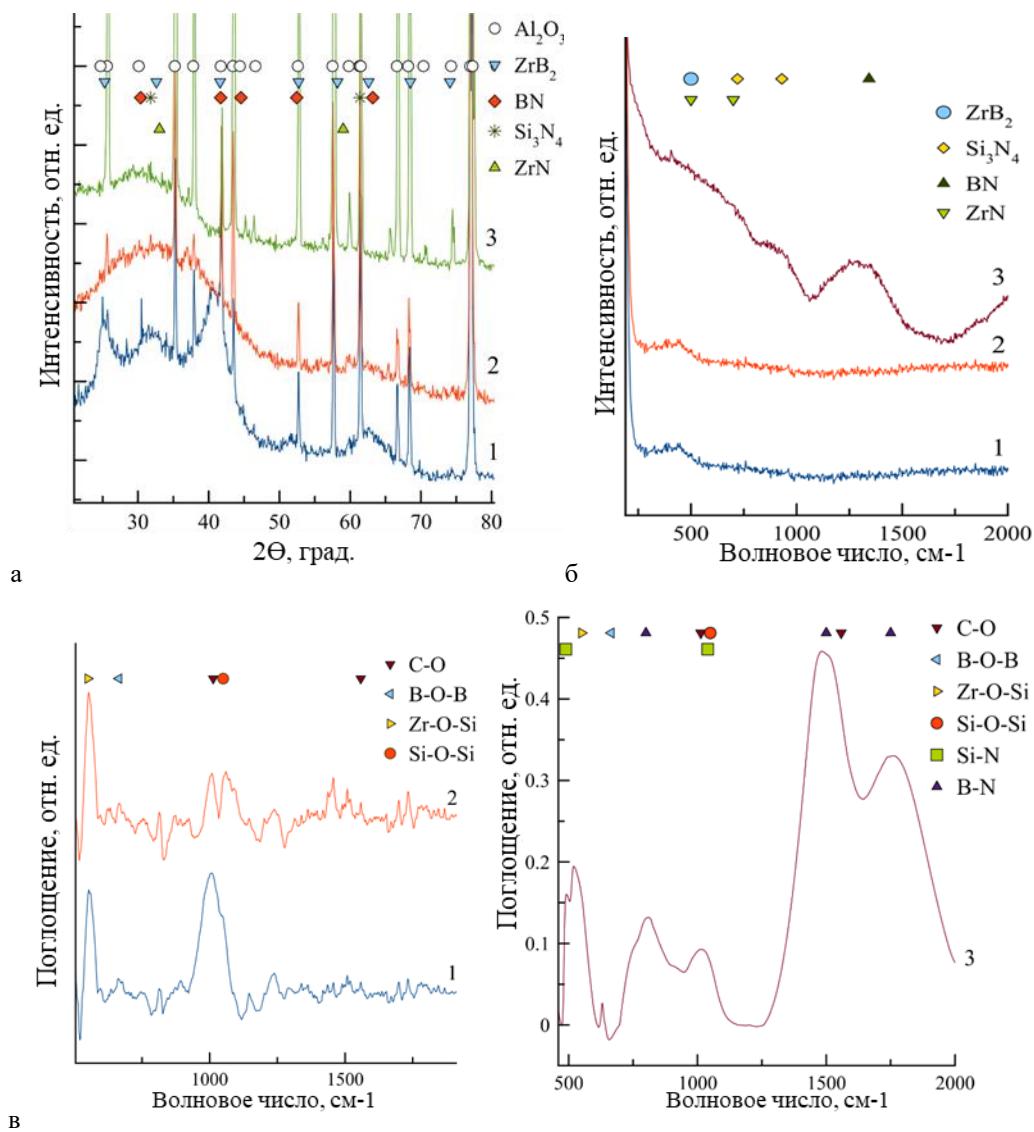


Рисунок 76 - Рентгенограммы (а), спектры комбинационного рассеяния света (б), ИК-спектры (в) покрытий 1-3 системы Zr-Si-B-N

Согласно светлопольным ПЭМ-микрофотографиям (рис. 77), покрытие 1 показало кристаллическую структуру с кристаллитами правильной формы размером в пределах 5-25 нм. На электронограммах Zr-Si-B обнаружены ярко выраженные узкие отражения с межплоскостными расстояниями  $d = 0.331$  и  $0.270$  нм, близкими к значениям  $d = 0.353$  и  $0.274$  для гексагональной фазы h-ZrB<sub>2</sub>. Снижение значений межплоскостное расстояние можно объяснить частичным растворением кремния в ZrB<sub>2</sub>. Покрытие 2 демонстрировало нанокомпозитную структуру с зернами h-ZrB<sub>2</sub> с межплоскостным расстоянием  $d=0.350$  нм, окружённых аморфными прослойками. На электронограммах наблюдались точечные отражения с межплоскостным расстоянием 0,273 и 0,209 нм, что близко к значениям  $d = 0.274$  и  $0.216$  для гексагональной фазы h-ZrB<sub>2</sub>, и широкое кольцо, свидетельствующее о наличии аморфной фазы. Образец 3 имел типичную аморфную структуру.

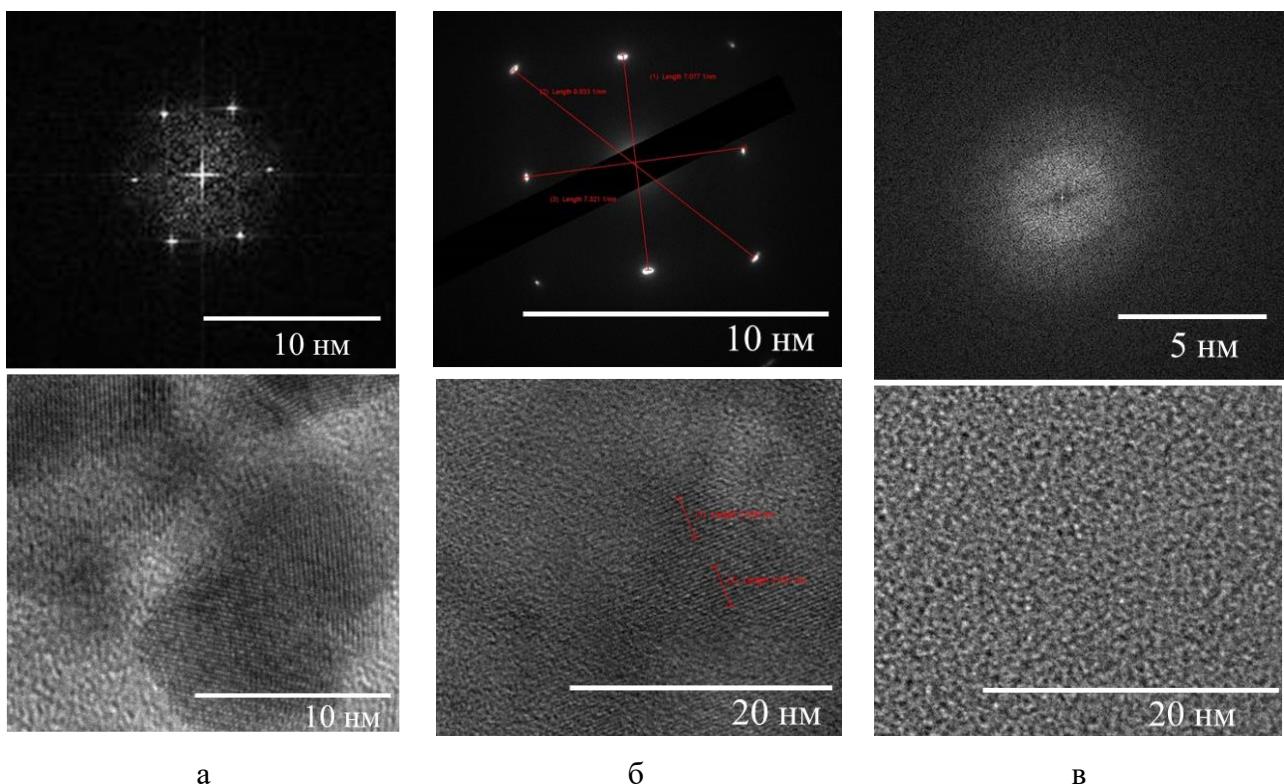


Рисунок 77 – Электронограммы и ПЭМ изображения высокого разрешения покрытий ZrSiBN: №1 (а), №2 (б), №3 (в)

Согласно результатам спектроскопии комбинационного рассеяния света (рис. 76б) для всех покрытий наблюдался пик ZrB<sub>2</sub> при 450-500 см<sup>-1</sup>. Для образца, полученного в N<sub>2</sub>, были выявлены пики в положениях 720 и 930 см<sup>-1</sup>, говорящие о наличии связей Si-N. Широкий пик при 1350 см<sup>-1</sup> соответствует фазе BN. Также нельзя исключать присутствия в покрытиях 2 и 3 фазы ZrN, имеющей пики при ~500 и ~700 см<sup>-1</sup>. Результаты инфракрасной спектроскопии представлены на рис. 76в. ZrB<sub>2</sub> неактивен в инфракрасном диапазоне, поэтому пики, относящиеся к Zr-B, не обнаруживаются в спектрах. На спектрах покрытия 1 пики в положениях 550, 665 и 1050 см<sup>-1</sup> можно отнести к связям Zr-O-Si, B-O-B и Si-O-Si. Пики в положении 1010 и 1560 см<sup>-1</sup> говорят о наличии связей C-O. Образец 2 показал схожие спектры за исключением более высокой интенсивности пика Si-O-Si, наблюдаемого при 1050 см<sup>-1</sup>. Для покрытия 3, полученного в N<sub>2</sub>, помимо вышеперечисленных линий, наблюдалось образование пиков в положении 487 и 1045 см<sup>-1</sup>, которые можно идентифицировать как SiNx. Также были обнаружены пики BN в положении 800 и 1500 см<sup>-1</sup>, что подтверждает данные РФА и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Для покрытия 1 на РФЭС-спектрах Zr3d значения энергии связи 178,8 и 181,2 эВ соответствовали фазе ZrB<sub>2</sub>, пики при 183,1 и 185,6 эВ свидетельствовали о наличии связей Zr-O (рис. 78). Пик в положении 187,0 эВ на спектре B1s можно отнести к чистому бору. Спектры Si2p показали наличие двух дуплетов при 98,7 и 99,6, 101,0 и 102,6 эВ, которые идентифицируются как Si и SiO<sub>2</sub> соответственно.

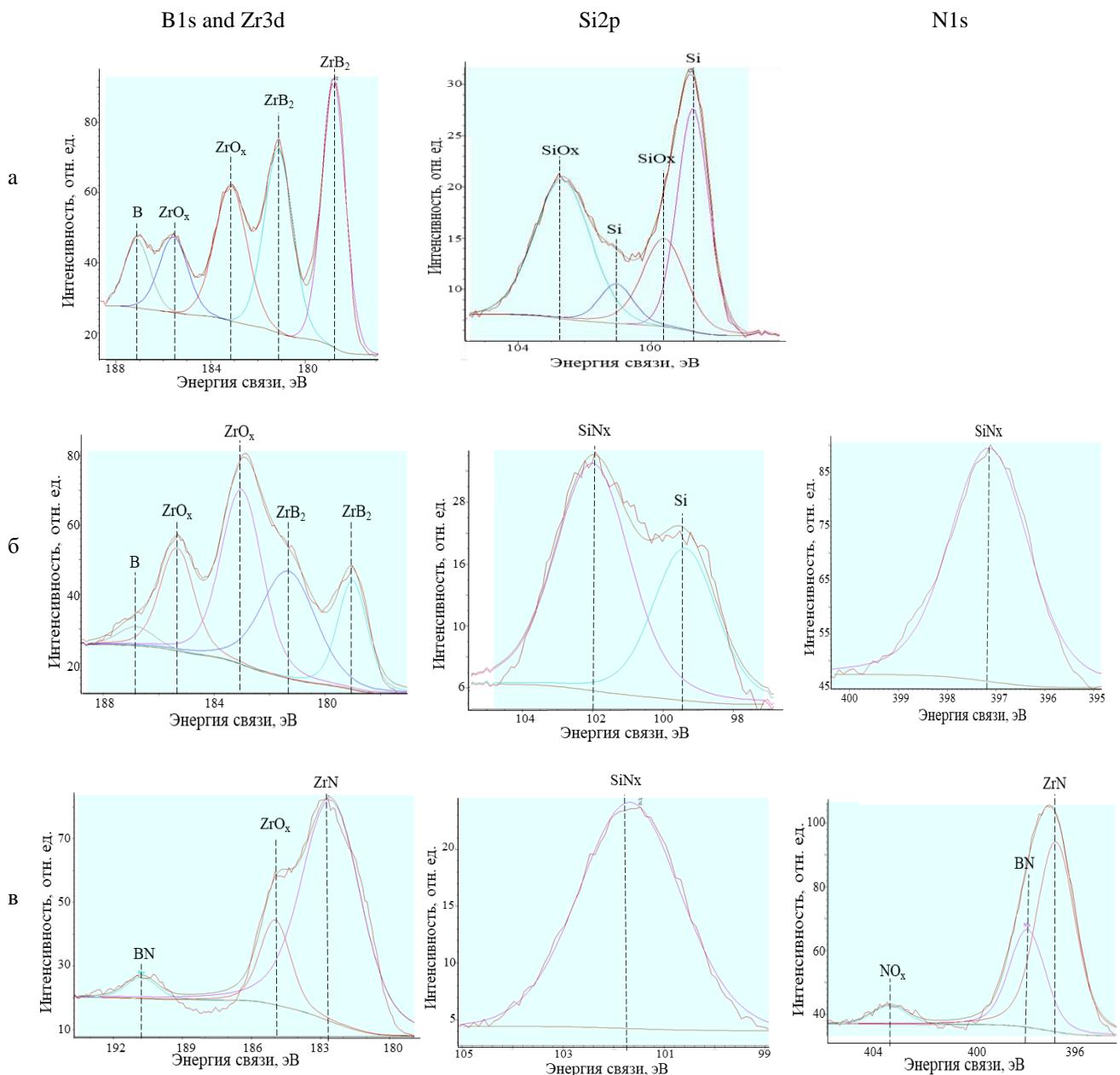


Рисунок 78 - РФЭС спектры Zr3d, Si2p, N1s покрытий ZrSiBN 1(а), 2 (б) и 3 (с)

На спектрах Zr3d, B1s покрытия 2 выявлялись пики ZrB<sub>2</sub>, ZrO<sub>x</sub> и B, аналогично образцу 1. Введение в газовую среду 15% N<sub>2</sub> привело к образованию фаз Si и SiN<sub>x</sub> (спектр Si2p) с энергией связи 99,4 и 101,6 эВ. Положение пика на спектре N1s подтверждает наличие фазы SiN<sub>x</sub>. На спектре Zr3d покрытия, полученного в 100% N<sub>2</sub>, энергии связи 182,5 и 184,9 эВ свидетельствуют о присутствии фаз ZrN и ZrO<sub>x</sub>. Пик в положении 190,7 эВ на спектре B1s соответствует связи B-N. На спектре Si2p выявляется только пик от нитрида кремния с энергией связи 101,7 эВ. На спектре N1s покрытия 3 имеется интенсивный пик, который можно разложить на два пика с энергиями связи 397,0 и 397,6 эВ, соответствующих BN и ZrN; пик в положении 403,4 эВ можно отнести к NO<sub>x</sub>. С увеличением азота увеличивается доля азотсодержащих фаз, таких как ZrN, SiN<sub>x</sub> и BN.

Покрытия, полученные в среде Ar и Ar+15%N<sub>2</sub>, характеризовались близкими значениями твердости на уровне 21-22 ГПа (таблица 35). Осаждения покрытий в чистом N<sub>2</sub> привело к падению твердости на ~30%. Введение 15% и 100% N<sub>2</sub> в газовую среду привело к закономерному снижению модуля упругости базового покрытия на 10% и 40% соответственно. Азотсодержащие покрытия обладали более высокими W и H/E по сравнению с образцом Zr-Si-B, что может свидетельствовать об увеличении пластичности покрытий с введением азота.

Таблица 35 - Свойства покрытий ZrSiBN

№	Механические свойства					Контр-тело Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Контр-тело WC-Co	
	H, ГПа	E, ГПа	W, %	H/E	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> , ГПа	f	Vw, мм <sup>3</sup> Н <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	f	Vw, мм <sup>3</sup> Н <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>
1	21, 5	282	55	0,080	0,12	0,87	4,7×10 <sup>-5</sup>	0,5	1,9×10 <sup>-4</sup>
2	22, 2	256	60	0,090	0,17	0,67	2×10 <sup>-6</sup>	0,66	3,7×10 <sup>-4</sup>
3	15, 0	159	59	0,094	0,13	0,68	6,8×10 <sup>-5</sup>	0,66	1,15×10 <sup>-5</sup>

При и пользовании контртела Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ø6мм, нагрузка 1 Н) покрытие 1 характеризовалось стабильно высоким коэффициентом трения (f) в пределах 0.8-0.9 на всей длине пробега. Коэффициент трения покрытия 2, полученного в среде Ar+15%N<sub>2</sub>, плавно возрастал на пробеге 0-5 м, после чего значение f сохранялось до конца испытания на уровне 0.67. Коэффициент трения покрытия 3 плавно возрастал на дистанции 0-15 м и на установившемся участке составил 0.68, что близко к значениям для покрытия 2. По данным профилометрии для покрытия 1 глубина дорожки составила ~5.5 мкм при толщине слоя 5.8 мкм. Для образца 2 глубина дорожки не превышала 0.2 мкм. Покрытие 3 изнашивалось неравномерно, наблюдались участки износа глубиной до 3,5 мкм. Приведённый износ, составил 4,71×10<sup>-5</sup>, 2×10<sup>-6</sup> и 6,8×10<sup>-5</sup> мм<sup>3</sup>/Н/м для покрытий 1, 2 и 3, соответственно. Минимальный коэффициент трения и лучшую износостойкость показал образец 2.

В случае контртела WC-Co (Ø3мм, нагрузка 5Н) покрытие 1 в начальный момент показало f=0.8-0.9 с последующим снижением и стабилизацией на уровне 0.5. На установившем участке коэффициент трения образца 2 составил 0.66. Покрытие 3 показало значение f, аналогичное образцу 1. Износ покрытий в случае шарика WC-Co более выражен по сравнению с контртелом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Глубины износа покрытий 1, 2, 3 составили 6.4, 5.9, 1.0 мкм, приведённый износ составил 1,9×10<sup>-4</sup>, 3,7×10<sup>-4</sup> и 1,15×10<sup>-5</sup> мм<sup>3</sup>/Н/м, соответственно. Можно сделать вывод, что лучшую износостойкость в контакте с шариком WC-Co показало покрытие 3. Введение N<sub>2</sub> снизило коэффициент трения при в контакте с шариком Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 20% и на порядок увеличило износостойкость покрытий ZrSiB при трении с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и WC-Co.

Лучшей трещиностойкостью обладал образец 2, полученный в среде Ar+15%N<sub>2</sub>. Диаметры отпечатков после ударно-динамических испытаний для покрытий 1 и 2 были близки и составили 459 и 469 мкм соответственно. Минимальный диаметр кратера 410 мкм наблюдался для образца, полученного в 100%N<sub>2</sub>. Объемы лунок, образовавшихся на поверхности покрытий в результате ударно-динамического воздействия, равны  $13 \times 10^3$ ,  $6.5 \times 10^3$  и  $7.1 \times 10^3$  мкм<sup>3</sup> для образцов 1, 2 и 3, соответственно. Таким образом, введение N<sub>2</sub> в состав покрытий приводит к росту стойкости к ударно-динамическому воздействию в 2 раза.

Микрофотографии поперечных изломов и ЭДС карты покрытий после отжига при 1200<sup>0</sup>C (1 ч) на воздухе, представлены на рисунке 79. Для образцов 1 и 2 (рисунок 79 а и б) хорошо заметен слой покрытия, не подвергшийся окислению. Толщина оксидных слоев образцов 1 и 2 была близка и составила ~2.5 мкм. На поверхности покрытия 1 образуется слой SiO<sub>2</sub>, в верхней части которого присутствуют светлые вкрапления ZrO<sub>2</sub>. Элементный анализ покрытия 2 показал, что на его поверхности образуется оксидный слой с большим количеством ZrO<sub>2</sub>, чем в первом случае. С помощью ЭДС выявлено образование фазы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при нагреве (точка 3 на рис. 79б). Покрытие 3 полностью окислилось с образованием оксидов SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>.

На дифрактограммах после отжига 1200<sup>0</sup>C (рис. 80) для покрытий 1 и 2 помимо пиков от подложки выявлялись пики ZrB<sub>2</sub> в положениях  $2\Theta = 25.2, 32.6, 41.6$  и  $51.7^\circ$ , аналогично образцам до отжига. Размер кристаллитов ZrB<sub>2</sub> составил 26 и 22 нм для образцов 1 и 2 соответственно. В диапазоне  $2\Theta=20-30^\circ$  наблюдалось аморфное гало, пик которого близок по положению к фазе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. На дифрактограммах покрытий 1 и 2 также обнаружены отражения от фаз m-ZrO<sub>2</sub> (ICDD 07-0343) и t-ZrSiO<sub>4</sub> (ICDD 83-1383). Рентгенограмма покрытия 3 подтвердила данные ЭДС: были найдены пики ZrO<sub>2</sub> и ZrSiO<sub>4</sub>.

Отжиги при 1300<sup>0</sup>C с выдержкой 1 ч проводились для образцов, полученных в Ar и Ar+15%N<sub>2</sub>. По данным РЭМ и РФА образца 1 (рис. 81) на поверхности образовался оксидный слой толщиной 6.7 мкм, состоящий из зерен ZrO<sub>2</sub>/ZrSiO<sub>4</sub>, расположенных ближе к поверхности, и аморфной прослойки SiO<sub>2</sub>. Расположение пиков на рентгенограмме покрытия при T =1300<sup>0</sup>C аналогично данным при 1200<sup>0</sup>C. Для образца 1 (Zr-Si-B) были также проведены кратковременные отжиги при 1400 и 1500<sup>0</sup>C с выдержкой 10 мин. В образовавшемся оксидном слое толщиной ~4 мкм наблюдались включения фазы ZrO<sub>2</sub> (рис. 81). На рентгенограмме покрытия наблюдалось образование дополнительных пиков ZrO<sub>2</sub> в положениях 17.4 и 22.0<sup>0</sup>. Аморфное гало, наблюдаемое вплоть до 1300<sup>0</sup>C, отсутствовало, что может быть связано с фазовыми превращениями в покрытии и кристаллизацией SiO<sub>2</sub>. ПЭМ показала наличие зерен сохранившегося покрытия ZrB<sub>2</sub> и оксида SiO<sub>2</sub> (Рис. 81). При T=1500<sup>0</sup>C покрытие 1 полностью окислилось. Таким образом, лучшей жаростойкостью при температурах 1200-1400<sup>0</sup>C характеризуется образец, полученные в Ar. Система Zr-Si-B

превосходит по жаростойкости известные покрытия Zr-Si-N ( $\geq 25$  ат. %Si), рабочая температура которых ограничена  $1300^{\circ}\text{C}$ .

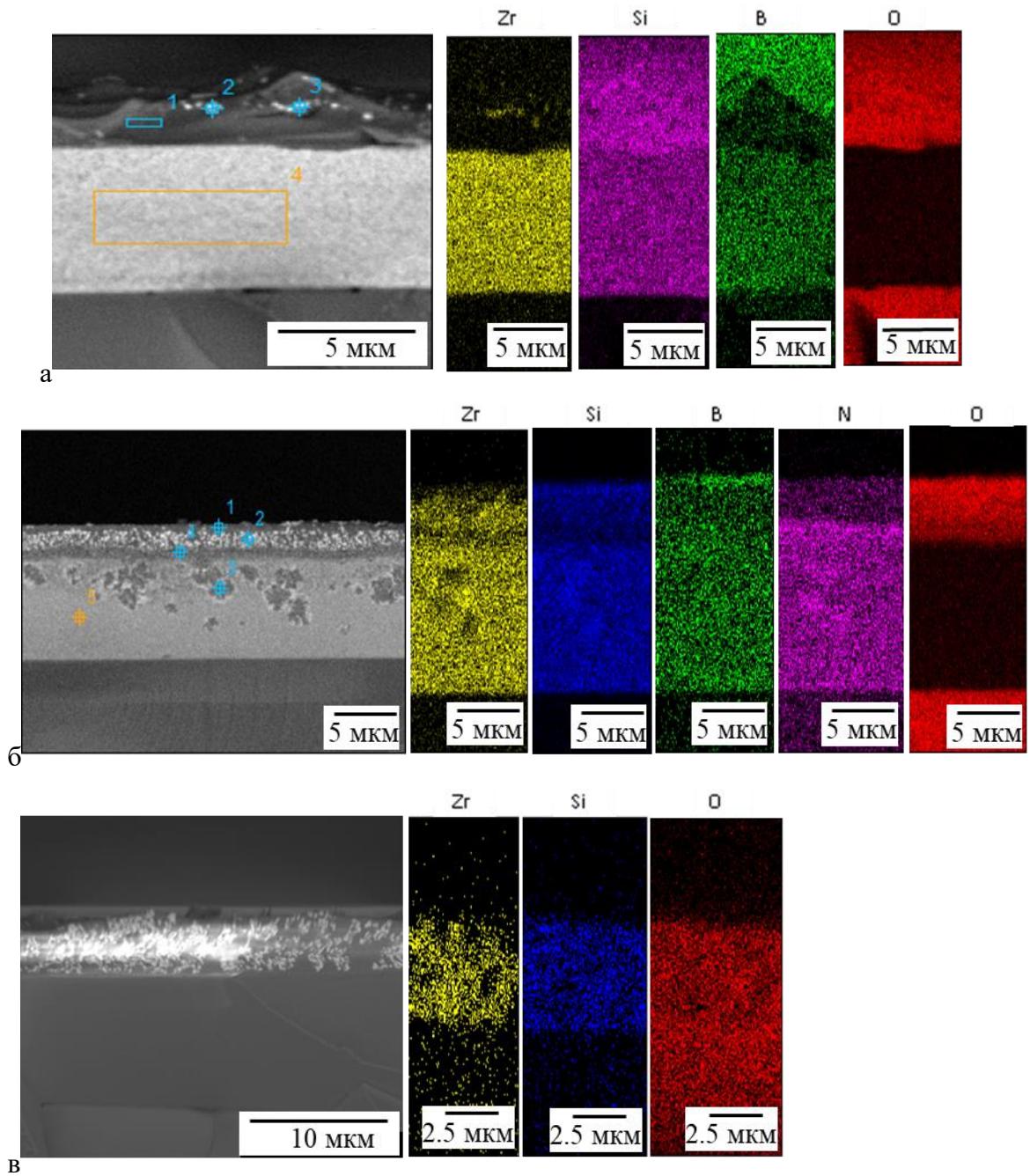


Рисунок 79 - РЭМ микрофотографии поперечных изломов и соответствующие им ЭДС карты распределения элементов покрытий Zr-Si-B-(N): (а) №1; (б) №2; (в) №3 после отжига  $1200^{\circ}\text{C}$  на воздухе в течение 1 ч

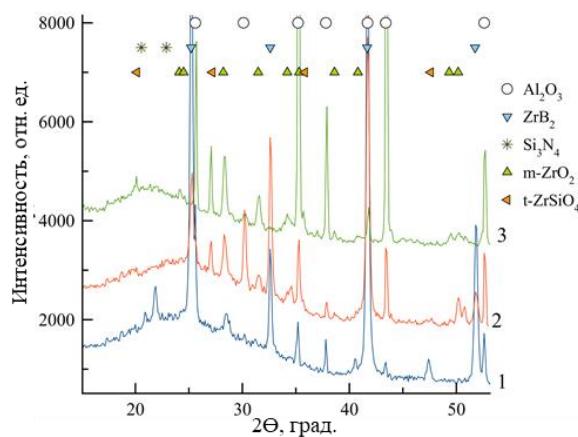


Рисунок 80 - Рентгенограммы покрытий Zr-Si-B-(N), осаждённых в Ar (1), Ar-15%N<sub>2</sub> (2), N<sub>2</sub> (3) после отжига 1200 °C на воздухе в течение 1 ч

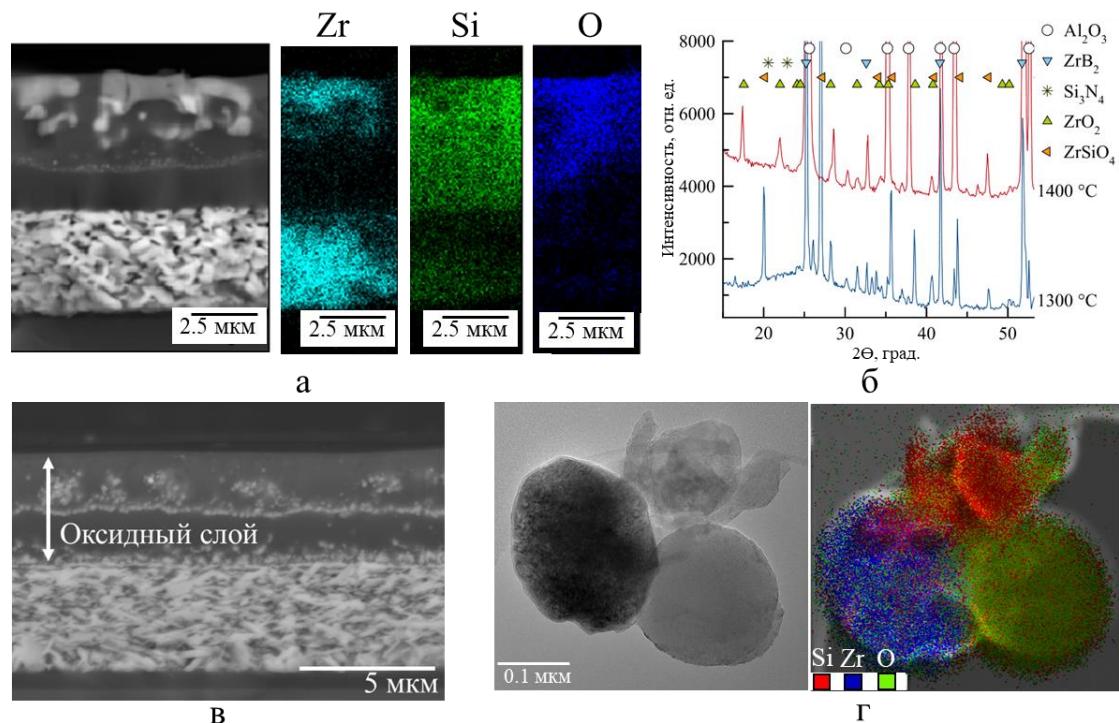


Рисунок 81 – РЭМ-изображения (а,в), ЭДС-карты (а), дифрактограммы (б) покрытия Zr-Si-B (Ar) после отжига при 1300°C (а), 1400°C (в). ПЭМ-изображение и ЭДС-карта фрагментов оксидного слоя, сформированного при 1400°C (г)

Таким образом, в системе Zr-Si-B-N за счёт варьирования концентрации азота могут быть получены покрытия, h-ZrB<sub>2</sub>/a-Si, характеризующиеся твёрдостью на уровне 20 ГПа и жаростойкостью до 1400°C; введение азота приводит к образованию покрытий со структурой h-ZrB<sub>2</sub>/a-SiBN, либо полностью аморфных, имеющих улучшенные трибологические свойства в условиях трения скольжения и ударных воздействий, с жаростойкостью до T=1200°C. Наиболее высокой жаростойкостью до T=1400°C обладают безазотные покрытия ZrSiB.

Для исследования возможности дальнейшего повышения жаростойкости покрытий ZrSiB в данной работе было апробировано два подхода: а) дополнительное легирование покрытий алюминием, повышающим защитные свойства за счёт образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхности покрытий, б) повышение содержания кремния в покрытиях ZrSiB. Покрытия ZrAlSiB осаждались с применением CBC-мишени ZrAlSiB (ат. %: 40 Zr, 10 Al, 20 Si, 30 B) по тем же режимам, что и ZrSiB. Для осаждения покрытий ZrSiB с повышенным содержанием кремния в зону эрозии катода-мишени ZrSiB были помещены пластины кремния КЭФ-4.5 (100) общей площадью 30 см<sup>2</sup>. Отжиги, проведённые при 1500°C, показали, что покрытие, легированное алюминием полностью окисляется с формированием структуры, состоящей из кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  в матрице  $\text{SiO}_2$  (рис. 82а). Покрытие ZrSiB с повышенным содержанием Si помимо верхнего слоя из оксидов  $\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2$  содержит неокисленный слой (рис. 82 б, в). Таким образом, второй подход позволяет повысить жаростойкость покрытий до 1500°C [327].

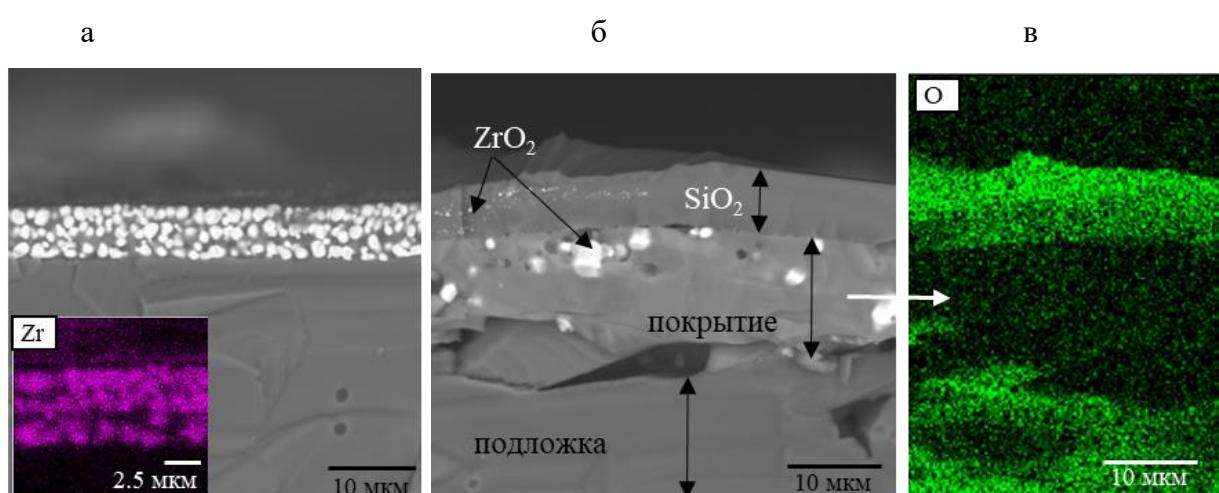


Рисунок 82 - РЭМ изображения и соответствующие ЭДС-карты в покрытиях ZrSiB с добавкой Al (а) и повышенным содержанием Si (б, в) после отжига при 1500°C

Исследование покрытий Zr-Si-B, полученных в Ar из мишени ZrB<sub>2</sub>-50ZrSi<sub>2</sub>, показало, что покрытия имеют более дисперсную структуру, повышенную концентрацию Zr (состав Zr<sub>18</sub>Si<sub>21</sub>B<sub>61</sub>), близкие механические свойства. По жаростойкости покрытия уступали ранее описанным. Микрофотографии изломов после отжига при 1200°C и 6ч, а также зависимость толщины оксидного слоя от времени, для покрытий из мишени ZrB<sub>2</sub>-20%Si и ZrB<sub>2</sub>-50ZrSi<sub>2</sub>, показаны на рисунке 83. Скорость окисления покрытий составляла 0.7 и 6.4 нм/мин. Покрытие из мишени ZrB<sub>2</sub>-20%Si имеет более высокую жаростойкость и термическую стабильность, тогда как для покрытия из мишени ZrB<sub>2</sub>-50ZrSi<sub>2</sub>, наблюдалась интенсивная рекристаллизация с образованием рыхлой структуры неокисленного слоя при 1200°C. Более низкие свойства покрытия могут быть связаны с повышенным содержанием Zr и отклонением от оптимального состава.

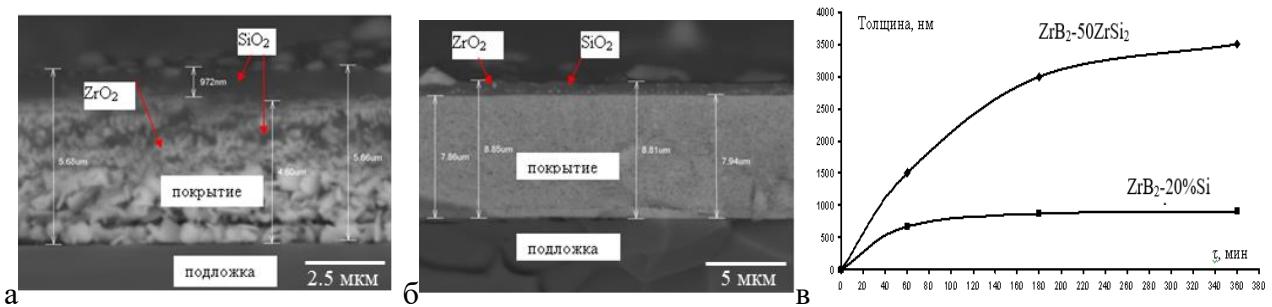


Рисунок 83 – РЭМ изображения (а,б), зависимость толщины оксидного слоя от времени (в) покрытий Zr-Si-B, осаждённых из мишеней ZrB<sub>2</sub>-50ZrSi<sub>2</sub> (а) и ZrB<sub>2</sub>-20%Si (б) и отожжённых при 1200°С

Покрытия в системе Zr-Mo-Si-B-N были получены при распылении СВС-мишени ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-MoB методом МН (мощность 1 кВт) в среде Ar и N<sub>2</sub> [328].

Согласно данным ОЭСТР, все элементы в полученных покрытиях, были распределены равномерно по толщине покрытий (рис. 84). Усреднённые по глубине концентрации элементов представлены в табл. 36. Покрытие 1, осаждённое в Ar имело высокие концентрации бора (55 ат%) и циркония (37 ат%), что позволяет предположить, что его основу составляет ZrB<sub>2</sub>, а также по 4 ат% Si и Mo. Покрытие 2, нанесённое в N<sub>2</sub>, содержало Zr, B, N приблизительно в равных количествах (около 30 ат% каждого), 3 ат.% Mo и 5 ат.% Si. Содержание примесей в покрытии, полученном в N<sub>2</sub>, составляло по кислороду и углероду 1.2 ат% и 1.7 ат.%, в то время как нереакционное покрытие имело ещё более низкий уровень загрязнения: 0.04 ат%O и 0.22 ат.%C.

Покрытия 1 имело слабо выраженную колонную структуру. Покрытие 2 показало малодефектную структуру, подобный излом характерен для аморфных материалов (рисунок 84). Толщина покрытий 1 и 2, составляла 5.0 и 3.7 мкм, скорость роста 125 нм/мин и 93,5 нм/мин, соответственно. Падение скорости роста покрытий при замене рабочего газа с Ar на N<sub>2</sub> в процессе осаждения может быть объяснено с одной стороны тем, что атомы Ar ионизируется легче, чем N<sub>2</sub>. С другой стороны, распылённые из мишени атомы испытывают при переносе на подложку рассеивание при столкновении с атомами рабочего газа, которое более выражено в случае более тяжёлых атомов азота. Покрытие 1 имело параметр шероховатости Ra=68 нм. Введение азота приводило к снижению значений до Ra=12 нм, что близко к Ra=10 нм для непокрытой подложки из поликара. Снижение шероховатости при легировании покрытий азотом целесообразно связать с измельчением их структуры.

На дифрактограммах покрытий 1 и 2 наблюдались пики подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для нереакционного покрытия, наблюдались пики, связанные с отражениями от плоскостей (001), (002), (112) и (210) гексагональной фазы h-ZrB<sub>2</sub> (карточка JCPDS 89-3930) (рисунок 85).

Таблица 36 – Состав и механические свойства покрытий Zr-Mo-Si-B-(N)

Покрытие	Среда	Состав, ат.%					H, ГПа	E, ГПа	H/E	$H^3/E^2$ , ГПа	W, %	Vw, $\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$
		Zr	Mo	Si	B	N						
1	Ar	37	4	4	55	0	36	415	0,087	0,271	84	$<4,9 \cdot 10^{-6}$
2	$\text{N}_2$	31	3	5	32	29	14	160	0,088	0,107	64	$9,0 \cdot 10^{-5}$

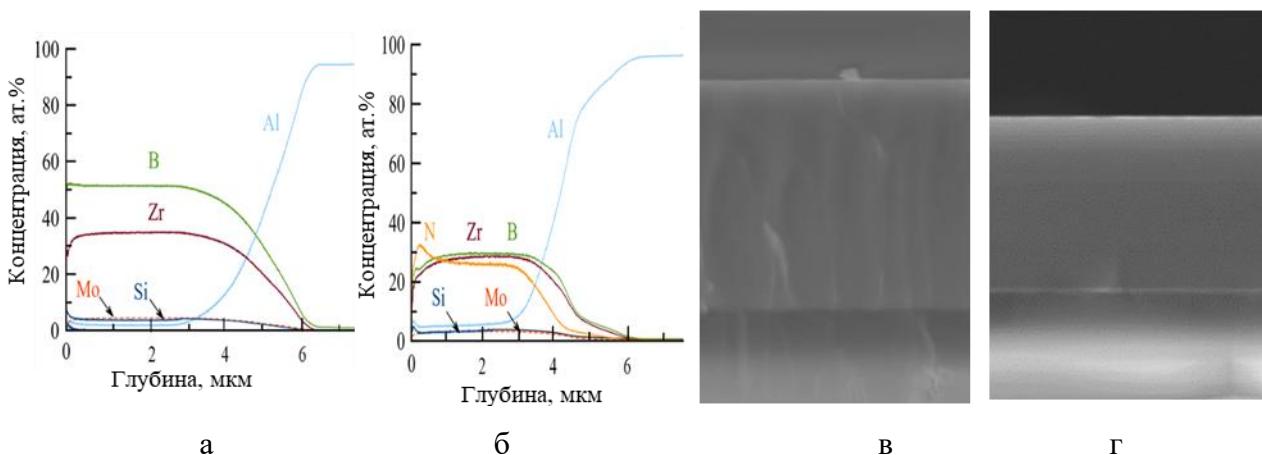


Рисунок 84 – ОЭСТР-профили и РЭМ изображения покрытий Zr-Mo-Si-B-N 1 (а,в), 2 (б,г)

Размер кристаллитов h-ZrB<sub>2</sub> находился в диапазоне 44-48 нм. Параметры решетки фазы h-ZrB<sub>2</sub>  $a=0,320$  нм,  $c=0,345$  нм незначительно отличались от табличных значений ( $a=0,3165$  нм,  $c=0,353$  нм). Изменение параметра решетки связано с отклонением от стехиометрического состава фазы h-ZrB<sub>2</sub>. В случае покрытия 2, осаждённого в  $\text{N}_2$ , на дифрактограмме присутствует сильно уширенный пик в положении  $2\theta=30-35^\circ$ . Других линий, соответствующих покрытию, не обнаружено. Таким образом, повышение концентрации азота привело к аморфизации покрытия. Положение аморфного гало, находится вблизи значения  $2\theta$ , соответствующего линии (111) фазы ZrN (JCPDS 89-5269).

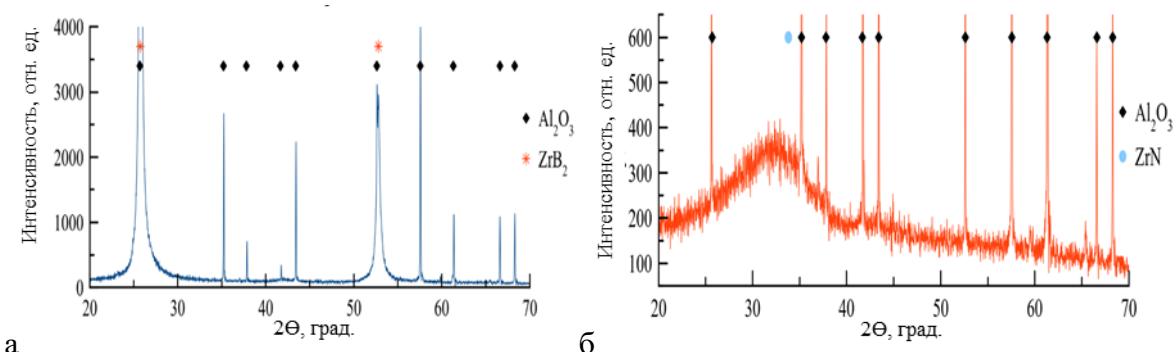


Рисунок 85 - Рентгенограммы покрытий Zr-Mo-Si-B-(N) 1 (а) и 2 (б)

На рисунке 86 представлены результаты ПЭМ исследований. Покрытие 1 имело выраженную столбчатую структуру. Каждый индивидуальный столбчатый элемент имел диаметр от 5 до 20 нм. Из микрофотографий хорошо видны места сопряжения кристаллических решёток соседних столбчатых зёрен. В некоторых случаях между кристаллитами присутствуют изолированные аморфные области. Измерения межплоскостных расстояний по ПЭМ микрофотографиям и электронограммам дали значения: 0.3393, 0.2675, 0.2098, 0.1718, 0.1546, 0.1422, 0.1337, 0.1252, 0.1143 нм, что соответствует гексагональной фазе  $h\text{-ZrB}_2$ . Остальные элементы покрытия, такие как Mo и Si, по-видимому, формируют аморфную фазу. Покрытие 2 согласно данным ПЭМ было полностью аморфным, что хорошо коррелирует с результатами РФА.

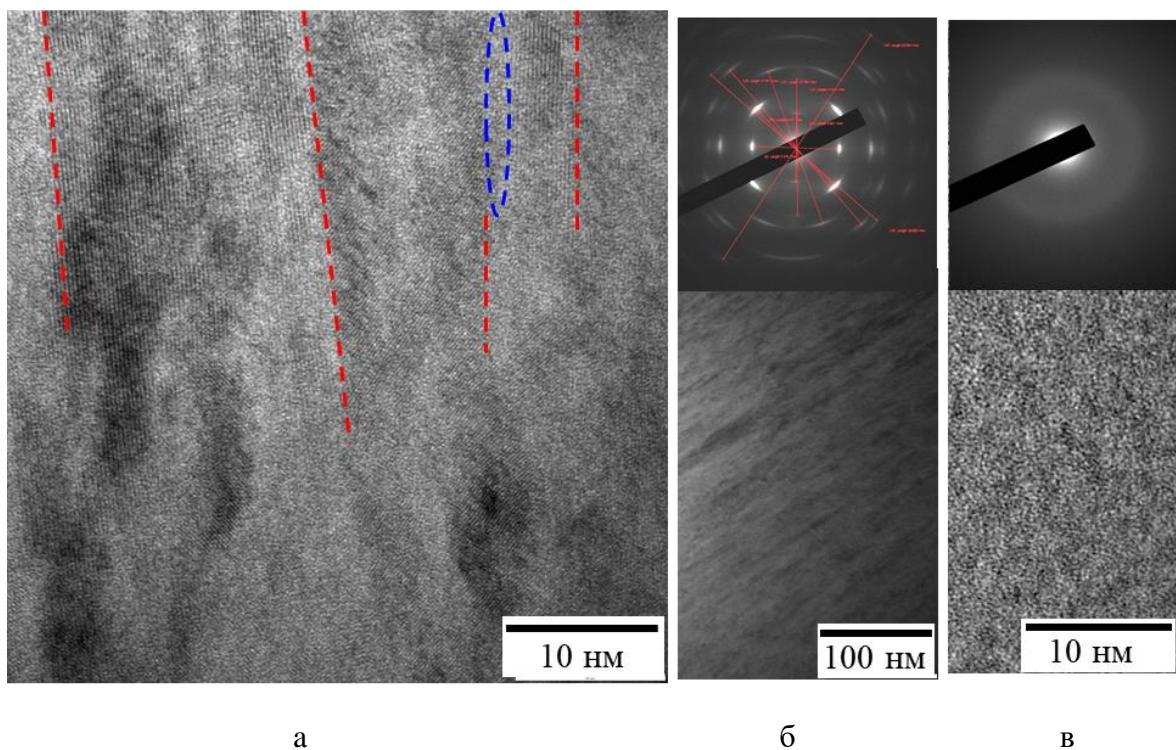


Рисунок 86 – ПЭМ изображения и соответствующие им электронограммы покрытий 1 (а,б) и 2 (в). Красные пунктирные линии показывают границы столбчатых зерен, синий овал показывает аморфную область.

Нереакционное покрытие 1, имело более высокую твёрдость  $H=36$  ГПа, модуль упругости  $E=415$  ГПа, упругое восстановление  $W=84\%$ , сопротивление пластической деформации разрушения  $H^3/E^2= 0.271$  ГПа, чем покрытие 2, осаждённое в азоте (табл. 36). Покрытия 1 и 2 имели близкие значения индекса пластичности  $H/E=0.09$ .

Результаты трибологических испытаний покрытий показали, что для покрытия 1 коэффициент трения возрастал с 0.25 до 0.65 на дистанции 10 м и затем стабилизировался и

сохранялся постоянным до конца испытаний на уровне ~0.6. Азотсодержащее покрытие 2 имело близкий к образцу 1 значение начального  $f$ . Коэффициент трения при увеличении дистанции плавно возрастал и достигал величины ~1.0 на 50 м пробега. Покрытие 1 успешно выдержало испытание, глубина проникновения контр-тела не превышала 0.2 мкм. В то же время покрытие 2 износилось более сильно, глубина дорожки износа составляла 1.6 мкм, что, тем не менее, не превышает общую толщину покрытия 3.7 мкм. На дне дорожки износа были заметны навалы из продуктов износа. Интенсивной наработкой продуктов износа можно объяснить крайне высокие значения коэффициента трения для покрытия 2. Определить износстойкость покрытия 1 было сложно из-за отсутствия выраженного износа. Однако, принимая во внимание уровень шероховатости, можно сделать заключение, что величина износа не превышала  $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ . Износ для покрытия 2 составлял  $9,0 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 / (\text{Нм})$ . Таким образом, покрытие 1 по износстойкости значительно превосходит покрытие 2. Интересно отметить, что покрытия 1 и 2 имели близкие значения параметра  $H/E$ . То есть с величиной износстойкости покрытий в большей мере коррелируют значения  $H$  и  $W$ , а также параметра  $H^3/E^2$  которые были максимальными для покрытия 1 (табл. 36).

Одноступенчатые изотермические отжиги, проведённые при  $1000^\circ\text{C}$ , и измерения весовым методом, показали, что удельная масса покрытия 1 возрастает на  $1.1 \text{ мг}/\text{см}^2$  после термообработки, тогда, как покрытие 2 продемонстрировало падение массы на  $12 \text{ мг}/\text{см}^2$ . Первый эффект может быть объяснён образованием слоя оксида на поверхности покрытия, в то время, как второй эффект можно связать с выгоранием неметаллических элементов (прежде всего азота). На поверхности покрытия 1 образовывалась 3-х слойная поверхностная плёнка, состоящая из верхнего 0.9 мкм слоя оксида кремния, находящегося в аморфном состоянии (рисунок 87). Далее по направлению вглубь покрытия находится слой, состоящий преимущественно из кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  размером 100-350 нм, диспергированных в матрице  $\text{SiO}_2$ , и нижний слой  $\text{SiO}_2$ , прилегающий к неокисленному покрытию. Толщина бескислородного слоя покрытия составляет 3.6 мкм. Покрытие 2, отожженное в том же режиме, полностью окислялось. На подложке после обработки наблюдался один слой, состоящий из кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  различного размера, расположенных в аморфном  $\text{SiO}_2$ .

Зависимость изменения массы образцов от температуры для покрытий 1 и 2 определялись ступенчато после отжигов на воздухе при  $200-1000^\circ\text{C}$  с шагом  $200^\circ\text{C}$  и временем изотермической выдержки 30 мин (рис. 88). До температуры  $600^\circ\text{C}$  включительно поведение покрытий 1 и 2 не отличается. Наблюдается незначительное уменьшение массы со скоростью 0,0013-0,0016 мг/мин. В случае образца 1 увеличение массы при  $T > 600^\circ$  со скоростью 0,0067 мг/мин связано с образованием слоев  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ . Потеря массы (0,004 мг/мин) образца 2 связана с улетучиванием газообразного оксида азота.

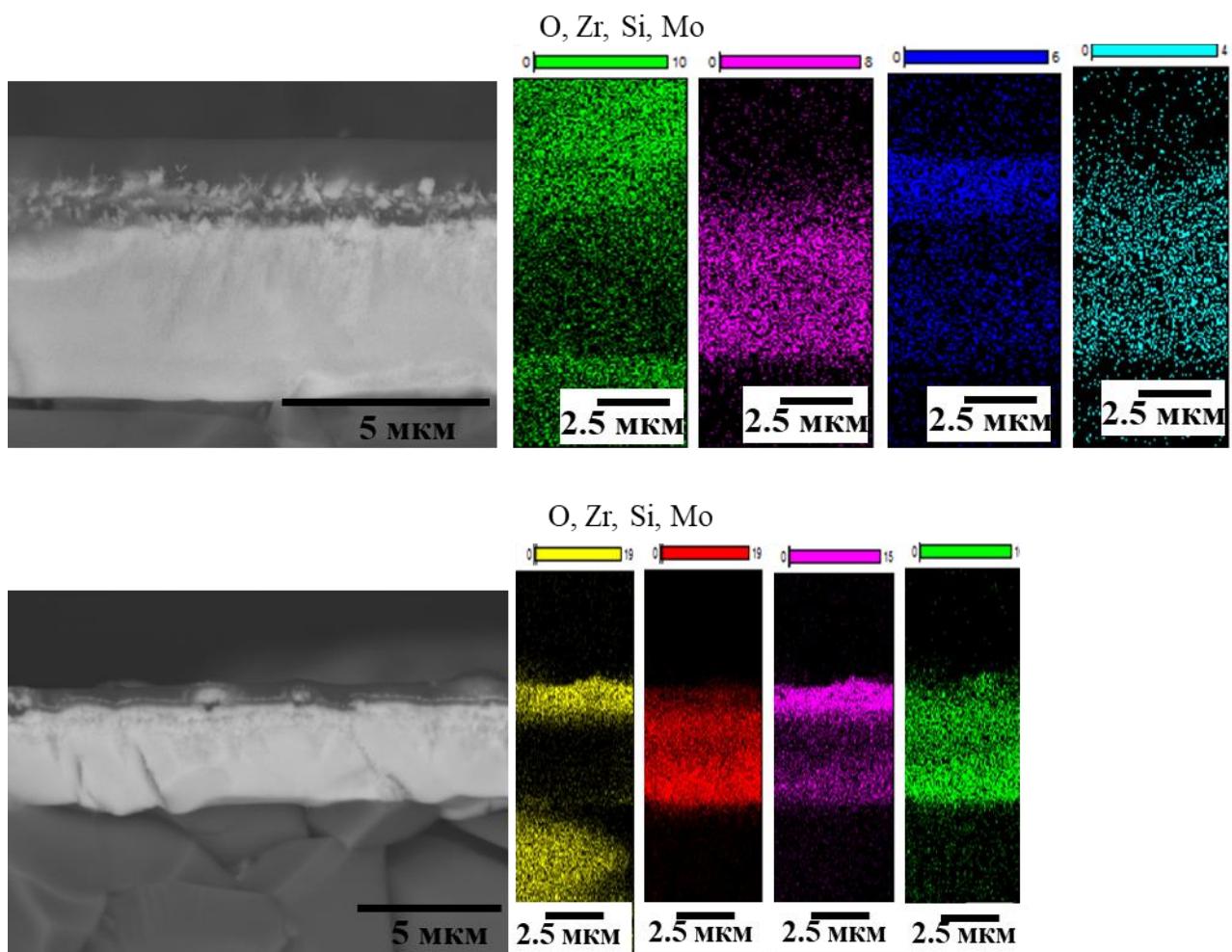


Рисунок 87 – РЭМ изображения и соответствующие карты распределения элементов в покрытиях Zr-Mo-Si-B после отжига при 1000°C в течение 1 ч и 1200°C в течение 10 мин.

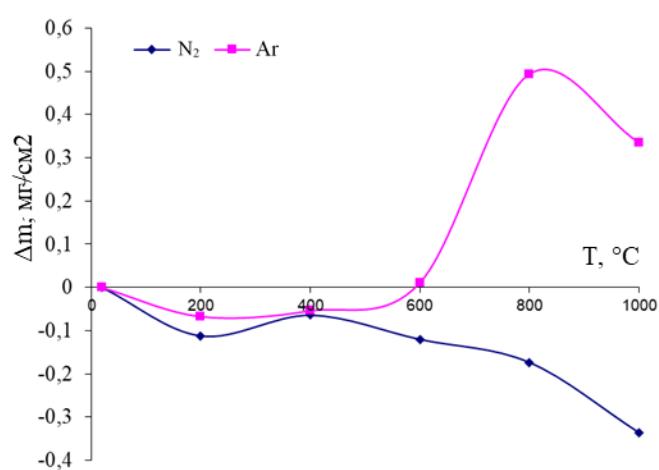


Рисунок 88 – Зависимость удельного изменения массы образцов покрытий 1 и 2 от температуры отжига

С целью определения предельных характеристик жаростойкости покрытий проводились эксперименты с варьированием типа и времени выдержки. Эксперименты по кратковременным 10 мин неизотермическим отжигам покрытий при 1300-1500°C показали, что образцы 1 и 2 приобретают оптическую прозрачность вследствие своего полного окисления и образования структуры оксид-подложка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Покрытие 1 выдерживало без полного окисления изотермический нагрев в течение 10 мин при 1200°C. На рисунке 87 видно, что покрытие содержит безкислородный слой, т.е. выдерживает данные условия отжига без полного окисления. Сформировавшаяся при 1200°C поверхностная плёнка повторяет по структуре слои, образовавшиеся при более низкой температуре 1000°C. РФА выявил присутствие в поверхностных слоях покрытия 1: m-MoO<sub>2</sub> (JCPDS 76-1807), h-MoO<sub>3</sub> (JCPDS 65-0033), m-ZrO<sub>2</sub> (JCPDS 65-0728) и t-ZrO<sub>2</sub> (JCPDS 68-0200). Также наблюдалась фаза Al<sub>4</sub>Si<sub>1</sub>O<sub>10</sub> (JCPDS 74-4144), которая образовалась в результате взаимодействия кремния с подложкой на границе «покрытие-подложка». Наблюдались пики h-ZrB<sub>2</sub> (JCPDS 89-3930) в положениях 2Θ=32.6 и 65.5°, что свидетельствует о высокой жаростойкости покрытия. Образец 2 содержал аналогичные оксидные фазы, при этом отражений от других фаз не обнаруживалось что говорит о полном окислении образца.

Таким образом, основу нереакционных покрытий составляла гексагональная фаза h-ZrB<sub>2</sub> с размером кристаллитов <50 нм. Покрытия, полученные в N<sub>2</sub>, являлись рентгеноаморфными. Наилучшими по комплексу свойств являлись нереакционные покрытия, продемонстрировавшие твёрдость 36 ГПа, упругое восстановление 84%, сопротивление пластической деформации разрушения H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>= 0.271 ГПа, удельный износ не более 4,9\*10<sup>-6</sup> мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>, жаростойкость до 1200°C. Высокая жаростойкость покрытий Zr-Mo-Si-B объясняется формированием поверхностного слоя, содержащего аморфный SiO<sub>2</sub> с диспергированными в нём кристаллитами ZrO<sub>2</sub> размером 100-350 нм, который эффективно препятствует проникновению кислорода вглубь покрытия.

Эксперименты по in-situ нагреву в колонне ПЭМ покрытий Zr-Mo-Si-B-N, полученных в N<sub>2</sub>, показали, что их структура остаётся аморфной вплоть до максимальной температуры 1000°C, достижимой в держателе. Наличие областей кристаллизации было полностью связано с влиянием электронной бомбардировки ламели в процессе ПЭМ-исследования. При смещении пучка на новый участок выявлялась неизменённая аморфная структура (рис. 89). В случае покрытий Zr-Mo-Si-B, полученных в Ar, происходят незначительные структурные изменения (рис. 90).

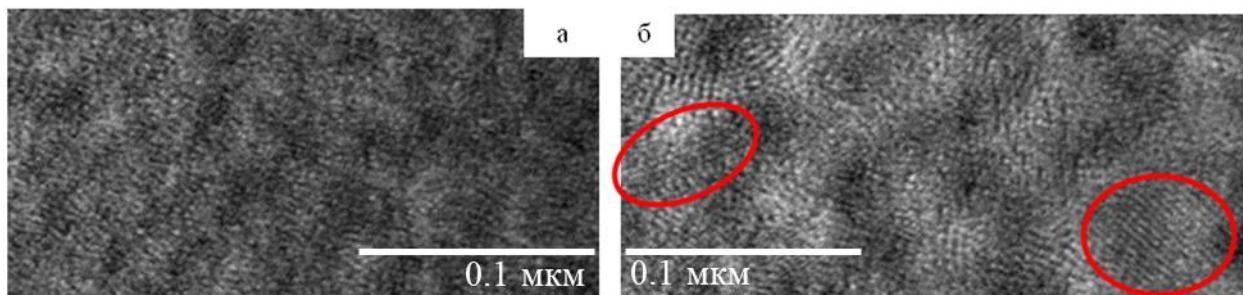


Рисунок 89 – ПЭМ изображения, полученные в режиме in-situ покрытия Zr-Mo-Si-B-N при 1000°C: участок при кратковременном наблюдении (а), кристаллизация под электронным пучком (б)

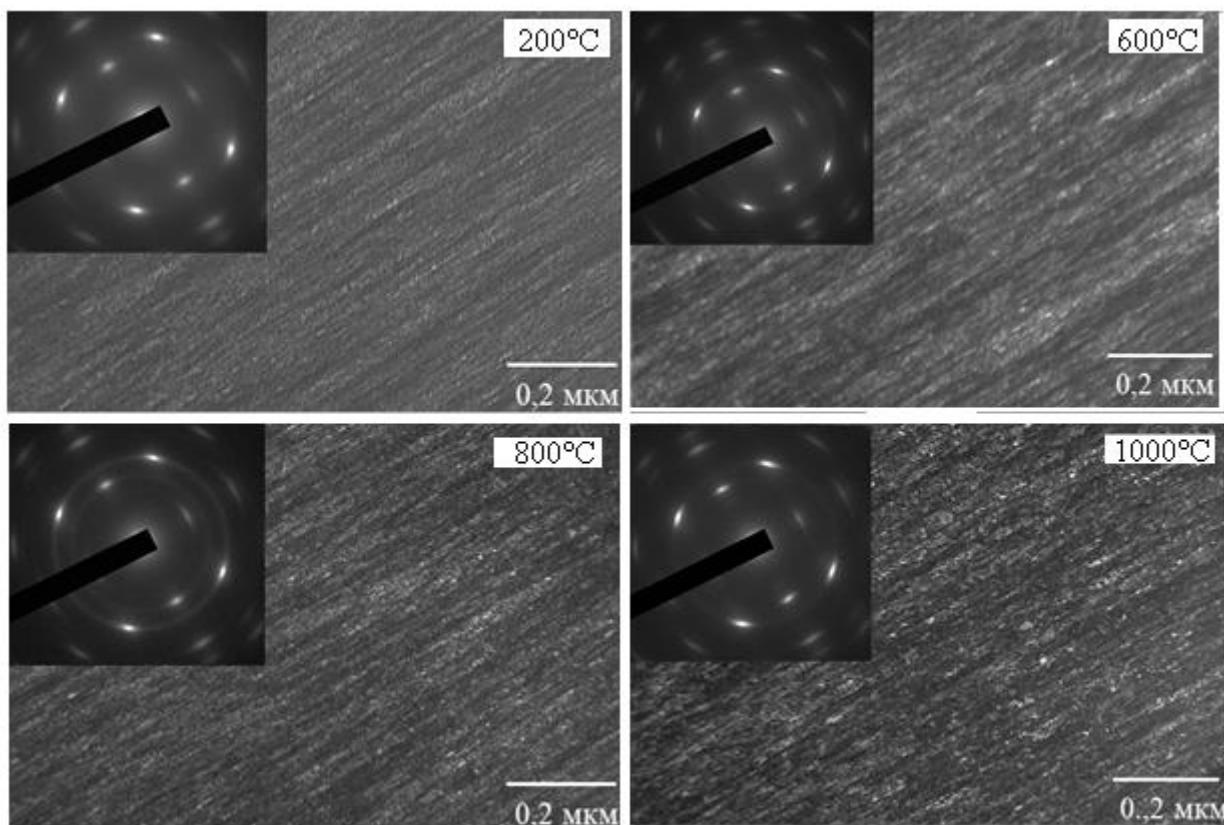


Рисунок 90 – ПЭМ изображения, полученные в режиме in-situ покрытия Zr-Mo-Si-B

В исходном состоянии размер кристаллитов был близок к диаметру столбчатых элементов структуры и составлял, согласно данным обработки темнопольных изображений, 9-15 нм. В процессе нагрева параметр изменялся незначительно, и при 1000°C не превышал 15 нм. РФЭС-исследования покрытий, после вакуумных отжигов, подтвердили отсутствие существенных изменений характера химических связей (рис. 91). Согласно РФЭС спектру Zr3d в исходном покрытии выявлялись пики в положении 179,0 и 181,4 эВ, соответствующие связи Zr-B, и пики Zr-Zr при энергии связи 179,8 и 182,2 эВ. На спектрах Mo3d были найдены пики, отнесенные к связям Mo-Si и Mo-Mo.

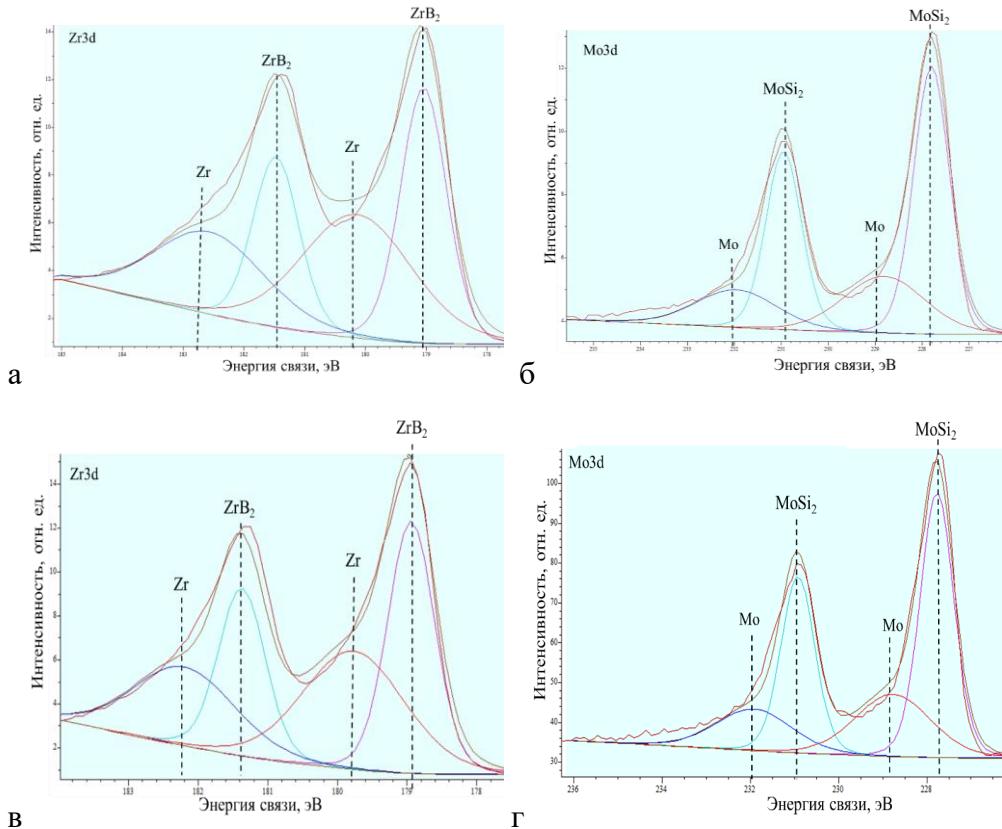


Рисунок 91 – РФЭС спектры Zr3d и Mo3d для покрытия Zr-Mo-Si-B при температуре 20 (а,б) и 1000 °С (в,г)

Пики, образованные связями Zr-B и Mo-Si имеют высокую интенсивность. Положение и ширина пиков на спектрах Zr3d и Mo3d практически не изменились с ростом температуры.

РФА исследования показали, что новых фаз при нагреве до 1000 °С не образуется, отмечено изменение периода решётки h-ZrB<sub>2</sub>, связанное с миграцией растворённых в ней атомов Mo и Si в аморфные прослойки. ИКС и КР-спектроскопия также не выявили структурно-фазовых изменений при нагреве. Результатыnanoиндентирования показали, что после 1000 °С твёрдость составляет 32 ГПа, что на 11% ниже исходного значения. Незначительное снижение можно связать с релаксацией напряжений (в исходном состоянии - 0.3 ГПа). Таким образом, покрытия Zr-Mo-Si-B имеют высокую термическую стабильность до 1000 °С.

#### 4.3. Покрытия SiBC и SiBCN

Покрытия в системе Si-B-C-N были получены с использованием мишней SiBC методом МНВИ. Данный процесс никак не связан с известной технологией ионного ассистирования, когда идёт осаждение покрытия при одновременной бомбардировке ионами растущего покрытия. Ассистирование в разработанном способе направлено на стабилизацию процесса распыления катодов с низкой электрической проводимостью. Данный подход нашёл отражение в разработанной технической документации и ноу-хау на процесс.

Мишени двух составов, в ат.-%: 70 Si, 25B, 5C ( $\text{Si}_{70}\text{B}_{25}\text{C}_5$ ) и 70Si, 15B, 15C ( $\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$ ) распылялись в Ar или газовой смеси Ar+15%N<sub>2</sub> (таблица 37). Элементы были распределены равномерно по толщине покрытия. Усреднённые по глубине значения концентраций для покрытий, осажденных на подложки из твёрдого сплава, представлены в таблице 37 [329].

Таблица 37 – Состав и механические свойства МНВИ покрытий Si-B-C-N

№ покрытия	Мишень	$P_{\text{N}2}$ , %	Состав, ат. %				Механические свойства				
			Si	B	C	N	H, ГПа	E, ГПа	W, %	H/E	$H^3/E^2$ , ГПа
1	$\text{Si}_{70}\text{B}_{25}\text{C}_5$	0	83	12	5	0	14	170	45	0.082	0.095
2		15	71	10	3	16	12	150	45	0.080	0.077
3	$\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$	0	81	7	12	0	15	180	45	0.083	0.104
4		15	67	6	10	17	20	210	53	0.095	0.181
											-

Суммарная концентрация примесей в покрытиях не превышала 1 ат. %. Содержание Si в покрытиях варьировалось в диапазоне 67-83 ат.%, что существенно выше, чем в ранее описанных работах. Концентрации C и B в покрытиях составляли 3-12 и 6-12 ат. %, соответственно, что ниже их содержания в мишнях. Это может быть объяснено различием коэффициентов распыления компонентов катодов. При введении в состав газовой среды азота, наблюдалось закономерное увеличение его концентрации в покрытиях с 0 до 16-17 ат. %. Толщина покрытий в зависимости от режима распыления, согласно данным ОЭСТР, изменялась в интервале 1.6-2.1 мкм. Определённая на основе этих значений скорость роста покрытий составляла 33-35 нм/мин в случае мишени  $\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$  и 41-44 нм/мин в случае  $\text{Si}_{70}\text{B}_{25}\text{C}_5$ . Переход к реакционному напылению практически не приводил к изменению скорости роста покрытий.

На рисунке 92а представлено характерное изображение поперечного излома покрытия 3, осажденного на подложку из поликора. Покрытие характеризуется плотной однородной

структурой и отсутствием столбчатых зерен. Аналогичная морфология без каких-либо структурных особенностей наблюдалась в покрытиях составов 1, 2 и 4.

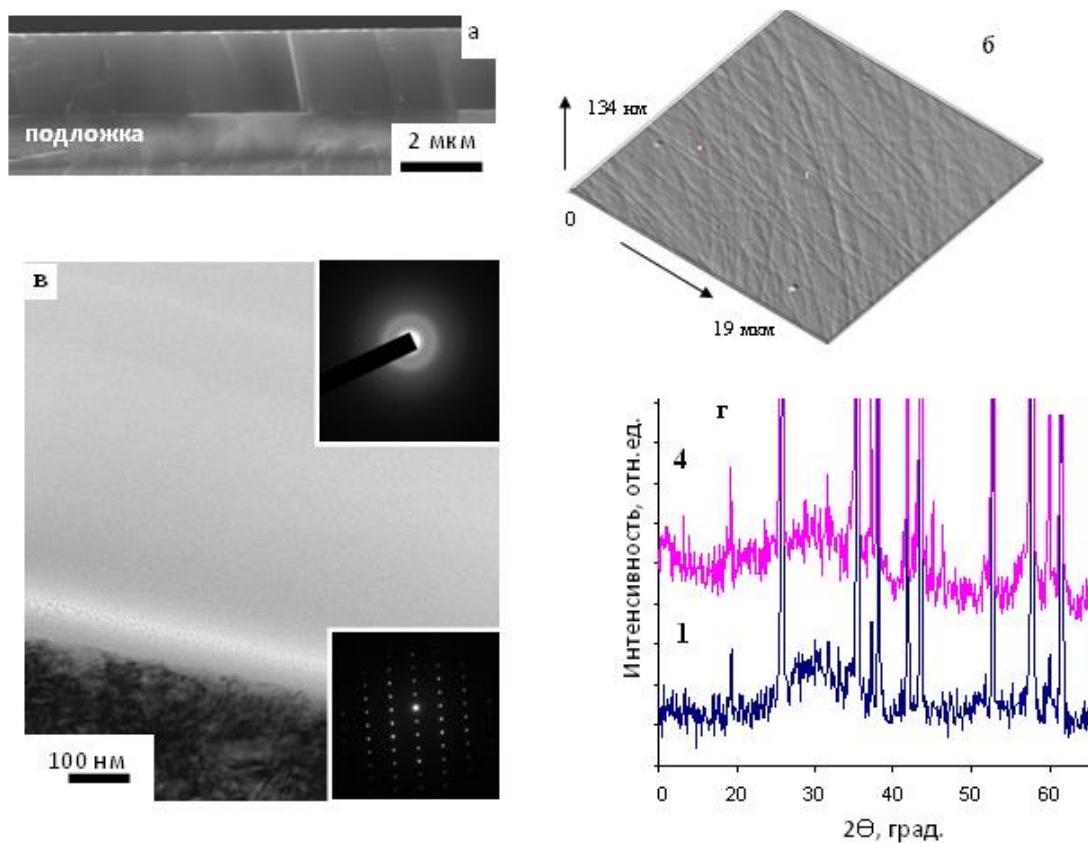


Рисунок 92- РЭМ изображения поперечного излома (а) и поверхности покрытия 3 (б). ПЭМ изображение и электронограммы покрытия 4 (в) и дифрактограммы покрытий 1 и 4 (г).

РЭМ-исследования показали, что покрытия наследуют рельеф подложки и обладают низкой шероховатостью, среднеарифметическое отклонение профиля Ra составляет 4-12 нм. Характерное 3D изображение поверхности покрытия 3 приведено на рисунке 92б. На поверхности имеются протяжённые царапины, связанные с исходной полировкой подложек. Рентгеновские дифрактограммы покрытий 1-4 существенно не отличались (рис 92г). Большинство острых пиков соответствует подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На дифрактограммах присутствует сильно уширенный пик в диапазоне углов  $2\Theta$  от 22 до  $38^\circ$ , который обусловлен наличием аморфной фазы на основе Si, составляющего, согласно данным ОЭСТР, основу покрытий 1-4. Косвенно данное утверждение подтверждается тем, что для Si линия с максимальной интенсивностью находится в положении  $2\Theta=28.5^\circ$  (карточка 00-027-1402), что близко к центру наблюдаемого пика. ПЭМ-исследования подтвердили аморфную структуру покрытий (рис. 92в). Покрытия 1-4 имеют близкие по внешнему виду спектры комбинационного рассеяния. Основной пик наблюдался в положении  $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ , что соответствует связям Si-Si. Действительно в зависимости от степени кристалличности

кремния могут наблюдаться пики в положениях 460-490  $\text{см}^{-1}$  (полностью аморфный кремний), 500-510  $\text{см}^{-1}$  (кристаллический кремний с размером зерна менее 3 нм) и 510-520  $\text{см}^{-1}$  (больший размер зерна). Остальные зафиксированные пики малой интенсивности в положениях  $\sim$ 160, 300 и 910  $\text{см}^{-1}$  могут быть отнесены к Si или фазе  $\text{SiN}_x$ .

Критическая нагрузка  $L_{c2}$  для покрытий Si-B-C-N находилась в диапазоне 17-30 Н. Более высокие значения  $L_{c2}$  продемонстрировали покрытия, осаждённые в Ar. Твёрдость покрытий составила 12-20 ГПа, а модуль упругости - 170-210 ГПа (табл. 37). Наиболее высокие значения H, E, а также максимальное упругое восстановление W=53 %, были установлены для покрытия, осаждённого из мишени  $\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$  в газовой смеси Ar+15% $\text{N}_2$ . Механические свойства полученных покрытий превосходят аналогичные характеристики для объёмных образцов SiBCN, имеющих H=4÷11 ГПа и E=60-140 ГПа, и близки к значениям H=7-21 ГПа и E=100-220 ГПа для покрытий Si-B-C-N, полученных ранее методами PVD и CVD. Покрытие 4 обладающее наибольшими высокими величинами H/E=0.095 и  $H^3/E^2=0.181$  ГПа (табл. 37) было выбрано для изучения трибологических свойств. Результаты измерения коэффициента трения покрытия 4 в паре трения с различными материалами (440c, 100Cr6,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , WC-Co) показали, что наиболее низкий и стабильный коэффициент трения  $\sim$ 0.6 имеет покрытие 4 при трении по WC-Co, износ составил  $8 \times 10^{-3}$   $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ , что существенно выше значений  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  характерных для металлоконтактирующих покрытий.

Результаты исследования состава после изотермических отжигов при 1200°C, подтвердили высокую жаростойкость покрытий. В качестве примера, на рисунке 93а показаны ОЭСТР данные для покрытия 2. Толщина образовавшегося слоя  $\text{SiO}_2$  на поверхности покрытий, по данным ОЭСТР и РЭМ, составляла 450 (покрытие 1), 150 (2), 650 (3) и 200 нм (4). Стойкость к окислению покрытий Si-B-C-N возрастает при увеличении содержания азота, что хорошо согласуется с данными [330]. Покрытие 2 с максимальной жаростойкостью при 1200°C было отобрано для дальнейшего исследования кинетики окисления покрытий Si-B-C-N, результаты которых приведены на рисунке 94а. Зависимость можно разбить на три основные зоны: а) окисление отсутствует, либо толщина оксидного слоя менее предела обнаружения микроскопа ( $<10$  нм) (выдержки до 10 мин), б) интенсивное формирование оксидного слоя (до точки, соответствующей 1 ч), в) линейное окисление в интервале 1-12 ч. Вычисленные на основе полученных данных скорости окисления, составили 147 нм/ч при формировании плёнки  $\text{SiO}_2$  и 38 нм/ч после образования слоя, обеспечивающего защиту от окисления. Таким образом, расчетное значение толщины слоя оксида при выдержке 100 ч составит около 3.8 мкм.

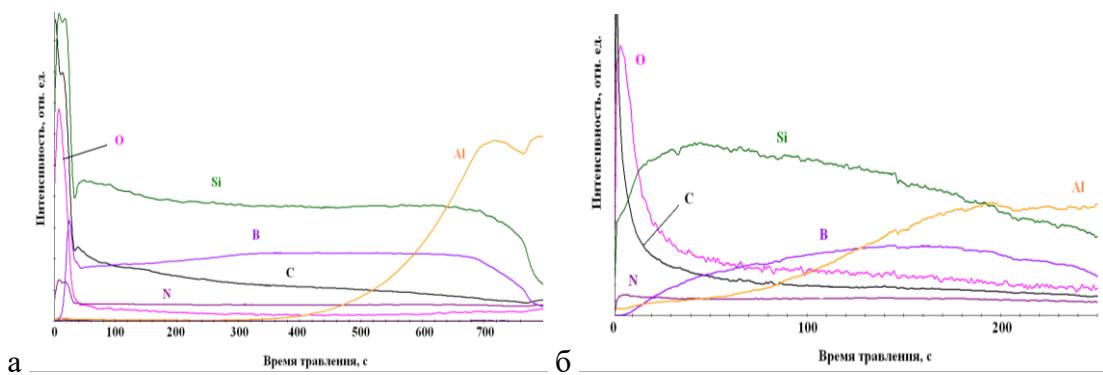


Рисунок 93 - Профили распределения элементов по толщине покрытия 2 после отжигов при  $1200^0\text{C}$  в течение 1 ч (а) и  $1400^0\text{C}$  в течение 1 мин (б)

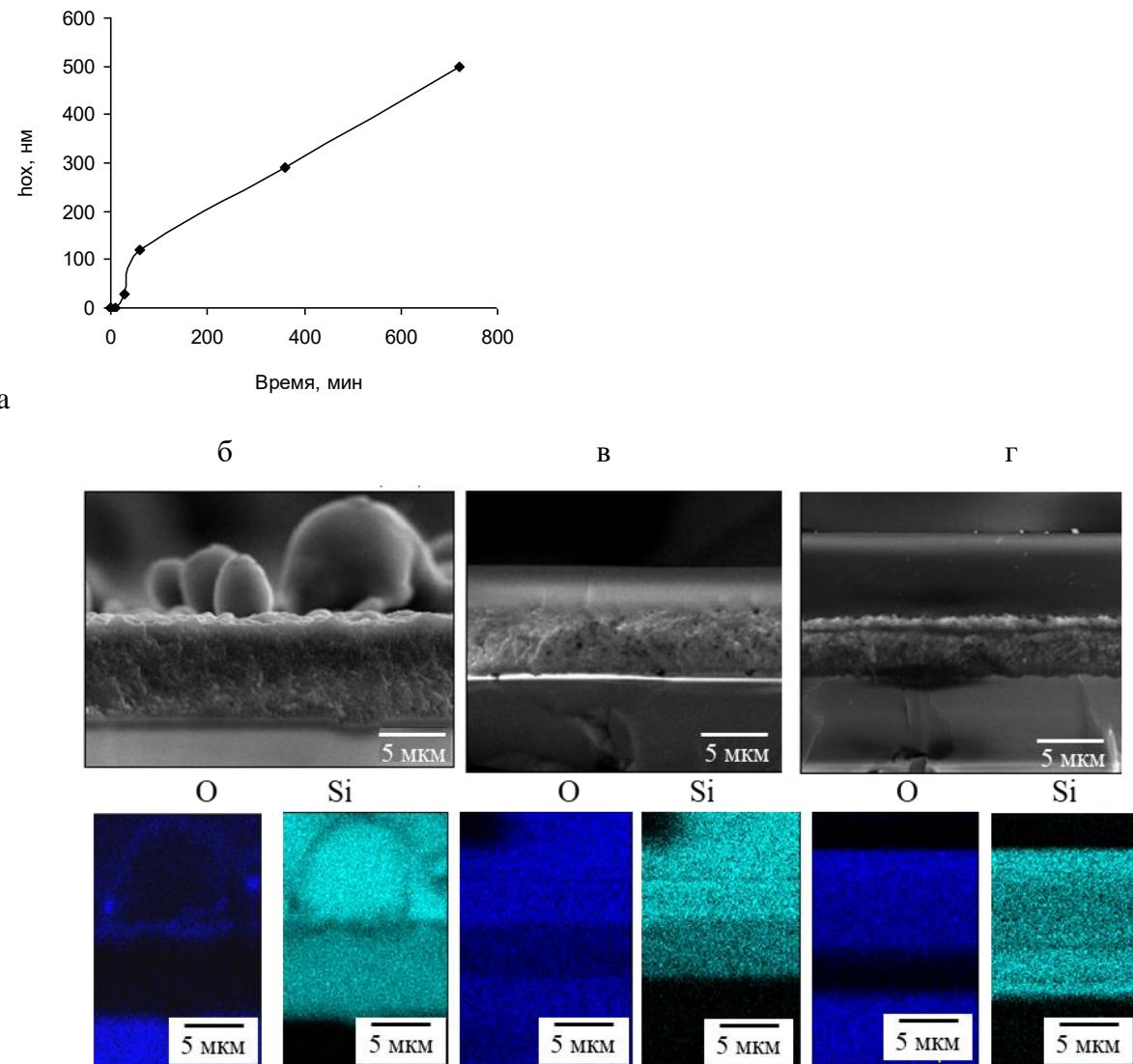


Рисунок 94 - Зависимость толщины оксидного слоя от времени выдержки при  $1200^0\text{C}$  для покрытия 2 (а). РЭМ изображения и соответствующие карты распределения элементов в покрытии 2 после отжигов длительностью 1 мин при  $1400^0\text{C}$  (б),  $1500^0\text{C}$  (в),  $1600^0\text{C}$  (г).

Покрытие 2 было дополнительно подвергнуто кратковременному отжигу при 1400°C в течение 1 мин, результаты ОЭСТР представлены на Рис. 93б. Видно, что профиль распределения кислорода имеет максимум вблизи поверхности, связанный с формированием защитного оксида. В отличие от ОЭСТР профиля, полученного после отжига на 1200°C (рис. 93а), при увеличении глубины травления наблюдается не резкое, а плавное снижение концентрации кислорода. Это свидетельствует о том, что образовавшийся слой защитного оксида не может полностью препятствовать диффузии кислорода вглубь покрытия. Зона проникновения кислорода составляет примерно 20% от толщины покрытия (рис. 93б). После отжига при 1400°C наблюдается плавное повышение концентрации кремния к поверхности покрытия. Это связано с тем, что температура отжига была близка к точке плавления Si ( $T_{пл}^{Si} = 1415^{\circ}C$ ), входящего в состав покрытия. Термически-активированная диффузия Si к поверхности и, возможно, его частичное плавление приводит к образованию частиц Si на поверхности покрытия (рисунок 94б). При более высоких температурах отжига, 1500°C и 1600°C, на поверхности покрытия образуется более толстый слой оксида кремния  $SiO_2$  (рис. 94в,г), причем в значительной части покрытия концентрация кислорода низка и составляет менее 5 ат.%.

Таким образом, аморфные покрытия Si-B-C-(N), полученные методом магнетронного распыления с внешней ионизацией (МНВИ), обладали относительно высокими механическими свойствами: (твёрдость 20 ГПа, модуль упругости 210 ГПа, упругая деформация разрушения  $H/E = 0.095$ , сопротивление пластической деформации,  $H^3/E^2 = 0.181$  ГПа, упругое восстановление 53%) при распылении мишени  $Si_{70}B_{15}C_{15}$  в азотсодержащей среде. Покрытия Si-B-C-(N) показали высокую жаростойкость благодаря формированию на поверхности защитной плёнки на основе  $SiO_2$ . Толщина оксидного слоя в покрытии 71Si-10B-3C-16N после выдержки 12 ч при 1200°C составляла примерно 10% от толщины покрытия. Покрытие этого состава показало наилучшие результаты с точки зрения жаростойкости при кратковременной выдержке при температурах 1400, 1500 и 1600°C.

Для осаждения покрытий Si-B-C-(N) также был опробован метод ионного распыления (ИР) мишени состава  $SiC+10\%B_4C$ , ат.-%: 41,6 Si, 13,4 B, 45,0 C [331]. Содержание Si в покрытиях находилось в диапазоне 18-37 ат.-% (табл. 38). Концентрации C и B составляли 27-58 и 8-13 ат. %, соответственно. При введении в состав газовой среды  $N_2$ , наблюдалось закономерное увеличение его концентрации в покрытиях с 11 до 28 ат. %. Суммарная концентрация примесей (кислорода и металлов) в покрытиях не превышала 5 ат. %. Покрытия характеризуются плотной однородной структурой (рис. 95). Параметр шероховатости покрытий Ra по данным оптической профилометрии для покрытий 1-3 составлял 8-9 нм. Толщина покрытий в зависимости от режима распыления, согласно данным РЭМ, изменялась в интервале 0.9-1.3 мкм.

Таблица 38 - Состав и механические свойства ИР покрытий Si-B-C-(N)

№ покрытия	$P_{N2}$ , %	Состав покрытий, ат. %				Механические свойства					Глубина окисления, нм, при $T, ^\circ C$		
		Si	B	C	N	H, ГПа	E, ГПа	W, %	H/E	$H^3/E^2$ , ГПа	1000	1100	1200
1	0	18	13	58	11	19	165	63	0,115	0,248	458	526	>2000
2	15	28	11	42	19	23	201	64	0,114	0,301	206	357	554
3	100	37	8	27	28	26	221	65	0,118	0,364	277	660	>2000

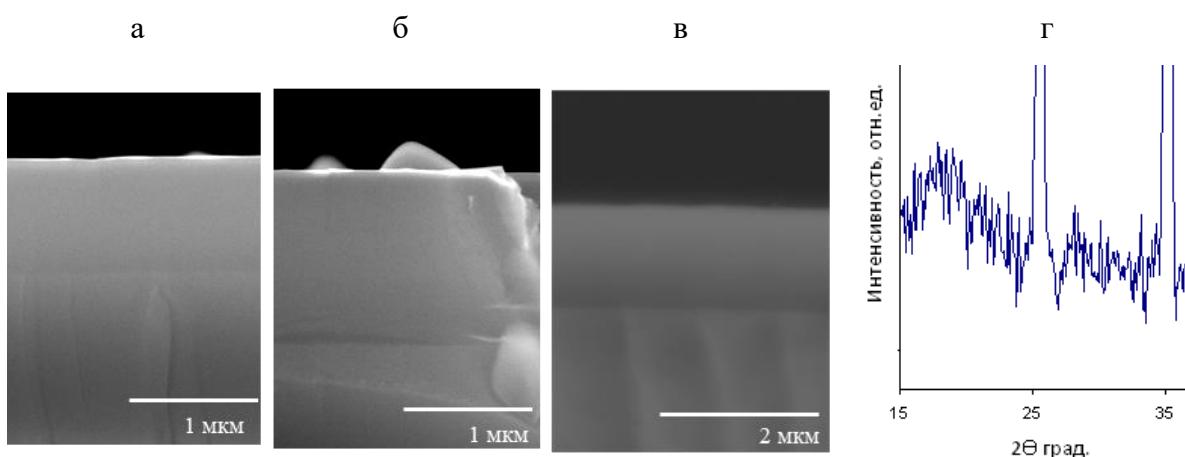


Рисунок 95 – РЭМ микрофотографии покрытий Si-B-C-(N), полученных при содержании  $N_2$  в газовой смеси: 0% (а), 15% (б) и 100% (в). Дифрактограмма покрытия 1 при съёмке в скользящем пучке с углом наклона  $3^\circ$  (г)

Скорость роста покрытий 1,2,3 составляла 15, 22 и 18 нм/мин, соответственно, что приблизительно вдвое ниже, чем ранее было обнаружено для покрытий, полученных методом магнетронного напыления (30-40 нм/мин). Переход к реакционному напылению привел к некоторому росту скорости осаждения покрытий, что можно объяснить участием атомов азота в формировании азотсодержащих фаз.

Рентгеновские дифрактограммы покрытий 1-3 существенно не отличались. Все обнаруженные острые пики соответствовали подложке  $Al_2O_3$ . Других линий при съёмке по схеме Брегга-Брентано обнаружено не было, что говорит об аморфной структуре и малой толщине покрытий. При съёмке в скользящем пучке на дифрактограммах выявляется сильно уширенный пик (рис. 95г) в положении  $2\Theta = 17-20^\circ$ , который может быть обусловлен наличием аморфной фазы на основе  $SiO_2$  поскольку согласно данным ОЭСТР, покрытия помимо основных элементов содержат также кислород. Косвенно данное утверждение подтверждается тем, что для  $SiO_2$  линия с максимальной интенсивностью находится в положении  $2\Theta=18-19^\circ$  (карточки 89-3607, 89-3608), что близко к центру наблюдаемого пика.

Дальнейшие исследования показали, что покрытия 1-3 имеют близкие по внешнему виду спектры комбинационного рассеяния (рис. 96). Основной пик наблюдался в положении  $\sim 1470 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует связям Si-C (около  $1500 \text{ см}^{-1}$ ). Также нельзя исключить наличия связей C-C. В случае, когда пики D и G, соответствующие углероду не разделяются, на спектрах присутствует единичный сильно уширенный пик в диапазоне волновых чисел от  $1360\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $\sim 1440 \text{ см}^{-1}$ . При увеличении содержания азота в рабочем газе с 0 до 100% относительная интенсивность указанного пика на КР-спектрах падает с 2,01 до 1,44, что хорошо согласуется с данными ОЭСТР, согласно которым при этом происходит снижение концентрация углерода в покрытиях с 58 до 27 ат. %. К связям Si-C могут быть отнесены также пики малой интенсивности в положениях  $785$  и  $965 \text{ см}^{-1}$  (база данных RRUFF, карточка R110106). Помимо пиков углеродсодержащих фаз были обнаружены линии, которые могут соответствовать  $\text{SiO}_2$  : ( $275, 430; 470; 525 \text{ см}^{-1}$  (RRUFF, X050094)), Si ( $520, 1160 \text{ см}^{-1}$ ) и материалу подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $380, 420, 645 \text{ см}^{-1}$ ).

На ИК-спектрах (рисунок 96), можно выделить пики, общие для всех покрытий 1-3. Их положения и интенсивности незначительно изменяются при варьировании содержания  $\text{N}_2$  в газовой смеси. К данной группе можно отнести пики в положениях  $500$  и  $630 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие связям B-O-H (RRUFF, карточка R060496) и B-O, пик в положении  $1060 \text{ см}^{-1}$ , который может быть отнесен либо к связи B-O-H, либо к Si-O, а также пик  $1350 \text{ см}^{-1}$ , связанный с присутствием группы C-C (RRUFF, R050205). В дополнение в покрытии 1 с минимальным содержанием азота обнаружаются связи типа Si-C (пики в положениях  $740\text{-}840 \text{ см}^{-1}$ ) и Si-H ( $650\text{-}680 \text{ см}^{-1}$ ). Для покрытий 2 и 3 с повышенной концентрацией азота наблюдается закономерное появление линий в положениях  $450$  и  $800 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих Si-N и  $1623 \text{ см}^{-1}$ , обусловленных формированием C-N. Связями B-N или N-H может быть объяснён пик при  $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ .

Механические свойства покрытий Si-B-C-N представлены в таблице 38. При увеличении концентрации азота в газовой смеси с 0 до 100% твёрдость и модуль упругости покрытий возросли с  $H=19 \text{ ГПа}$  и  $E=165 \text{ ГПа}$  до  $H=26 \text{ ГПа}$  и  $E=221 \text{ ГПа}$ . Также можно отметить рост параметров  $W$ ,  $H/E$  и  $H^3/E^2$  при повышении содержания азота. Механические свойства покрытия №3 превосходят аналогичные характеристики для объёмных образцов и покрытий Si-B-C-N, а также полученных методом МНВИ. Покрытия 1-3 по параметрам  $W$ ,  $H/E$  и  $H^3/E^2$  (таблица 38) также превосходили известные варианты покрытий Si-B-C-N [332], демонстрирующие значения 45-53%, 0,080-0,095 и 0,095-0,181 ГПа, соответственно.

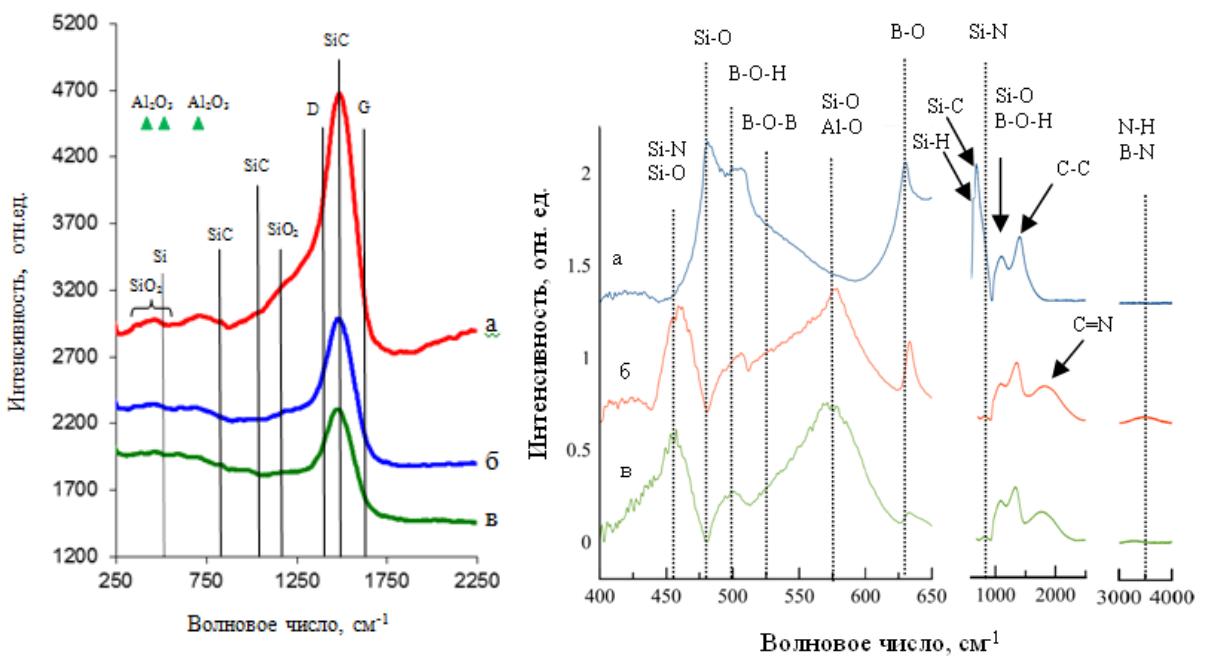


Рисунок 96 – Спектры КРС (слева) и ИК-спектры (справа)  
ИР покрытий Si-B-C-N 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

Покрытие 1 показало нестабильный коэффициент трения. После короткого этапа приработки коэффициент трения достигал значения ~0.6, затем на дистанции 40 м, происходило его снижение до ~0.4, что было связано с полным износом покрытия. Покрытия 2 и 3 демонстрировали стабильный коэффициент трения на протяжении всего испытания, средние значения составляли 0,52 и 0,46, соответственно. Ранее изученные покрытия, осаждённые с помощью магнетронного напыления, имели более высокие значения коэффициента трения на уровне 0.6 при тех же условиях испытания. Глубина трэка в случае покрытия 1 достигает 0.9 мкм, т.е. соответствует толщине покрытия. В отличие от покрытия 1 для покрытий 2 и 3 значения составляли 0.6-0.8 мкм, что не превышало их толщину. Вычисленные на основе 3D профилей дорожек значения приведённого износа для покрытий 2 и 3 составили  $\sim 4.4 \cdot 10^{-5}$  и  $\sim 3.3 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м), соответственно, что существенно ниже значений  $\sim 8 \cdot 10^{-3}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м) характерных для покрытий, полученных методом МНВИ.

Результаты исследований покрытий 1-3 после изотермических отжигов на воздухе при 1000-1200°C, проведённые с помощью РЭМ-ЭДС, показали, что на поверхности покрытий образуется слой SiO<sub>2</sub>, препятствующий проникновению кислорода вглубь покрытий. Зависимость толщины сформированного слоя на основе оксида кремния от температуры и состава покрытий представлена в таблице 38. Наблюдалось закономерное увеличение толщины оксидного слоя для покрытий 1-3 при повышении температуры. Среди покрытий 1-3 наилучшие результаты по жаростойкости продемонстрировало покрытие 2, толщина оксида для которого при температуре 1200°C не превышала 600 нм (рис. 97).

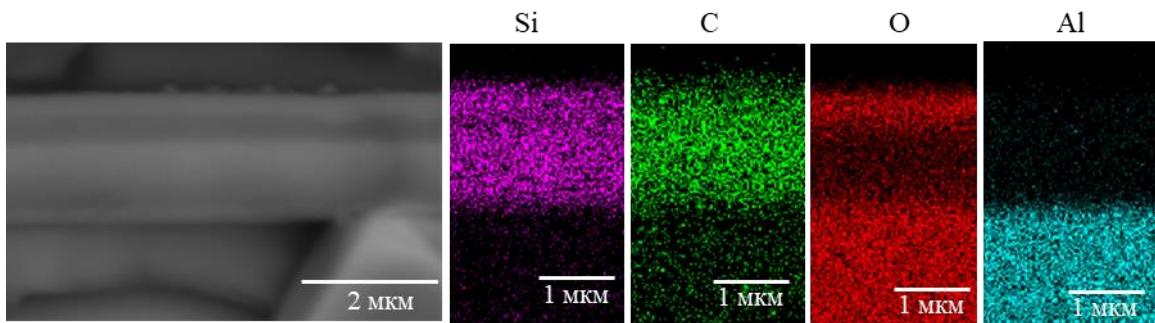


Рисунок 97 - РЭМ изображение и соответствующие карты распределения элементов в покрытии 2 после отжига при  $1200^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч

Под слоем  $\text{SiO}_2$ , располагается бескислородный слой, соответствующий не окислённому покрытию. Покрытия 1 и 3 полностью окислялись, о чём свидетельствовало равномерное распределение сигнала кислорода по толщине на ЭДС-картах отожжённых покрытий, а также появление прозрачности образцов вследствие формирования структуры плёнка- $\text{SiO}_2$ /подложка- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , состоящей из оптически прозрачных оксидов. Покрытия SiBCN с повышенным содержанием С, полученные с помощью ионного распыления, уступают исследованным ранее покрытиям, осаждённым методом МНВИ по жаростойкости (максимальная рабочая температура  $1200$  против  $1600^{\circ}\text{C}$ ), но превосходят их по твёрдости ( $26$  против  $20$  ГПа) и трибологическим характеристикам (скорость износа  $10^{-5}$  против  $10^{-3}$   $\text{mm}^3 \cdot \text{H}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

Таким образом, полученные в азоте методом ионного распыления аморфные покрытия Si-B-C-(N) оптимального состава обладали высокими механическими свойствами ( $H=26$  ГПа,  $E=221$  ГПа,  $H/E = 0.118$ ,  $H^3/E^2 = 0.364$  ГПа,  $W=65\%$ ). Азотсодержащие покрытия показали более низкий коэффициент трения ( $0.49 \pm 0.03$ ) и повышенную износостойкость по сравнению с покрытиями, осаждёнными в аргоне. Все покрытия Si-B-C-(N) показали высокую жаростойкость при температурах  $1000$  и  $1100^{\circ}\text{C}$ . Устойчивым к окислению при  $1200^{\circ}\text{C}$  оказалось покрытие, осажденное в среде  $\text{Ar}+15\%\text{N}_2$ : толщина оксидного слоя после выдержки при  $1200^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч составила  $< 600$  нм, тогда как остальные образцы полностью окислялись. Высокая жаростойкость покрытий Si-B-C-(N) обусловлена формированием на их поверхности барьерной плёнки  $\text{SiO}_2$ , препятствующей диффузии кислорода вглубь покрытий.

#### 4.4. Покрытия CrAlSiBN

Покрытия в системе Cr-Al-Si-B-(N) были нанесены при распылении мишени CrAlSiB (ат. %: 36.9 Cr, 8.6 Al, 8.1 Si, 46.4 B) в газовых средах Ar, Ar-10%N<sub>2</sub>, Ar-25%N<sub>2</sub> [333].

В покрытиях Cr-Al-Si-B-(N) при повышении концентрации азота, концентрации Al и Si изменились незначительно, соотношение Cr/B составляло 1,1-1,3. Было обнаружено 2,0-3,0 ат.% углерода и кислорода. Согласно данным РФА (съёмка в скользящем пучке) покрытия имеют аморфную или высокодисперсную кристаллическую структуру (рис. 98). Пик в диапазоне  $2\theta=32-40^\circ$ , может быть отнесен к фазе типа CrBx. Стандарты CrB, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (карточки JCPDS 09-0361, 76-0188, 78-1350), имеют сильные отражения в диапазоне 36,4-38,6°. Покрытия Cr-B-N, полученные в аналогичных условиях состояли из фазы hcp-CrB<sub>2</sub>, либо имели структуру нанокомпозита hcp-CrB<sub>2</sub>/a-BN. Высокодисперсное состояние покрытий Cr-Al-Si-B-N объясняется прерыванием образования кристаллитов из-за конкурентного роста большого числа фаз, включая бориды хрома, алюминиды, силициды и нитриды хрома в случае реакционного осаждения. По данным РЭМ покрытия имеют плотную бездефектную однородную структуру, скорость роста 100-130 нм/мин. ИК-спектроскопия позволила выявить связи B-O и B-N в CrAlSiBN.

Покрытия имели высокую адгезионную прочность:  $Lc_2 > 90$  Н. Первые трещины наблюдались на краю царапин при нагрузках 25-33 Н. По мере увеличения нагрузки до 90 Н других видов разрушения не наблюдалось (рис. 99). Твердость и модуль Юнга снизились с 30 и 410 ГПа до 18 и 220 ГПа соответственно при повышении содержания азота (табл 39), что обусловлено снижением внутренних сжимающих напряжений и увеличением объемной доли B-N связей (покрытия a-BN характеризуются низкими H~11 ГПа и E~130 ГПа). Покрытия Cr-Al-Si-B-(N) уступали по H и W покрытиям Cr-B-(N), полученным в тех же условиях. Наблюдаемая разница может быть связана с высокодисперсной (рентгено-аморфной) структурой, а также высоким соотношением Cr/B для покрытий Cr-Al-Si-B-(N). Результаты трибологических испытаний представлены на рисунке 100.

Таблица 39 – Состав и свойства покрытий Cr-Al-Si-B-(N)

N <sub>2</sub> , %	Концентрация, ат.%					H, ГПа	E, ГПа	W, %	H/E	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> , ГПа	V <sub>w</sub> <sup>*</sup> , mm <sup>3</sup> /(H·M) × 10 <sup>-6</sup>	V <sub>i</sub> <sup>**</sup> , мкм <sup>3</sup> × 10 <sup>5</sup>
	Cr	B	Al	Si	N							
0	51	41	6	2	0	30	410	44	0.073	0.16	46.0	1.34
10	41	37	6	2	14	20	280	39	0.071	0.10	2.1	1.76
25	36	31	5	2	26	18	220	41	0.082	0.12	2.0	2.10

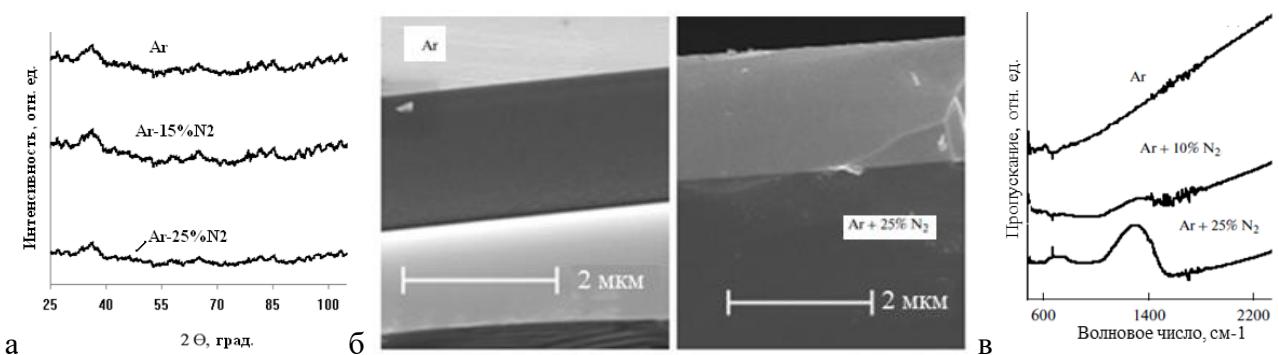


Рисунок 98 – Дифрактограммы (а), РЭМ-изображения (б) и ИК-спектры (в) покрытий CrAlSiB(N)

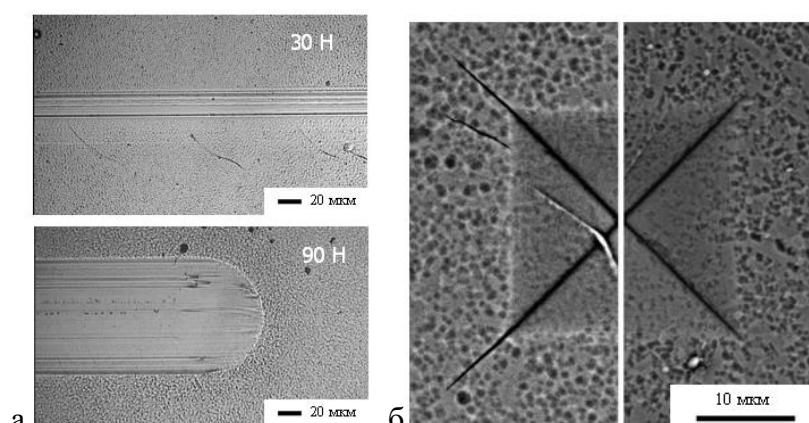


Рисунок 99 – Оптические (а) и РЭМ-изображения (б) поверхности покрытий CrAlSiB(N) после испытаний на адгезионную прочность (а) и трещиностойкость (б)

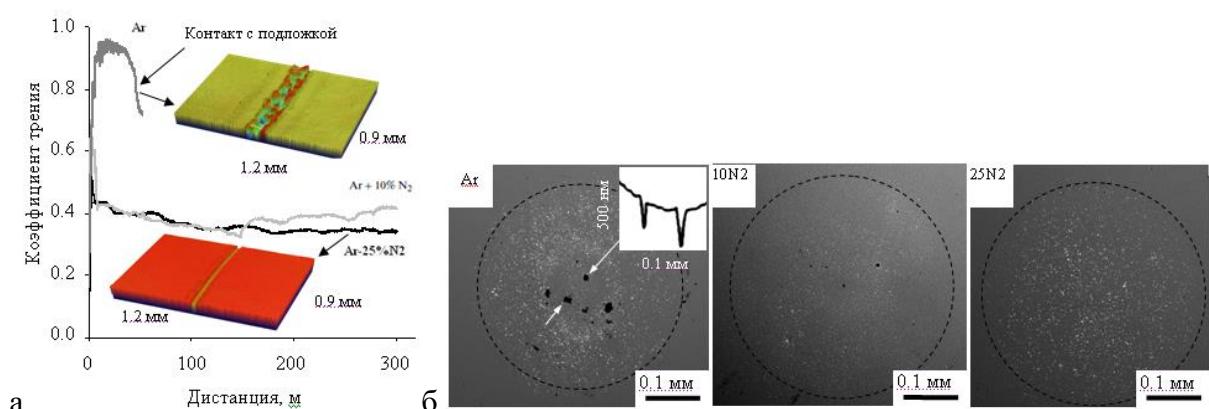


Рисунок 100 – Зависимость коэффициента трения от дистанции пробега и 3D-изображения канавок износа (вставки) (а), РЭМ-изображения кратеров после ударно-динамических испытаний (б) покрытий CrAlSiB(N)

Коэффициент трения покрытия Cr-Al-Si-B (2 Н, 3-мм WC-6Co) имел начальный максимум 0,95, за которым последовало падение до 0,75, связанное с полным износом (рис. 100). Низкая износостойкость покрытий Cr-Al-Si-B, объясняется их высокой хрупкостью, что характерно для безазотных боридных покрытий. Быстрое разрушение покрытия может быть объяснено сколами материала покрытия, который имеет твердость  $\sim 30$  ГПа, и проникновением твердых абразивных частиц в покрытие в зоне контакта. Азотсодержащие покрытия продемонстрировали более низкие и стабильные значения  $0,40 \pm 0,03$ . Покрытия Cr-Al-Si-B-N обладали более высокой стойкостью к хрупкому разрушению и меньшей интенсивностью абразивного износа по сравнению с покрытием Cr-Al-Si-B. Износ (Vw) покрытий Cr-Al-Si-B-N составлял  $(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$   $\text{мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$  (таблица 39).

Покрытие Cr-Al-Si-B имело наименьший размер зоны деформации и величину износа после ударных испытаний (Vi) (таблица 39). Однако покрытие имело признаки разрушения в виде локального выкрашивания в центральной зоне (рис.100). Обе особенности, наименьший кратер и сколы, были связаны с высокой твердостью и, следовательно, хрупкостью покрытия Cr-Al-Si-B. Этот факт был дополнительно подтвержден испытаниями на трещиностойкость. В случае покрытия, нанесенного в Ar, наблюдались трещины, которые начинались из углов отпечатка, в то время как для покрытия, нанесенного в Ar+25%N<sub>2</sub>, трещин отсутствовали (рис. 99б). Таким образом, высокая хрупкость покрытия Cr-Al-Si-B привела к его быстрому разрушению в зоне контакта при скольжении и циклическом ударном нагружении. Параметр H/E не объясняет разницу в поведении покрытий при испытании на удар (таблица 39). Однако покрытие Cr-Al-Si-B с самым высоким соотношением  $H^3/E^2 = 0,16$  ГПа показало наименьший износ  $Vi = 1,34 \times 10^5$  мкм<sup>3</sup>. Корреляции между параметрами  $H^3/E^2$ , H/E и значениями Vw обнаружено не было. Таким образом, хрупкость и трещиностойкость являются преобладающими критериями для прогнозирования трибологического поведения покрытий Cr-Al-Si-B-N в условиях трения скольжения.

По данным ВИМС, ОЭСТР и РЭМ-ЭДС, глубина окисления как для всех составов покрытий после отжига при 900°C находилась в диапазоне 150-250 нм, что существенно ниже по сравнению с Cr-B-N. При повышении температуры до 1100°C глубина окисления покрытий Cr-Al-Si-B и Cr-Al-Si-B-N увеличилась до 400-450 нм и 500-550 нм соответственно. Плотный поверхностный оксидный слой из AlOx и CrOx, защищает покрытия от интенсивного окисления. Покрытия Cr-Al-Si-B-N полностью окислялись при 1200 ° C, в то время как покрытие Cr-Al-Si-B выдерживало данные условия. Результаты определения жаростойкости покрытий представлены на рисунках 101-102.

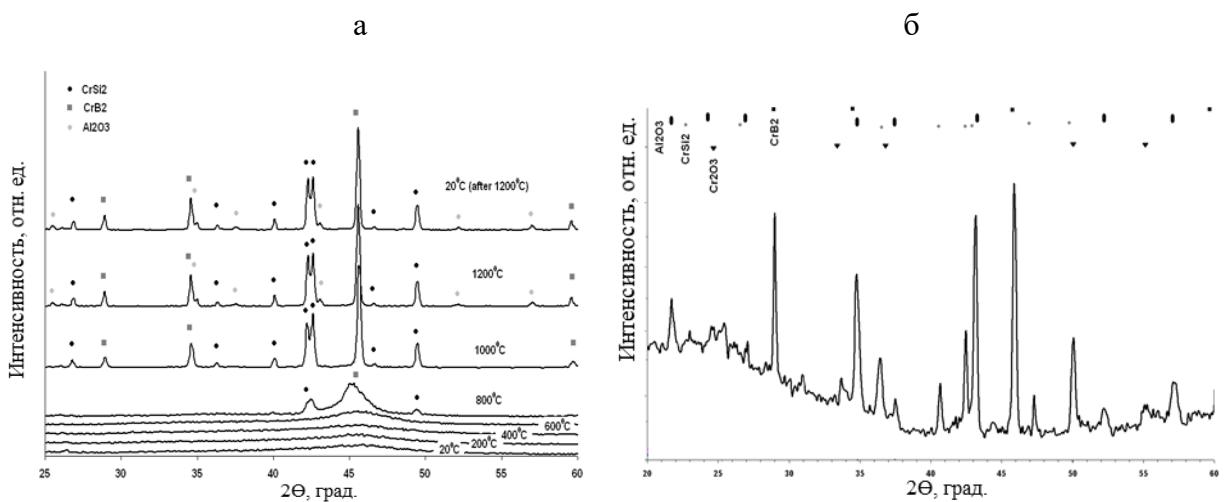


Рисунок 101 – Дифрактограммы покрытия CrAlSiB при съёмке с нагревом в режиме in-situ (а) и после отжига при 1300°C (б)

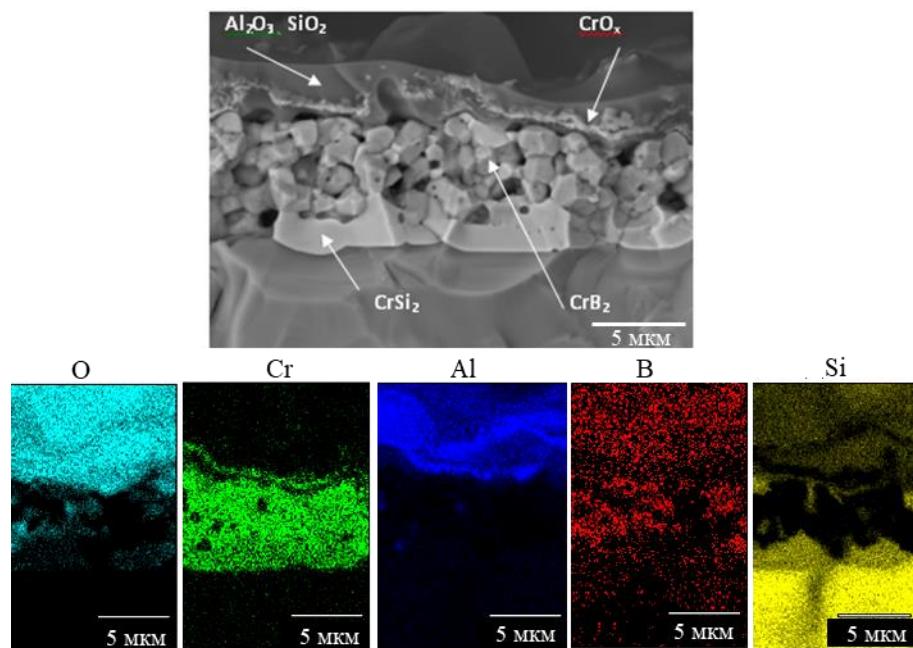


Рисунок 102 – РЭМ-изображение и соответствующие карты распределения элементов покрытия CrAlSiB после отжига при 1300°C

По данным РФА, после термообработки при 1200 °C покрытие Cr-Al-Si-B содержало: а) фазу CrB<sub>2</sub> из-за кристаллизации, б) фазу CrSi<sub>2</sub> из-за взаимодействия с подложкой и в) фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>2.4</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из-за процесса окисления. Пониженная стойкость покрытий Me-B-N к окислению объясняется относительно низкой температурой сублимации 500-600°C фазы B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для покрытий CrAlSiB(N) плотный слой оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>2.4</sub> предотвращает сублимацию B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Процесс окисления сопровождался диффузией хрома в Si-подложку, и

химической реакцией между Cr и Si с образованием фазы CrSi<sub>2</sub> на границе раздела. Диффузия Cr через границу раздела покрытие/подложка сопровождалась снижением соотношения Cr/B в покрытии.

Результаты высокотемпературных РФА-исследований в диапазоне 20-1200°C представлены на рис. 101. После термообработки при 600°C рекристаллизации и следов оксидных фаз не наблюдалось. Хорошо выраженные пики фаз CrB<sub>2</sub> и CrSi<sub>2</sub> появились на рентгенограммах во время термообработки при 800 °C. Содержание Si в осажденных покрытиях не превышало 2 ат.%, объемная доля фаз CrB<sub>2</sub> и CrSi<sub>2</sub> была близкой. Образование данных фаз может быть связано с химической реакцией взаимодействия кремниевой подложки с моноборидом хрома с образованием диборида хрома и дисилицида хрома. Химические реакции между атомами Cr и Si с образованием фазы CrSi<sub>2</sub> ранее зафиксированы при 475°C и 500°C соответственно [334, 335]. Первые пики фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были обнаружены при 1200°C, но сильных пиков от других оксидов хрома и бора не наблюдалось (рис. 101). Отсутствие комплексного окисления вовремя НТ-XRD можно объяснить низкой скоростью нагрева/охлаждения, минимальным термическим растрескиванием покрытия и высокой сплошностью защитных оксидных слоев. Это утверждение хорошо согласуется с тем фактом, что рентгенограмма покрытия Cr-Al-Si-B, которое было охлаждено с 1200 до 20°C, имеет ту же форму, что и при 1200 °C. (Рис. 101а). После отжига при 1300 °C в течение 1 ч покрытие Cr-Al-Si-B на Si, окислялось не полностью. Были обнаружены пики от фаз CrB<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. РЭМ исследование выявило образование слоистой структуры с расположением оксидных слоев SiO<sub>2</sub> → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → CrOx в направлении от поверхности к подложке. Почти все атомы алюминия диффундировали из объема к поверхности покрытия и образовали слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Основной слой соответствует неокисленному покрытию и характеризуется сниженной концентрацией кислорода. Cr и В являются основными элементами этого слоя. В данном слое были заметны дополнительные области диаметром 0,5-1,5 мкм, которые, помимо CrB<sub>2</sub>, также содержали фазы CrSi<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 102). Слой CrSi<sub>2</sub>, наблюдаемый между покрытием и подложкой, образовался в результате диффузии атомов хрома из материала покрытия и их реакции с Si подложкой. Покрытие Cr-Al-Si-B по жаростойкости превосходит известные составы, такие как Cr-Al-Si-N и Cr-Al-B-N. Эксперименты по отжигу покрытий Cr-Al-Si-B, нанесенных на подложки Si, были ограничены температурой плавления кремния (1414 °C).

Таким образом, рентгено-аморфные покрытия Cr-Al-Si-B продемонстрировали высокую твердость до 30 ГПа и превосходную стойкость к окислению до 1300 °C, но высокий коэффициент трения ~ 0,8 и низкую трещиностойкость. Покрытия Cr-Al-Si-B-N имели более низкую твердость в диапазоне 18-20 ГПа и стойкость к окислению до 1100 °C, но низкие коэффициент трения ~0,4 и износ ~ $(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>. Отсутствие трещин при ударных испытаниях объясняется меньшей хрупкостью по сравнению с покрытием Cr-

Al-Si-B. Исследования РЭМ и РФА доказали, что аморфные покрытия Cr-Al-Si-B обладают высокой стойкостью к окислению и стабильностью: процесс интенсивной рекристаллизации начинается только при температурах  $\geq 800$  °С.

Для получения более полной информации о покрытиях в системе Cr-Al-Si-B-N были проведены эксперименты по магнетронному распылению СВС-мишеней:  $x=15$  (ат.-%: 44Cr, 10Al, 44Si, 32B) и  $x=40$  (ат.-% 45Cr, 29Al, 16Si, 10B) в среде Ar и в газовых смесях Ar+15%N<sub>2</sub>, Ar+25%N<sub>2</sub> (табл. 40). Режим МН, напряжение смещения -250В.

Таблица 40 – Характеристики покрытий в системе Cr-Al-Si-B-N

X	%	Состав, ат. %					h, мкм	H, ГПа	E, ГПа	W, %	Глубина окисления, нм		
		N <sub>2</sub>	Cr	Al	Si	B					1100°C	1200°C	1300°C
15	0	64	4	11	21	-	5,5	19,3	261	42	820	1290	-
15	25	47	7	14	17	15	4,5	20,1	223	49	220	300	-
40	0	62	11	21	6	-	2,5	15,1	172	44	1310	1080	-
40	25	45	20	13	6	16	4,7	20,1	205	54	630	850	1300

Основу покрытий составляли фазы CrB (01-089-3587), Cr<sub>2</sub>Al (00-029-0016), Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (00-051-1357), CrN (03-065-2899) (рис. 103). Состав 3 был аморфным. При введении в состав азота повышалась плотность и снижалась дефектность покрытий (рис. 104). Размер кристаллитов CrB (021) ( $2\Theta=38.3^\circ$ ) при переходе от распыления в Ar к Ar-25%N<sub>2</sub> снижался с 18 до 10 нм.

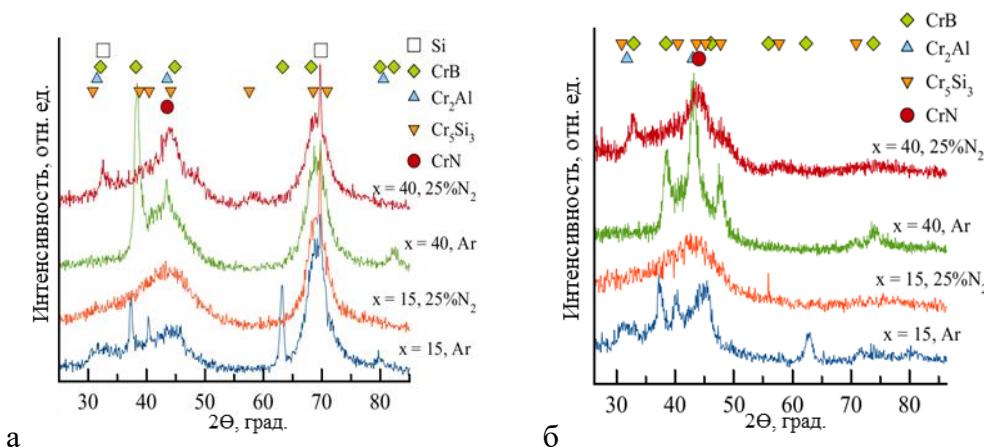


Рисунок 103 – Дифрактограммы покрытий Cr-Al-Si-B-N при съёмке по Бреггу-Брентано (а) и по методу скользящего пучка (б).

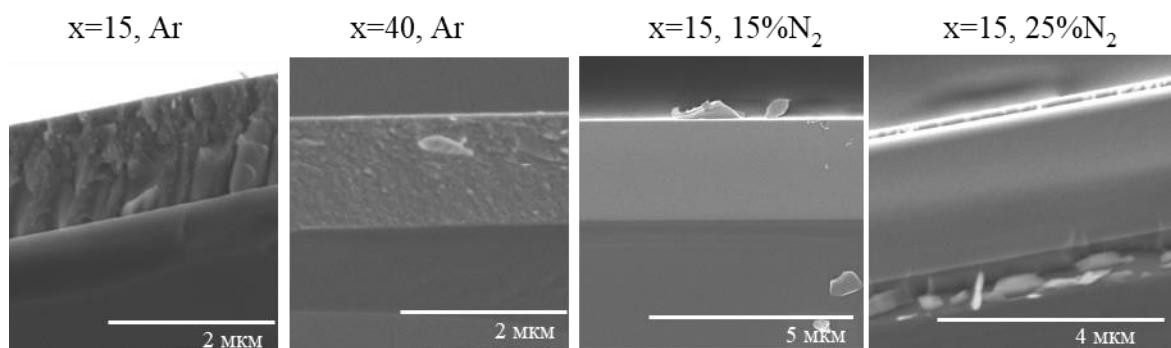


Рисунок 104 – РЭМ-изображения поперечных изломов покрытий CrAlSiBN

Было установлено, что при введении азота в состав покрытий наблюдается пропорциональное повышение твёрдости и упругого восстановления покрытий. Наилучшие результаты  $H=20$  ГПа,  $W=54\%$  наблюдаются для покрытий, полученных из мишени с параметром  $X=40$ , при распылении в  $\text{Ar}-25\%\text{N}_2$  (таблица 40).

Для нагрева до температур 1100, 1200 и 1300°C использовались образцы на подложках из поликорда. Отжиги покрытий на модельных подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показали, что наиболее жаростойким является покрытие Cr-Al-Si-B-N ( $x=40$ , 25% $\text{N}_2$ ), которое сопротивляется окислению до  $T=1300^\circ\text{C}$  при выдержке 1ч (таблица 40). При 1100°C на ОЭСТР-профилях (рисунок 105) заметны пики на кривых Cr, B, O, что говорит о формировании оксидного слоя  $\text{Cr}(\text{BO})_3$ , при 1200-1300°C линии Cr и O, соответствуют оксиду хрома. Во всём диапазоне температур на профилях со стороны подложки заметен слой с приблизительно одинаковыми интенсивностями Cr, Al, B, Si и N. Данный слой является неокисленным покрытием, т.е. покрытие сохраняется до 1300°C включительно.

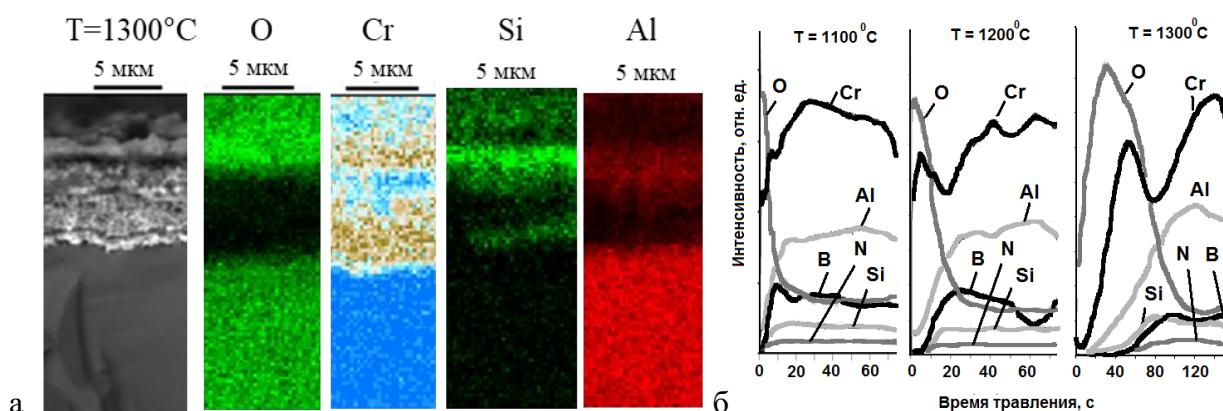


Рисунок 105 – РЭМ-изображение и ЭДС-карты (а), элементные профили (ОЭСТР) для покрытия Cr-Al-Si-B-N ( $X=40$ , 25% $\text{N}_2$ ) после отжигов на воздухе (подложка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Отжиги при температурах 800, 900, 1000 и 1100°C были проведены для покрытий, осаждённых на никелевый жаропрочный сплав XH65BMTЮ. Наилучшие результаты также показали реакционные покрытия, осаждённые из мишени  $x=40$  в среде Ar-25%N<sub>2</sub> (рис. 106, 107).

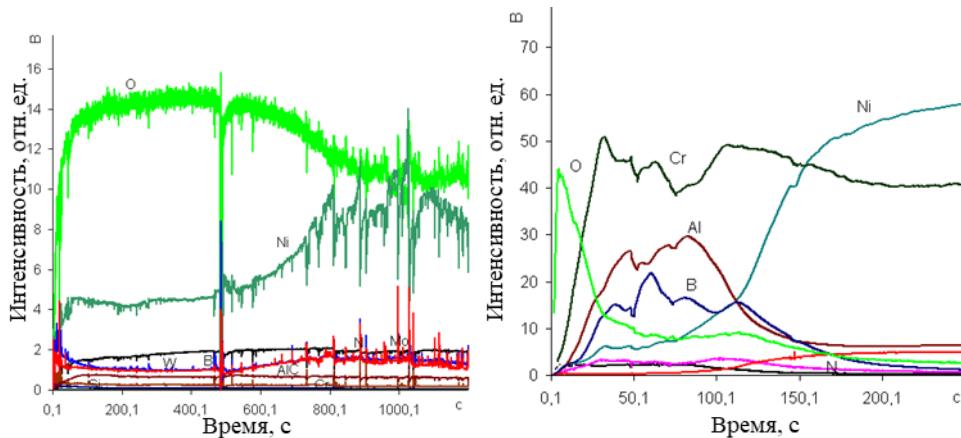


Рисунок 106 – Профили распределения элементов непокрытого сплава XH65BMTЮ и сплава с покрытием Cr-Al-Si-B-N ( $x=40$ , 25% N<sub>2</sub>) после ступенчатых отжигов при 800, 900, 1000 и 1100°C

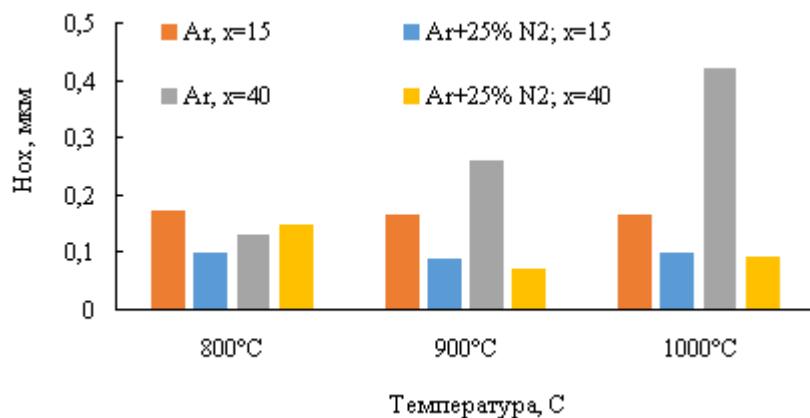


Рисунок 107 – Толщина поверхностной оксидной плёнки, образовавшейся при отжиге покрытий Cr-Al-Si-B-N (подложка XH65BMTЮ)

Согласно данным ОЭСТР, нанесение покрытия Cr-Al-Si-B-N ( $x=40$ , 25% N<sub>2</sub>) позволяет снизить глубину окисления сплава XH65BMTЮ более, чем в 10 раз при ступенчатых отжигах на 800, 900, 1000 и 1100°C.

#### 4.5. Применение защитных жаростойких покрытий

Разработанные покрытия были опробованы для повышения эксплуатационных характеристик из жаропрочных материалов, включая никелевые и молибденовые сплавы, УККМ.

Были проведены эксперименты по нанесению и испытанию покрытий ZrSiB, SiBC и MoSiB, на подложки из углерод-керамического композиционного материала (УККМ) SiC/C Ø30x3 мм. Испытания, проведённые в ООО НПФ «УМГ», включали в себя ступенчатые изотермические отжиги на воздухе при 1200°C с выдержками 1 ч и определение массы. Результаты испытаний выявили, что SiBC(N) и MoSiB обладают наилучшими защитными свойствами и позволяют снизить потерю массы в 1.7-2 раза по сравнению с образцом без покрытия (рис. 108). Проведены исследования методами РФА и РЭМ покрытий на УККМ до и после нагрева. На основании полученных данных составлен акт испытаний.

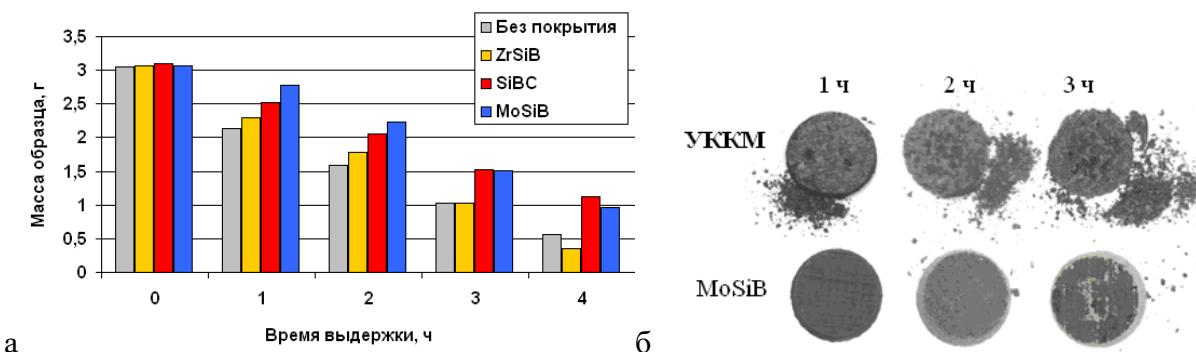


Рисунок 108 – Зависимость массы образцов УККМ от времени отжига при 1200°C (а) и фотографии образцов после испытаний (б)

На ООО «ГрафитЭл-МЭЗ» проведены испытания крепежных болтов печного оборудования (для литья лопаток ГТД) из УУКМ с покрытиями в условиях нагрева (1600°C) и воздействия жидкого Al. Установлено повышение срока службы за счёт нанесения покрытий при обеспечении сохранности, как углеродного волокна, так и углеродной матрицы. Подготовлен отчёт об испытаниях, подтверждающий перспективность ионно-плазменных покрытий SiBCN.

На предприятии АО «Композит» был проведен анализ влияния покрытий MoSiB и ZrSiBN, изготовленных методами МН и ВМИМН (HIPIMS), на высокотемпературную прочность (на растяжение, 750°C) образцов СЛС-никелевых сплавов АЖК и ЭП741НП, полученных методами SLS+HIP+HT. Кривые зависимости напряжения от относительного удлинения для подложки из ЭП741НП и ЭП741НП с покрытиями представлены на рисунке 109, результаты вычислений показаны в таблице 41.

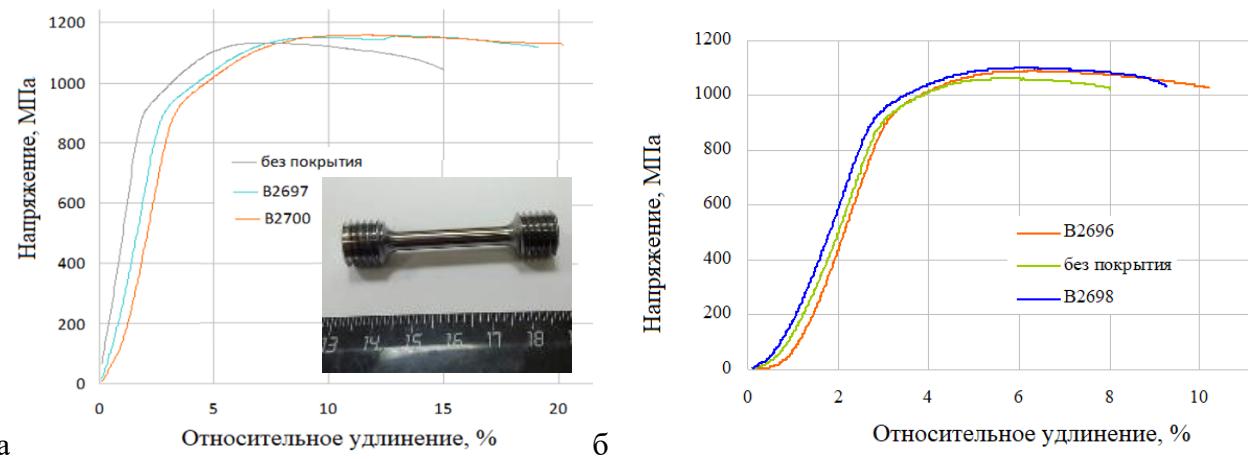


Рисунок 109 – Зависимости напряжения от относительного удлинения для образцов ЭП741НП (а) и АЖК (б) в исходном состоянии и с нанесёнными покрытиями

Таблица 41 – Результаты испытаний образцов ЭП741НП с покрытиями

Сплав	Шифр	h, мкм	Мишень	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %
ЭП741НП	B2697 (MoSiB DCMS, Ar)	4.0	Mo60%SiB	1156	19
	B2700 (ZrSiBN DCMS, 15%N <sub>2</sub> )	2.5	ZrB2-20%Si	1157	20
	Без покрытия	-	-	1130	15
АЖК	B2698 (MoSiB HIPIMS, Ar)	1.0	Mo60%SiB	1090	9
	B2696 (MoSiB DCMS, Ar)	4.0	Mo60%SiB	1090	10
	Без покрытия	-	-	1074	8

Согласно полученным данным, нанесение покрытий позволяют повысить значения предела прочности на 20-30 МПа и относительного удлинения сплавов на 1-5 %, что составляет 10-25% (табл. 41).

Фрактографические исследования областей разрушения методами оптической профилометрии и РЭМ выявили отличия в характере образования и распространения трещин в зависимости от метода нанесения состава и структуры покрытий (рис. 110).

В случае покрытия B2697 (мишень MoSiB, DCMS, ЭП741НП), вблизи места излома на поверхности формируется сетка ярко выраженных кольцевых (ширина 3-5 мкм) и радиальных (100-200 нм) трещин. Расстояние между кольцевыми трещинами вблизи места разрушения составляет 20-25 мкм, между радиальными трещинами 10-20 мкм. Согласно данным ЭДС на дне кольцевых трещин фиксируется сигнал подложки. При удалении от места разрушения наблюдается уменьшение размеров трещин.

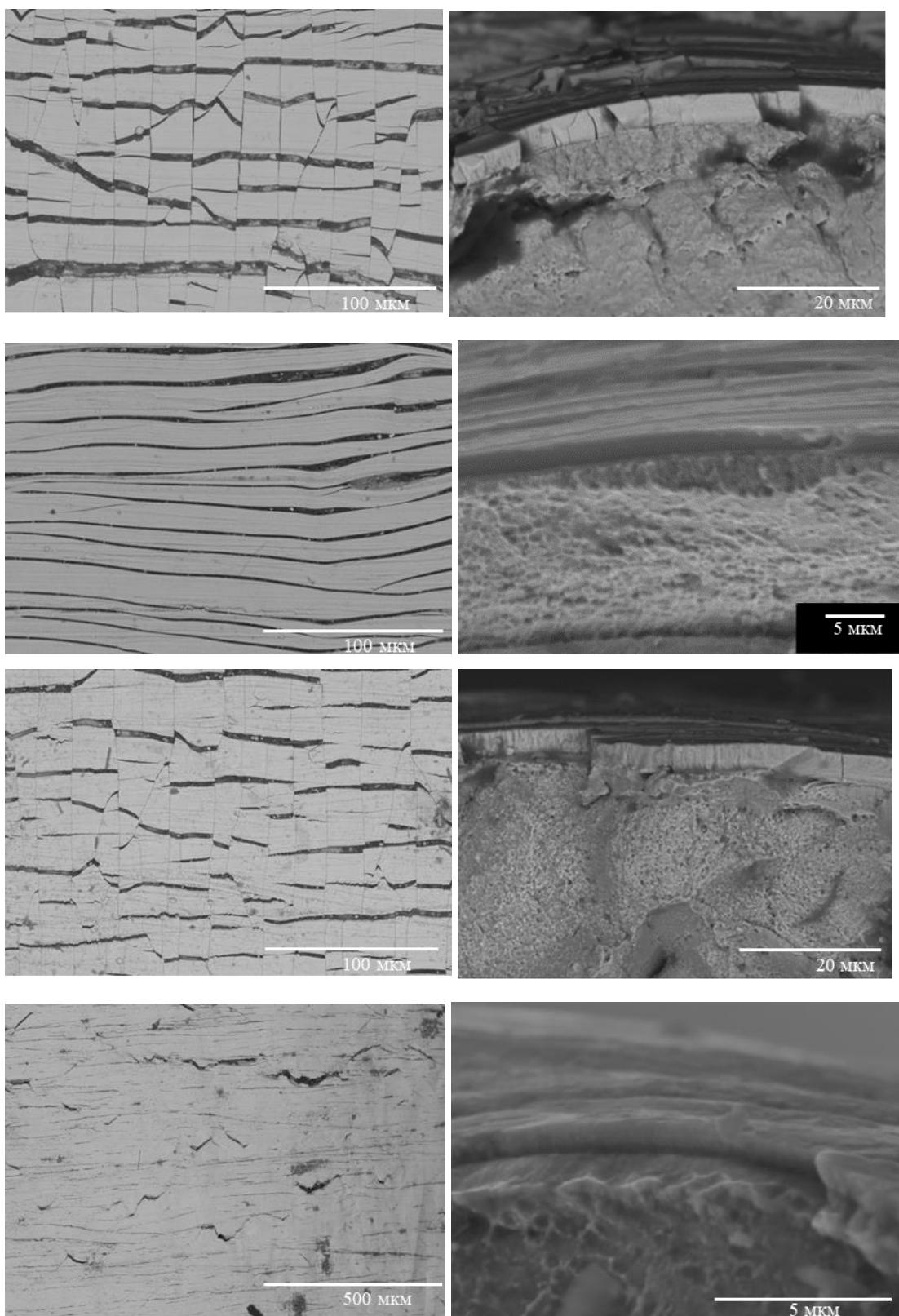


Рисунок 110 – Микрофотографии поверхностей и изломов вблизи зоны разрушения образцов B2697 (MoSiB (60%Si), DCMS, ЭП741НП), B2700 (ZrB<sub>2</sub>-20%Si, DCMS, ЭП741НП), B2696 (MoSiB (60%Si), DCMS, АЖК), B2698 (MoSiB (60%Si), HIPIMS, АЖК),

Из изображения поперечного излома видно, что распространение трещины происходит не по границе покрытие-подложка, а по объёму сплава, что свидетельствует о

высокой адгезионной прочности покрытий. Покрытие ZrSiBN, обладая плотной бездефектной структурой без столбчатых элементов и выраженных границ зёрен (аморфоподобный излом), показало формирование только сетки кольцевых трещин (ширина 2-5 мкм, расстояние между ними 10-20 мкм). Радиальные трещины отсутствовали.

Закономерности формирования сетки трещин для покрытий MoSiB МН на сплаве АЖК аналогичны ситуации с ЭП741НП. Характер трещин существенно изменился при переходе от режима постоянного тока (МН) к высокомощному импульсному распылению (ВМИМН). На поверхности образца присутствуют только кольцевые трещины, радиальные – отсутствуют. Причём наблюдается два типа кольцевых трещин – достаточно узкие и протяжённые с шириной около 1-2 мкм и локальные крупные – с шириной около 10 мкм. В месте утолщения образца трещины отсутствуют. По сравнению с образцом В2696 (МН) образец В2698 (ВМИМН) обладает более высокой трещиностойкостью, что связано с его более плотной структурой и существенно меньшей дефектностью. Повышение механических свойств для покрытий MoSiB, полученных методами МН и ВМИМН, по сравнению с непокрытой подложкой, находится на одном уровне, при том, что их толщины отличаются и составляют 4 и 1 мкм. При использовании ВМИМН покрытие за счёт более высокой плотности позволяет получить те же свойства, что и у покрытия, осаждённого при обычном магнетронном напылении, но при меньшей толщине, т.е. метод ВМИМН более эффективен.

Таким образом, согласно результатам высокотемпературных испытаний на ползучесть, нанесение покрытий MoSiB и ZrSiBN приводило к росту предела прочности и относительного удлинения никелевых сплавов. Образцы, осажденные методом ВМИМН, характеризовались более плотной структурой и более высокой трещиностойкостью по сравнению с покрытиями МН. На основании проведённых испытаний предприятием АО «Композит» был подготовлен акт испытаний № 0111-923 от 17.11.2021 (Приложение Н).

В области нанесения жаростойких покрытий на подложки из жаропрочных сплавов разработано и зарегистрировано ноу-хау «Способ осажденияnanoструктурных покрытий с повышенной жаростойкостью» зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности №30-164-2013 ОИС от 27.06.2013. Авторы: Д.В. Штанский, Е.А. Левашов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.В. Бондарев, А.Н. Шевейко, Ю.С. Погожев. Подготовлена технологическая инструкция ТИ 54-11301236-2022 на процесс получения однослойных и многослойных защитных покрытий методом ионно-плазменного напыления.

#### **4.6. Выводы по разделу**

Для покрытий MoSiB максимальные рабочие температуры, при которых покрытия успешно сопротивляются окислению при нагреве на воздухе, линейно зависят от содержания кремния в покрытиях, что связано с формированием защитных поверхностных слоёв на основе  $\text{SiO}_2$ . Покрытия MoSiB с содержанием кремния на уровне 60 ат.% обладают высокой жаростойкостью при 1000-1200°C, кратковременно выдерживают нагрев до 1500-1700°C и по защитным свойствам превосходят покрытия MoSi<sub>2</sub>. Введение в состав покрытий MoSiB циркония и гафния за счёт уменьшения размера кристаллитов фазы h-MoSi<sub>2</sub> снижают склонность покрытий к растрескиванию при высокотемпературном нагреве.

Легирование покрытий ZrB<sub>2</sub> кремнием в количестве >25 ат.% повышает их стойкость к окислению с 700 до 1400-1500°C за счёт образования защитных слоёв на основе оксида кремния, содержащих кристаллиты ZrO<sub>2</sub>. Покрытия Zr-Mo-Si-B обладают сочетанием высокой твёрдости на уровне 35 ГПа и жаростойкости при температурах 1000-1200°C, а также высокой термической стабильностью, что подтверждают исследования по нагреву покрытий в колонне просвечивающего электронного микроскопа.

Покрытия в системе SiBCN получены с использованием методов ИР и МНВИ. В последнем случае за счёт применения внешнего источника ионов удалось добиться стабильного распыления и повышения скорости формирования покрытий при использовании СВС-мишени с относительно низкой электропроводностью. Наиболее высокий уровень жаростойкости (кратковременно, 1600°C) достигается для покрытий SiBCN с высоким содержанием кремния, тогда как с ростом концентрации углерода повышаются механические и трибологические характеристики покрытий.

В системе CrAlSiBN получены покрытия с жаростойкостью до 1300°C. Высокие защитные свойства покрытий были обусловлены формированием поверхностных плёнок на основе оксидов хрома, кремния и алюминия.

Разработанные жаростойкие покрытия, полученные методами МН, ВМИМН, МНВИ, позволили повысить как срок службы, так и эксплуатационные характеристики жаропрочных материалов, включая никелевые сплавы и углеродные композиционные материалы.

## **Глава 5. Разработка двух- и трёхслойных покрытий с ЭИЛ-подслоем**

### **5.1. Покрытия на основе CrCNiAl**

Многослойные покрытия были нанесены с последовательным использованием способов ЭИЛ, ИКДИ, МН. Кроме того, для сравнения осаждались референсные однослойные покрытия каждым из перечисленных методов в отдельности. Применялись СВС-электроды Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiAl (фазовый состав: Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Ni(Al,Cr), C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [336].

Данные РЭМ и ЭДС для покрытий, полученных методами ЭИЛ, ИКДИ, МН, ИКДИ-ЭИЛ, МН-ЭИЛ, МН-ИКДИ-ЭИЛ, показаны на рис 111. Исследования выявили эффект залечивания трещин ЭИЛ-слоя при нанесении покрытий ИКДИ, МН, и их комбинации. На поверхности покрытия ЭИЛ наблюдаются трещины, капли и конденсированные брызги расплавленного материала электрода. Трещины равномерно распределены по всей поверхности покрытия, их ширина находится в пределах 0,35-2 мкм, занимая площадь составляет около 7 % поверхности. Причиной образования трещин является быстрое охлаждение оплавленных участков в процессе осаждения и возникновение термических напряжений. В локальных участках ЭИЛ покрытие ровное, без дефектов. Для снижения концентрации дефектов было произведены ЭИЛ эксперименты с варьированием среды нанесения (Ar, воздух), частоты, длительности импульсов, напряжения, полярности, скорости вращения электрода и количества проходов. Однако от трещин избавиться не удалось. Решением данной проблемы является нанесение верхнего слоя методами ИКДИ и МН. На поверхности покрытия ИКДИ не обнаружено трещин и пор, участков когезионного разрушения, наблюдаются выраженные включения конденсированной капельной фазы, характерной для покрытий, осаждённых катодно-дуговым методом. Капли сферической формы размером от 0,2 до 45 мкм равномерно распределены и занимают около 13% площади поверхности покрытия. Химический состав капель соответствует составу покрытия, что свидетельствует о плавлении и испарении всех составляющих многофазного катодного материала. Покрытие МН показало однородную морфологию поверхности с минимальным количеством поверхностных дефектов, связанных с частичным оплавлением материала при переносе и с локальным выкрашиванием из-за высоких внутренних напряжений в покрытии. Размер (0,1 – 2 мкм) и концентрация (2 % от площади поверхности) дефектов существенно меньше значений для ИКДИ покрытий. Покрытие ИКДИ, нанесенное поверх покрытия ЭИЛ, унаследовало его рельеф. Относительная площадь трещин снизилась с 7 % (для ЭИЛ) до 1 % (для ЭИЛ-ИКДИ). Покрытие ЭИЛ-МН также унаследовало рельеф нижнего слоя с характерными для него трещинами и брызгами расплавленного материала.

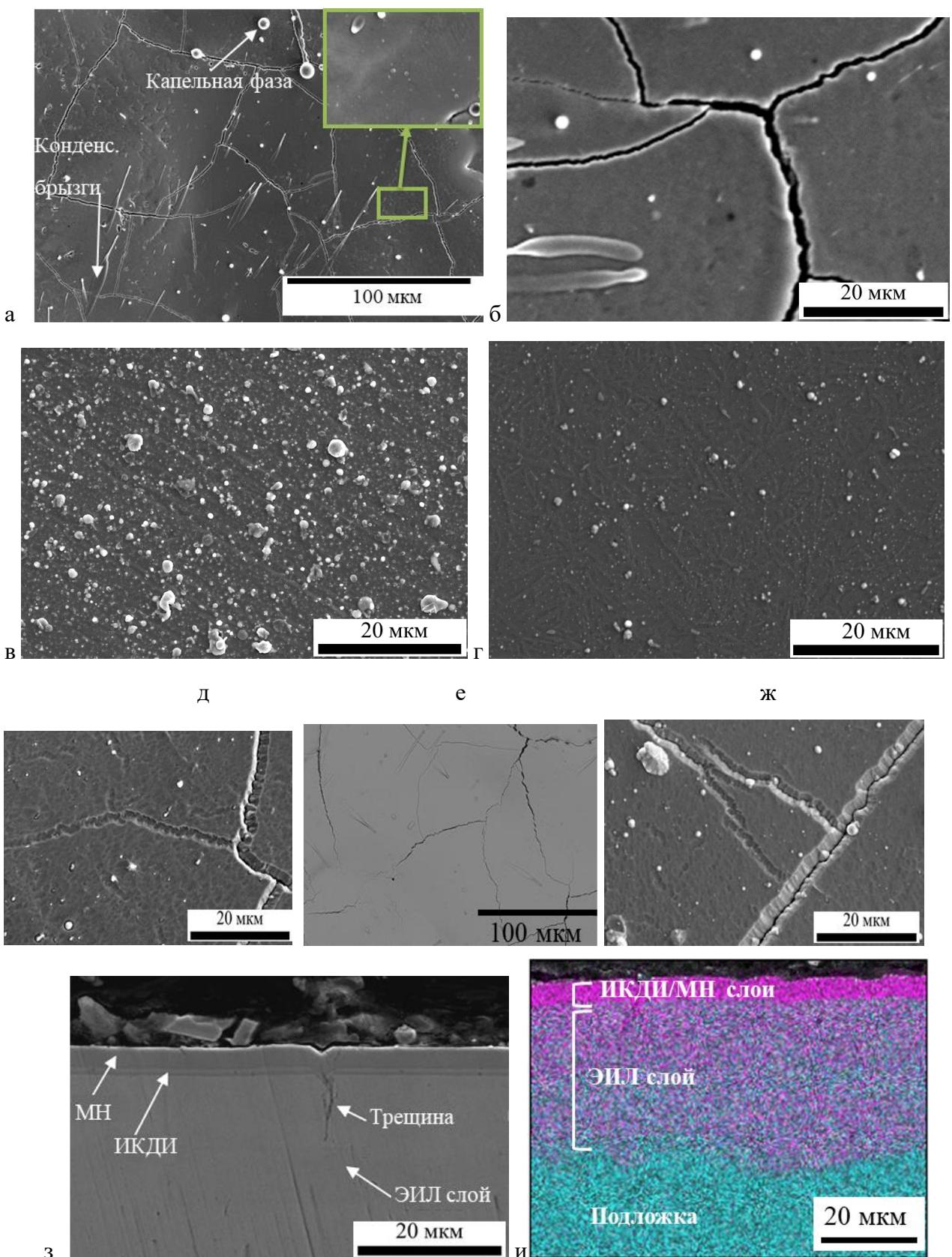


Рисунок 111 – РЭМ-изображения покрытий ЭИЛ (а, б), ИКДИ (в), МН (г), ЭИЛ-ИКДИ (д),  
ЭИЛ-МН (е), ЭИЛ-ИКДИ–МН (ж, з, и)

Площадь трещин после осаждения верхнего МН слоя снизилась до 3-4 % от площади поверхности. Ширина трещин для покрытия ЭИЛ-МН составила 0,2-1,9 мкм, а размеры капельной фазы находились в пределах 0,2 – 2 мкм. Покрытия ЭИЛ-ИКДИ-МН обладает дефектами, присущими трем методам осаждения. После осаждения верхних слоёв двумя методами ИКДИ и МН ширина трещин снизилась на 75 %. То есть нанесение верхнего слоя методами ИКДИ и МН способствует залечиванию трещин ЭИЛ слоя, что также наглядно видно при РЭМ-анализе в режиме cross-section.

На поперечном шлифе многослойного покрытия ЭИЛ-ИКДИ-МН выделяются несколько характерных зон от подложки к поверхности: а) прилегающий к подложке ЭИЛ-слой толщиной 35 мкм; б) слой, образовавшийся в результате очистки поверхности путем ионного травления перед нанесением ИКДИ-покрытия; в) ИКДИ-покрытие толщиной 0,5 мкм; г) внешнее МН-покрытие толщиной около 2,5 мкм. На ЭДС карте поперечного шлифа тонкие верхние слои ИКДИ и МН сливаются, поскольку имеют близкие составы. Однако по ЭДС можно выделить: область стальной подложки с интенсивным сигналом от Fe (выделено голубым на ЭДС-карте); покрытие ЭИЛ с характерным сигналом Cr (соответствует розовому цвету) и Fe, верхние слои ИКДИ и МН, содержащие большое количество Cr. Таким образом, наблюдался выраженный градиент концентрации с плавным переходом от материала подложки (Fe) к составу Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiAl (рис. 111и). Осаждение верхних слоёв методами ИКДИ и МН привело к залечиванию трещин базового ЭИЛ слоя, что хорошо видно при наблюдении поверхности сверху и на поперечном изломе многослойного покрытия (рис. 111ж,з). Параметр Ra ЭИЛ покрытия составил 3,4 мкм. Для покрытий ИКДИ и МН Ra = 460 и 34 нм соответственно. Максимальной шероховатостью (Ra=3,9 мкм) характеризовалось трехслойное покрытие. Высокий уровень шероховатости образца ЭИЛ-ИКДИ-МН связан с наложением макро- и микрорельефов каждого из слоев покрытия: преимущественно ЭИЛ и ИКДИ.

Усреднённые составы покрытий по данным ЭДС представлены в таблице 42. Электроискровое покрытие содержало большое количество железа на уровне 36,4 ат.%. Присутствие материала подложки в составе наносимого слоя является одним из недостатков электроискровых покрытий, т.к. Fe выходит на поверхность, в результате чего снижаются коррозионная стойкость и жаростойкость покрытий. Проблема решается при нанесении тонких покрытий технологиями PVD. Образцы, осажденные методами ИКДИ и МН, показали близкие составы. Также в обоих покрытиях было зарегистрировано небольшое количество Fe (1-1,9 ат. %), что может быть объяснено их относительно малой толщиной, повышенной шероховатостью поверхности, вносящих определённую ошибку в данные ЭДС. Содержание углерода в покрытиях было заметно ниже, чем в используемом электроде (Таблица 42).

Таблица 42 – Элементный состав подложки, электрода и покрытий ЭИЛ-ИКДИ-МН

Образец	Концентрация, ат.%				
	Cr	C	Ni	Al	Fe
ЭИЛ	28,3	26,9	6,9	1,5	36,4
ИКДИ	48,7	37,5	10,7	1,2	1,9
МН	42,9	41,2	13,3	1,6	1
Электрод	27,2	69,6	2,5	0,7	-
Подложка	1,2	2	-	-	96,8

На рис. 112 показаны рентгенограммы подложки (сталь 5140) и покрытий ЭИЛ, ИКДИ, МН, ЭИЛ-ИКДИ-МН на участке  $2\Theta=30-50^\circ$ . На дифрактограмме покрытия ЭИЛ фиксируются пики от компонентов подложки, соответствующие фазам  $\alpha$ -Fe (JCPDS 06-0696) и  $\gamma$ -Fe (JCPDS 52-0513). Также зарегистрированы пики от фазы твердого раствора Fe (Ni, Cr) (JCPDS 44-1292). Широкий пик с максимумом при  $2\Theta = 45,4^\circ$  свидетельствует об образовании аморфной фазы. Это положение соответствует фазе на основе  $\text{NiAl}_x$  (JCPDS 81-2963), что хорошо согласуется с данными ПЭМ. Объемные доли фаз для покрытия ЭИЛ составили 72%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , 15%  $\text{Fe}(\text{Ni},\text{Cr})$ , 13%  $\text{NiAl}_x$ . Для покрытия ИКДИ обнаружены пики от фаз  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{NiAl}_x$ . Размер зерна  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , определенный по самой сильной линии (113), был равен 23 нм. Объемные доли фаз составили 71%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и 28%  $\text{NiAl}_x$ . Для образца МН наблюдался широкий пик в диапазоне  $2\Theta=35-45^\circ$ . Уширение свидетельствует о мелкодисперсной или рентгеноаморфной структуре, что можно объяснить физическими особенностями метода получения. В отличие от метода ИКДИ, в котором поток состоит из ионов и расплавленных частиц катодного материала, в методе МН при осаждении все компоненты электрода переходят в атомарное состояние. Из-за конкурирующего роста фаз кристаллическая структура не успевает сформироваться, образуется аморфное покрытие. Для трехслойного покрытия также наблюдался широкий пик в положении  $2\Theta=35-45^\circ$ , связанный с большой толщиной верхнего МН слоя, перекрывающего сигнал от слоев ЭИЛ и ИКДИ.

По данным ПЭМ и ЭДС (рис. 113) слой ЭИЛ содержал три структурных компонента: 1) вытянутые зерна, соответствующие твердому раствору на основе Fe с растворенными в нем хромом и никелем (темные участки на микрофотографиях); 2) аморфные зерна, содержащие большое количество никеля и алюминия (светлые участки); 3) кристаллические зерна на основе карбида хрома (серые участки). На электронограмме, снятой с площади  $\sim 3$  мкм, обнаружены рефлексы от фаз  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и твердого раствора Fe (Ni, Cr). Уширенное кольцо соответствует аморфной фазе. Положение кольца ( $d = 0,195$  нм) близко к значению  $d = 0,199$  нм для кристаллической фазы  $\text{NiAl}_x$  и хорошо согласуется с данными ЭДС-анализа.

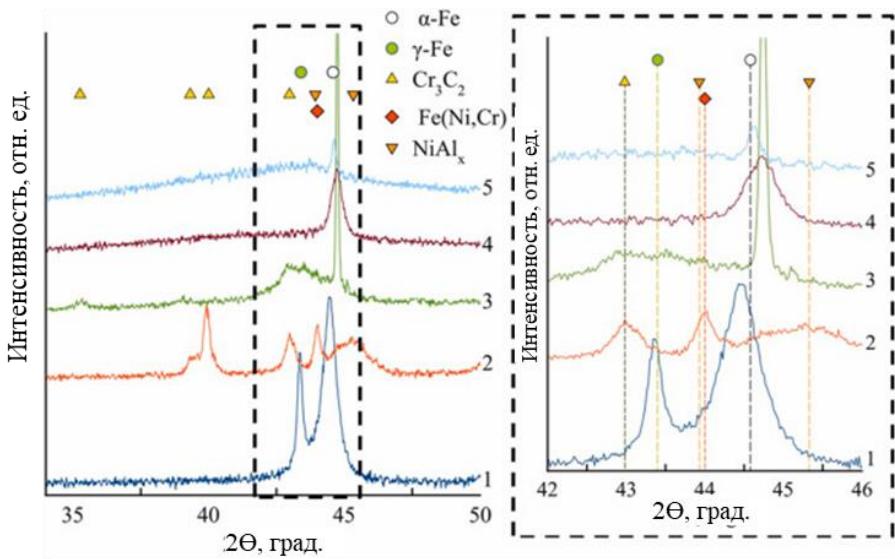


Рисунок 112 – Дифрактограммы: 1 – подложка, 2 - ЭИЛ, 3 - ИКДИ, 4 - МН, 5 – покрытие  
ЭИЛ-ИКДИ-МН

По темнопольным изображениям структуры и электронограммам были определены межплоскостные расстояния  $d = 0,353$  нм и  $0,222$  нм для  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $0,203$  нм для  $\text{Fe}(\text{Ni}, \text{Cr})$ . К слою ЭИЛ примыкает промежуточный слой, образовавшийся в результате очистки, заключающейся в подаче положительного потенциала на подложку при дуговом разряде в течение 1–2 мин и приложении отрицательного напряжения смещения в течение 5 мин. Промежуточный слой был близок по составу и структуре к слою ЭИЛ. Следующий слой ИКДИ имел столбчатую структуру с диаметром элементов  $10\text{--}20$  нм (рис. 113). Электронограмма покрытия показала наиболее выраженные рефлексы с межплоскостным расстоянием  $d = 0,202$  и  $0,175$  нм, соответствующие фазе  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Ни никель, ни алюминий на темнопольных изображениях обнаружены не были. Однако обнаружено уширенное кольцо с межплоскостным расстоянием  $0,194$  нм, которое можно отнести к фазе  $\text{NiAl}_x$ . Верхний МН-слой имел аморфную структуру: на электронограммам наблюдалось уширенное кольцо.

Подложка характеризовалась значениями  $H=6$  ГПа,  $E=226$  ГПа и  $W=18\%$  (табл. 43). Покрытие ЭИЛ показало более высокие значения: твердость  $13$  ГПа, модуль Юнга  $261$  ГПа и упругое восстановление  $40\%$ . Покрытие ИКДИ обладало самыми высокими механическими свойствами:  $H = 24$  ГПа,  $E = 305$  ГПа и  $W = 59\%$ . Образец МН характеризовался  $H = 19$  ГПа,  $E = 248$  ГПа и  $W = 55\%$ , что на  $\sim 20$ ,  $19$  и  $7\%$  ниже показателей для ИКДИ. Схожие значения твердости  $H\sim 22$  ГПа и модуля упругости  $E\sim 250$  ГПа были определены для газотермических покрытий  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ . Покрытия ЭИЛ, ИКДИ и МН позволяют увеличить твердость подложки в  $\sim 2$ ,  $\sim 4$  и  $\sim 3$  раза, соответственно. Анализируя значения  $H/E$  и  $H^3/E^2$  (табл. 43), можно предположить, что максимальной износостойкостью будет обладать покрытие ИКДИ, показавшее высокие значения  $H/E=0.079$  и  $H^3/E^2=0.149$  ГПа.

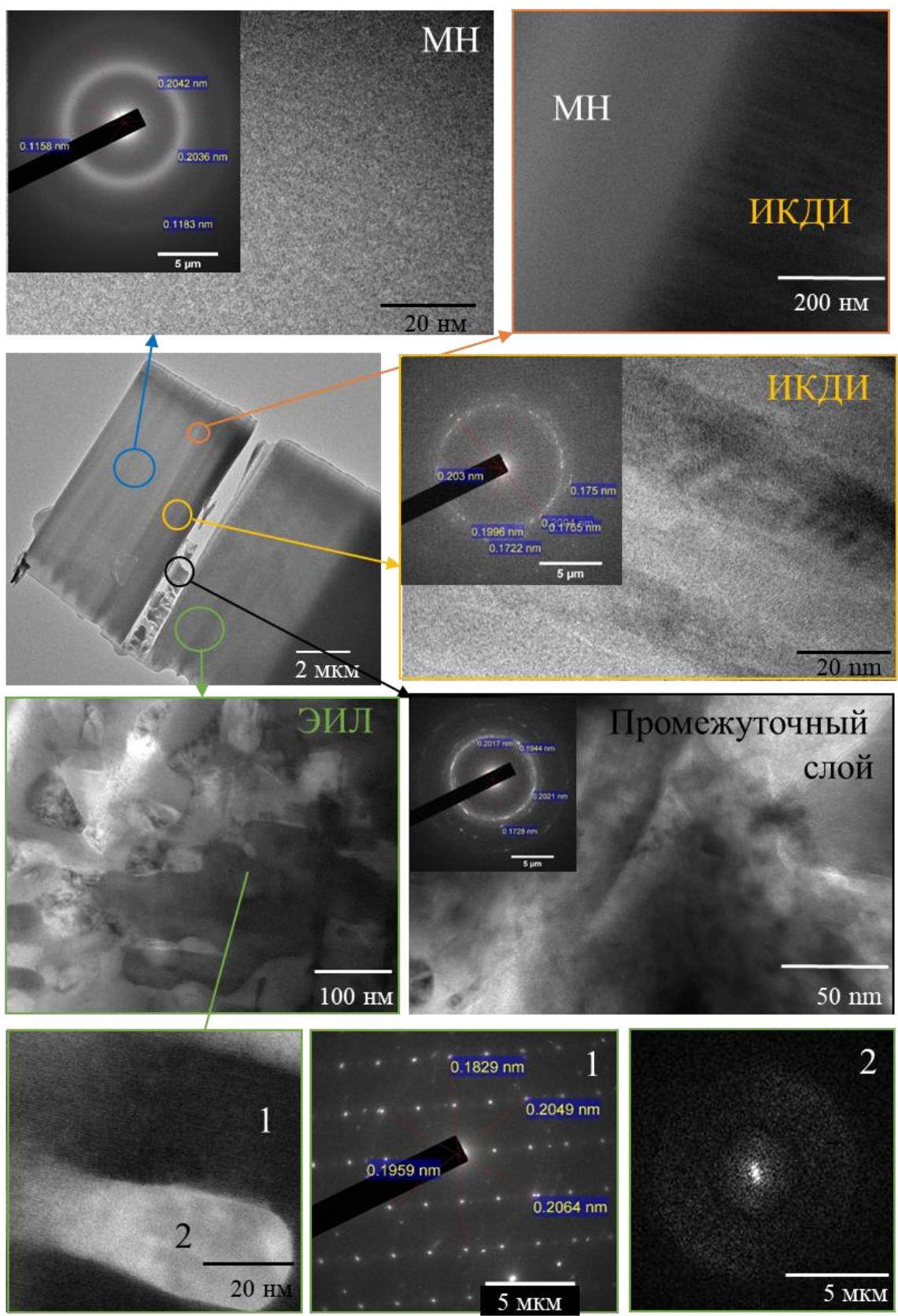


Рисунок 113 – ПЭМ-изображения и электронограммы ЭИЛ, переходного слоя, ИКДИ и МН  
слоев многослойного покрытия

Таблица 43 – Механические свойства подложки и покрытий ЭИЛ-ИКДИ-МН

Образец	H, ГПа	E, ГПа	W, %	H/E	$H^3/E^2$ , ГПа
ЭИЛ	13	261	40	0,050	0,032
ИКДИ	24	305	59	0,079	0,149
МН	19	248	55	0,077	0,112
Подложка	6	226	18	0,027	0,004

Однослоенное покрытие ЭИЛ имело самый низкий из рассмотренных покрытий коэффициент трения ( $f$ ) (рис. 114). Среднее значение на дистанции от 0 до 150 м составляло  $f=0.25$ . Покрытие ИКДИ на дистанции 0-15 м показывал  $f=0.45$ , после чего величина плавно возрастала и на пробеге 60 м достигала значений, соответствующих  $f$  подложки (0.8). Для МН  $f$  возрастал от 0.2 до 0.9 на дистанции 0-8 м, что свидетельствует об износе покрытия (рис. 115). Испытание по определению  $f$  многослойного покрытия прервалось на дистанции 15 м, что было связано со скачком  $f$  до значений, превышающих 1, а также - с резким ростом усилия, необходимого для вращения диска. При таких условиях машина трения автоматически останавливает измерение. Ситуация может быть объяснена совокупностью высокой шероховатости и твёрдости поверхности многослойных покрытий, которая приводит к интенсивному износу контр-тела в процессе трения. В случае покрытий с высоким уровнем шероховатости поверхности в процессе трения образуются частицы износа, которые распределяются по впадинам поверхности и остаются в зоне трибо-контакта, оказывая дополнительное абразивное воздействие. Это приводит к росту  $f$  и интенсивному износу материала контр-тела. В случае относительно гладкой поверхности продукты износа не имеют сцепления с поверхностью и удаляются из зоны контакта.

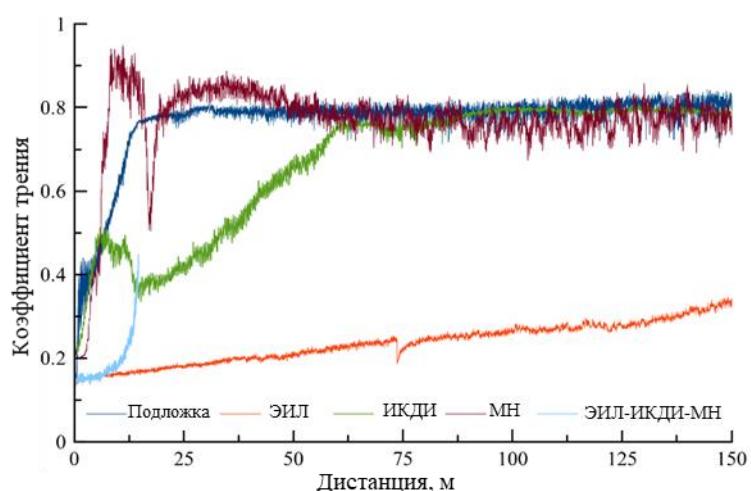


Рисунок 114 – Зависимость коэффициента трения от дистанции пробега для подложки, ЭИЛ, ИКДИ, МН, ЭИЛ-ИКДИ-МН покрытий

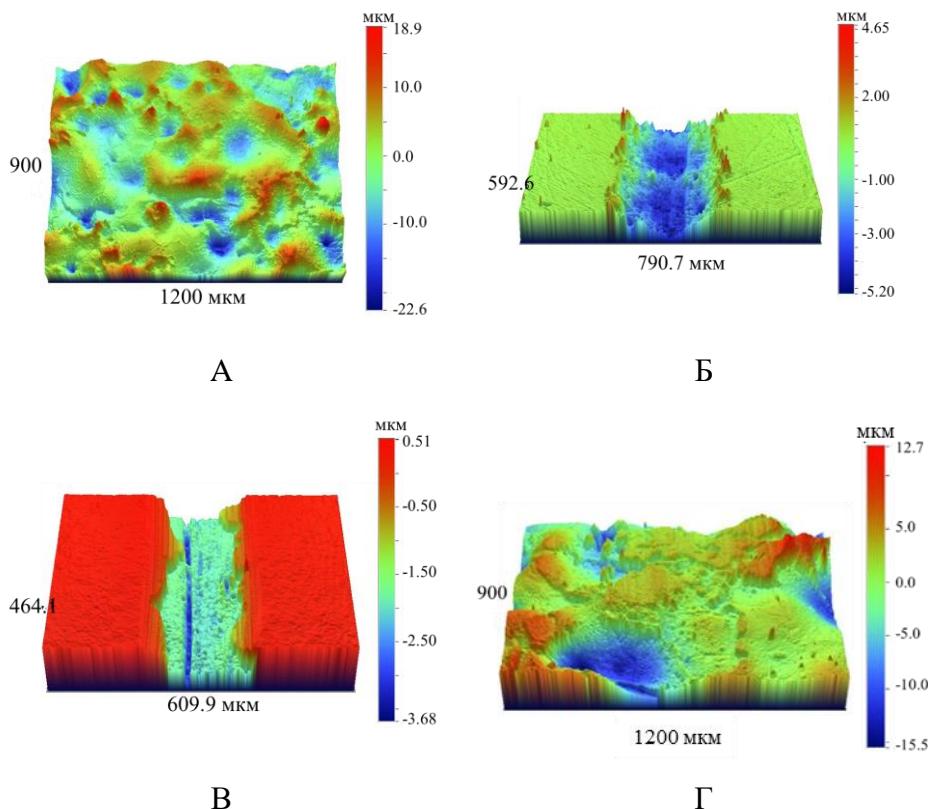


Рисунок 115 – Трёхмерные изображения канавок износа покрытий ЭИЛ (а), ИКДИ (б), МН (в) ЭИЛ-ИКДИ-МН (г) при испытаниях с нагрузкой 1 Н

Покрытие ЭИЛ практически не подвергалось износу (рис. 115). В тоже время образцы ИКДИ и МН показали приведённый износ  $1,98 \times 10^{-4}$  и  $1,10 \times 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ , соответственно. Износ покрытия ЭИЛ-ИКДИ-МН трудно определить из-за большой шероховатости ( $R_a=3,9 \mu\text{м}$ ) и непродолжительного воздействия контр-тела на поверхность покрытия. Однако в зоне трибоконтакта наблюдались плоские области, являющиеся следствием контактного изнашивания многослойного покрытия. В случае шероховатой поверхности в процессе трения происходит срезание отдельных выступов поверхности и износ происходит по локальным площадкам, на которые действует высокая удельная нагрузка. Покрытия на основе  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  полученные методами газотермического напыления SAPS, HVAF и HVOF обычно показывают абразивный характер износа, сопровождающийся отслоением и вырыванием карбидных частиц покрытия [337]. Отметим, что для покрытий ЭИЛ, ИКДИ, МН и ЭИЛ-ИКДИ-МН не наблюдалось отслоений в ходе трибологических испытаний. Таким образом, наилучшим комплексом трибологических свойств, а именно - низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью обладало покрытие ЭИЛ.

Результаты электрохимических исследований покрытий в 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  показаны на рис. 116. Значения потенциала свободной коррозии  $\phi$  и плотности тока коррозии  $i_{\text{corr}}$  приведены в табл. 44. Установившиеся потенциалы свободной коррозии составляют -208, -198, -194 и -203 мВ для покрытий ЭИЛ, ИКДИ, МН и ЭИЛ-ИКДИ-МН, соответственно.

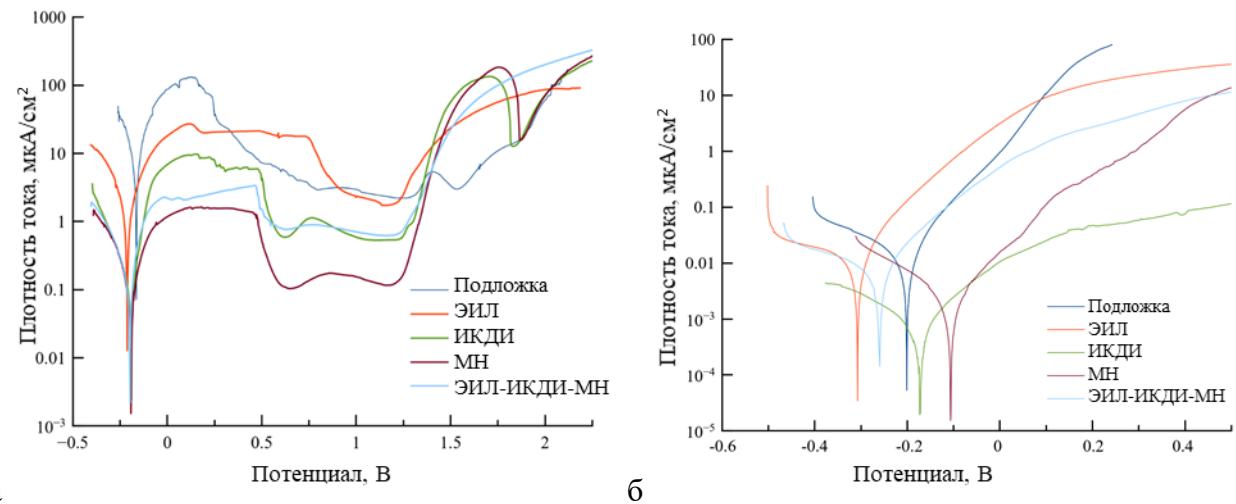


Рисунок 116 - Поляризационные кривые для покрытий и подложки в полулогарифмических координатах при исследовании в среде 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а) и 3,5%NaCl (б)

Таблица 44 – Электрохимические свойства подложки и покрытий ЭИЛ-ИКДИ-МН

Образец	1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$		3,5 % NaCl	
	$\varphi$ , мВ	$i_{\text{corr}}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\varphi$ , мВ	$i_{\text{corr}}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
ЭИЛ	-208	480	-308	13,3
ИКДИ	-198	70	-173	0,74
МН	-194	71	-107	2,24
ЭИЛ-ИКДИ-МН	-203	95	-262	7,69
Подложка	-190	4500	-201	14,54

Все покрытия в серной кислоте находились в устойчивом пассивном состоянии. При анодной поляризации в диапазоне 0.5-2.0 В для всех покрытий наблюдался активационный пик плотности тока, связанный с окислением карбида хрома с последующей изоляцией поверхности оксидными слоями. Отметим, что потенциал коррозии ( $\varphi$ ) всех покрытий, нанесенных на стальную подложку, соответствует потенциалу свободной коррозии Fe (-190 мВ). Величина плотности тока коррозии ( $i_{\text{corr}}$ ) для покрытия ЭИЛ составила  $480 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , что ~10 раз ниже плотности тока коррозии железа ( $4500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Оба покрытия ИКДИ и МН имели  $i_{\text{corr}} = 70 \pm 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Плотность тока коррозии многослойного покрытия была в 5 раз ниже значения  $i_{\text{corr}}$  для однослойного покрытия, полученного методом ЭИЛ.

Электрохимические исследования покрытий в 3,5 % NaCl (рис. 116 и табл. 44) показали, что потенциал свободной коррозии снижается в следующем ряду однослойных покрытий ЭИЛ (-308 мВ) → ИКДИ (-173 мВ) → МН (-107 мВ). Многослойное покрытие обладает более положительным потенциалом (-262 мВ) по сравнению с образцом ЭИЛ. Все

покрытия в соленой воде также находятся в устойчивом пассивном состоянии. Величина  $i_{corr}$  для покрытия ЭИЛ составила  $13.3 \text{ мА/см}^2$ , что близко к  $i_{corr}$  железа. Самой низкой плотностью тока коррозии  $0.74 \text{ мА/см}^2$  обладало покрытие ИКДИ. Для покрытия МН величина  $i_{corr}$  составила  $2,24 \text{ мА/см}^2$ . Многослойное покрытие, в свою очередь показало  $i_{corr} = 7,69 \text{ мА/см}^2$ , что на 40% меньше значений для однослойного образца ЭИЛ. Покрытия  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$ , полученные методами ЭИЛ, ИКДИ, МН и ЭИЛ-ИКДИ-МН, превосходят известные покрытия наиболее близкого состава. Покрытия  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  полученные на стали методом газопламенного напыления, показали потенциал свободной коррозии  $-496 \text{ мВ}$  и плотность тока коррозии  $400 \text{ мА/см}^2$  в  $3,5\%$   $\text{NaCl}$  [338]. Образцы  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ , осажденные методом плазменного напыления на сталь, обладали  $\varphi \sim -660 \text{ мВ}$  и  $i_{corr} \sim 101 \text{ мА/см}^2$  [234].

Таким образом, покрытия успешно защищают сталь от воздействия  $1\text{N H}_2\text{SO}_4$  и  $3,5\%$   $\text{NaCl}$ . А получение многослойных покрытий снижает плотность тока коррозии базового ЭИЛ слоя минимум в 1,7 раза.

Предварительно были проведены эксперименты с целью определения критической температуры, при которой электроискровые покрытия сохраняют свои защитные свойства при выдержке на воздухе в течение 1 ч. Было выявлено, что ЭИЛ образцы полностью окисляются при температурах  $900$  и  $1000$   $^\circ\text{C}$ . Согласно данным, полученным в результате предварительных испытаний и анализу литературных источников, в которых жаростойкость покрытий ЭИЛ, МН, ЭИЛ-МН на основе карбида титана ( $\text{TiC-NiAl}$ ,  $\text{TiC-NiCr}$ ) определялась в интервале  $600\text{-}800$   $^\circ\text{C}$ , для покрытий ЭИЛ, ИКДИ, МН и ЭИЛ-ИКДИ-МН была выбрана температура отжигов, равная  $800$   $^\circ\text{C}$ .

Оценка жаростойкости производилась по изменению концентрации кислорода, на основе ОЭСТР-профилей отожженных покрытий (рис. 117). За глубину окисления принималась толщина слоя, в котором концентрация кислорода превышала 10 ат.%. Видно, что после окислительного отжига на поверхности покрытия ЭИЛ образовался слой оксида (рис.117а). Глубина проникновения кислорода составила 1.5 мкм. В случае покрытия ИКДИ глубина проникновения кислорода составила 0.3 мкм, в то время как 80% покрытия сохранилось, что говорит о его высоких защитных свойствах (рис.117б). Для покрытия МН наблюдалось окисление на глубину 0.3 мкм, что близко к образцу ИКДИ. Важным отличием от покрытия ИКДИ являлось активное протекание диффузионных процессов при нагреве покрытия МН. Из материала подложки в сторону покрытия происходило движение атомов железа, концентрация которого в слое покрытия достигала 15 ат%. Атомы Ni и Cr диффундировали из покрытия в противоположном направлении в сторону подложки с образованием двух слоев на границе «покрытие-подложка» (рис. 117в). Слой, расположенный ближе к подложке, преимущественно содержал хром с небольшим количеством углерода ( $\sim 10$  ат.%). Второй слой, следующий за первым, содержал Fe, Cr и Ni.

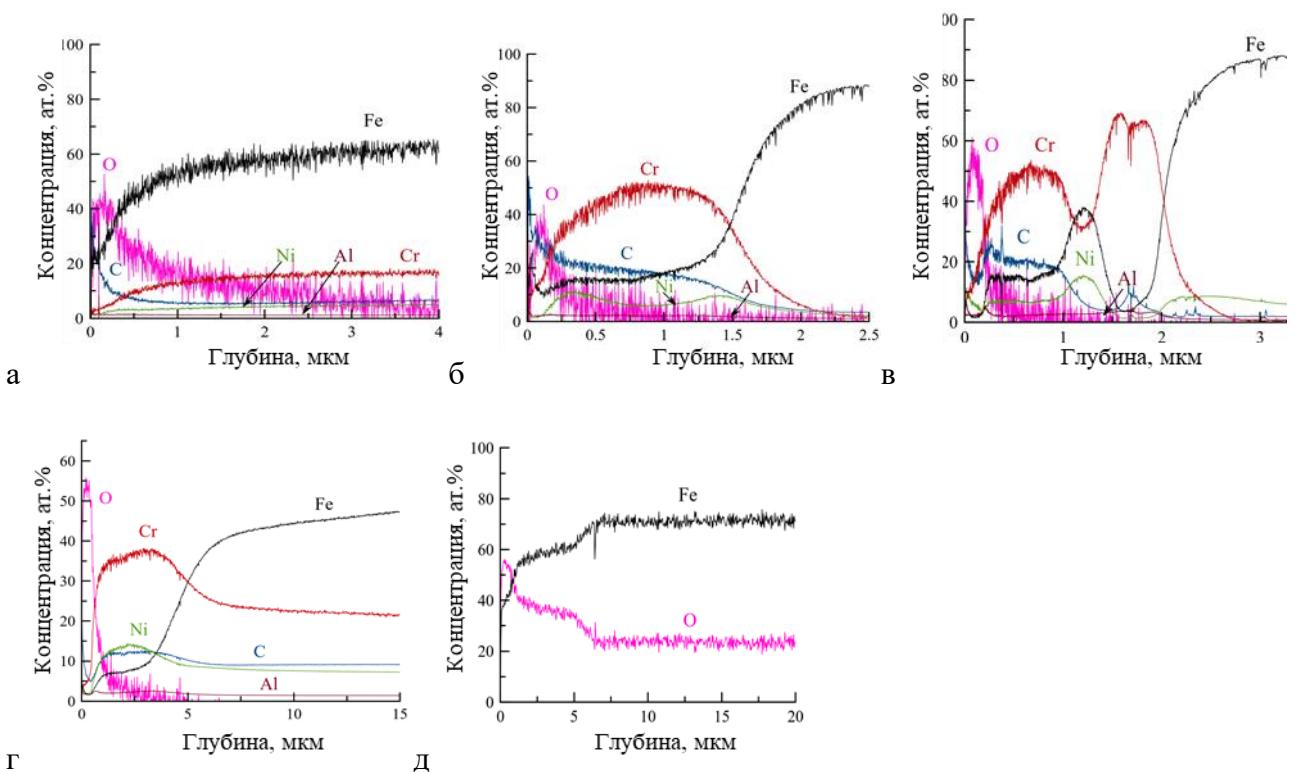


Рисунок 117 – Профили распределения элементов по данным ОЭСТР в покрытиях ЭИЛ (а), ИКДИ (б), МН (в), ЭИЛ-ИКДИ-МН (г) и подложки (д) после отжига на воздухе при 800 °С

Разница в диффузионно-барьерных свойствах покрытий может быть связана с их структурой. При сравнение кристаллической, нанокомпозитной и аморфной структуры, последняя показала полное превосходство с точки зрения жаростойкости, термической стабильности и диффузионно-барьерных свойств за счет отсутствия зерен и их границ, а, следовательно, отсутствия контакта внешней атмосферы с подложкой. Однако, в работе [339] при сравнении покрытий с разной структурой было выявлено, что покрытия с аморфной и кристаллической структурой показывают высокую скорость диффузии, а образцы со смешанной (нанокомпозитной) структурой демонстрируют лучшие диффузионные барьерные свойства. Исходя из данных РФА, можно сделать заключение о том, что покрытие МН обладает наноразмерной структурой с размером зерен на уровне 1-2 нм. Таким образом, более 50% материала - это границы зерен, которые являются каналами поверхностной диффузии. Диффузионные процессы могут быть также объяснены выраженным метастабильным состоянием и более низкой термической стабильностью МН покрытий.

Для покрытия, полученного по гибридной технологии, наблюдалась повышенная по сравнению с покрытием ЭИЛ концентрация кислорода на поверхности, равная 55 ат.%(рис.117г). В тоже время глубина проникновения кислорода составляла 1 мкм, что на 30% ниже данных, полученных для базового ЭИЛ слоя. При этом можно выделить два бескислородных участка: первый, находящийся на глубине 1-5 мкм, по-видимому,

соответствует слою ИКДИ-МН, второй, обнаруживаемый при глубине  $>5$  мкм, соответствует слою ЭИЛ. После отжига непокрытой подложки формируется оксидный слой толщиной  $\sim 7$  мкм (рис.10д). На глубине, превышающей 7 мкм, концентрация кислорода была постоянной и составила  $\sim 25$  ат.%. Данный участок может быть связан с диффузией кислорода в материал подложки. При окислении железа при температурах  $>575$  °С формируется сложная трехслойная окалина  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{Fe}_3\text{O}_4$ – $\text{FeO}$ , кислород и железо диффундируют навстречу друг другу сквозь оксидные слои [340].

Все исследованные покрытия  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiAl успешно защищают стальную подложку от окисления: образцы ЭИЛ, ИКДИ, МН и ЭИЛ-ИКДИ-МН повышают стойкость стали соответственно в 5, 23, 7 и 7,5 раз за счет образования оксида хрома. Нанесение верхних слоев ИКДИ и МН приводит к росту жаростойкости базового ЭИЛ слоя на 30%

Таким образом, для осаждения однослойных и многослойных покрытий методами ЭИЛ, ИКДИ, МН и их последовательного сочетания ЭИЛ-ИКДИ-МН, успешно использовались многофазные композитные СВС-электроды  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiAl, изготовленные методом СВС-литья. Исследования покрытий показали, что концентрация поверхностных дефектов снижалась в ряду ЭИЛ→ИКДИ→МН. Использование ионно-плазменных технологий привело к залечиванию и герметизации трещин базового слоя ЭИЛ. Покрытие ЭИЛ содержало фазы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{Ni},\text{Cr})$  и  $\text{NiAlx}$ . Образец ИКДИ содержал  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{NiAlx}$ . Покрытие МН обладало аморфной структурой, образовавшейся в результате конкурирующего роста фаз. Структура трехслойного покрытия наследовала особенности каждого отдельного слоя. Покрытие ЭИЛ при близком модуле упругости имело твёрдость 13 ГПа и упругое восстановление 40%, что в два раза выше значений непокрытой стальной подложки. Дальнейшее увеличение механических свойств достигалось при нанесении слоёв ИКДИ и МН. Покрытие ИКДИ обладало максимальными значениями твердости 24 ГПа, модуля упругости 305 ГПа и упругого восстановления 59%. Самым низким коэффициентом трения 0.25 и высокой износстойкостью обладало покрытие ЭИЛ. Образцы ИКДИ и МН износились на  $\sim 60$  и  $\sim 10$  м испытания соответственно. Испытание по определению  $f$  многослойного покрытия прервалось на дистанции 15 м, в результате скачка  $f>1$  и высокой шероховатости покрытия ( $\text{Ra}=3.9$  мкм). Согласно электрохимическим испытаниям в 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , величины плотности тока коррозии покрытий ЭИЛ, ИКДИ, МН и ЭИЛ-ИКДИ-МН составили 480, 70, 71 и 95  $\text{мкА}/\text{см}^2$ . При использовании в качестве среды 3,5 %  $\text{NaCl}$ , плотности тока коррозии составили 13.3, 0.74, 2.24 и 7.69  $\text{мкА}/\text{см}^2$  для образцов ЭИЛ, ИКДИ, МН и ЭИЛ-ИКДИ-МН. Осаждение верхних ИКДИ и МН слоев позволило снизить плотность тока коррозии базового ЭИЛ в  $\sim 5$  и  $\sim 2$  раза в среде 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 3,5 %  $\text{NaCl}$  соответственно. Одноступенчатые изотермические отжиги при температуре 800°C показали, что глубина проникновения кислорода в покрытие ЭИЛ составила 1,5 мкм. Несмотря на одинаковую

глубину проникновения О (0.3 мкм) для образцов ИКДИ и МН, во время отжигов образца МН происходило диффузионное взаимодействие покрытия с подложкой. Осаждение покрытий ЭИЛ-ИКДИ-МН способствовало снижению глубины окисления базового ЭИЛ слоя на 30%. Покрытия Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiAl, полученные методом ЭИЛ, ИКДИ, МН и ЭИЛ-ИКДИ-МН могут применяться для защиты стальных изделий от износа, воздействия высоких температур и коррозионных сред. Сочетание стадий ЭИЛ-ИКДИ-МН позволяет модифицировать структуру и улучшить защитные свойства электроискровых покрытий.

## 5.2. Покрытия на основе TiCNiAl

Многослойные покрытия были получены с помощью технологии ЭИЛ-МН с использованием электрода TiC-NiAl [341]. Для сравнения исследовались однослойные покрытия, полученные отдельно каждым из методов. Дополнительно был изготовлен и исследован образец после проведения механической обработки покрытия ЭИЛ с целью снижения шероховатости поверхности.

Элементные составы подложки и покрытий представлены в таблице 45. Для исследования влияния уровня шероховатости поверхности на измерения методом ЭДС, элементный состав определяли, как для образцов ЭИЛ, так и для полированных образцов ЭИЛ<sub>пол</sub>. Содержание Ti, Ni и Cr в покрытиях были близкими, но образец ЭИЛ<sub>пол</sub> показал более высокое содержание Fe и Si и более низкое содержание C и O. Эта разница хорошо объясняется наличием загрязнений поверхности из-за высокой шероховатости покрытия ЭИЛ. Поскольку электроискровое легирование приводит к локальному плавлению подложки, материал подложки принимал участие в формировании покрытия. Таким образом, в дополнение к элементам, перенесенным с электрода TiCNi, ЭИЛ и ЭИЛ<sub>пол</sub> покрытия содержали элементы подложки, такие как Fe, Si, Mn и Cr.

Таблица 45 – Элементный состав ЭИЛ-МН покрытий (данные ЭДС)

Материал	Концентрация. ат. %									
	Ti	C	Ni	Al	Fe	Si	Mn	Cr	Ar	O
Подложка	-	9.0	-	0.1	89.0	0.6	0.6	0.7	-	-
ЭИЛ	14.0	28.4	2.9	0.1	41.6	0.4	0.3	0.5	-	11.8
ЭИЛ <sub>пол</sub>	13.0	24.7	3.0	0.1	50.0	0.8	0.3	0.4	-	8.0
МН	32.2	45.8	8.0	10.1	1.2	-	-	-	2.5	-

Покрытие МН содержало 32,2 ат. % Ti, 45,8 ат. % C, 8,0 ат. % Ni и 10,1 ат. % Al. Наличие Fe (1,2 ат. %) в МН-покрытии можно объяснить его относительно малой

толщиной, в результате чего регистрируется сигнал от подложки при использовании метода ЭДС, тогда как наличие ~ 2,5 ат. % Ar можно объяснить применением высокого напряжения смещения в процессе осаждения. Кислород в МН-покрытии не обнаружен. Дополнительное исследование методом ОЭСТР выявило, что в покрытиях МН все элементы были равномерно распределены по толщине.

На рис. 118 представлены типичные РЭМ-изображения и рентгенограммы покрытий ЭИЛ и МН, а также двухслойных покрытий, полученных комбинацией этих методов.

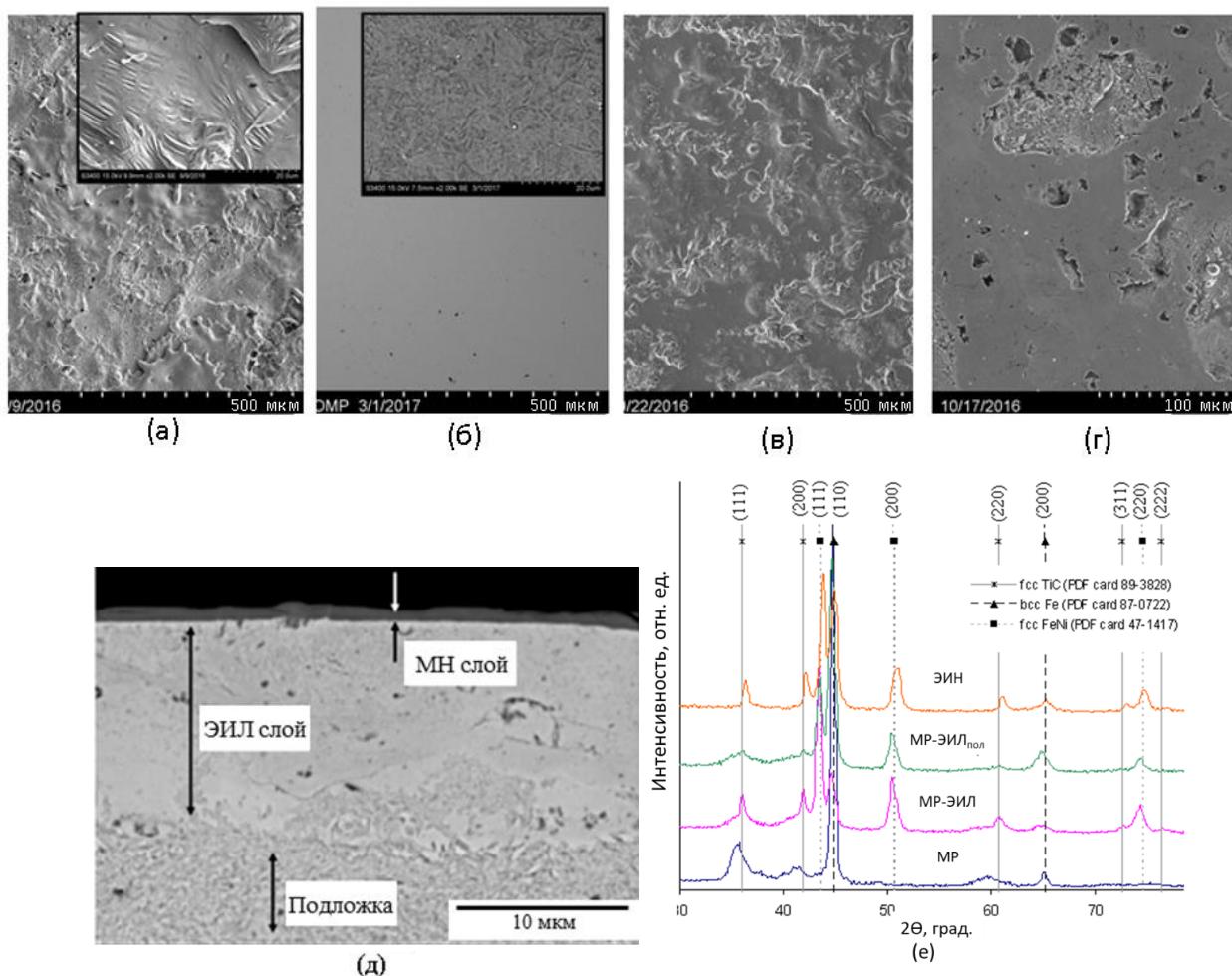


Рисунок 118 - РЭМ-изображения: вид сверху (а-г) и поперечный излом (д) покрытий ЭИЛ (а), МН (б), МН-ЭИЛ (в) и МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> (г, д). Рентгенограммы покрытий (е).

Покрытие ЭИЛ, нанесенное на стальную подложку с помощью электрода TiCNi, не имело трещин, на поверхности выявлялись большие области затвердевшего стального расплава (рис. 118 а). МН-покрытие (рис. 118 б) имело однородную и гладкую морфологию поверхности с небольшим количеством поверхностных дефектов (поры или локальные отслоения), возникающих либо из-за дефектов подложки (рис. 118 б, вставка), либо из-за высокого уровня внутренних напряжений в покрытии. МН-покрытие, нанесенное поверх ЭИЛ-слоя, унаследовало его рельеф (рис. 118 в). После предварительной полировки подслоя

ЭИЛ на двухслойном покрытии МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> было обнаружено множество плоских участков (рис. 118 г). На рис. 118е показано РЭМ-изображение СЭМ поперечного шлифа двухслойного покрытия МН-ЭИЛ<sub>пол</sub>. Подслой ЭИЛ толщиной 10 мкм был без трещин и имел низкую пористость. Отдельные поры диаметром 0,3–0,5 мкм заметны на РЭМ-изображении в виде темных сферических включений. Покрытие МН толщиной 0,8 мкм имело плотную структуру.

Рентгенограммы покрытий ЭИЛ, МН, МН-ЭИЛ и МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> представлены на рис. 118е. Помимо пиков от подложки, наблюдаемых при  $2\theta = 44,6$  и  $65,3$  град, остальные пики на рентгенограмме МН-покрытия соответствовали отражениям от плоскостей (111), (200) и (220) ГЦК - фазы на основе карбida титана. Покрытие МН имело преимущественную ориентацию (111). Размер кристаллитов TiC, определенный по пикам (111), (200) и (220), находился в диапазоне 4–6 нм. Параметр решетки МН-покрытия составлял 0,434–0,437 нм, что выше, чем у объемного TiC (0,433 нм). Высокое значение параметра решетки покрытия можно объяснить высоким уровнем остаточных сжимающих напряжений. На рентгенограмме покрытия ЭИЛ выявлялись три кристаллические фазы: ОЦК-Fe (карточка PDF 87-0722), ГЦК-FeNi (PDF 47-1417) и ГЦК-TiCx (PDF 89-3828). Размер зерна TiCx, рассчитанный по рефлексам (111), (200), (220), составил 12–21 нм, что выше, чем у МН-покрытия. В отличие от образца МН, покрытие ЭИЛ не имело текстуры. Параметр решетки фазы TiCx составлял около 0,427 нм. Уменьшение параметра решетки по сравнению с МН-образцом можно объяснить, как отклонением состава покрытия ЭИЛ от стехиометрии, так и наличием растягивающих напряжений. Рентгенограммы покрытий МН-ЭИЛ и МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> аналогичны однослоиному покрытию ЭИЛ.

Для исключения влияния высокой шероховатости поверхности на значения твердости электроискровых покрытий, испытания методом наноиндентирования проводились на поперечных шлифах. Механические свойства покрытия приведены в таблице 46. Подслой ЭИЛ характеризовался  $H=13$  ГПа,  $E=180$  ГПа и  $W=45\%$ . Измеренное значение твердости покрытия ЭИЛ покрытия было аналогично значению, полученному ранее для покрытий Ti-C-Ni, полученных ЭИЛ подложки из титанового сплава. Твердость ЭИЛ-покрытия в два раза выше, чем у подложки 40Х, но ниже, чем у TiC (~30 ГПа) из-за наличия связующего Fe. Покрытие МН Ti-C-Ni-Al продемонстрировало твердость 34 ГПа, что немного выше, чем для тройных систем, таких как Ti-C-Al, Ti-C-Ni. (27–31 ГПа). Образец МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> обладал твердостью 29 ГПа, модулем упругости 200 ГПа и упругим восстановлением 75%.

Таблица 46 - Механические свойства покрытий

No.	Покрытие	Н. ГПа	Е. ГПа	W. %
1	ЭИЛ (поперечный шлиф)	13	180	45
2	МН	34	270	77
3	МН-ЭИЛ <sub>пол</sub>	29	200	75

После испытаний на трещиностойкость (100 Н) на поверхности относительно мягкого ЭИЛ покрытия трещин, сколов и отслоений не наблюдалось (рис. 119а). Внутри отпечатка на поверхности твердого МН-покрытия, напротив, образовалась хорошо развитая сеть микротрещин (рис. 119б). Высокая стойкость покрытия ЭИЛ к зарождению и распространению трещин может быть объяснена несколькими факторами: наличием пластичных зерен на основе Fe, высокой адгезионной прочностью, низкими остаточными напряжениями из-за формирования градиента состава внутри электроискрового покрытия. Напротив, резкая граница между МН-покрытием и стальной подложкой является концентратором напряжений. Осаждение подслоя ЭИЛ с высокой шероховатостью поверхности значительно повысило трещиностойкость МН-покрытия (рис. 119 в). Разрушение покрытия МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> было аналогично ситуации с покрытием МН (рис. 119г).

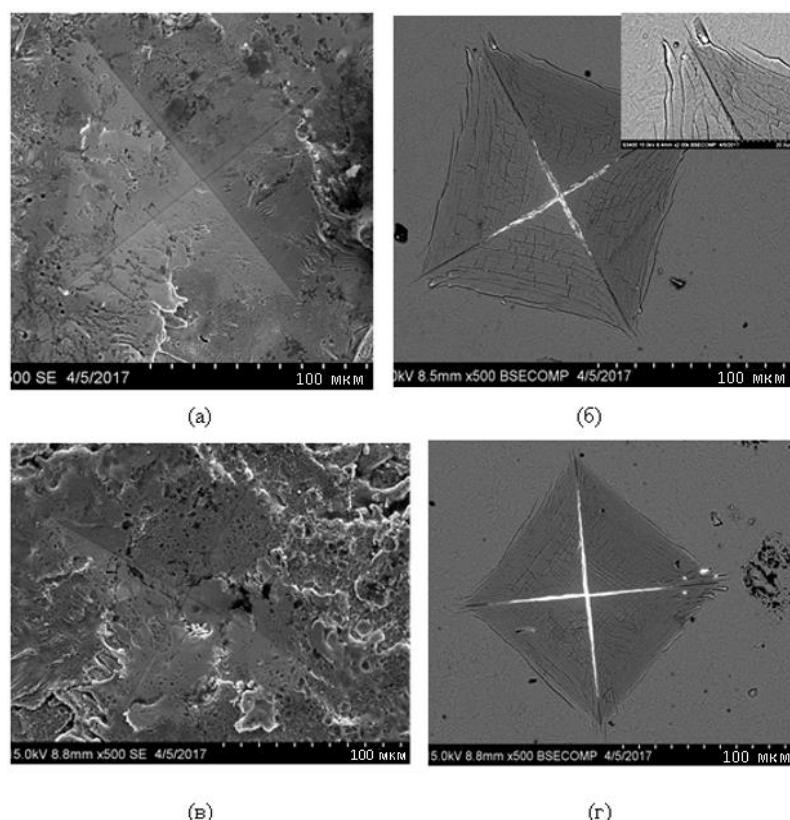


Рисунок 119 - РЭМ-изображения поверхности покрытий ЭИЛ (а), МН (б), МН-ЭИЛ (г) и МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> (г) после микроиндентирования

На рис. 120 представлена зависимость коэффициента трения ( $f$ ) от дистанции при трибологических испытаниях покрытий ЭИЛ, МН, МН-ЭИЛ и МН-ЭИЛпол с использованием контртела 440С при нормальной нагрузке 1 Н. Микрофотографии характерных дорожек износа (покрытия 2 и 3) и участков износа на поверхности материала контртела (образцы 1, 2, 3 и 4) также показаны на рисунке 120. После непродолжительного этапа приработки (30 м) электроискровое покрытие продемонстрировало относительно стабильный  $f$  со средним значением около 0,55 (кривая 1). Коэффициент трения МН-покрытия достиг максимума 0,33 на 15 м пробега, после чего снизился до уровня 0,25 (кривая 2). Аналогичные значения  $f$  были получены для покрытий Ti-C-Al и Ti-C-Ni (0,25-0,3). Покрытие МН-ЭИЛ (кривая 3) показало близкие значения  $f \sim 0,55$ , что и покрытие ЭИЛ. Их относительно высокие значения  $f$  можно объяснить высокой шероховатостью поверхности ЭИЛ-слоя ( $R_a = 8$  мкм).

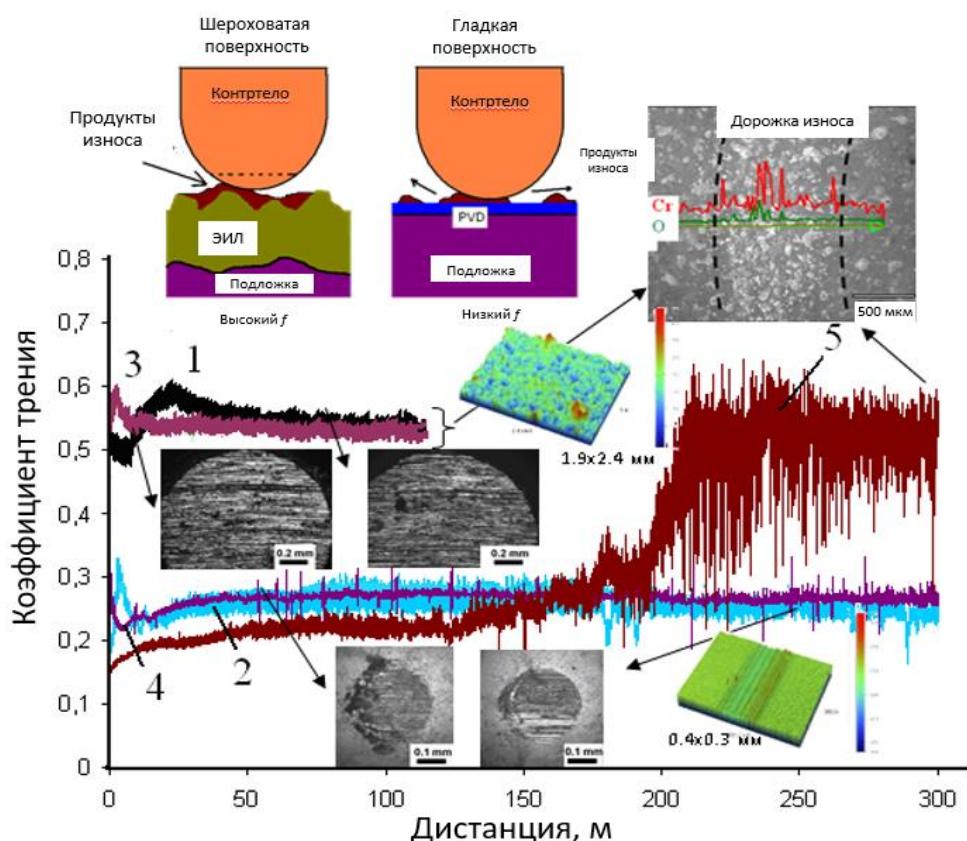


Рисунок 120 - Коэффициенты трения в зависимости от дистанции с соответствующими изображениями РЭМ и оптической профилометрии областей трибо-контакта. Схема, иллюстрирующая различное поведение покрытий ЭИЛ и МН при износе. 1 – ЭИЛ ( $R_a = 8$  мкм), 2 – МН ( $R_a = 0,05$  мкм), 3 – МН-ЭИЛ ( $R_a = 8$  мкм), 4 – МН-ЭИЛпол ( $R_a = 0,1$  мкм), 5 – ЭИЛпол ( $R_a = 0,1$  мкм).

Для улучшения фрикционных характеристик покрытия МН-ЭИЛ подслой ЭИЛ был предварительно отполирован до шероховатости 0,1 мкм. Однослойное эталонное покрытие ЭИЛ<sub>пол</sub> продемонстрировало низкий  $f$  около 0,2 в начале испытания, но после 200 м  $f$  резко увеличился из-за сильного износа материала контртела. Поверхность трибоконтакта была покрыта продуктами износа, которые идентифицировались с помощью ЭДС анализа как оксиды железа и хрома (рис. 120). Покрытие МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> показало низкий (0,25) и стабильный  $f$  в течение всего времени испытания. Оптические изображения поверхности материала контртела после испытаний покрытий ЭИЛ и МН-ЭИЛ показали интенсивный абразивный износ (рис. 120). Скорость износа шариков при трении покрытий МН и МН-ЭИЛ<sub>пол</sub>, наоборот, была низкой (рис. 120). Диаметр следа износа увеличивался в ряду: 530 (МН) → 540 (МН-ЭИЛ<sub>пол</sub>) → 1200 (МН-ЭИЛ) → 1410 мкм (ЭИЛ). Детальное исследование поверхности образцов ЭИЛ, МН-ЭИЛ и МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> после проведения трибологических испытаний с использованием как РЭМ, так и оптической профилометрии не выявило заметного абразивного износа покрытий. Напротив, следы износа, наблюдаемые на поверхности МР-образца, позволили определить величину  $V_w$  на уровне  $4,6 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>, что хорошо согласуется с данными, полученными для покрытий Ti-Al-C-(N).

Схема, иллюстрирующая различное поведение покрытий ЭИЛ и МН при скользящем трибологическом контакте, приведена в верхней части рис. 120. Известно, что высокая шероховатость поверхности при относительно высокой твердости покрытия приводит к интенсивному износу материала покрытия. В случае шероховатой поверхности (покрытия ЭИЛ и МН-ЭИЛ) образующиеся частицы износа заполняют канавки поверхности и остаются в зоне трибологического контакта. Это приводит к высокому коэффициенту трения и интенсивному износу материала. При относительно гладкой поверхности (покрытия МН и МН-ЭИЛ<sub>пол</sub>) продукты износа не прилипают к ней и удаляются из зоны контакта.

Подводя итог, можно сделать вывод, что покрытие ЭИЛ демонстрирует высокую износостойкость, но и высокий коэффициент трения. Основным недостатком покрытия МН, которое является твердым и имеет низкий  $f$  по сравнению со сталью 40Х, является его пониженная износостойкость. Двухслойное покрытие МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> наоборот показало наилучшее сочетание трибологических характеристик.

На рис. 121 представлены РЭМ-изображения отпечатков на поверхности покрытий ЭИЛ, МН и МН-ЭИЛ, подвергнутых динамическим ударным испытаниям при нагрузках 500 и 1500 Н в течение  $10^5$  циклов. Глубины (Н) и объемы отпечатков (V), рассчитанные по данным профилометрии, приведены в таблице 47. В зависимости от приложенной нагрузки покрытия проявляли различную стойкость к ударно-динамическому воздействию. Покрытие МН показало худшую ударопрочность при малой нагрузке из-за интенсивной пластической деформации стальной подложки непосредственно под покрытием.

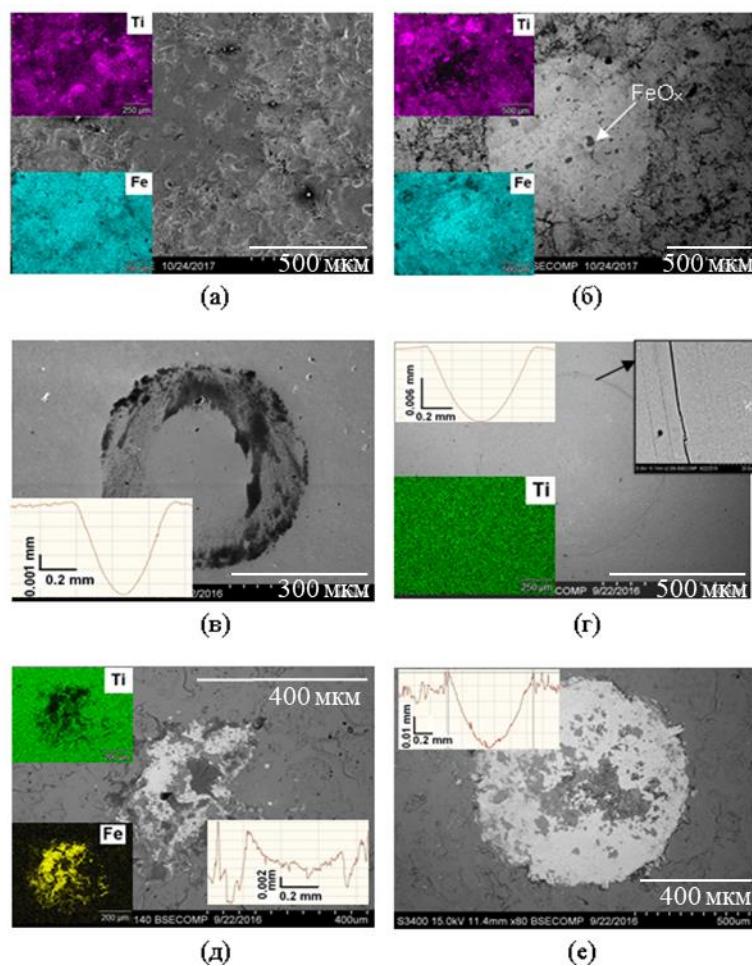


Рисунок 121 - РЭМ-изображения отпечатков на поверхности ЭИЛ (а, б), МН (в, г) и МН-ЭИЛ (д, е) покрытий после динамических ударных испытаний при нагрузках 500 (а, в, д) и 1500 Н (б, г, е) с соответствующими 2D-профилями и ЭДС картами распределения Ti и Fe (вставки).

Таблица 47 - Геометрические характеристики кратеров после ударных испытаний

№	Покрытие	Нагрузка, Н			
		500		1500	
		V, $\times 10^4$ мкм <sup>3</sup>	H, мкм	V $\times 10^6$ мкм <sup>3</sup>	H, мкм
1	ЭИЛ	4.7	5	6.5	40
2	МН	9.5	6	0.7	15
3	МН-ЭИЛ	0.4	2	4.7	35
4	МН-ЭИЛ <sub>пол</sub>	1.5	3	2.1	25

Из-за малой толщины твердое МН-покрытие, нанесенное на относительно мягкий материал, легко деформируется вместе с подложкой и поэтому не может обеспечить высокого сопротивления при нагружении. Из-за относительно высокой адгезионной прочности в МН-покрытии не было выявлено отслоений (рис. 121 в). Покрытие ЭИЛ продемонстрировало более высокую стойкость к ударному износу по сравнению с

покрытием МН при низкой нагрузке: величина потери массы была почти в два раза ниже. Покрытия МН-ЭИЛ и МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> продемонстрировали превосходную износостойкость при нагрузке 500 Н (таблица 47), хотя верхний МН-слой был частично разрушен (микрофотографии РЭМ-ЭДС на рис. 121е).

Покрытие МН также выдержало испытания на динамический удар при нагрузке 1500 Н в течение  $10^5$  циклов, хотя глубина проникновения твердосплавного шарика превышала его толщину в 15 раз. Элементы подложки не были обнаружены внутри отпечатков с помощью ЭДС анализа. РЭМ-изображение МН-покрытия после испытания выявило кольцевые трещины, образовавшиеся на краю отпечатка (рис. 121г (вставка)). В случае электроискрового покрытия из-за пластической деформации подложки глубина отпечатка превышала толщину покрытия в 4 раза. Тем не менее, покрытие сохранилось, о чем свидетельствует отсутствие сигнала ЭДС от подложки (рис. 121б). Стойкость к динамическому ударному воздействию оценивали путем сравнения объема отпечатков (табл. 47). Результаты показали, что повышение ударопрочности примерно в 2,2 (МН-ЭИЛ) и 3 раза (МН-ЭИЛ<sub>пол</sub>) по сравнению с однослойным покрытием ЭИЛ было достигнуто после нанесения верхнего МН слоя. По результатам СЭМ-ЭДС образца МН-ЭИЛ выявлялось значительное разрушение МН-слоя (рис. 121е).

На рис. 122 представлены РЭМ-изображения и соответствующие ЭДС карты участков износа после микроабразивных испытаний. Покрытие ЭИЛ показало высокую износостойкость. Из-за высокой шероховатости поверхности покрытие имело контакт с контртелом только на отдельных участках, где наблюдались следы от алмазных частиц (рис. 122 а, участок 1), тогда как на соседних участках не было выявлено признаков износа (рис. 122 а, участок 2). Основные элементы покрытия, Ti и Fe, видны на соответствующих ЭДС-картах. МН-покрытие полностью износилось (вероятно, из-за малой толщины); выявлялся материал подложки на дне участка абразивного воздействия (рис. 112б). Покрытие МН-ЭИЛ продемонстрировало частичное разрушение верхнего слоя, в местах трибологического контакта. МН-слой практически износился на поверхности образца МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> из-за большой площади контакта. Оставшиеся участки МН-покрытия, наблюдаемые на дне участка абразивного воздействия (выделены прямоугольником на рис. 112г), свидетельствуют о высокой стойкости подслоя ЭИЛ. Таким образом, можно сделать вывод, что абразивная стойкость покрытий ЭИЛ и МН-ЭИЛ была намного выше, чем у образцов МН и МН-ЭИЛ<sub>пол</sub>.

Потенциалы коррозии всех покрытий соответствовали значению для стальной подложки (табл. 48), поскольку даже незначительная пористость приводит к растворению железа. Электроискровое легирование приводит к увеличению шероховатости и удельной

площади поверхности примерно в 1,4 раза. Контрольный ЭИЛ электрод TiCNi имеет ток коррозии в 75 раз меньше, чем у стальной подложки (табл. 48).

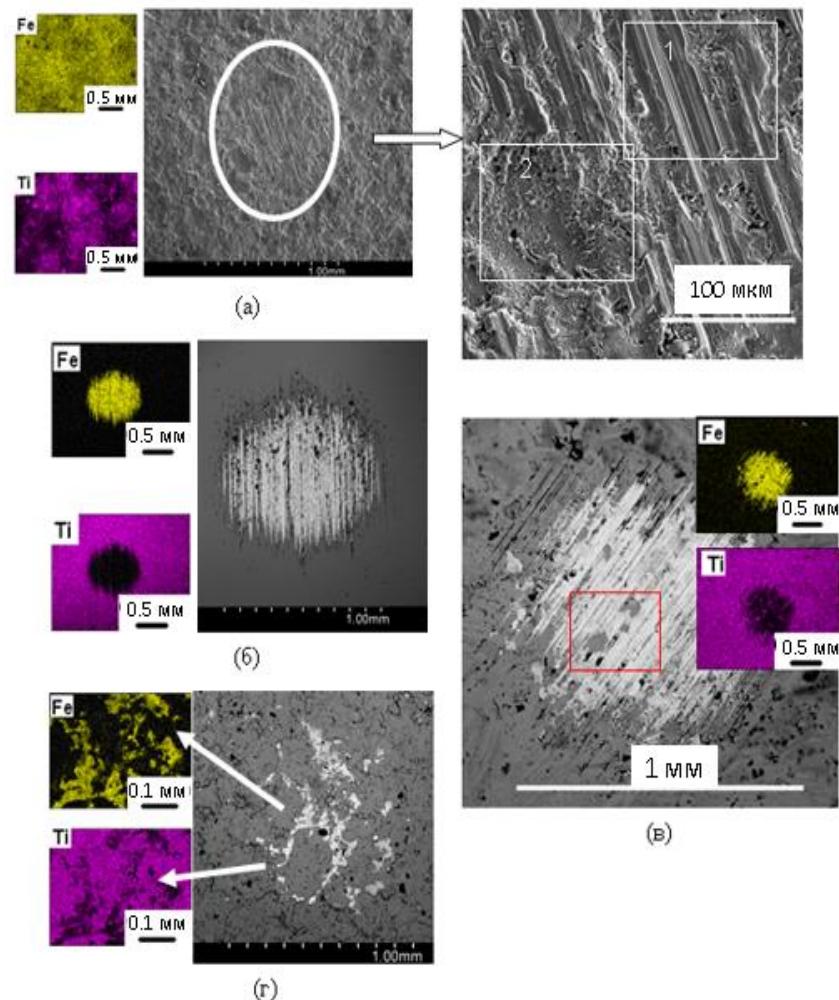


Рисунок 122 - РЭМ-ЭДС изображения покрытий ЭИЛ (а), МН (б), МН-ЭИЛ (в) и МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> (г) после микроабразивных испытаний

Таблица 48 – Электрохимические характеристики покрытий

Покрытие	R <sub>a</sub> , мкм	E <sub>кор</sub> В	I <sub>кор.</sub> мА/см <sup>2</sup>
ЭИЛ	~8	-0.170	1.37
МН	<0.05	-0.190	0.01
МН-ЭИЛ	~8	-0.180	0.85
МН-ЭИЛ <sub>пол</sub>	~0.1	-0.180	0.40
Эталоны:			
Стальная подложка	<0.05	-0.190	4.50
МН покрытие на Si	<0.01	+0.465	0.0004
Электрод TiC-20%Ni	~0.1	-0.010	0.06

Покрытие ЭИЛ состоит как из катодных (стальных), так и из анодных (электродных) материалов. Таким образом, нанесение ЭИЛ покрытия приводит к уменьшению тока коррозии в 3,3 раза по сравнению со сталью.

Нанесение МН-покрытия поверх подслоя ЭИЛ привело к снижению тока коррозии до  $0,85 \text{ mA/cm}^2$ . Учитывая, что МН-покрытие, нанесенное как на подложку из Si, так и на подложку из стали 40Х, имеет низкую плотность тока коррозии  $0,0004 \text{ mA/cm}^2$  и  $0,01 \text{ mA/cm}^2$  соответственно, наблюдаемое незначительное снижение общей скорости растворения можно объяснить более высокой пористостью и шероховатостью поверхности ЭИЛ покрытия. Это предположение дополнительно подтверждается более низким током коррозии, наблюдаемым для покрытия МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> (таблица 48).

Типичные анодные поляризационные кривые, полученные для покрытий, представлены на рис. 123. Анодный ток ЭИЛ покрытия в области от 0,2 до 0,5 В был выше по сравнению со сталью. Нанесение МН-покрытия на верхнюю часть подслоя ЭИЛ привело к уменьшению анодного тока в области активного растворения в 3 раза. Полировка поверхности ЭИЛ подслоя привела к дополнительному снижению анодного тока в 2 раза. Таким образом, осаждение двухслойного покрытия МН-ЭИЛ позволило снизить анодный ток в 6 раз по сравнению со сталью. Положительный защитный эффект покрытия может быть дополнительно повышен за счет улучшения сплошности ЭИЛ слоя, учитывая, что пористость во многом определяет общую коррозионную стойкость материала.

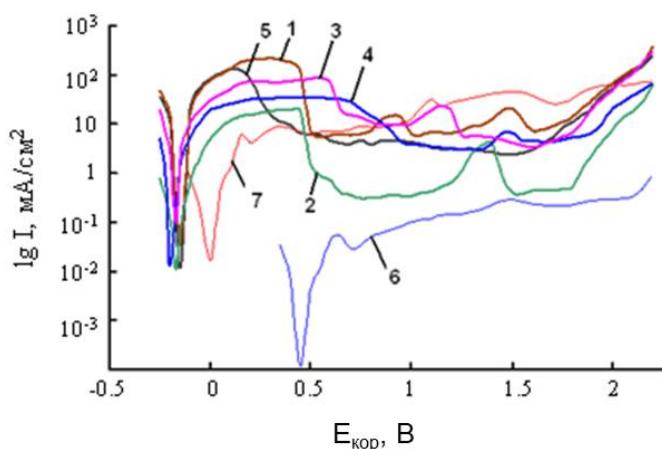


Рисунок 123 - Плотность тока в зависимости от потенциала коррозии . 1 – ЭИЛ-покрытие, 2 – МН-покрытие, 3 – МН-ЭИЛ-покрытие, 4 – МН-ЭИЛ- полирование , 5 – стальная подложка, 6 – МН-покрытие, нанесенное на Si-подложку, 7 – электрод TiCNi.

На рис. 124 представлены ОЭСТР-профили покрытий ЭИЛ, МН и МН-ЭИЛ после многоступенчатого отжига при 400, 500 и 600°C с выдержкой в течение 1 ч при каждой температуре. Глубина окисления всех покрытий после отжига при 300°C была одинаковой

(250–300 нм). Концентрация кислорода в верхнем оксидном слое не превышала 40 ат.%. Глубина окисления покрытий существенно не изменилась после повышения температуры до 400°C, но содержание кислорода возросло до 60–70 ат.%. Отжиг при 500 °C привел к образованию слоя TiO<sub>2</sub> толщиной 1,7 мкм на поверхности МН-покрытия (рис. 124). В случае ЭИЛ и МН-ЭИЛ толщина верхнего оксидного слоя составляла 500 и 750 нм соответственно. Элементные профили покрытий ЭИЛ и МН-ЭИЛ также показали относительно высокое содержание кислорода (~7 ат. %) непосредственно под оксидным слоем. Поэтому можно предположить, что кислород диффундирует в ЭИЛ покрытия через поры, хотя полностью исключить влияние шероховатости поверхности на точность ОЭСТР-измерений нельзя.

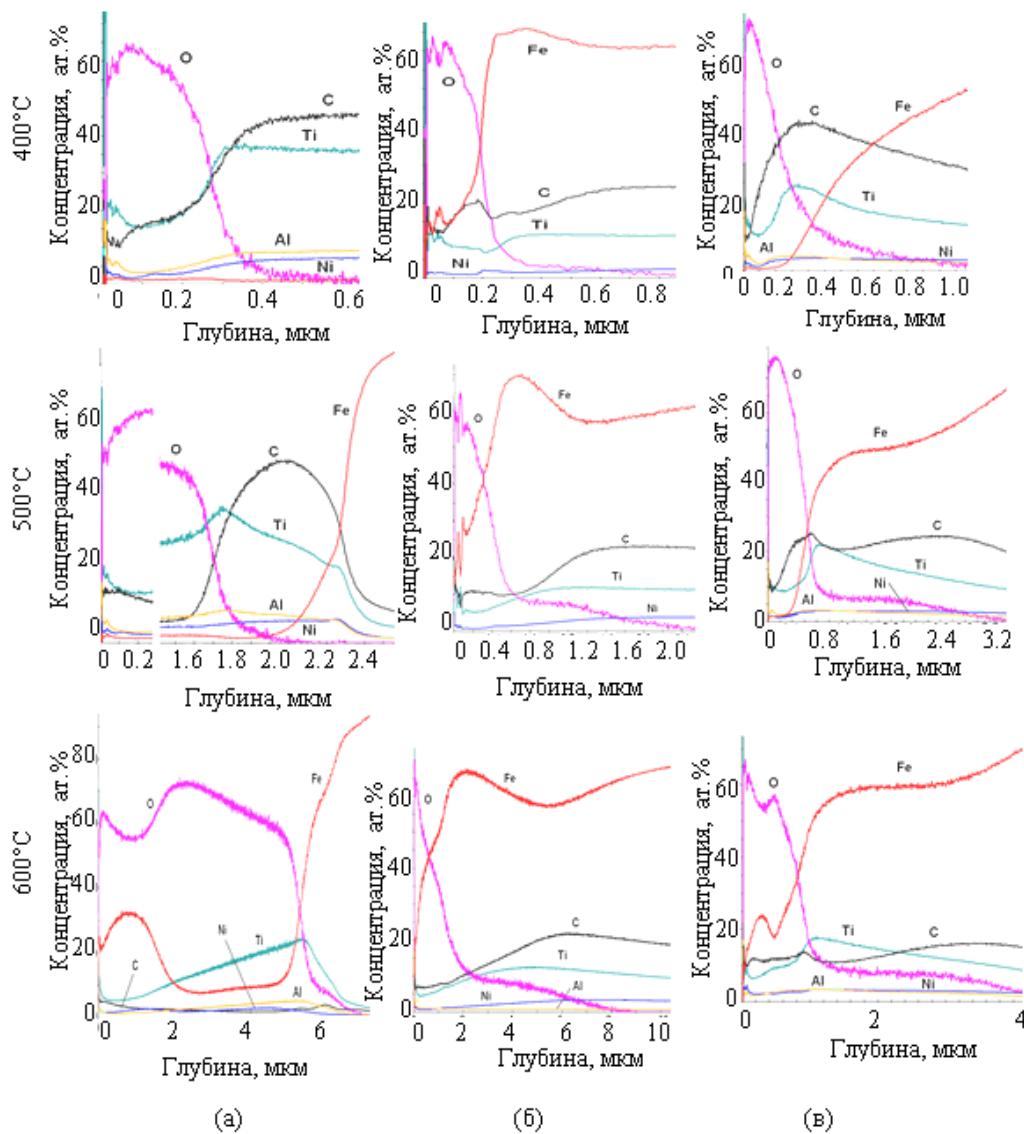


Рисунок 124 - Элементные профили покрытий МН (а), ЭИЛ (б) и МН-ЭИЛ (в) после отжигов при 400, 500 и 600°C в течение 1 ч.

Отжиг при 600°C привел к полному окислению МН-покрытия. Напротив, покрытия ЭИЛ и МН-ЭИЛ выдержали окисление при 600 °C. Толщина оксидных слоев, измеренная по

профилям ОЭСТР, составила 5,2 (МН), 1,7 (ЭИЛ) и 1,0 мкм (МН-ЭИЛ). Стальная подложка без покрытия, испытанная в тех же условиях, окислилась на толщину до 8 мкм.

Таким образом, нанесение подслоя ЭИЛ (Ti-C-Ni-Fe) с высокой шероховатостью поверхности ( $R_a = 8$  мкм) значительно повысило трещиностойкость МН-покрытия (Ti-C-Ni-Al) за счет формирования развитой поверхности Ti-C-Ni-Al/Ti-C-Ni-Fe. Покрытия ЭИЛ и МН-ЭИЛ продемонстрировали превосходную износостойкость как в условиях сухого трения, так и в присутствии алмазной суспензии, но характеризовались высоким коэффициентом трения (0,5–0,6). Покрытие МН показало низкий коэффициент трения (0,25) и хорошую износостойкость (приведённый износ  $4,6 \cdot 10^{-6}$   $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ ) в контакте со сталью 440С. Двухслойное покрытие МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> с уменьшенным уровнем шероховатости поверхности ( $R_a=0,1$  мкм) показало наилучшее сочетание трибологических свойств в условиях сухого трения: низкий (0,25) и стабильный коэффициент трения в течение всего времени испытаний, отсутствие заметного износа. Покрытия ЭИЛ и МН-ЭИЛ показали себя намного лучше, чем МН и МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> в условиях абразивного износа с применением алмазных частиц. Повышение ударопрочности в 2,2 (МН-ЭИЛ) и 3 раза (МН-ЭИЛ<sub>пол</sub>) по сравнению с однослойным ЭИЛ-покрытием достигается после нанесения верхнего МН-слоя. Двухслойное покрытие МН-ЭИЛ также обеспечивает более высокую жаростойкость и более эффективную защиту от коррозии стальной подложки по сравнению с покрытием ЭИЛ.

### 5.3. Покрытия с ЭИЛ-подслоем ZrSiB

Для повышения жаростойкости никелевого сплава ЭП-718 ИД (Inconel 718) предложены многослойные покрытия ЭИЛ-МН. В качестве электродов применяли многофазные СВС-материалы составов ZrSiB (вес.%: 66 ZrB<sub>2</sub>, 26 ZrSi<sub>2</sub>, 6 Si, 2 ZrO<sub>2</sub>) (для технологии ЭИЛ), ZrSiB, MoSiB (вес.%: 89 MoSi<sub>2</sub>, 11 MoB), CrAlSiB (вес.%: 62 CrB, 33 (Cr,Al)Si<sub>2</sub>, 5 Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B<sub>x</sub>) (для МН). ЭИЛ-обработка проводилась в Ar при прямой полярности, силе тока 120 А, частоте импульсов 3200 Гц, длительности импульса 20 мкс. МН проводилось при мощности 1 кВт и токе 2 А в Ar. Были получены двухслойные ЭИЛ-МН покрытия, а для сравнения - однослойные ЭИЛ- и МН- покрытия [342].

ЭИЛ слои, сформированные с использованием электрода Zr-Si-B, обладали высокой однородностью, сплошностью до 100 % и толщиной около 35 мкм (Рис. 125). По данным РФА основной фазой являлся диборид циркония (73 %) с размером зерна 1-4 мкм. В составе покрытия также присутствует кремний (21 %) и малые концентрации (< 5%) Ni и NiSix. Покрытие характеризуются твердостью 19 ГПа, модулем упругости 351 ГПа, а также шероховатостью Ra=5,8 мкм.

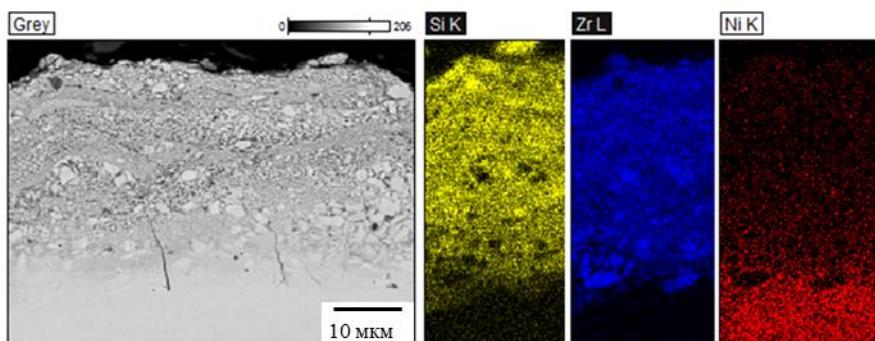


Рисунок 125 - РЭМ изображение и карты распределения элементов в однослойном ЭИЛ-покрытии ZrSiB

Основу слоёв ZrSiB, полученных методом МН, составляла гексагональная фаза h-ZrB<sub>2</sub> с размером кристаллитов от 4 до 17 нм. На электронограммах покрытий не обнаружены линии кремнийсодержащих фаз, что свидетельствует о том, что Si находится преимущественно в аморфных областях. Твёрдость и модуль упругости составляли 22 и 256 ГПа, соответственно. МН-слои MoSiB имели выраженную столбчатую структуру с диаметром зёрен Ø5-25 нм вблизи подложки, который увеличивался по мере роста покрытия, достигая Ø90-220 нм. Согласно данным дифракции электронов, основу покрытий составляла фаза h-MoSi<sub>2</sub>. Бор находится в аморфной фазе, близкой по составу к MoB. Слои CrAlSiB,

осаждённые методом МН, содержали несколько кристаллических фаз на основе соединений хрома, Cr<sub>2</sub>Al, CrBx, CrSi<sub>2</sub>, что хорошо видно из темнопольных изображений. Покрытия MoSiB и CrAlSiB имели Н и Е, 27 и 19 ГПа, 389 и 260 ГПа, соответственно.

Типичная структура двухслойных МН-ЭИЛ покрытий приведена на рис. 126 на примере системы ZrSiB/CrAlSiB. Отсутствие трещин на границе ЭИЛ-слой – подложка и между МН и ЭИЛ – слоями свидетельствует о высокой адгезии покрытий. Состав различных областей покрытия приведен в табл. 49.

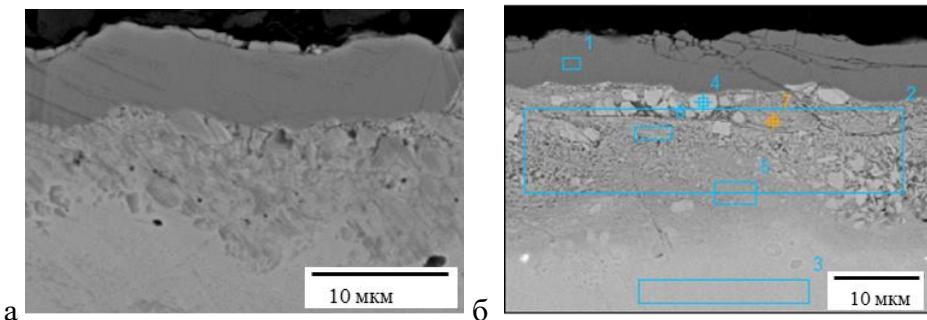


Рисунок 126 – РЭМ изображения, полученные в режиме SE (а) и BSE (б) для двухслойного МН-ЭИЛ покрытия CrAlSiB/ZrSiB в исходном состоянии

Таблица 49- Элементный состав (вес.%) двухслойного МН-ЭИЛ покрытия CrAlSiB/ZrSiB в разных областях по данным ЭДС (рис. 126)

№	B	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo
1	2.2	9.5	14.2		73.7	0.3	0.0	0.0	
2	6.2	0.1	23.4		3.3	5.6	11.3	50.1	
3	0.0	1.2	1.5	2.2	16.5	27.3	47.6	0.0	3.8
4	7.5	0.0	1.6		0.0	0.2	1.0	89.8	
5	5.8	0.4	22.6	0.8	5.2	8.2	15.6	41.4	
6	6.7	0.0	22.3		2.8	5.5	7.8	54.7	
7	2.2	0.2	26.3		2.8	6.4	8.3	53.8	

В МН слое (область 1) обнаружены элементы, соответствующие материалу СВС-мишени. В ЭИЛ-подслое (область 2) содержатся элементы, входящие в состав как электродного материала (Zr, Si, B), так и в подложку (Ni, Fe, Cr, Al). Наличие элементов подложки в подслое связано с перемешиванием материалов электродов в процессе ЭИЛ. В области 3 (подложка) находятся элементы, входящие в состав никелевого сплава. Область 4, в которой присутствует Zr (89,8 %) и B (7,5 %), соответствует фазе ZrB<sub>2</sub>. В области 5 (нижняя часть ЭИЛ слоя), по сравнению с областью 2 выявлено меньшее количество элементов материала анода и более высокое содержание элементов катода. Составы областей 6 и 7

схожи с результатами для области 2. Остальные двухслойные покрытия демонстрировали аналогичную структуру: верхний МН-слой с высокой плотностью и отсутствием дефектов, в котором структурные элементы не выявлялись, а также нижний ЭИЛ-слой, состоящий в основном из зёрен ZrB<sub>2</sub> (концентрация по данным РФА более 70%) различной дисперсности, а также фаз на основе Si и Ni.

ОЭСТР-профили одно- и двухслойных покрытий на примере систем MoSiB и ZrSiB представлены на рис. 127.

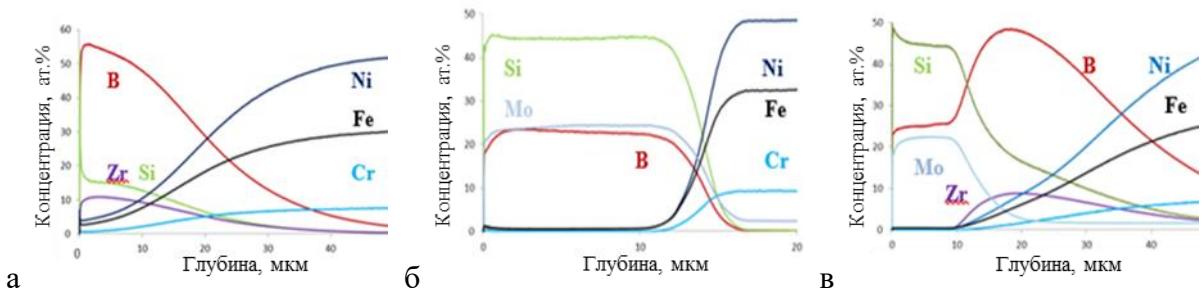


Рисунок 127 - ОЭСТР-профили распределения элементов для однослойного ЭИЛ-покрытия ZrSiB (а), однослойного МН-покрытия MoSiB (б), двухслойного МН-ЭИЛ покрытия MoSiB/ZrSiB (в)

Однослойное ЭИЛ-покрытие ZrSiB демонстрирует плавное уменьшение концентрации элементов электрода (Zr,Si,B) и одновременный рост содержания компонентов подложки (Ni,Cr,Fe) при увеличении глубины анализа. Выраженный градиент концентраций обусловлен физической сущностью процесса ЭИЛ, в частности протеканием в дуге разряда металлургических реакций, при которых происходит перемешивание материалов анода и катода. Подобная структура обеспечивает высокую адгезионную прочность. Напротив, МН-покрытие MoSiB демонстрирует выраженную границу и резкий переход от элементов покрытия к элементам подложки, поскольку зона их химического взаимодействия крайне мала и не превышает толщину нескольких атомных слоёв. Двухслойные покрытия объединили особенности каждого типа покрытий и содержат: верхний МН-слой с постоянным по толщине составом и нижний несущий градиентный ЭИЛ-слой с плавным переходом к составу подложки.

Структура МН-ЭИЛ покрытия CrAlSiB/ZrSiB после отжига представлена на рис. 128. Составы различных областей указаны в табл. 50. Для сравнения на рис. 129 приведены элементные карты до и после отжигов. МН-слой способствует снижению дефектов в поверхностном слое - герметизирует трещины, проходящие через всю толщину ЭИЛ-покрытия (рис. 128, отмечено стрелкой).

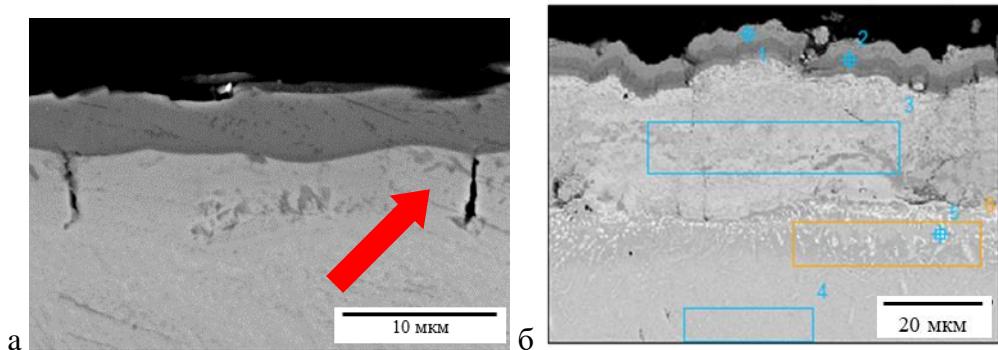


Рисунок 128 – РЭМ изображения, полученные в режиме SE (а) и BSE (б) для двухслойного МН-ЭИЛ покрытия CrAlSiB/ZrSiB после отжига

Таблица 50 - Элементный состав (вес.%) двухслойного МН-ЭИЛ покрытия CrAlSiB/ZrSiB после высокотемпературного воздействия по данным ЭДС (рис. 128б)

№	B	O	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Zr	Nb	Mo	W
1	1.9	0.0	1.7	7.6		46.0	9.8	32.5	0.6			
2	3.6	4.8	8.1	3.5		58.8	6.6	13.6	1.1			
3	7.5	0.4	0.1	6.9		6.6	14.5	33.3	30.6			
4	0.0	0.0	1.3	0.0	2.3	15.6	29.1	43.7	0.0		4.2	3.8
5	0.8	0.0	0.3	8.5	5.7	6.1	14.5	36.7	0.0	2.9	12.8	11.6
6	0.2	0.0	1.2	6.6	2.3	11.3	31.9	37.8	0.0	0.4	4.3	4.1

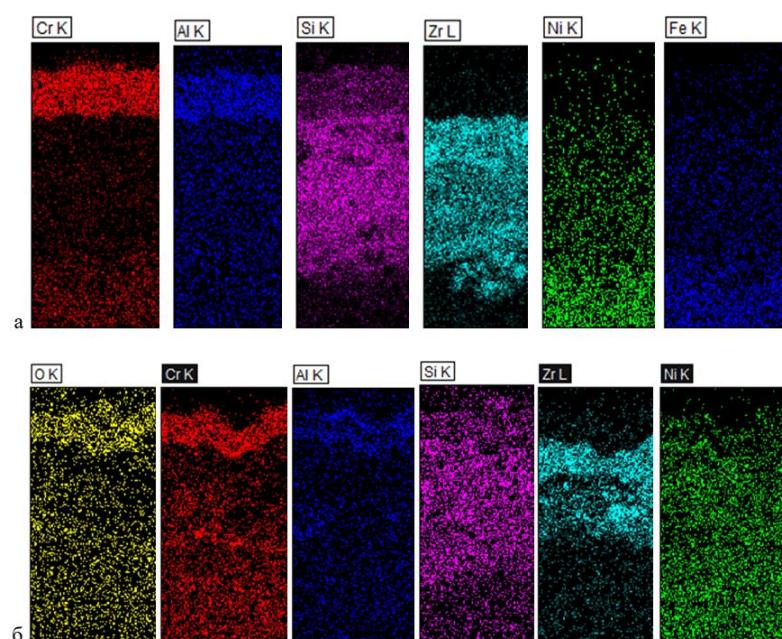


Рисунок 129 - ЭДС-карты распределения элементов для двухслойного МН-ЭИЛ покрытия CrAlSiB/ZrSiB в исходном состоянии (а) и после отжига (б)

На поверхности МН-покрытия CrAlSiB установлено образование двух слоев. Кроме того, после окислительного отжига происходит взаимная диффузия элементов подложки (Ni, Fe, Cr) в МН-слой, а Zr из ЭИЛ-слоя в МН-слой. Кислород содержится преимущественно в поверхностном слое (область 2). В результате отжига в области 1, контактирующей с воздухом, по сравнению с аналогичной областью образца до отжига (табл. 1), наблюдается снижение концентрации Cr, Al, Si и В. В области 2, находящейся на границе МН и ЭИЛ слоёв, содержатся Ni, Fe, а также Zr (элемент материала ЭИЛ-слоя) и растворенный кислород (4,8 %). В ЭИЛ-подслое (область 3) обнаружено повышенное по сравнению с исходным состоянием содержание Ni (33,3 %), Fe (14,5 %) и Cr (6,6 %), а в подложке (область 4) - элементы, входящие в состав сплава. В области 6, находящейся на границе ЭИЛ-подслой – подложка, обнаружено повышенное содержание Si (6,6 %). В сплаве ЭП718-ИД содержится 0,30% Si, поэтому можно предположить, что кремний диффундирует в переходную область из ЭИЛ слоя. В области 5 отмечена повышенная концентрация Mo и W.

ОЭСТР-профили распределения элементов в двухслойных покрытиях после отжига приведены на рис. 130 Глубина окисленного слоя в подложке, в одно- и двухслойных покрытиях, определённые по данным ОЭСТР, представлена на рис. 131. В результате высокотемпературного воздействия на поверхности образца без покрытия образовалась оксидная пленка толщиной 4,8 мкм (по данным ОЭСТР), характеризующаяся низкой адгезией. Под оксидной пленкой отмечаются участки локального окисления. В результате отжига поверхностный слой обеднен Cr и обогащен Ni и Fe. Толщина окисленного слоя под удаленной оксидной пленкой составляет ~ 0,2 мкм. Глубина окисленияnox ЭИЛ покрытия ZrSiB составила 1,5 мкм, что связано с присутствием на поверхности покрытия элементов подложки (Ni и Fe), которые преимущественно и окисляются.

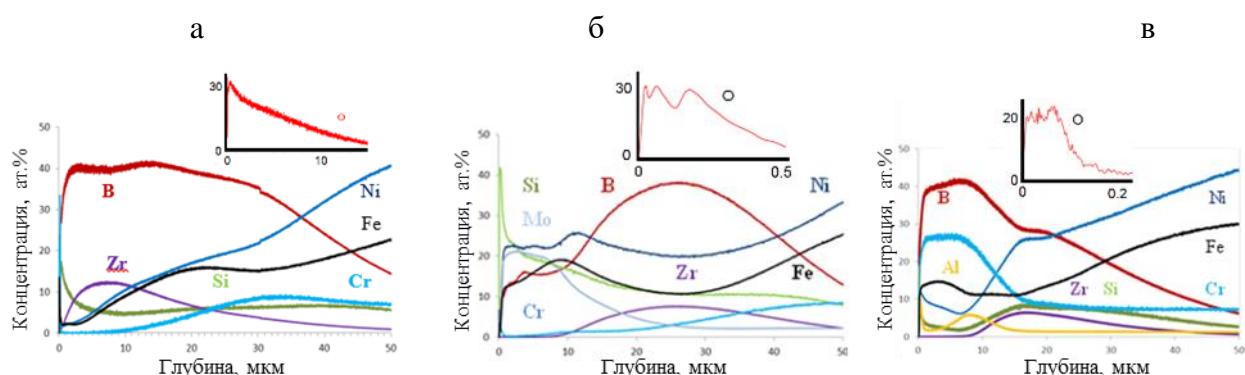


Рисунок 130 - Обзорные ОЭСТР-профили распределения элементов и элементные профили кислорода для МН-ЭИЛ покрытий ZrSiB/ZrSiB (а), MoSiB/ZrSiB (б) и CrAlSiB/ZrSiB (в) после отжига

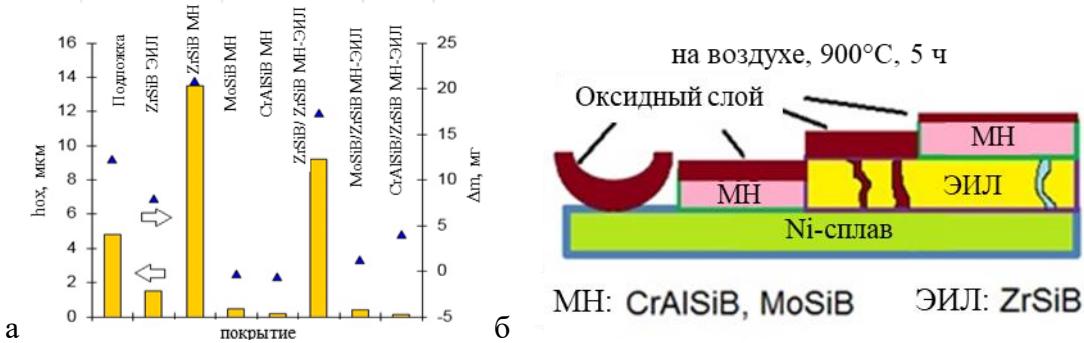


Рисунок 131 - Глубина окисления ( $h_{ox}$ ) и изменение массы ( $\Delta m$ ) образцов после высокотемпературного воздействия (а), схема, иллюстрирующая поведение 2-слойных покрытий (б)

Среди однослойных покрытий минимальной толщиной окисленного слоя 0,45 мкм и 0,2 мкм обладали образцы с МН покрытиями MoSiB и CrAlSiB, соответственно. Глубина окисленного слоя для CrAlSiB не превышает 0,20 мкм, что в 7,5 раз меньше, чем значение для ЭИЛ-покрытия ZrSiB. Предварительное нанесение ЭИЛ-слоя ZrSiB способствовало росту жаростойкости по сравнению с однослойным МН-покрытием ZrSiB. Величина  $h_{ox}$  в этом случае составила 9,2 мкм. Применение комбинированного МН-ЭИЛ способа осаждения покрытий MoSiB/ZrSiB позволило уменьшить величину  $h_{ox}$  до 0,40 мкм, а для составов CrAlSiB/ZrSiB - до 0,12 мкм. Важно отметить, что диффузия элементов подложки (особенно Ni) к поверхности образца при нагреве менее выражена в двухслойном покрытии CrAlSiB/ZrSiB.

На рисунке 131а приведено изменение массы образцов с однослойными и двухслойными покрытиями после окислительного отжига. Видно, что МН покрытия составов MoSiB и CrAlSiB окисляются с потерей массы, что связано с выгоранием бора. Максимальный привес отмечен у однослойного МН-покрытия ZrSiB (20,8 мг) и двухслойного МН-ЭИЛ покрытия ZrSiB/ZrSiB (17,3 мг). Минимальный привес установлен у двухслойных МН-ЭИЛ покрытий MoSiB/ZrSiB (1,2 мг) и CrAlSiB/ZrSiB (4,0 мг). Можно отметить, что привес ЭИЛ покрытия ZrSiB меньше, чем неупрочненного образца из никелевого сплава.

Таким образом, для нанесения защитных покрытий на жаропрочный никелевый сплав ЭП-718ИД, использованы последовательно проводимые операции электроискрового и магнетронного осаждения. Установлена барьерная роль ЭИЛ подслоя при длительном высокотемпературном окислении, снижающая диффузию элементов материала подложки в МН-слой. В результате высокотемпературного воздействия при 900°C на поверхности сплава ЭП-718ИД образовывается оксидная пленка толщиной 4,8 мкм. Глубина окисленного слоя у

двухслойных МН-ЭИЛ покрытий ZrSiB/ZrSiB составляла 9,2 мкм, MoSiB/ZrSiB - 0,4 мкм, CrAlSiB/ZrSiB - 0,12 мкм. Применение двухслойных покрытий MoSiB/ZrSiB и CrAlSiB/ZrSiB позволяет увеличить жаростойкость никелевого сплава в 12 и в 40 раз, соответственно. Сочетание метода МН с ЭИЛ технологий для осаждения покрытий MoSiB/ZrSiB и CrAlSiB/ZrSiB может быть рекомендовано для обработки деталей авиационных двигателей из никелевого сплава ЭП-718 ИД. Помимо использования подслоёв ZrSiB были изучены двухслойные образцы MoSiB/MoSiB, осаждённые методами ЭИЛ и МН на Mo, результаты подтвердили, что комбинация методов ЭИЛ и МН наилучшим образом защищает подложку от высокотемпературного окисления.

Для решения проблемы диффузии, особенно выраженной при осаждении покрытий на подложки из никельсодержащих жаропрочных сплавов, помимо первого подхода по использованию ЭИЛ-обработки для создания на границе барьерного слоя, препятствующего диффузии элементов из подложки, был применён второй подход, связанный с осаждением диффузионно-барьерных слоёв методом магнетронного напыления.

Разработанные жаростойкие МН-покрытия, в частности MoSiB(N) и CrAlSiB(N), после комплексного изучения на модельных подложках (Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) были апробированы на жаропрочных сплавах XH65ВМТЮ, X65НВФТ, МЧ-1, ТСМ-7. Было установлено, что при выдержках 1-5 ч при 1000-1200°C в случае Mo – сплавов заметной диффузии компонентов подложки в покрытие не наблюдалось (рисунок 132).

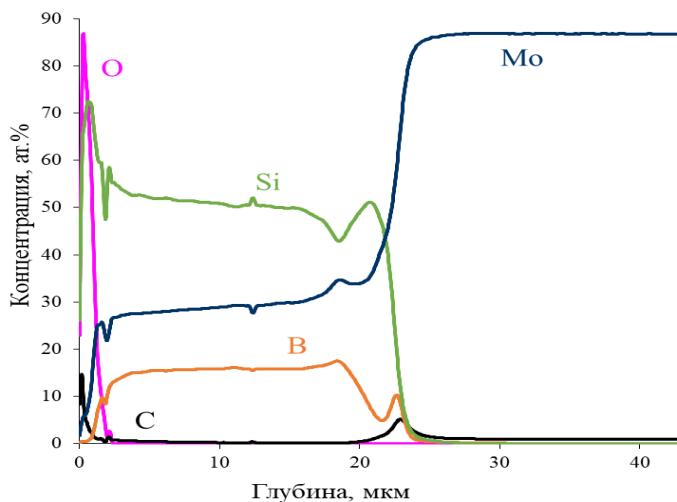


Рисунок 132 – Профили распределения элементов в покрытии MoSiB (40% Si) осаждённого на Mo в течение 2 ч после отжига на воздухе при 1100°C в течение 1 ч

При использовании хромистых и никелевых сплавов фиксировалась интенсивная диффузия никеля, приводящая к быстрому разрушению покрытия. Процесс активно протекал при температурах  $\geq 800^{\circ}\text{C}$ , что чётко прослеживалось на покрытиях MoSiB(N) и CrAlSiB(N).

На рис. 133 представлены результаты исследований методом ОЭСТР покрытий CrAlSiB(N) и MoSiB(N) на подложках из жаропрочного сплава после высокотемпературной обработки на воздухе. Видно, что после отжига в составе покрытий CrAlSiB(N) присутствует не менее 5 ат.% Ni. В случае покрытий MoSiB(N) концентрация Ni в основном слое достигает 45 ат.%.

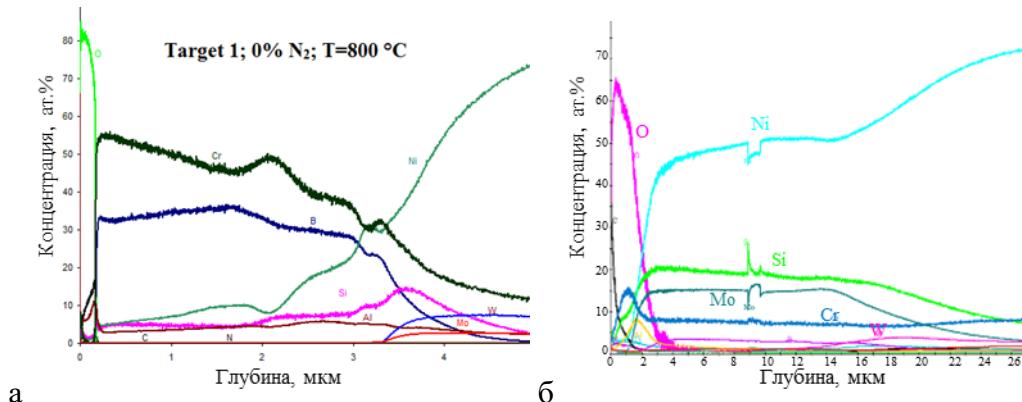


Рисунок 133 – Профили распределения элементов в покрытиях CrAlSiB(N) и MoSiB(N) на никелевом сплаве после отжигов при 800 и 1100°С при выдержках 1 ч (а) и 30 мин (б), соответственно.

Для предотвращения данных процессов было апробировано два подхода: а) двухслойные покрытия с ЭИЛ-слоем, описанный ранее, б) нанесение диффузионно-барьерных подслоёв на основе карбида или нитрида хрома и титана. Во втором случае в качестве диффузионно-барьерного слоя применялись покрытия, полученные методом DCMS с использованием мишени Cr<sub>2</sub>AlC (см. раздел 3.2.) или нанослойные покрытия, осаждаемые методом НМН (CFUBMS), из металлических мишеней Cr, Ti, Al, в смеси Ar-N<sub>2</sub>. Изображения поперечных изломов двухслойных покрытий представлены на рис. 134.

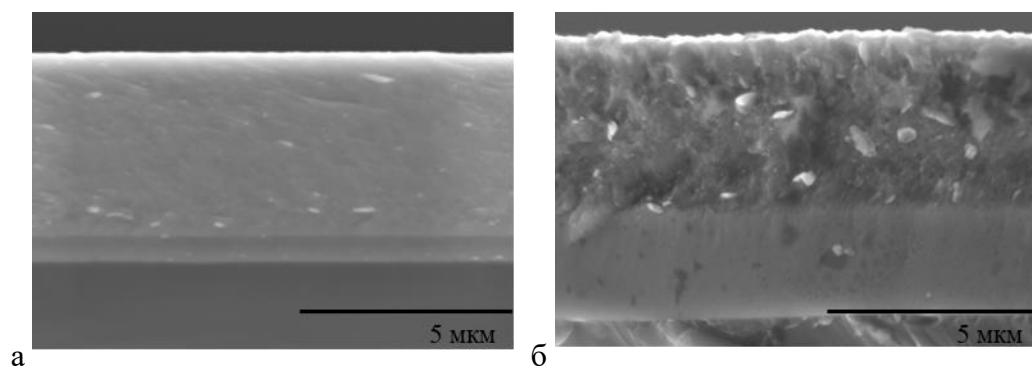


Рисунок 134 – РЭМ-изображения покрытий MoSiBN/CrTiAlN (а) и CrAlSiBN/CrAlCN (б)

Применение предложенных подслоёв приводит к положительному результату – замедлению диффузионного разрушения верхних жаростойких слоёв. Так на рис. 135

показаны оптические микрофотографии поверхности однослойных покрытий CrAlSiB(N) и покрытий с диффузионно-барьерными подслоями, нанесённых на сплав XH65BMTЮ после отжига на воздухе при 1000°C в течение 1ч.

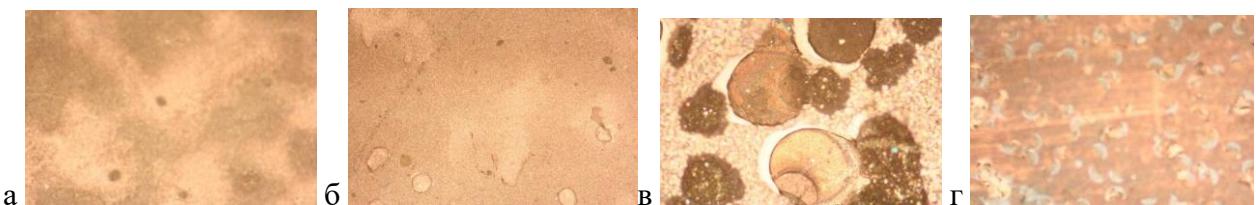


Рисунок 135 – Оптические микрофотографии поверхности покрытий CrAlSiB ( $x=40, \text{Ar}$ ) (а) и CrAlSiB/CrAlCN ( $b$ ), CrAlSiB ( $x=40, 25\text{N}_2$ ) (в), CrAlSiB/CrTiAlN на Ni-сплаве после отжига на воздухе при 1000°C в течение 1ч.

Тёмные области на микрофотографиях являются следами интенсивной диффузии никеля в покрытие с выходом на поверхность (Рис 135 а, в). В подобных областях наблюдаются крупные адгезионные отслоения (Рис 135 в). Применение подслоёв подавляет диффузионные процессы. Зон интенсивной диффузии Ni не отмечается, наблюдаются незначительные поверхностные дефекты когезионного характера (Рис 135г).

По данным ОЭСТР, нанесение подслоёв CrAlCN и TiCrAlN, способствует подавлению диффузии атомов никеля из подложки внутрь основного слоя жаростойких покрытий CrAlSiB(N), нанесённых на хромистый сплав X65НВФТ при нагреве T=1000°C, 1 ч (рис. 136).

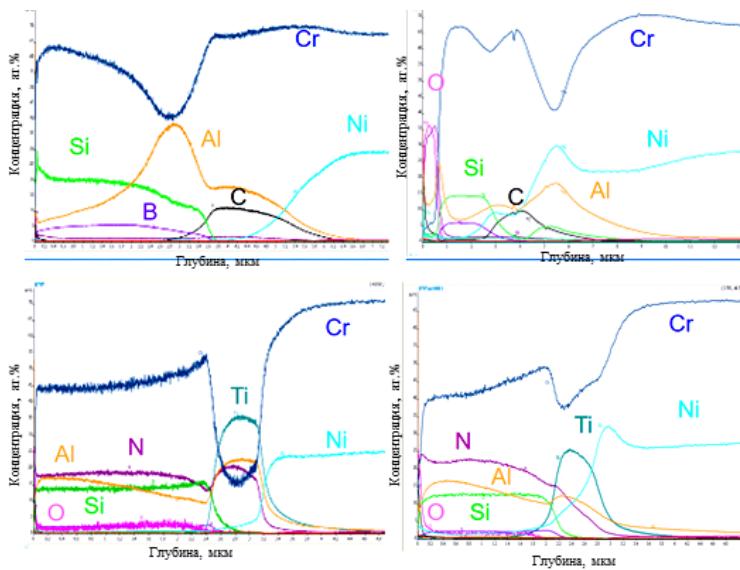


Рисунок 136 – Профили распределения элементов в покрытиях Cr-Al-Si-B-N/Cr-Al-C-N (верхний ряд) и Cr-Al-Si-B-N/Ti-Al-Cr-N (нижний ряд), в исходном состоянии (слева) и после отжига при T=1000°C в течение 1 ч (справа)

Режимы разработанной технологии, сочетающей процессы электроискрового легирования, импульсного катодно-дугового испарения и магнетронного напыления, отражены в ноу-хай «Способ нанесения покрытий, объединяющий импульсную электроискровую обработку и импульсное дуговое испарение». Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хай Отдела защиты интеллектуальной собственности № 26-164-2017 ОИС от 11 декабря 2017 г. На основе данных, полученных при изучении многослойных покрытий с ЭИЛ-подслоем при использовании электродных материалов и подложек различного состава, оформлены патенты: 2729278 «Способ электроискрового легирования в вакууме, совмещённый с катодно-дуговым осаждением», 05.08.2020 и 2725941 «Способ вакуумной карбидизации поверхности металлов», 07.07.2020, а также ТИ 53-11301236-2022 на процесс получения жаростойких и износостойких многослойных покрытий по гибридной технологии электроискрового легирования и ионно-плазменного напыления.

Разработанные покрытия были испытаны на предприятии ООО «ФерроПолимер». Условия работы изделия «лоток жаропрочный» в исходном состоянии и после упрочнения были следующими: загрузка 50 кг/ч, гранулометрический состав материала 15... 150 мкм, температура материала составляет 850-900 °C, материал порошкообразный - пылевидные отходы металлургического производства (суммарно  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$  не менее 55%).

Установлено, что разрушение изделия связано с износом внутренних поверхностей изделия в результате истирающего действия обжигаемого материала, а также прогара в центральной зоне дна лотка. Срок службы исходного изделия составляет 200 ч. Нанесение покрытий магнетронным напылением практически не оказало влияния на длительность эксплуатации изделия. Покрытия ЭИЛ и ЭИЛ-МН позволили повысить срок службы изделия до 700 ч и 800 ч, т.е. в 3.5 и 4 раза, соответственно. Составлен Акт испытаний (Приложение П).

Покрытия, полученные с использованием мишеней и электродов из СВС-материала Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiAl, методом магнетронного напыления с предварительным нанесением ЭИЛ-подслоя, на рабочие поверхности клапанов двигателя СМД-18 были испытаны в естественных условиях эксплуатации. Нанесение покрытий позволило увеличить ресурс работы клапанов дизельного двигателя в 2.5 раза (Приложение Р).

## **5.4. Выводы по разделу**

При нанесении многослойных покрытий с ЭИЛ-подслоем на поверхность подложек из стали, никелевых и молибденовых сплавов, применялись электродные СВС-материалы, как идентичного состава (CrC-NiAl, TiC-NiAl), так разнородные (ZrSiB, MoSiB, CrAlSiB).

Использование ионно-плазменных технологий на заключительной стадии технологии привело к залечиванию и герметизации трещин базовых ЭИЛ-слоёв, при этом нижние слои способствовали повышению износостойкости покрытий. Также установлена барьерная роль ЭИЛ подслоя при длительном высокотемпературном окислении, снижающая диффузию элементов материала подложки в МН-слой.

В системе CrAlCNi осаждение верхних ИКДИ и МН слоев позволило снизить плотность тока коррозии базового ЭИЛ в ~5 и ~2 раза в среде 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 3,5 % NaCl соответственно, а также способствовало снижению глубины окисления базового ЭИЛ слоя на 30% при окислительных отжигах с максимальной температурой 800°C.

В системе TiAlCNi нанесение ЭИЛ-подслоя значительно повысило трещиностойкость и износостойкость МН-покрытия в условиях трения скольжения и абразивного воздействия. Двухслойное покрытие МН-ЭИЛ<sub>пол</sub> с уменьшенным уровнем шероховатости поверхности ( $R_a=0,1$  мкм) показало наилучшее сочетание трибологических свойств: низкий (0,25) и стабильный коэффициент трения в течение всего времени испытаний, отсутствие заметного износа. Повышение ударопрочности в 2,2 (МН-ЭИЛ) и 3 раза (МН-ЭИЛ<sub>пол</sub>) по сравнению с однослойным ЭИЛ-покрытием достигается после нанесения верхнего МН-слоя. Двухслойное покрытие МН-ЭИЛ также обеспечивает более высокую жаростойкость и более эффективную защиту от коррозии стальной подложки по сравнению с покрытием ЭИЛ.

Нанесение МН-ЭИЛ покрытий MoSiB/ZrSiB и CrAlSiB/ZrSiB на жаропрочный никелевый сплав ЭП-718ИД, позволяет снизить глубину окисления (условия: температура 900°C, длительность 5 ч, среда - воздух,) в 12 и в 40 раз, соответственно.

Разработанные покрытия позволили в 2.5-4 раза повысить срок службы изделий из стали (жаропрочный лоток, клапан дизельного двигателя), подверженных одновременному воздействию трения, износа, воздействию коррозионных сред.

## Глава 6. Разработка оптически-прозрачных и декоративных покрытий

### 6.1. Покрытия ZrBN

При исследовании покрытий ZrBN было установлено, что при распылении мишени ZrB<sub>2</sub> в азоте формируются покрытия, обладающие нетипичными для плёнок соединений переходных металлов, внешним видом. Металлический или серый цвет отсутствовал, поверхность подложек содержала прозрачный налёт. На начальном этапе это связывалось с сильным снижением скорости роста и толщины покрытий вследствие снижения коэффициента распыления при переходе от среды Ar к N<sub>2</sub>. Однако комплексные исследования показали, что обнаруженный эффект объясняется фазовым составом.

Покрытия ZrBN, осаждённые при варьировании соотношения расхода Ar и N<sub>2</sub>, имели стабильный по толщине состав [343]. Концентрация циркония в покрытиях с увеличением содержания азота в газовой смеси не значительно изменялась и составляла от 9.1 до 14.3 ат.%. В то же время содержание бора снижалось с 85.7 до 45.0 ат.%, а азота росло с 0 до 43.6 ат.% при увеличении расхода N<sub>2</sub> с 0 до 100% (таблица 51). Для образца 7 достигалась приблизительно одинаковая концентрация бора и азота, их соотношение составляло 1.03, вероятным являлось образование в покрытии фазы на основе BN. Введение азота в состав газовой среды приводило к пропорциональному уменьшению скорости роста покрытий. Так нереакционное покрытие 1 имело толщину 2.1 мкм, а покрытие 7, нанесённое в N<sub>2</sub>, было в 4.7 раз тоньше, и его толщина составляла 0.45 мкм.

Зависимости оптического коэффициента пропускания (T) от длины волны для покрытий 1-7 (прибор КФК-3) представлены на рис. 137а. Покрытие 1 показало значения близкие к 0.

Таблица 51 – Химический состав и толщина (h), покрытий ZrBN, нанесённых на Si

№	Расход газа, мл/мин		Концентрация, ат.%			h, нм
	Ar	N <sub>2</sub>	Zr	B	N	
1	40	0	14,3	85,7	0	2100
2	30	10	12,9	80,3	6,8	2310
3	25	15	10,0	67,4	22,6	1710
4	20	20	9,1	54,4	36,5	950
5	15	25	10,0	51,9	38,1	710
6	5	35	11,9	49,2	38,9	490
7	0	40	11,4	45,0	43,6	450

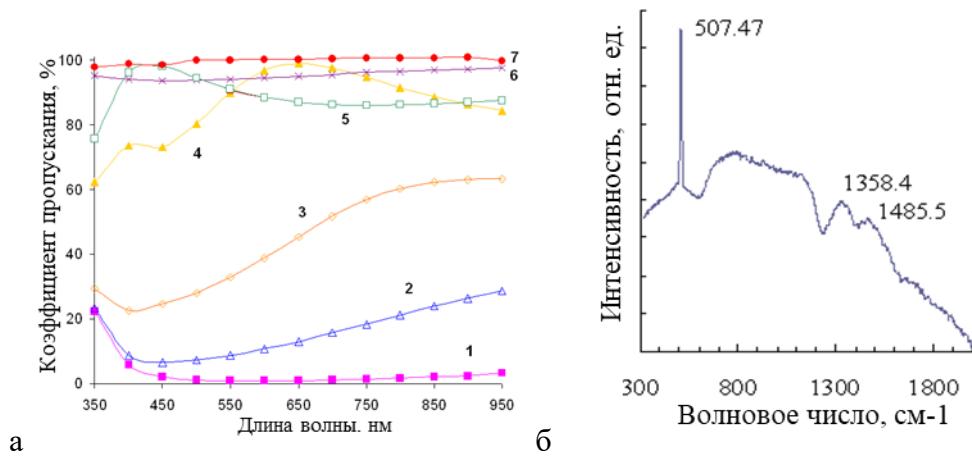


Рисунок 137 - Зависимость оптического коэффициента пропускания покрытий от длины волны (а) и спектр комбинационного рассеяния света для покрытия 7 (б)

Небольшое повышение Т, особенно выраженное в области больших длин волн, может быть связано с присутствием в покрытии локальных адгезионных отслоений. Для покрытий 2 и 3, содержащих 6.8 и 22.6 ат.% азота, значения Т составляли 10-30% и 20-60%, соответственно. Причём более высокие значения Т наблюдались в области длин волн 650-950 нм. Для покрытий 4 и 5 с концентрацией азота 36.5-38.1 ат.% величина Т также, как и для образцов 2 и 3, сильно зависела от длины волны, однако в обоих случаях значения Т превышали 60%. Практически линейная зависимость Т от длины волны была зафиксирована для образцов 6 и 7. В случае покрытия 7, содержащего 43.6 ат.% азота Т равнялось 99% с учётом ошибки эксперимента, которая для всех не превышала 2%. На спектре комбинационного рассеяния света покрытия 7 (рис. 137б) с максимальным содержанием азота, наблюдаются пики от подложки Si ( $510\text{ cm}^{-1}$ ), а также два пика в положениях  $1360$  и  $1490\text{ cm}^{-1}$ , которые можно отнести к фазе BN. В диапазоне  $600$ - $1200\text{ cm}^{-1}$  происходит перекрытие пиков от нескольких возможных фаз (ZrBx и ZrNx). Нельзя исключить, что также при взаимодействии атомов бора с O<sub>2</sub> воздуха, а также последующей реакции с парами воды, в процессе выдержки на воздухе может сформироваться фаза H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Таким образом, повышение концентрации N<sub>2</sub> при осаждении покрытий Zr-B-N, приводит к повышению объёмной доли фазы BN. Фаза BN, обладая неметаллическим характером связей, обеспечивает высокий оптический коэффициент пропускания покрытий. В образцах с содержанием азота 43.6 ат.% значение Т близко к 99%.

Детальные исследования покрытия Zr-B-N, нанесённого в азоте, были проведены с применением методов РФЭС, ПЭМ, РФА, СЗМ.

Согласно данным РФЭС (рис. 138-140), состав исходной поверхности покрытия, осаждённого в среде азота, был следующим, ат. %: 49,5 C, 32,0 O, 4,7 N, 9,2 Zr, 4,6 B.

Высокие концентрации углерода и кислорода связаны с присутствием на поверхности загрязнений и адсорбированных газов. Важно отметить, что соотношение B/N=0.979. По мере ионного травления содержание O и C уменьшается (углерод полностью удается за 2 мин), концентрация остальных элементов увеличивается. Состав, определённый после двухступенчатого травления следующий, ат.%: 6,8 O, 54,0 N, 25,6 Zr, 13,6 B. Азота становится существенно больше, чем бора и соотношение B/N составляет 0.252. Высокая концентрация азота и низкая бора после ионного травления выглядит странной. Подобный эффект может быть связан с тем, что в процессе травления происходит более интенсивное распыление атомов B по сравнению с N и Zr и преимущественное вытравливание BN по сравнению с ZrN. Согласно РФЭС при перемещении вглубь покрытия концентрация азота растёт, а соотношение B/N падает с 0.979 до 0.252, тогда как по данным ОЭСТР соотношение B/N постоянно по толщине и составляет ~ 1 (рис. 141).

РФЭС спектры высокого разрешения для основных элементов покрытия до и после двухстадийного (2+5 мин) травления показаны на рис. 138-139. На спектрах Zr3d5, снятых с исходной поверхности, присутствует пик в положении 182,5 эВ, что соответствует ZrO<sub>2</sub>. После ионного травления наблюдается смещение в сторону меньших энергий. Значение 181,2 эВ можно приписать соединению ZrO<sub>x</sub>Ny. На спектрах B1s, полученных до травления, после математического разложения, можно выделить три пика, 189,0, 190,5, 191,8 эВ, которые следует объяснить присутствием фаз ZrB<sub>2</sub>, BN, BOx. Доля связей B-N при этом составляет 62% (рис. 140). После травления наблюдается единичный пик в положении 190,5 эВ от нитрида бора. На спектрах N1s, снятых с исходной поверхности, присутствует пики в положении 396,1 эВ (ZrN), 400,2 эВ (NOx, пик не относящийся к структуре покрытия). Причём процент связей можно оценить как 9, 75 и 16% соответственно. После травления Ar<sup>+</sup> фиксируется смещение линии 396,1 эВ в положение 396,9, пик 400,2 эВ исчезает. С увеличением времени ионного травления доля связей Zr-N, B-N, достигает величин 78 и 22%.

Таким образом, на исходной поверхности установлено наличие фаз BOx, ZrO<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, ZrN, и BN, причём доминирующей составляющей является нитрид бора. После травления по данным для спектров B1s и N1s наблюдается фаза BN. По спектру N1s выявляется также ZrN. Можно сделать заключение о том, что основной объём покрытия составляет фаза BN, оно также содержит фазу ZrN (концентрация на уровне 20%) и ZrO<sub>2</sub> (около 10%). Нельзя исключить присутствие незначительного количества фазы ZrB<sub>2</sub>.

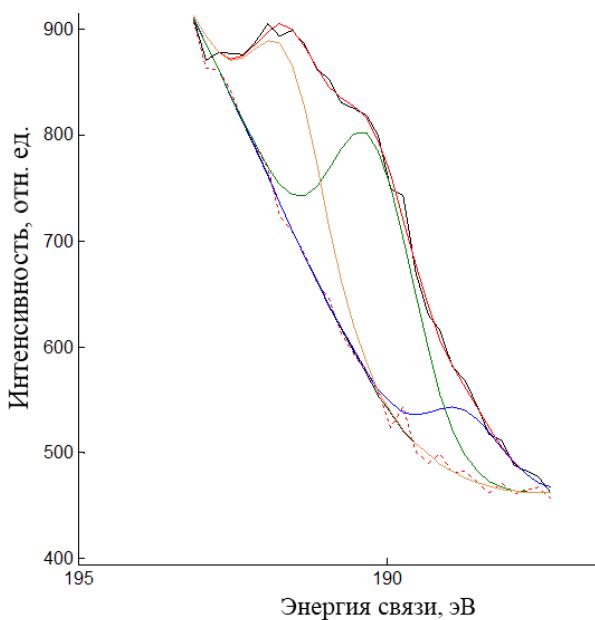


Рисунок 138 – РФЭС-спектр B1s с исходной поверхности покрытия Zr-B-N

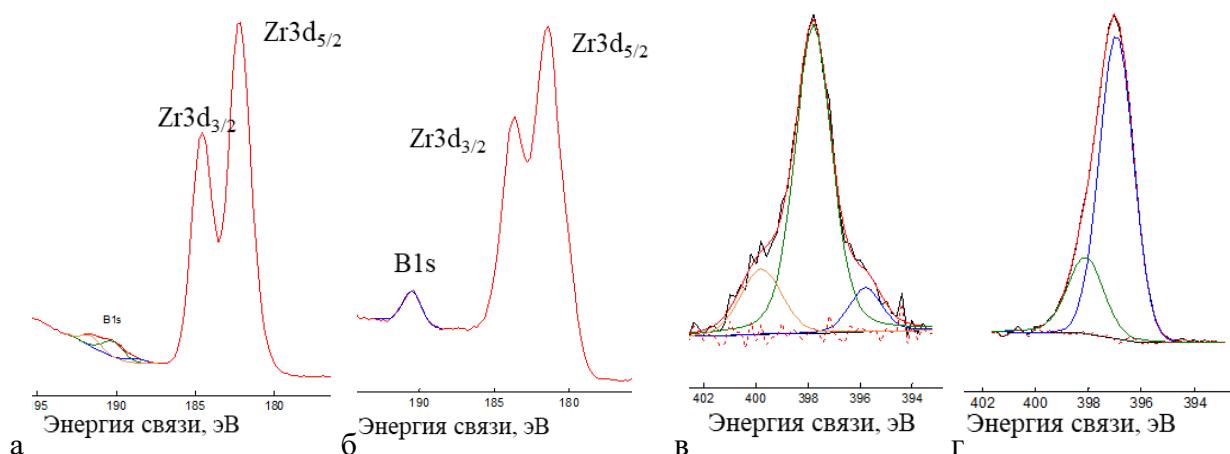


Рисунок 139 – РФЭС-спектры Zr3d и B1s до (а) и после ионного травления в течение 2+5 мин  
(б). РФЭС-спектры N1s до (в) и после ионного травления (2+5 мин) (г)

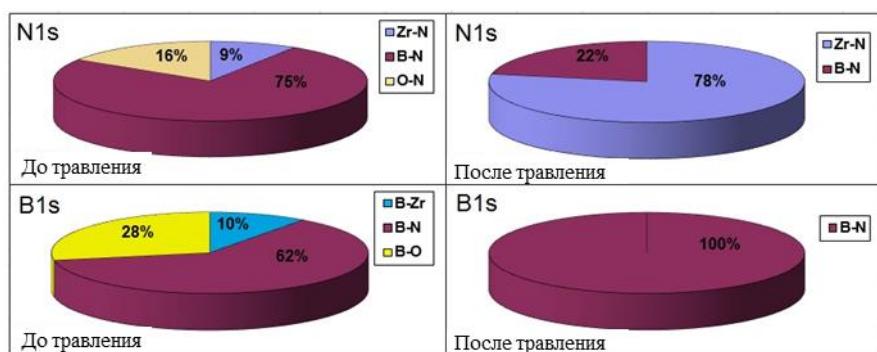


Рисунок 140 – Соотношение химических связей до и после ионного травления согласно данным РФЭС

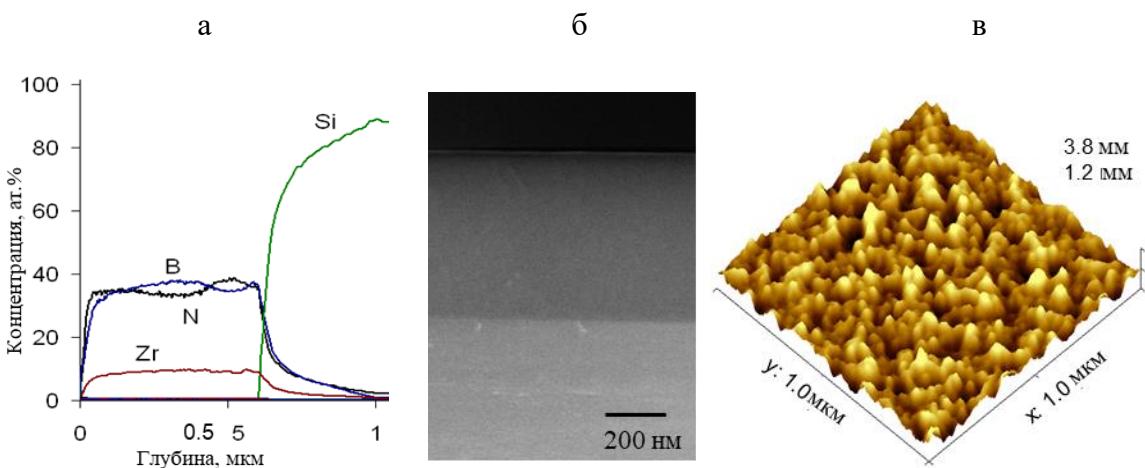


Рисунок 141 – Элементный ОЭСТР-профиль (а), РЭМ- (б) и СЗМ-изображение (в)  
покрытия ZrBN

На рисунке 141б представлена РЭМ-микрофотография поперечного излома покрытия на подложке из Si. Покрытие обладает плотной мало-дефектной структурой. Вычисленная скорость роста покрытий составила  $\sim 60$  нм/мин. Концентрации примесей кислорода и углерода по данным ОЭСТР не превышали 2 и 5 ат. %, соответственно.

По данным РФА (рисунок 142) покрытия можно классифицировать как рентгено-аморфные. На дифрактограмме имеется сильно уширенный пик в положении  $2\Theta=24\text{--}37$  град. Центр пика при  $2\Theta=30$  град совпадает с положением максимума для фазы c-BN (карточка 00-050-1075). По данным СЗМ покрытие имеет низкий уровень шероховатости  $R_{rms}=0.26$  нм, для сравнения подложка Si без покрытия характеризуется значением 0.10-0.15 нм.

По данным ПЭМ основной объём материала покрытия имел аморфное строение (около 90%), что подтверждается изображениями микроструктуры, полученными при высоком разрешении, а также электронограммами, на которых (съёмка с участка  $20\times 20$  нм), присутствует сильно уширенное кольцо, других рефлексов не обнаружено (Рис. 142). Центр линии соответствует значению 0.306 нм, что близко к межплоскостному расстоянию  $d=0.313$  нм для фазы h-BN (ICDD 062-0587). Остальные  $\sim 10\%$  объёма занимает кристаллическая составляющая, характерный участок с которой показан на рис. 142б. На рисунке также приведена характерная картина Фурье-разложения. Межплоскостные расстояния, определённый из микроизображений структуры составляли 0,313, 0,264 и 0,226 нм. Анализ межплоскостных расстояний по электронограммам дал значения 0,308 и 0,262 нм. Обнаруженные кристаллиты соответствуют эталонам гексагональной фазы BN (ICDD 062-0587) с межплоскостным расстоянием 0,313 нм и кубической фазы ZrN (ICDD 035-0753) с межплоскостными расстояниями 0,264 и 0,228 нм. Основное количество кристаллитов имеет размер не более 5 нм. Отдельные кристаллиты более крупные.

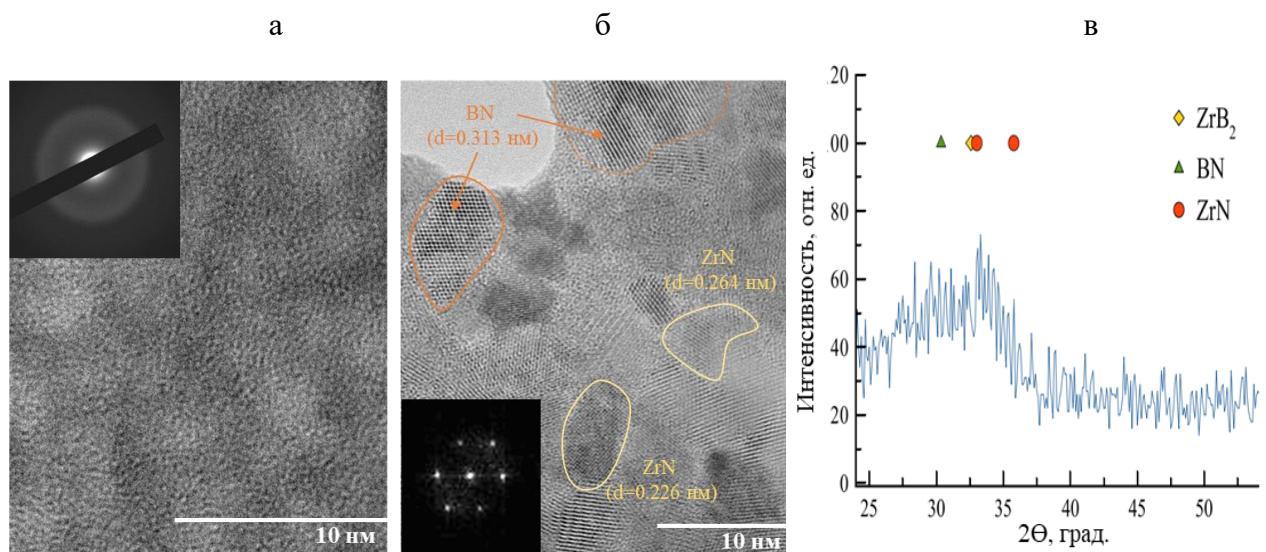


Рисунок 142 – ПЭМ-изображения структуры, электронограммы (а,б) и дифрактограмма (в) покрытия ZrBN

Согласно данным наноиндентирования покрытия ZrBN имели следующие механические характеристики:  $H=10$  ГПа,  $E=132$  ГПа,  $W=67\%$ . Это несколько выше, чем  $H=7$  ГПа и  $E=76$  ГПа для использующихся в настоящее время стёкол и покрытий  $TiO_2/SiO_2$ , применяющиеся для защиты солнечных элементов [344].

Измерения оптических характеристик подложки и покрытия ZrBN, осаждённого на кварц в течение 30 мин (B1025), толщиной 1.6 мкм, проведённые в аккредитованной лаборатории ИЛМЗ (протокол 015/16 от 13.07.2016), показаны на рис. 143 и 144.

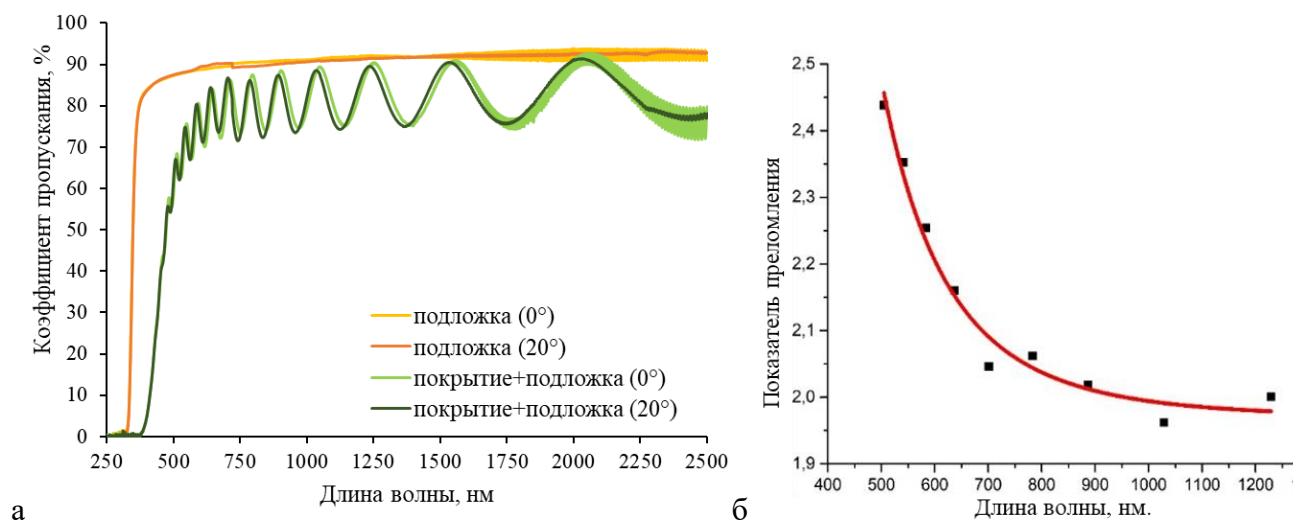


Рисунок 143 - Оптическое пропускание подложки и системы плёнка+подложка, полученные при нормальном падении и угле 20° (а) и дисперсионная зависимость показателя преломления МН пленки Zr-B-N (б)

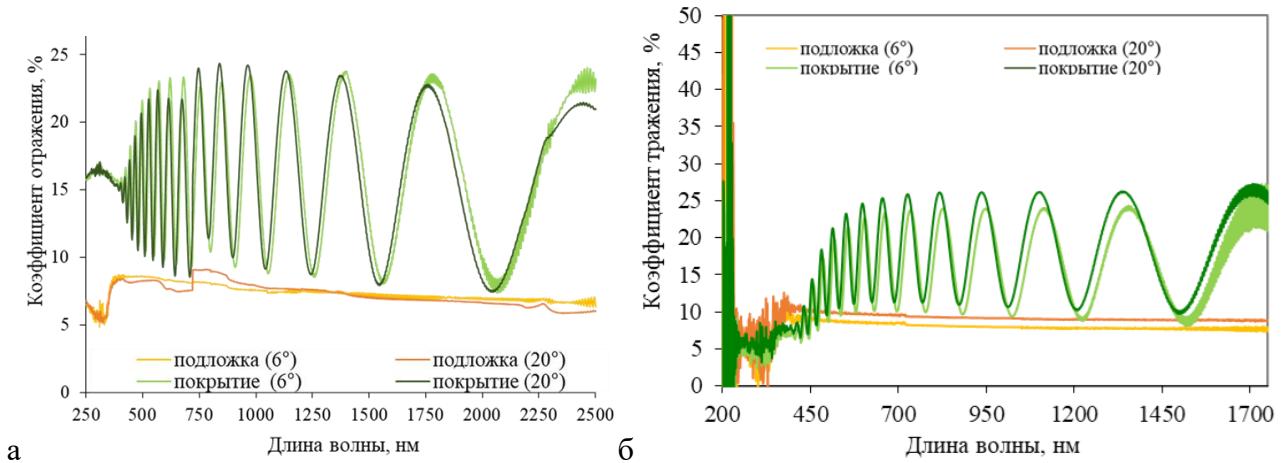


Рисунок 144 - Спектры отражения подложки и покрытия, полученные в неполяризованном свете (а) и р-поляризованном свете (б) при падении луча при углах 6 и 20°.

В диапазоне длин волн  $\lambda=200-330$  нм коэффициент пропускания (T) подложки был близок к нулю при разных углах наклона. После резкого роста T от 0 до 90% в промежутке 330-600 нм, подложка из кварца показывала стабильный и высокий коэффициент пропускания 90-93 % в диапазоне  $\lambda=600-2500$  нм. Спектры покрытия Zr-B-N, снятые при нормальном падении и угле 20°, показали колебательный характер, вызванный интерференцией покрытия. Образец Zr-B-N характеризовался более низким значением T=70-90 % при  $\lambda=600-2500$  нм. Угол наклона существенно не влиял на значения. Снижение пропускания при нанесении покрытия может быть связано с ростом шероховатости поверхности, которая привела к большему рассеянию света. Величина T покрытия Zr-B-N сравнима со значениями для оксидных пленок, таких как Zr-O, Zr-Sn-O, Zr-Al-O (T=70-90 %).

Спектры отражения подложки и покрытия, снятые в неполяризованном свете, показаны на рис. 144а. Значения находились в пределах 5-7% во всем диапазоне длин волн и углов наклона кварцевой подложки. В то же время покрытие характеризовалось значениями ~16% при значениях длин волн менее 400 нм и 7-25 % при 400-2500 нм. На рис. 144б представлены данные по коэффициенту отражения подложки из кварца и покрытия, снятые в р-поляризованном свете. Значения R для подложки находились в пределах 0-10%. Для покрытия значение R в промежутке длин волн от 400 до 2500 нм колебалось в пределах 5-30 %. Можно заметить, что значения коэффициента отражения, снятые в неполяризованном и р-поляризованном свете, отличались незначительно.

Интерференционный характер кривых пропускания и отражения покрытий позволили определить дисперсионные зависимости коэффициента преломления (рис. 143б). Значения показателя преломления пленки определялись на основании измеренных спектрально-угловых зависимостей пропускания светового потока при падении на поверхность со

стороны пленки. По мере увеличения длины волны от 500 до 1040 нм показатель преломления постепенно уменьшается с 2,68 до 1,95.

Вид спектральных зависимостей свидетельствует о том, что в исследованном диапазоне длин волн в пленках наблюдается поглощение, увеличивающееся при уменьшении длины волны. Признак, который указывает на наличие поглощения в пленках, – коэффициент отражения в интерференционном максимуме. В случае, если пленка прозрачна, этот коэффициент достигает значения, характерного для подложки. Чем выше поглощение в пленке, тем больше разница между коэффициентом отражения в максимуме интерференции пленки и соответствующим коэффициентом отражения подложки при той же длине волны. При длинах волн выше 500 нм поглощение минимально.

Для практического применения плёнок важно оценить стабильность структуры и свойств. Исследования такого рода можно реализовать либо при длительной временной выдержке, либо при нагреве. Стабильность покрытий ZrBN была исследована при нагреве в колонне электронного микроскопа. В температурном диапазоне 20-800 °С покрытия имели аморфную структуру согласно картинам электронной дифракции. При нагреве покрытия Zr-B-N до температуры 1000 °С начиналась кристаллизация покрытия. На электронограммах помимо широкого кольца, выявлялись точечные отражения, соответствующие межплоскостным расстояниям 0,216 и 0,108 нм, близким к значениям для гексагональной фазы h-ZrB<sub>2</sub>. На рисунке 145 представлены светлопольные изображения структуры, записанные в процессе выдержки при 1000 °С. В начальный момент съемки (выдержка 0 мин) покрытие содержало аморфную матрицу и зерна преимущественно сферической формы.

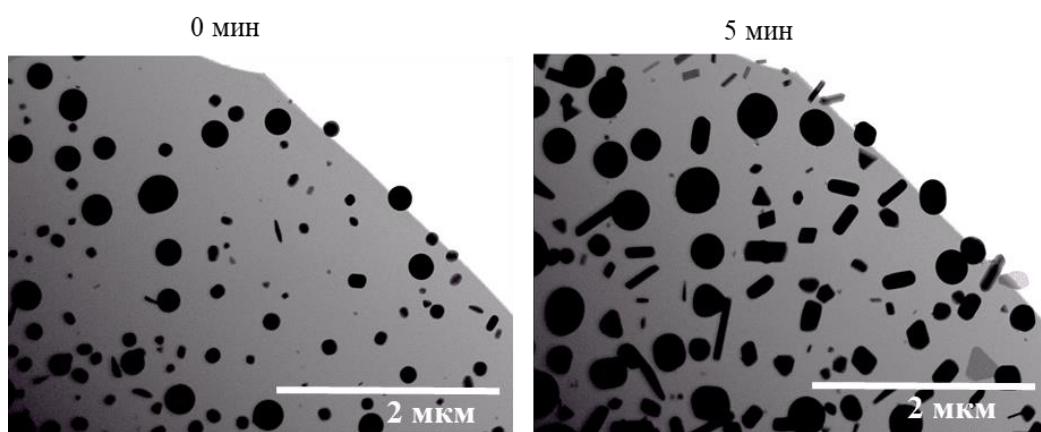


Рисунок 145– Светлопольные изображения структуры, полученные в процессе выдержке 0 и 5 мин при температуре 1000 °С

Площадь кристаллитов оценивалась с помощью программного обеспечения ImageJ, размер участка изображения, используемого для оценки площади кристаллитов, составлял 5×5 мкм. В начальный период времени (0 мин) в зоне наблюдения выявлялось 33

кристаллита площадью 0,0002-0,015 мкм<sup>2</sup>, 11 кристаллитов площадью 0,030-0,065 мкм<sup>2</sup> и один кристаллит размером 0,113 мкм<sup>2</sup> (рисунок 146).

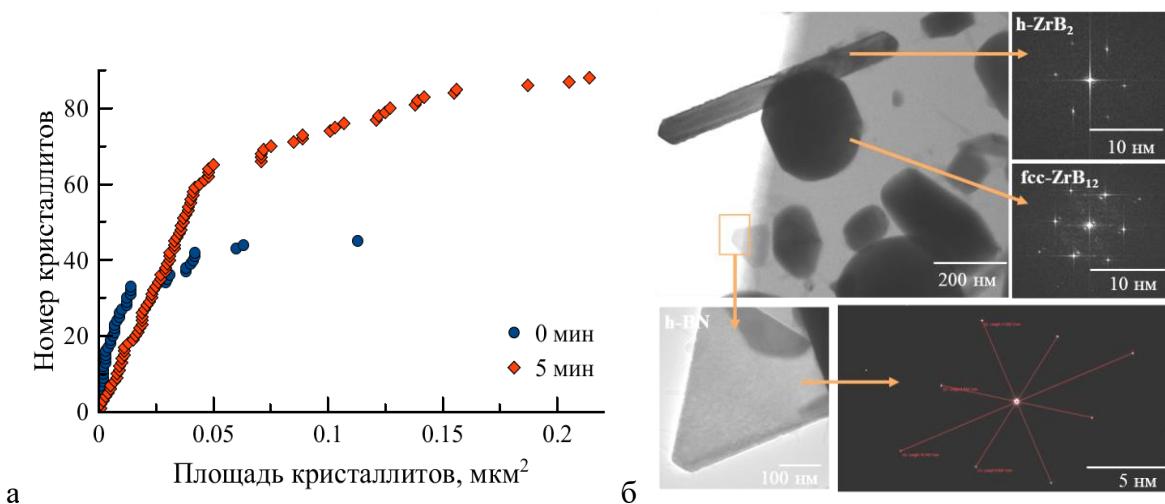


Рисунок 146 – Количество и площадь кристаллитов, оцененные в процессе выдержки 0 и 5 мин при температуре 1000°C (а), и светлопольное изображение структуры и электронограммы, снятые после охлаждения покрытия (б)

Общее число кристаллитов, расположенных на участке покрытия 5×5 мкм, составило 45. Постепенное увеличение времени выдержки до 5 мин привело к росту числа кристаллитов на ~50%. После 5 мин выдержки при температуре 1000°C исследуемая зона покрытия содержала 65 кристаллитов площадью 0,0007- 0,05 мкм<sup>2</sup>, 20 кристаллитов площадью 0,07-0,16 мкм<sup>2</sup> и 3 крупных кристаллита размером 0,18-0,22 мкм<sup>2</sup>. Рост зерен происходил за счет поглощения соседних, более мелких кристаллитов, крупными. После выдержки в течение 5 мин наблюдались зерна сферической, прямоугольной и треугольной формы. После охлаждения до температуры 25°C (рис. 147) видно, что структура покрытия, сформировавшаяся при 1000°C, сохраняется. Фурье-преобразование (ФП) (ПО Olympus Radius) с прямоугольной частицы, выявило отражения, соответствующие межплоскостным расстояниям 0,216 и 0,179 нм, что близко к значениям d=0,216 и 0,177 нм для гексагональной фазы h-ZrB<sub>2</sub>. На электронограмме, снятой с частицы сферической формы, были обнаружены отражения, соответствующие межплоскостным расстояния 0,223, 0,217 и 0,190 нм. Данные рефлексы близки к значениям d = 0,223, 0,214 и 0,185 нм для кубической фаза ZrB<sub>12</sub>. Данные ФП, полученные с треугольной частицы, свидетельствуют о присутствии отражений, соответствующих d = 0,207, 0,178, 0,126 и 0,109 нм, что близко к значениям для гексагональной фазы h-BN. С целью подтверждения полученных данных был проведен рентгенофазовый анализ покрытия ZrBN, отожженного в вакууме при 1000°C. На

рентгенограмме покрытия были найдены пики от фаз BN, ZrB<sub>2</sub> и ZrB<sub>12</sub> (рис. 147), что подтверждает данные ПЭМ и ФП.

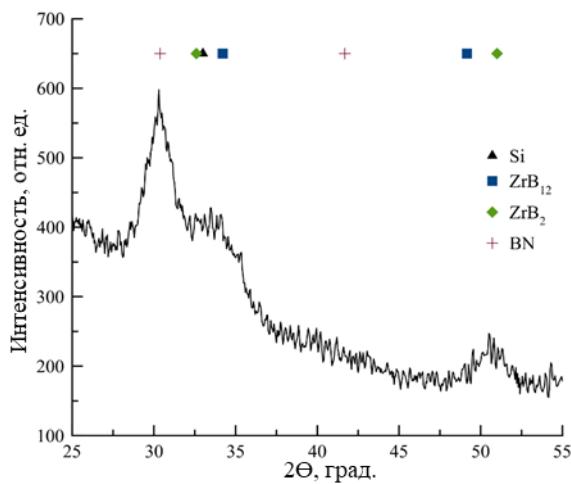


Рисунок 147 – Дифрактограмма покрытия Zr-B-N после вакуумного отжига на 1000°C

Для покрытий МН были проведены параметрические исследования коэффициента пропускания при использовании методики прибора КФК-3. Варьирование давления в диапазоне 0.08-0.65 Па показало, что максимальные Т для длин волн 350-450 нм достигаются при давлениях около 0.2 Па. В остальном диапазоне длин волн значения для МН покрытий Zr-B-N одинаковы. Наблюдается смещение интерференционных пиков, связанное с различием покрытий по толщине. Повышение мощности, подаваемое на магнетрон, с 0.5 до 1 кВт приводит к падению в интервале 350-450 нм, Т снижается с 80 до 60% при длине волны 350 нм. Аналогичное изменение наблюдается при повышении напряжения смещения с 0 до - 500В. Причём в остальном диапазоне значения Т достаточно близки. Введение дополнительных легирующих элементов (5-10 ат.% Hf, Ta), показало, что показатель Т снижается на 10-15 % по сравнению с базовым составом.

Исследование износостойкости покрытий ZrBN, полученных в N<sub>2</sub> методом ИМН (длительность импульсов 0,4, 0,7 и 1,1 мкс) при воздействии лазера проводилось на установке LaserPRO Spirit. Мощность SiO<sub>2</sub>-лазера устанавливалась на уровне 20, 40 и 60 Вт. Дистанция воздействия лазера составляла 10 мм. Время воздействия составляло 2 с.

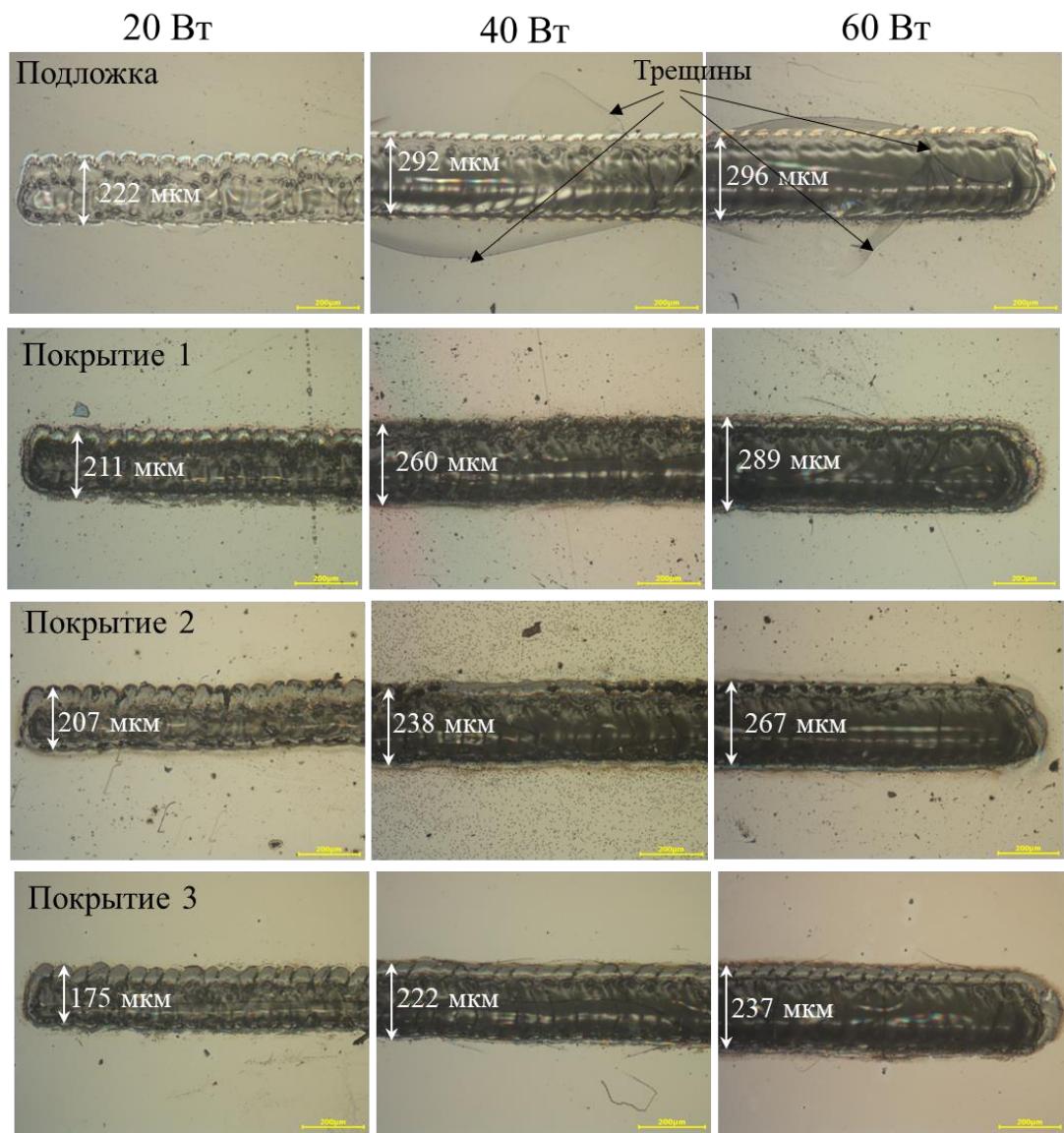


Рисунок 148 - Микрофотографии дорожек, образовавшихся в результате лазерного воздействия на подложку и ИМН покрытия Zr-B-N №1-3

При исследовании стойкости к воздействию лазера мощностью 20 Вт для непокрытой подложки и покрытий №1-3 внешний вид дорожек был идентичен (рис. 148). Нанесение покрытий Zr-B-N при длительности импульсов 0,4 (№1), 0,7 (№2) и 1,1 (№3) мкс снизило ширину дорожки на 5, 7 и 21% соответственно, по сравнению с непокрытой подложкой. При увеличении мощности лазера до 40 и 60 Вт на поверхности непокрытой подложки образовались трещины и сколы. Для всех покрытий, испытанных в аналогичных условиях, трещин не наблюдалось. Установлено, что увеличение длительности импульса при осаждении приводит к уменьшению ширины эрозии при воздействии SiO<sub>2</sub>-лазера. Можно сделать вывод, что все покрытия успешно защищают подложку от лазерного воздействия, причем наилучшей стойкостью обладает покрытие 3.

Исследование покрытий ZrBN, полученных методом ИМН, при варьировании частоты импульсов показало, что при 350 кГц могут быть достигнуты  $H=14$  ГПа,  $E=145$  ГПа,  $W=80\%$ , что на 40, 10 и 20 % выше значений для МН образцов. При этом наблюдается выраженное увеличение параметров  $H/E$  (0.097) и  $H^3/E^2$  (0.131 ГПа), при незначительном снижении скорости роста и толщины покрытий (<5%). ИМН покрытия практически не отличаются от МН образцов химическим составом и структурой. Покрытия МН и ИМН (350 кГц) имели одинаковый коэффициент пропускания в диапазоне 350-950 нм. ИМН (50 кГц) образец имел более низкий коэффициент пропускания 70% при  $\lambda=350$  нм против 35-40% для МН и ИМН (350 кГц).

Для ИМН покрытий ZrBN, полученных при частоте 350 кГц и варьировании длительности импульса (0.4, 0.7, 1.1 мкс), было установлено, что наиболее высокий комплекс свойств, включая абразивную, эрозионную стойкость (абразив B<sub>4</sub>C, SiO<sub>2</sub>), износостойкость в условиях трения скольжения (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6 мм, 1 Н) и циклических ударных воздействий (300, 500, 700 Н) показывает покрытие, осаждённое при длительности импульсов 0.7 мкс, что связано с его большей толщиной (1.6 мкм), высокими упруго-пластическими свойствами ( $H/E=0.083$ ,  $H^3/E^2=0.070$  ГПа,  $W=58\%$ ), адгезионной прочностью и трещиностойкостью [345].

Были проведены сравнительные эксперименты по диагностике МН и ВМИМН плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии при нанесении покрытий магнетронным распылением мишени ZrB<sub>2</sub> в Ar, Ar-15%N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Спектры плазмы, полученные при осаждении покрытий методом МН в среде 100%Ar и 100%N<sub>2</sub>, показаны на рис.149.

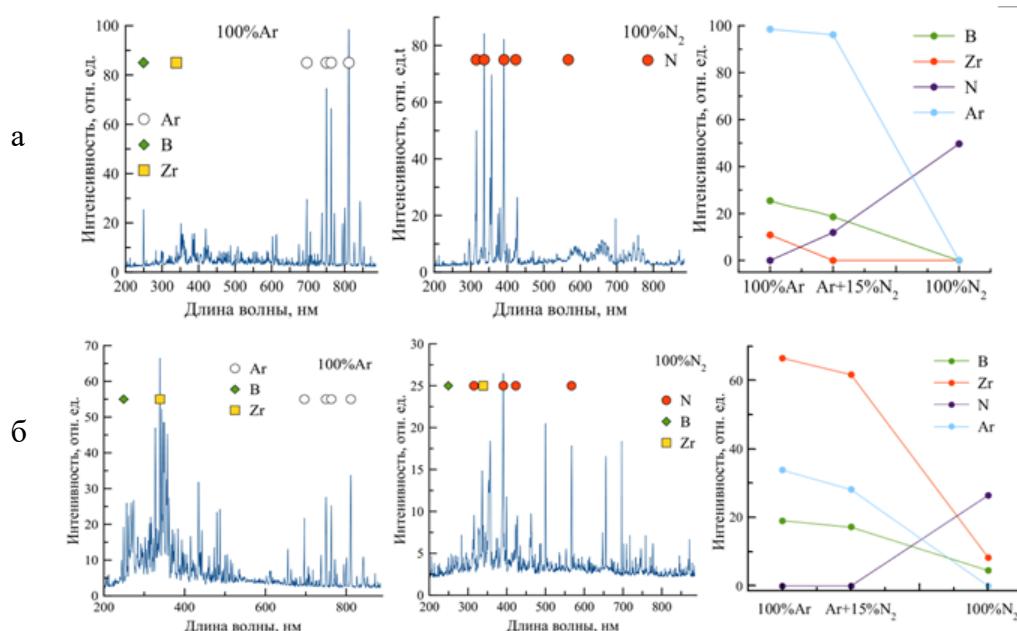


Рисунок 149 - Спектры плазмы и зависимости интенсивности линий от состава рабочего газа при осаждении покрытий ZrBN МН (а) и ВМИМН (б)

На спектрах, снятых при осаждении в Ar, самые интенсивные пики в диапазоне 700-850 нм соответствуют аргону. Это связано с преимущественной ионизацией Ar при МН. Также наблюдается пик при длине волны 249 нм, соответствующий В. Пиков Zr обнаружено не было. Переход к реактивному распылению в азотсодержащей среде привел к кардинальному изменению спектров плазмы: наблюдались высокоинтенсивные пики N, что говорит об ионизации азота. Были построены зависимости интенсивности линий В, Zr и N от состава рабочего газа (рис.149). Концентрации бора и циркония в плазме постепенно снижались при увеличении концентрации азота. Результаты спектроскопии плазмы при осаждении покрытий методом ВМИМН показали, что общая интенсивность линий на спектрах уменьшается с введением азота в состав реакционного газа. Самая интенсивная линия в положении 339 нм, соответствует Zr. Согласно базовым данным, линия бора первого порядка наблюдается при длине волны 249 нм. В диапазоне 650-850 нм наблюдались пики Ar. При переходе к распылению в 100% N<sub>2</sub> концентрация элементов мишени в плазме резко снизилась и составила 4-8 отн. ед.; были выявлены пики N в положениях 315, 391, 423 и 567 нм. Можно сделать вывод, что введение азота снижает степень ионизации металлических элементов. При использовании как МН, так и ВМИМН методов с введением азота наблюдалось закономерное снижение концентрации Zr и В в плазме, что приводило к снижению скорости роста покрытий. Однако при использовании данных метода осаждения были выявлены существенные различия в составе плазмы. Эта разница хорошо видна при сравнении спектров (рисунок 149). При МН плазма состоит в основном из ионов газообразных элементов (Ar, N), тогда как при использовании метода ВМИМН – из ионов металла (Zr). При переходе от МН к ВМИМН сигнал Zr значительно увеличивается, что указывает на выраженную ионизацию металла. Уменьшение скорости роста при переходе от МН к ВМИМН может быть связано с эффектом самораспыления, а также с уменьшением общего времени распыления в импульсном режиме ВМИМН.

При использовании технологии ВМИМН для распыления мишени ZrB<sub>2</sub> в средах Ar, Ar-15%N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> (средняя/пиковая мощность 1/70 кВт, пиковый ток 130 А, частота 100 Гц, длительность импульсов 200 мкс) установлено, что покрытия ZrBN, полученные в азотсодержащей среде, по адгезионной прочности превосходят плёнки МН. Однако это преимущество не может быть эффективно использовано на практике, вследствие падения скорости роста покрытий на порядок (с 40 до 3 нм/мин), при переходе от газовых сред Ar, Ar-15%N<sub>2</sub> к N<sub>2</sub>. Закономерность объясняется низкой степенью ионизации при отсутствии атомов инертного газа в разрядном промежутке. Тем не менее, установлено, что покрытие ZrBN, полученное методом ВМИМН в N<sub>2</sub>, содержит фазу a-BN (пики ~800 см<sup>-1</sup> и ~1500 см<sup>-1</sup> на ИК-спектрах (рис. 150а), уширенный пик в диапазоне 1300-1500 см<sup>-1</sup> на КРС-спектрах) и обладает твёрдостью 10 ГПа, упругим восстановлением 78% и оптической прозрачностью на

уровне 97% (рис. 150б) [346]. ВМИМН-покрытия Zr-B-N также обладали прозрачностью и приемлемой скоростью роста при использовании газовой среды Ar-90%N<sub>2</sub>, где добавка аргона облегчает процессы ионизации рабочего газа. Результаты определения оптических характеристик ВМИМН покрытия толщиной 270 нм представлены на рисунок 151.

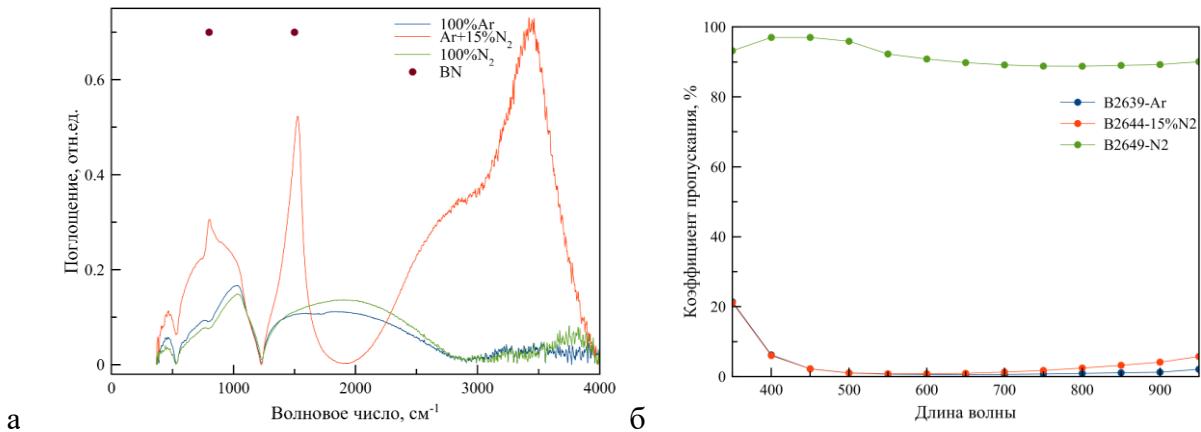


Рисунок 150 – ИК-спектры (а) и зависимости коэффициента пропускания от длины волны (прибор КФК-3) (б) для ВМИМН покрытий Zr-B-N, полученных в Ar, Ar-15%N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

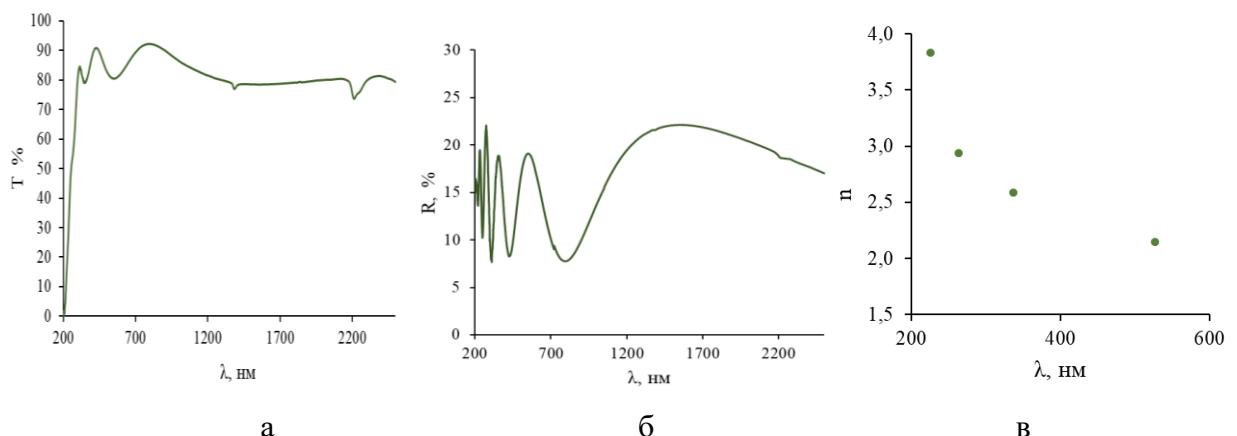


Рисунок 151 - Коэффициенты пропускания, (Т) (а) и отражения, (R) (б), показатель преломления, n (в) покрытия ZrBN ВМИМН (среда Ar-90%N<sub>2</sub>)

В диапазоне длин волн 200–700 нм наблюдался колебательный характер кривой Т, что связан с интерференцией покрытия. Коэффициент пропускания на данном участке колебался в пределах 78-91%. Максимальный Т=92% наблюдался при длине волны 810 нм. После чего на участке 810-2500 нм значение Т снизилось и составило 80%. Спектр отражения также имел интерференционный характер, значения R колебались в пределах 7-22%. Показатель преломления покрытия по мере увеличения длины волны постепенно уменьшался с 3,8 до 2,1.

## 6.2 Покрытия ZrSiBN

Эффект прозрачности был обнаружен для покрытий в системе Zr-Si-B-N, осаждённых в среде 100%N<sub>2</sub> с применением мишени ZrB<sub>2</sub>-20%Si. Детальные структурные исследования, результаты которых описаны в разделе 4.2, показали, что покрытия имеют плотную однородную аморфную структуру. Доминируют химические связи B-N, Si-N. Скорость роста покрытий составляла 55 нм/мин при подаче мощности в 1 кВт на магнетрон. Сравнительный анализ скоростей роста оксидных оптических покрытий SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, IZO, осажденных методом магнетронного распыления, составляет 2.4-5.5, 1.2-2.4, 1.4-7.8, 2.3-4.9, 10, 6, 6.7 нм/мин соответственно [347]. Скорость роста покрытий Zr-B-N и Zr-Si-B-N на порядок выше, чем у оксидных покрытий, что может быть использовано для повышения производительности напыления при реализации в промышленных условиях технологий нанесения защитных покрытий.

Механические свойства Zr-Si-B-N следующие: H=15 ГПа, E=159 ГПа, W=59 %, что значительно выше, чем для покрытий Zr-B-N, описанных в предыдущем разделе. Показатели H/E и H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> составляли 0.094 и 0.13 ГПа соответственно. Твёрдость покрытий Zr-Si-B-N не уступает значениям для применяемых в настоящее время оксидных покрытий: ~10 ГПа (SiO<sub>2</sub>), 8-12 ГПа (TiO<sub>2</sub>), 7-10 ГПа (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 13 ГПа (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Коэффициент трения покрытий Zr-Si-B-N составлял 0.66-0.68, приведённый износ 6,8×10<sup>-5</sup> и 1,15×10<sup>-5</sup> мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup> при использовании контр-тел Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ø6мм, нагрузка 1 Н) и WC-Co (Ø 3мм, 5Н), соответственно.

На рис. 152 представлены коэффициенты пропускания (T) и отражения (R), а также коэффициент преломления покрытия 3 на кварце. При длине волны 400 нм T=35%. В диапазоне длин волн 400–1100 нм наблюдался колебательный характер кривой, что связан с интерференцией покрытия. Максимальный T=90% наблюдался при длине волны 970 нм.

Спектр отражения также имел интерференционный характер (рис. 152 б). R покрытия 3 находился в пределах 8-24%. Значения показателя преломления покрытия 3 (рис. 152 в) определялись на основании измеренных спектрально-угловых зависимостей пропускания светового потока при падении на поверхность со стороны пленки. По мере увеличения длины волны от 460 до 1180 нм показатель преломления постепенно уменьшался с 2.4 до 2.0. Коэффициент преломления покрытий ZrN и Zr-Si-N в аналогичном диапазоне длин волн достигал 2.0 и 3.2 соответственно [348, 349]. Однако данные покрытия при толщинах >100 нм не обладают оптической прозрачностью в видимом и инфракрасном диапазоне длин волн.

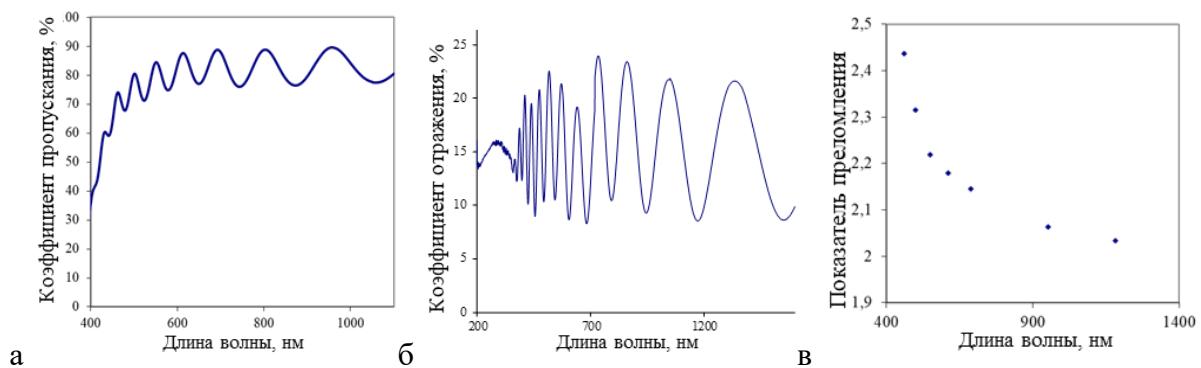


Рисунок 152 - Коэффициенты пропускания (а) и отражения (б), показатель преломления (с) покрытия Zr-Si-B-N №3 (раздел 4.2)

С целью оценки влияния толщины покрытий на значения коэффициента пропускания были проведены эксперименты по ионному травлению покрытия Zr-Si-B-N, нанесённого на кварц (мишень ZrB<sub>2</sub>-20%Si, N<sub>2</sub>, 2A, 500В, 30 мин). Образец подвергался обработке пучком ионов Ar<sup>+</sup> с помощью ионного источника щелевого типа при следующих ускоряющем напряжении 2.5 кВ и токе 60 мА, дистанция 80 мм. Время травления составляло 3 мин и затем после проведения измерений образец дополнительно обрабатывался 5 мин. Результаты определения коэффициента пропускания представлены на рис. 153. Уровень значений Т после травления не изменяется, происходит закономерный сдвиг интерференционных максимумов.

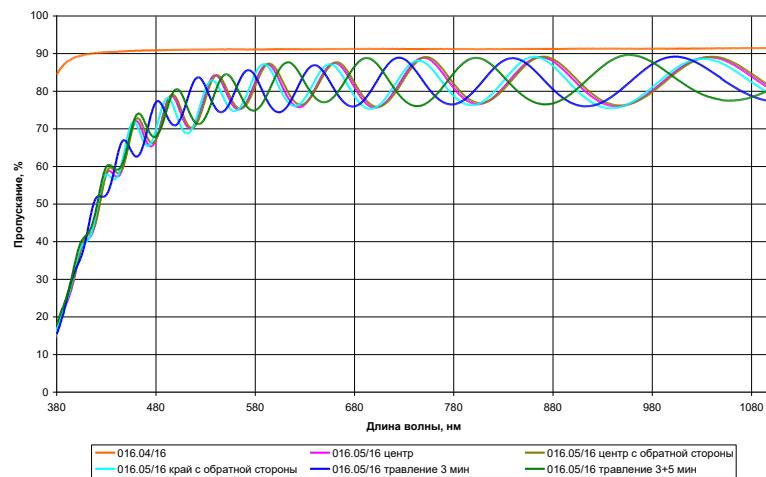


Рисунок 153 – Зависимость коэффициента пропускания от длины волны для покрытий МН Zr-Si-B-N после ионного травления с суммарным временем 3 и 8 мин.

Покрытия Zr-Si-B-N, полученные в азоте с применением мишени ZrB<sub>2</sub>-50%ZrSi<sub>2</sub> (30 мин, 1 кВт, МН, N<sub>2</sub>) имели плотную аморфную структуру с равномерным распределением элементов по толщине (рис. 154). Механические свойства были следующими: H=11 ГПа, E=135 ГПа, W=53%. Покрытия имели Т до 90%, коэффициент отражения 4-12%, и показатель преломления 2.17-2.64 в зависимости от длины волн [350].

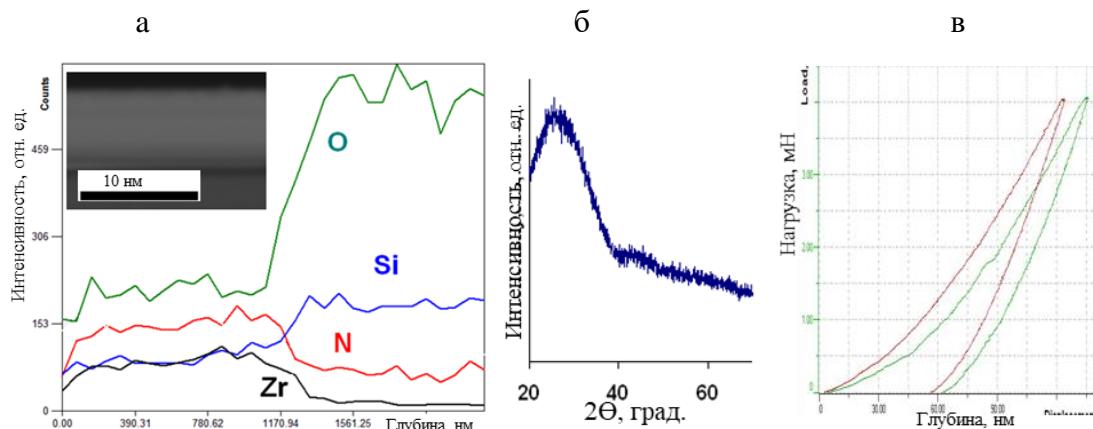


Рисунок 154 – РЭМ-изображение и ЭДС-профиль (а), дифрактограмма (б), кривые наноиндентирования (в) покрытия Zr-Si-B-N (мишень ZrB<sub>2</sub>-50%ZrSi<sub>2</sub>) на положке из кварца

На рисунке 155а показана зависимость коэффициента пропускания от длины волны для кварцевой подложки без покрытия и для кварца с пленкой Zr-Si-B-N при нормальном падении и угле 20 градусов. Видно, что в диапазоне длин волн 300-2500 нм кварцевая подложка имеет стабильно высокий коэффициент пропускания 90-92% при разных углах наклона. Пленка, нанесенная на кварцевую подложку, имеет более низкие значения Т, составляющие около 80%. Таким образом, собственный Т пленки можно оценить в 90%. Угол наклона существенно не влияет на значения. Можно отметить небольшое снижение Т на длинах волн менее 500 нм. На рисунке 155б показаны данные о коэффициенте отражения. Значения близки к нулю во всем диапазоне длин волн и углах наклона для кварцевой подложки. В то же время пленка характеризуется значениями 12% при 400-2500 нм и ~4% при значениях длины волны менее 400 нм. Интерференционные картины наблюдаются на спектральных угловых зависимостях пропускания и отражения пленки, нанесенной на кварц при нормальном падении и 20°, что позволило определить такие параметры, как коэффициенты преломления и их дисперсионные зависимости. Показатель преломления постепенно уменьшается с 2,64 до 2,17 по мере увеличения длины волны с 470 до 1037 нм (рис. 156). Таким образом, были получены бескислородные пленки Zr-Si-B-N (мишень ZrB<sub>2</sub>-50%ZrSi<sub>2</sub>) с высокими оптическими характеристиками.

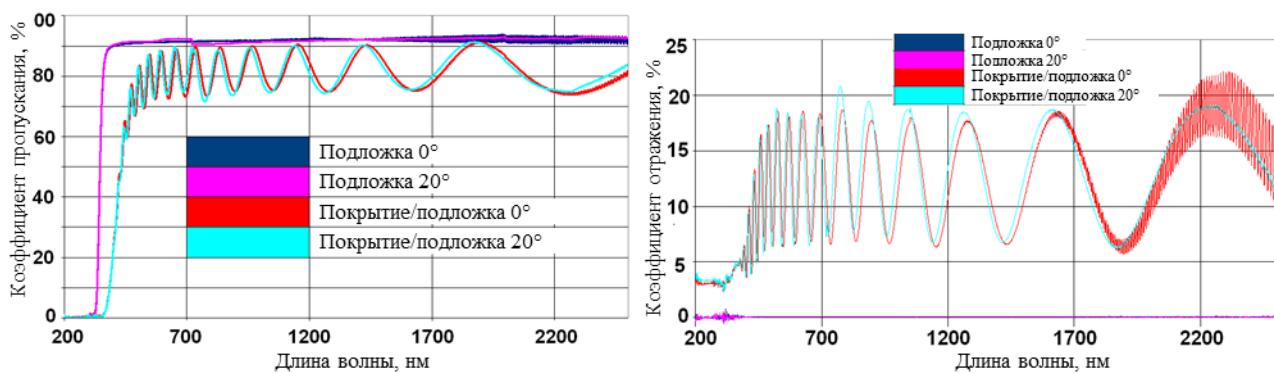


Рисунок 155 – Зависимость коэффициента пропускания и отражения от длины волны для кварцевой подложки без покрытия и с МН покрытием Zr-Si-B-N (мишень ZrB<sub>2</sub>-50%ZrSi<sub>2</sub>)

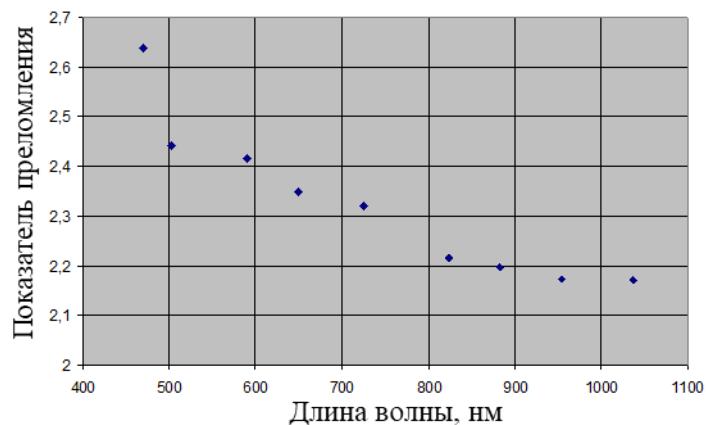


Рисунок 156 – Дисперсионная зависимость показателя преломления для МН Zr-Si-B-N (мишень ZrB<sub>2</sub>-50%ZrSi<sub>2</sub>)

Стойкость покрытий Zr-Si-B-N к абразивному воздействию оценивалась с помощью метода «шарик-шлиф» (calowear-test) (сuspension Struers, содержащая алмаз, 1 мкм, нагрузка 1 Н, контр-тело 27-мм шарик ШХ-15, 13 об/мин). Применялся прибор НИИАвтопром, диаметр зон износа измерялся на микроскопе МБС-7. В качестве образцов сравнения, близких к материалам, используемым при производстве СЭ, применялись монокристаллический кремний КЭФ-4.5 (100), стекло типа К208 (200 мкм), а также покрытие Zr-B-N на кремниевой подложке (см. раздел 6.1), многослойное покрытие ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (НПО «Луч»), полученное методом термического испарения на кремниевой подложке. Толщина покрытий составляла 1.7-2.0 мкм. Для каждого образца были проведены измерения в 3 точках в разных местах поверхности. Результаты испытаний представлены на рис. 157.

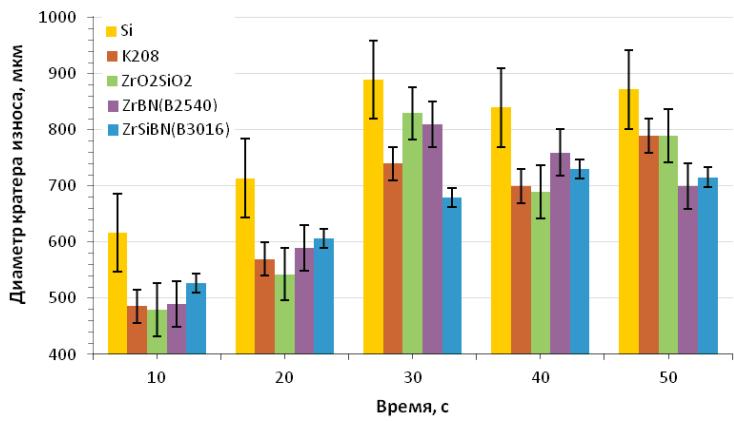


Рисунок 157 – Зависимость диаметра кратера износа от времени абразивных испытаний покрытий Zr-Si-B-N (подложка Si)

Установлено, что применение покрытий всех типов приводит к заметному уменьшению диаметра кратера износа по сравнению с Si. Наиболее заметный эффект наблюдается при длительностях испытаний 10 и 20 с. Покрытия и стекло дают достаточно близкие результаты. При длительности 30 с наблюдался рост диаметра кратера для покрытия ZrBN и оксидного многослойного покрытия ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Минимальное значение зафиксировано для покрытия Zr-Si-B-N.

Испытания покрытий ZrSiBN, а также ITO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на подложках из стекла, а также непокрытого образца подложки из стекла (рис. 158) показали, что разработанное покрытие превосходит по износостойкости стекло в 1.2-1.9 раз, оксидные покрытия в 1.5-2.4 раз.

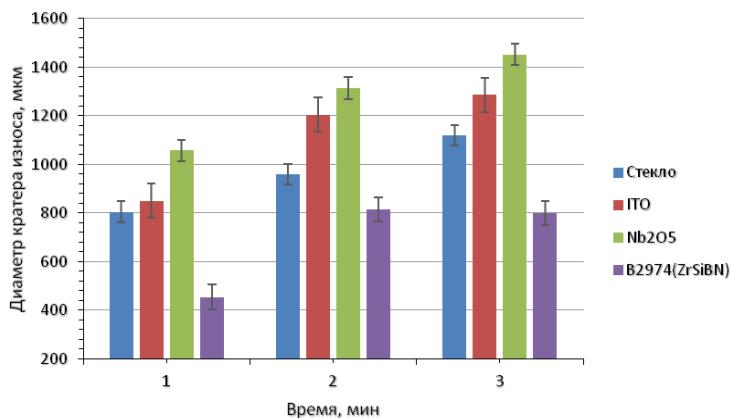


Рисунок 158 – Зависимость диаметра кратера износа от времени абразивных испытаний покрытий Zr-Si-B-N (подложка стекло)

На предприятии ПАО «Сатурн» (Краснодар) были исследованы солнечные элементы GaInP/GaAs/Ge 40x80 мм в исходном состоянии и с нанесёнными покрытиями Zr-Si-B-N на

приборе TS Space System в условиях АМ0, 28°C. Было установлено, что при нанесении покрытий электрические характеристики элемента изменяются незначительно.

Таким образом, покрытия в системе Zr-Si-B-N обладают сочетанием высоких оптических свойств (коэффициент пропускания и показатель преломления) с высокими твёрдостью  $H=15$  ГПа, сопротивлением пластической деформации разрушения  $H^3/E^2 = 0.13$  ГПа, удовлетворительными трибологическими свойствами. По абразивной стойкости покрытия Zr-Si-B-N превосходят основу Si и стекло.

Покрытия ZrBN и ZrSiBN, нанесённые на образцы оптического стекла с помощью методов МН и ИМН при различных временах осаждения в диапазоне 10-30 мин, были изучены в АО «Научно-исследовательский институт технического стекла им. В. Ф. Солинова». Установлено, что разработанные покрытия перспективны для использования в качестве просветляющих плёнок, поскольку обеспечивают высокие величины коэффициента пропускания и показателя преломления, превосходят оксидные покрытия  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  по износостойкости в 1.5-2 раза, а также по скорости роста, обеспечивая значения 50-60 нм/мин. Оформлен акт испытаний (Приложение С).

Исследования оптических свойств покрытий в системах Zr-B-N и Zr-Si-B-N оформлены в виде протоколов 012/16, 013/16, 014/16, 015/16, 056/21, 061/21 аккредитованной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе». В качестве примера представлен протокол 014/16 от 09.07.2016 (Приложение Т).

Оформлено ноу-хау «бескислородное защитное покрытие в системе Zr-(Si)-B-N для повышения срока службы оптических устройств и деталей лазерной техники и способ его получения» Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Д. Сытченко, Е.А. Левашов. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности НИТУ «МИСиС» № 03-732-2022 ОИС от 17 февраля 2022 г.

### 6.3. Защитные декоративные покрытия Cr-Al-Ti-B-O-N

СВС-катодные материалы были опробованы в промышленной установке Teer UDP-850, реализующей схему НМН (CFUBMS), при нанесении защитных декоративных борсодержащих покрытий в системе Cr-Al-Ti-B-N. Исследовано влияние аморфизирующей добавки бора на структуру и свойства защитных покрытий Cr-Al-Ti-N, а также установление влияния параметров осаждения, таких как время осаждения и расход воздуха, на химический состав и декоративные свойства верхнего слоя состава Cr-Al-Ti-B-O-N [351]. Осаджение покрытий Cr-Al-Ti-B-N происходило в среде Ar+N<sub>2</sub> с использованием мишени Ti, Al, Cr, TiB (СТИМ 4, СВС). Для варьирования содержания бора на мишень TiB подавались разные токи (0; 0.5; 1; 1.5; 3; 5 А). Покрытия Cr-Al-Ti-B-N имели индексы «Р» (protective), 1 – 6. При получении верхнего декоративного слоя Cr-Al-Ti-B-O-N применялись те же мишени. Ключевым являлась замена реакционного газа с азота на воздух. Варьировались расходы Ar и воздуха (N<sub>2</sub>+ O<sub>2</sub>) и время осаждения покрытий (табл. 52). Покрытия Cr-Al-Ti-B-O-N имели индексы «D» (decorative), 1 – 9.

С увеличением тока на мишень TiB происходило закономерное повышение содержания бора и уменьшалась концентрация азота. Толщина и скорость роста покрытий составляла 3 – 4 мкм и 30 нм/мин. При добавлении 2 ат. % бора (покрытие Р 3) в состав покрытий Cr-Al-Ti-N было замечено подавление столбчатой структуры покрытий и уменьшение диаметров столбчатых элементов с 90 – 100 нм до 40 – 50 нм (рис. 159). Эффект становился более выражен при повышении концентрации бора. При максимальном содержании бора 10 ат. % наблюдается плотная однородная структура и формирование структуры близкой к равноосной.

Таблица 52 - Химический состав и толщина покрытий Cr-Al-Ti-B-N

№ режима	$I_{TiB}$ , А	Содержание элементов, ат. %							Толщина покрытий, мкм
		Cr	Al	Ti	B	N	O	C	
P 1	0	38.9	8.6	4.2	0	43.5	4.3	0.5	3.5
P 2	0.5	38.0	14.6	5.1	0.4	38.7	2.4	0.8	3.5
P 3	1	41.0	11.6	6.1	2.0	38.1	1.0	0.2	3.0
P 4	1.5	35.0	16.1	8.5	2.3	35.2	2.4	0.5	3.0
P 5	3	35.5	12.7	10.2	7.3	33.0	0.3	0.1	4.0
P 6	5	33.5	12.0	11.7	10.0	32.0	0.5	0.2	3.5

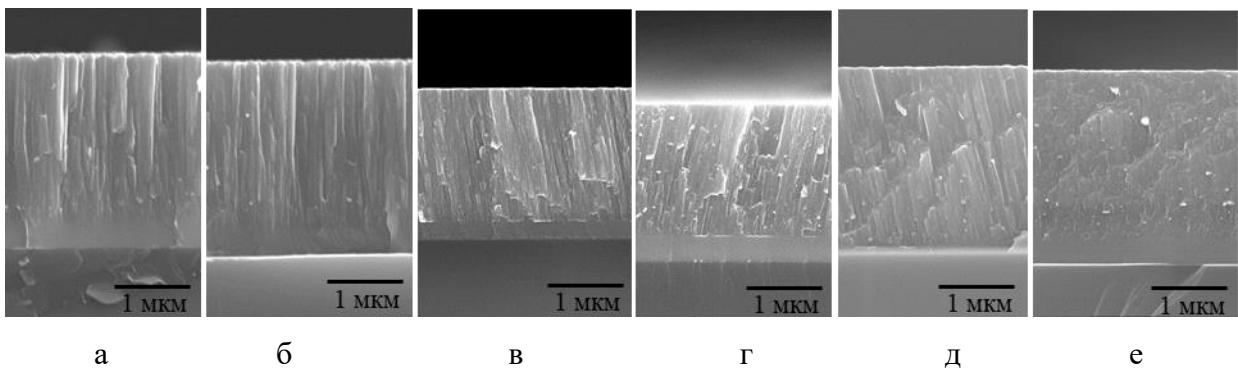


Рисунок 159 – РЭМ изображения покрытий в системе Cr–Al–Ti–B–N (*a* – 0 ат. %, *б* – 0.4 ат. %, *в* – 2 ат. %, *г* – 2.3 ат. %, *д* – 7.3 ат. %, *е* – 10 ат. %B)

На дифрактограммах покрытий (рис. 160), наблюдаются пики, соответствующие ГЦК-фазе CrN, такие как (111), (200), (220), (311), обнаружены в положениях  $2\theta = 38.6^\circ; 44.8^\circ; 65.6^\circ; 82.8^\circ$ , пики от линий (111), (200), (220), (311) TiN в положениях  $2\theta = 37^\circ; 41^\circ; 63.3^\circ; 78.1^\circ$ . Фазы AlN обнаружено не было, что связано с тем, что алюминий полностью растворяется в CrN при столь малых концентрациях. Что касается влияния бора, то можно отметить, что в покрытиях с 0-2.3 ат. % В отсутствуют борсодержащие фазы.

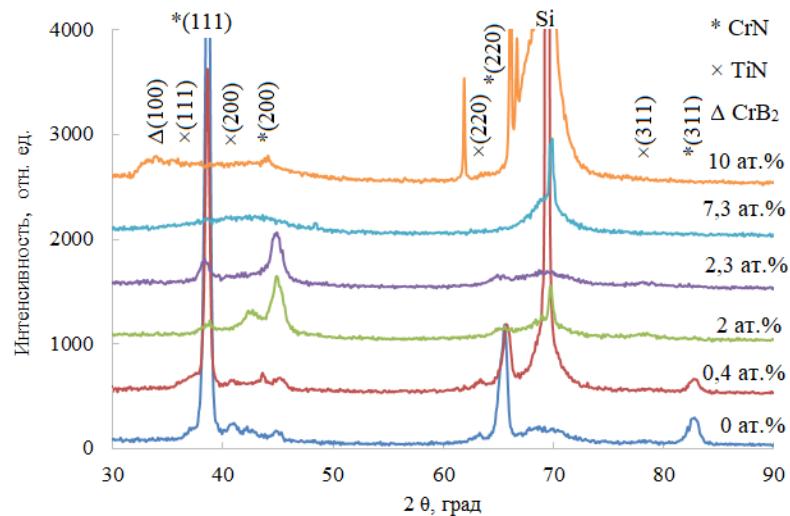


Рисунок 160 - Дифрактограммы покрытий в системе Cr–Al–Ti–B–N

Покрытие с 7.3 ат. %В является рентгеноаморфным, выделить отдельно линии нитридных и боридных фаз невозможно. Дальнейшее повышение концентрации бора приводит к формированию фазы на основе CrB<sub>2</sub>, пик которой наблюдается в положении  $2\theta = 33.9^\circ$ . Размер кристаллитов фазы CrN, рассчитанный по линиям (111), (200), (220), (311), в покрытиях без бора составлял 17 – 19 нм и снизился до величины 9 – 16 нм при введении 2 – 2.3 ат. % бора в состав покрытий. Размер зерна фазы TiN, оценённый по линиям (111), (200), (220) в базовых покрытиях и покрытиях с содержанием бора 0.4 ат. % составлял  $d = 30 – 50$

нм, что на 40 % выше значений ( $d = 13 - 28$  нм), полученных для покрытий с содержанием В 2 и 2.3 ат. %. Покрытие Р5 с концентрацией бора 7.3 ат. % является рентгеноаморфным, для покрытия с 10 ат. % В размер зерна определить сложно из-за вероятного наложения линий на дифрактограммах. Периоды решетки ГЦК-фазы CrN составляют  $a = 0.405 - 0.410$  нм, в то время как табличное значение периода решетки CrN составляет 0.444 нм. Периоды решеток всех линий фазы TiN составляют  $a = 0.423 \pm 0.001$  что близко к значениям для порошковых стандартов (0.424 нм).

Образцы Р3 и Р4, содержащие 2 и 2.3 ат. % В имели наиболее высокое значение твердости  $H = 15$  ГПа, которое понижалось с повышением концентрации бора. Покрытие без В показало низкую твердость  $H = 10.4$  ГПа и упругое восстановление  $W = 0.47$ , однако обладало высоким модулем упругости  $E = 190$  ГПа. Параметры  $H/E$ ,  $H^3/E^2$  исследуемых образцов, также были максимальными при концентрации бора 2.3 ат. %, а при дальнейшем её увеличении эти показания понижались (рис. 161).

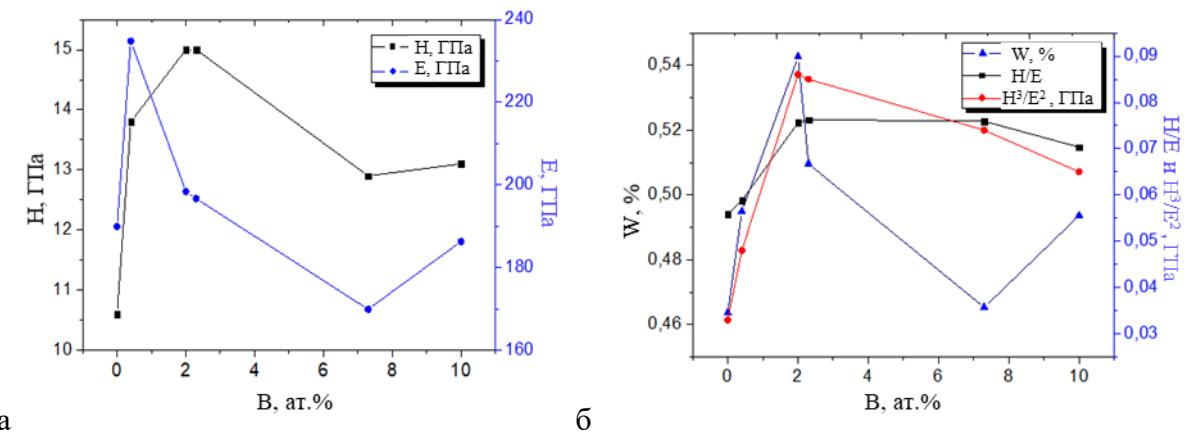


Рисунок 161 – Зависимости твёрдости (Н) и модуля упругости (Е) (а), параметров W, Н/Е,  $H^3/E^2$  (б) от содержания бора в покрытиях

Минимальное значение коэффициента трения ( $f = 0.48$ ) было получено для образца Р3 с 2 ат. % бора (рис. 162). Однако при испытаниях этого покрытия коэффициент трения был нестабилен, а после пробега 90 м наблюдался его подъем до 0.68–0.7. Покрытие без бора (Р1) полностью износилось на 135 м пробега, при этом средний коэффициент трения был равен 0.8. Покрытия с максимальным содержанием бора на первых 20–30 м показали резкий рост коэффициента трения до уровня 0.8–0.9. Стабильный коэффициент трения ( $f = 0.65$ ) был зафиксирован для покрытия Р4 с содержанием бора 2.3 ат. %, также обладающего максимальной твердостью. Данное покрытие показало самую высокую износостойкость и не изнашивалось до 200 м включительно.

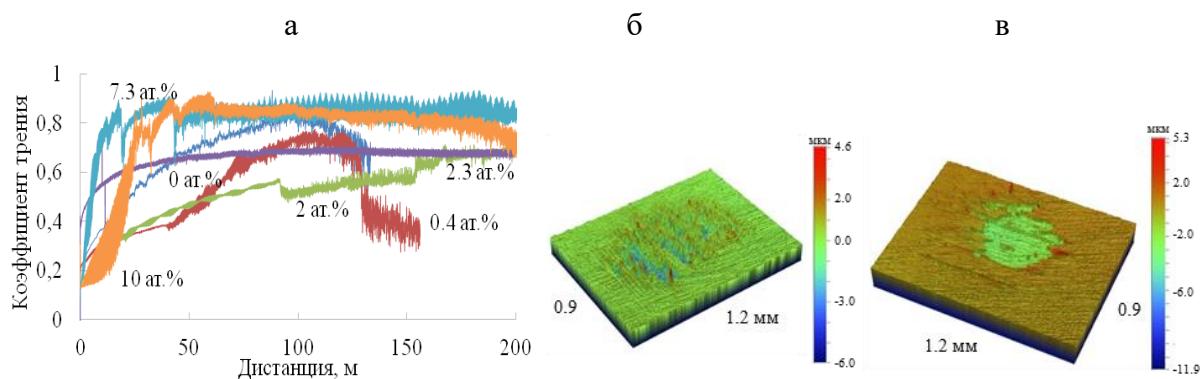


Рисунок 162 - Зависимость коэффициента трения от пройденной дистанции (1 Н, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6 мм)  
(а), 3D профили покрытий с 0 (б) и 2.3 ат.% бора (в) после абразивных испытаний

Для покрытий без добавления бора износ составила  $8.8 \times 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/(Нм), тогда как образцы Р5 и Р6 с содержанием бора 7.3 и 10 ат. % продемонстрировали значения на уровне  $6.9 \times 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/(Нм) и  $1.9 \times 10^{-3}$  мм<sup>3</sup>/(Нм), соответственно [352]. Покрытие Р4, содержащее 2.3 ат. % бора, имело минимальный износ  $7.5 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Нм).

Абразивные испытания показали, что покрытие Р4 выдерживает заданные условия испытания, тогда как остальные покрытия изнашиваются на всю глубину (рис. 162). Максимальную потерю массы 0.42 мкг показало покрытие Р1 без бора. Все борсодержащие покрытия имели существенно более низкие значения в диапазоне 0.04-0.10 мкг. Причём покрытие Р4 демонстрировало минимальное значение 0.04 мкг.

Потенциалы свободной коррозии покрытий в 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, установившиеся после 30 мин выдержки, находятся в диапазоне от + 0,310 до + 0,808 В. Причём наблюдается снижение значений при повышении содержания бора. Сравнение начальных участков анодных поляризационных кривых (рис. 163) показывает поведение покрытий при потенциалах близких к условиям эксплуатации. Определённые из полученных зависимостей (в предположении, что в раствор переходят преимущественно титан и хром в виде двухвалентных ионов) значения плотности тока показали, что покрытие Cr-Al-Ti-N обладает максимальным значением 140 нА/см<sup>2</sup>, тогда как введение бора даже в минимальных количествах снижает эту величину на порядок. Минимальное значение плотности тока коррозии на уровне 18 нА/см<sup>2</sup> достигается для покрытия с 2.3 ат% бора. А повышение концентрации бора до 7-10 ат% ведёт к росту значений в 1.5-2 раза.

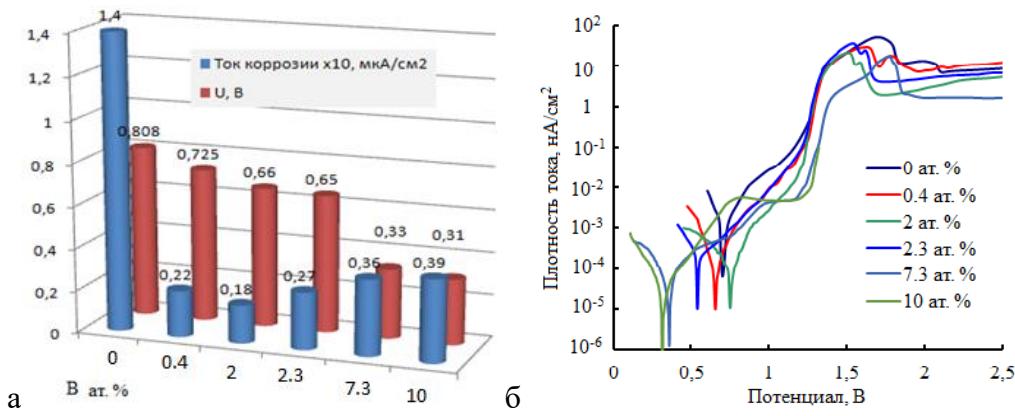


Рисунок 163 - Зависимости потенциала свободной коррозии, плотности тока коррозии (определение по уравнению Таффеля) от содержания бора (а), плотности тока коррозии от потенциала (б) для покрытий Cr-Al-Ti-B-N (среда 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

На втором этапе исследования проводилась разработка верхнего декоративного слоя покрытий Cr-Al-Ti-B-O-N. Полученные данные по химическому составу, толщине и цвету данных покрытий приведены в таблице 53 [351]. Было обнаружено закономерное увеличение толщины покрытий Cr-Al-Ti-B-O-N при увеличении времени осаждения. Было замечено, что концентрация кислорода 0–8 ат. % дает желтый или серый цвет, а при содержании кислорода от 25 до 40 ат. % преобладают голубой, синий и фиолетовый цвет. На готовых декоративных изделиях (художественное литьё, кулоны, сплав ЛС 59-1) были получены двухслойные покрытия в соответствии с разработанными режимами нанесения покрытий: износостойкий Р и декоративный D [351]. Фотографии непокрытых подложек, подложек с покрытием Р и с двухслойными покрытиями Р+D показаны на рис. 164.

Таблица 53 - Параметры осаждения, состав, толщина и цвета покрытий Cr-Al-Ti-B-O-N

№ п/п	Q <sub>Ar</sub> /Q <sub>воздух</sub> , см <sup>3</sup> /мин	$\tau$ , мин	Содержание элементов, ат. %							h, мкм	Цвет
			Cr	Al	Ti	B	N	O	C		
D 1	5/40	10	27.2	5.2	13.8	5.1	16.7	27.4	4.6	0.04	Фиолет.
D 2	5/40	20	22.7	3.8	13.8	3.9	11.5	40.2	4.1	0.07	Голубой
D 3	5/40	30	46.7	19.6	13.9	10.4	5.6	2.9	0.9	0.7	Розовый
D 4	30/30	10	37.5	11.5	8.4	5.9	29.8	6.4	0.5	0.2	Серый
D 5	30/30	20	14.7	2.7	13.3	6.8	11.0	40.8	10.7	0.5	Синий
D 6	30/30	30	33.4	11.4	11.3	8.5	30.4	4.1	0.9	0.6	Серый
D 7	15/30	10	37.9	10.8	8.4	5.7	29.3	7.2	0.7	0.4	Серый
D 8	15/30	20	40.0	11.2	9.0	6.2	28.2	4.9	0.5	0.5	Желтый
D 9	15/30	30	36.8	11.9	9.2	6.3	31.2	4.2	0.4	1.3	Зеленый



Рисунок 164 - Полученные двухслойные покрытия на декоративных изделиях:

а – изделия без покрытий (латунь ЛС 59-1); б – изделия с покрытием Cr–Al–Ti–B–N (Режим Р4); в – изделия с покрытием Cr–Al–Ti–B–O–N (Режим D5 и D3)

Показана возможность использования сегментных планарных керамических СВС мишеней, которые могут применяться в промышленном производстве при нанесении борсодержащих покрытий различного назначения, таких как: жаро-, износостойкие, коррозионно-стойкие, оптически-прозрачные и т.д. Впервые с использованием СВС-мишени TiB (СТИМ-4) на установке магнетронного распыления с замкнутым несбалансированным магнитным полем были получены покрытия систем Cr–Al–Ti–B–N и Cr–Al–Ti–B–O–N. Показано, что при увеличении тока на мишень TiB от 0 до 5 А происходит повышение роста концентрации бора от 0 до 10 ат. %. Увеличение концентрации В сопровождалось подавлением столбчатого роста, уплотнением структуры и понижением шероховатости. Наилучшее сочетание механических (твердость 15 ГПа; модуль упругости 197 ГПа; упругое восстановление 0.5; упругая деформация разрушения  $H/E = 0.076$ ; сопротивление пластической деформации  $H^3/E^2 = 0.085$  ГПа) и трибологических свойств (коэффициент трения 0.65 и приведённый износ  $7.5 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Нм), потеря массы при абразивном износе 0.04 мкг), показали покрытия с концентрацией бора 2.3 ат. %. Для придания декоративных свойств разработанным покрытиям были изучены составы и цветовые характеристики верхних слоёв Cr–Al–Ti–B–O–N, полученных при введении кислорода в состав рабочего газа на заключительном этапе осаждения. Получены натурные изделия из литейных сплавов художественного назначения с разработанными двухслойными покрытиями.

#### **6.4. Выводы по разделу**

При магнетронном распылении на постоянном токе СВС-мишеней ZrB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>-20%Si, ZrB<sub>2</sub>-50%ZrSi<sub>2</sub> в среде азота, формируются оптически-прозрачные покрытия, обладающие коэффициентом пропускания 60-90% в диапазоне длин волн 500-2500 нм, что связано с высокой объёмной долей аморфных фаз a-BN и a-SiN в их составе. При осаждении ZrBN и ZrSiBN, достигаются скорости роста 50-60 нм/мин, на порядок превосходящие значения для известных оптически-прозрачных оксидных покрытий. Положительный эффект связан с минимальным отравлением катода-мишени реакционным газом, поскольку для осаждения применяются керамические, а не металлические материалы. Отсутствие заметных изменений в структуре и свойствах покрытий ZrBN, полученных магнетронным напылением на постоянном токе и в импульсном режиме подтверждают данное утверждение. Разработанные составы демонстрируют повышенную износостойкость, как по сравнению с основными материалами, применяемыми при изготовлении элементов солнечных батарей, так и некоторыми кислородсодержащими покрытиями. Показано, что разработанные покрытия предотвращают разрушение стекла, происходящее под действием лазерного излучения. Исследование покрытий ZrBN в режиме *in-situ* при нагреве в колонне просвечивающего электронного микроскопа, подтвердило высокий уровень термической стабильности до 800°C.

Керамические СВС-материалы марки СТИМ-4 (Ti-B) применены в качестве сегментных мишеней-катодов в опытно-промышленной установке несбалансированного типа с замкнутыми магнитными полями при получении защитно-декоративных покрытий CrAlTiBON. При варьировании силы тока, подаваемого на СВС-мишень, получены покрытия с содержанием бора от 0.7 до 10.0 ат %. Установлено, что введение бора в состав покрытий CrAlTiN в количестве 2.3 ат.% позволяет получить оптимальный комплекс свойств, включая твердость 15 ГПа, модуль упругости 197 ГПа, упругое восстановление 0.5, приведённый износ  $7.5 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Нм), вследствие подавления столбчатого роста, уплотнения структуры и понижения шероховатости покрытий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами физического осаждения из паровой фазы с использованием СВС-катодов получены износостойкие нанокомпозитные покрытия на основе TiBN (легирование Si, Cr, Al) и TiCN (легирование Si, Cr, Al, Ni) для повышения стойкости режущего инструмента из быстрорежущей стали и твердых сплавов. Наибольший эффект достигается в случае покрытий со структурой nc-TiCrN/a-CrB<sub>2</sub>/a-BN и nc-TiCrCN/a-SiCN/a-C (nc-нанокристаллиты, а-аморфная фаза) с содержанием Cr в диапазоне 11-14 ат.%, в которых сочетание твёрдости на уровне 30 ГПа, относительно низкого коэффициента трения 0.45-0.53, приведённого износа  $0.4\text{-}1.5 \times 10^{-6}$   $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ , термической стабильности обеспечивается нанокомпозиционной структурой, а рост жаростойкости до температур 800-1000°C связан с формированием при нагреве защитных поверхностных плёнок на основе оксида хрома. Разработанные многокомпонентные покрытия на основе TiBN и TiCN позволили повысить срок службы инструмента до 2-10 раз, что продемонстрировано на операциях фрезерования, сверления, точения при обработке конструкционных и инструментальных сталей. Ресурс работы повышен на 20-80% при обработке резанием титановых и алюминиевых сплавов. Разработанные нанокомпозитные покрытия превосходят TiN в 2-7 раз. Благодаря высокой износостойкости, покрытия могут применяться для защиты от износа улов трения, что показано на примере штифтов на линии автоматической сварки.
2. Установлены условия формирования покрытий с высокой долей структурной составляющей Cr<sub>2</sub>AlC типа MAX при распылении мишней TiCrAlC на основе MAX-фаз и последующих термических обработок. Высокие концентрации MAX-фазы обеспечиваются за счёт применения одного из факторов: высокого напряжения смещения на уровне -250 В, высокой температуры подложки на уровне 1000°C, либо отжига осаждённых покрытий в углеродсодержащей среде. Установлено, что покрытия данной группы обеспечивают высокую износостойкость и стабильный коэффициент трения на уровне 0.4-0.6 при 20-700°C.
3. На примере системы CrBN показано, что введение азота при реакционном напылении приводит к формированию нанокомпозиционных покрытий nc-CrB<sub>2</sub>/a-BN, в которых за счёт подавления столбчатого роста зерен и уменьшения размеров кристаллитов при введении дополнительной аморфной составляющей в структуру, происходит повышение упругопластических свойств и трещиностойкости по сравнению с покрытием из диборида хрома, которые и определяют износостойкость покрытий в условиях трибологического контакта. Получены нанокомпозиционные покрытия nc-CrB<sub>2</sub>/a-BN с коэффициентом трения 0.3, приведённым износом  $1.2 \times 10^{-6}$   $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$  и жаростойкостью до 1000°C. Обнаруженные

закономерности влияния добавки азота подтверждены для покрытий в системах TiBN, MoBN, ZrBN.

4. Научно-обоснованное легирование жаростойких покрытий на основе  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{SiC}$ , позволило создать тонкоплёночные материалы, обладающие высокой жаростойкостью в диапазоне температур 1000-1200°C и кратковременно выдерживающие нагрев до 1400-1700°C, что обеспечивается высокой концентрацией кремнийсодержащих фаз, являющихся источниками для формирования защитных плёнок на основе  $\text{SiO}_2$  при нагреве. Установлена линейная зависимость предельных рабочих температур от концентрации кремния в покрытиях  $\text{MoSiB}$ . Покрытия  $\text{MoSiB}$  с содержанием кремния 63 ат.% и бора 4 ат.% превосходят  $\text{MoSi}_2$  по жаростойкости, обеспечивая снижение толщины оксидного слоя в 4 раза (1200°C) и 25 раз (1500°C). Введение  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$  при нагреве приводит к подавлению образования и распространения трещин, а также формированию защитных слоёв  $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4$  и  $\text{SiO}_2 + \text{HfO}_2$ ,  $\text{HfSiO}_4$ . Жаростойкость покрытий  $\text{ZrSiB}$  составляет 1400-1500°C, что существенно превосходит покрытия  $\text{ZrB}_2$ , которые полностью окисляются при 700°C. Покрытия  $\text{MoSiB}$  и  $\text{ZrSiBN}$  повышают прочностные свойства жаропрочных никелевых СЛС-сплавов по данным высокотемпературных испытаний на ползучесть. Неметаллические покрытия  $\text{SiBCN}$ , полученные с использованием из CBC-мишеней, обеспечивали повышение долговечности жаропрочных материалов из углерод-керамических и углерод-углеродных композиционных материалов, что подтвердили испытания элементов печного оборудования на технологической линии литья лопаток ГТД.

5. Показано, что двух- и трехслойные покрытия, полученные с использованием CBC-материалов  $\text{TiAlCNi}$ ,  $\text{CrAlCNi}$ ,  $\text{MoSiB}$ ,  $\text{ZrSiB}$  и  $\text{CrAlSiB}$ , характеризуются более высокой коррозионной стойкостью (снижение плотности тока коррозии в 1.7-5 раз, снижение глубины окисления в 1.3-7.5 раз) в жидких и газовых средах по сравнению с однослойными электроискровыми покрытиями за счет эффекта залечивания трещин плёнками, наносимыми ионно-плазменными методами. Относительно толстый нижний электроискровой слой с высокой адгезионной прочностью обеспечивает повышение износостойкости многослойных покрытий в условиях трения-скольжения и циклического ударно-динамического нагружения.

6. В методе магнетронного напыления с ионной имплантацией применён процесс бомбардировки растущего покрытия пучком высокоэнергетических металлических ионов ( $\text{Ti}^{2+}$ ) для модификации границы раздела «покрытие-подложка», позволивший повысить адгезионные свойства и достичь значений  $Lc_2$  на уровне 90 Н, что существенно превосходит уровень покрытий, осажденных при постоянном токе методом магнетронного напыления. Процесс испарения керамических CBC-материалов ( $\text{TiCrB}$ ,  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{CrCNiAl}$ ) успешно

реализован в импульсных катодно-дуговых источниках, для покрытий TiCrBN достигнуты  $Lc_2=120$  Н. В методе магнетронного напыления с внешней ионизацией реализована бомбардировка поверхности мишени SiBC с низкой электропроводностью пучком газовых ионов ( $Ar^+$ ) с целью повышения степени ионизации, в результате обеспечившая скорость роста покрытий 30-50 нм/мин. Введение бора в количестве 2-2.5 ат% из состава СВС-мишени TiB при реализации процесса магнетронного распыления металлических мишени Cr, Al и Ti в опытно-промышленной установке позволило повысить твердость и износостойкость защитных декоративных покрытий CrAlTiBON.

7. Установлены закономерности влияния содержания азота в газовой смеси на оптические характеристики покрытий ZrBN и ZrSiBN, связанные с объёмной долей аморфных фаз BN и BN+SiNx. Коэффициент пропускания покрытий ZrBN в диапазоне длин волн 350-950 нм повышается с 0 до 99% при повышении содержания азота с 0 до 100%. Применение многокомпонентных СВС-материалов и оптимальных режимов ионно-плазменного осаждения позволило разработать оптически-прозрачные бескислородные покрытия, превосходящие известные оксидные покрытия по скорости осаждения на порядок, а также по износостойкости в условиях абразивного воздействия в 1.5-2.5 раза.

8. Комплексные исследования термической стабильности разработанных покрытий, в том числе с использованием нагрева ламелей образцов в режиме *in-situ* в колонне просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 с держателем Gatan 652 с максимальной температурой нагрева до 1000°C, позволили установить высокую термическую стабильность структуры разработанных покрытий составов ZrBN и ZrMoSiBN до температур 800 и 1000°C, соответственно. Частичная кристаллизация аморфных покрытий ZrBN происходит при достижении 1000°C и сопровождается образованием фаз c-ZrB<sub>12</sub>, h-ZrB<sub>2</sub> и h-BN.

9. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, использованы в учебном процессе и вошли в авторские программы дисциплин для бакалавров и магистров по направлению подготовки 22.03.02 и 22.04.02 Металлургия, а также в программу англоязычной магистерской школы «Multicomponent Nanostructured Coatings. Nanofilms» (Многокомпонентныеnanoструктурные покрытия. Наноплёнки), сертификат ASIIN, EUR-ACE® 27/04/2016 (Приложение У).

10. Разработана технологическая документация на методы нанесения защитных покрытий с использованием керамических СВС-материалов, включая магнетронное напыление с ионной имплантацией, магнетронное напыление с внешней ионизацией, импульсное

катодно-дуговое испарение, ионно-плазменное осаждение покрытий с подслоем, наносимым электроискровым легированием.

## **Список использованных источников**

1. N. Schalk et al. Surf. Coat. Technol. 429 (2022) 127949
2. Y. Deng, et al. Ceram. Int. 46 (2020) 18373-18390
3. A. Vereschaka, et al. Tribol. Int. 150 (2020) 106388
4. D.G. Subhedar, et al., Mater. Today (2021) In press.
5. G. Xian, et al. Int. J. Refract. Hard Met. 102 (2022) 105700
6. P. Eh. Hovsepian, Vacuum 69 (2003) 27-36
7. M. Oganyan, et al. Mater. Today 38 (2021) 1428-1432
8. A.I. Kovalev, et al. Vacuum 84 (2009) 184-187
9. S.PalDey, S.C. Deevi. Mat. Sci. Eng. A. 342 (2003) 58–79.
10. R. Aninat, et al. Corr. Sci. 156 (2019) 171-180
11. S. Grigoriev, et al. Tribol. Int. 164 (2021) 107236
12. V.V. Uglov. Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 178-181
13. T. Li, et al. Int. J. Refract. Hard Met. 69 (2017) 247-253
14. S.J. Bull, et al. Surf. Coat. Technol. 163 –164 (2003) 507–514
15. R. Polcar, P. Novak, Wear 260 (2006) 40–49.
16. S.J Bull, et al. Surf. Coat. Technol. 163–164 (2003) 499-506
17. L. Karlsson et al. Surf. Coat. Technol. 126 (2000) 1-14
18. D. Martinez-Martinez, et al. Solid State Sci. 11 (2009) 660-670
19. S. Zhang, et al. Surf. Coat. Technol. 162 (2003) 42-48
20. J. Musil, et al. Surf. Coat. Technol. 120–121 (1999) 179–183
21. I.V. Blinkov, et al. Rus. J. Non-Ferret.55 (5) (2014) 489–493
22. I.V. Blinkov, et al. Russ. J. Non Ferr. Met. 55 (5) (2014) 456–463
23. Z. Zhang, et al. J. Eur. Ceram. Soc. 41 (2021) 3851
24. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев и др. Нанотехнологии: наука и производство. 4 (2018) 24-32
25. C. Walter, et al. Thin Solid Films 515 (2006) 389
26. P. Eklund J. Crystal Growth. 304 (2007) 264–269
27. H. Höglberg et al. Surf. Coat. Technol. 193 (2005) 610
28. O. Wilhelmsson et al. Cryst. Growth. 291 (2006) 290–300
29. P.O.A Persson. Acta Materialia 55 (2007) 4401–4407
30. C. Walter Thin Solid Films 515 (2006) 389–393
31. P. Richardson et al. Surf. Coat. Technol. 405 (2021) 126597
32. P.A. Dearnley et al. Wear 259 (2005) 861-869
33. H. Holzschuh Thin Solid Films 469-470 (2004) 92-98
34. J. Neidhardt Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 2553-2559

35. J.M. Paiva, et al. Coatings 7 (2017) 187
36. W. Wallgram, In. Schlenkofer. Proceedings of 17th Plansee Seminar 2 (2009) 1-13
37. C. Mitterer, et al. Surf. Coat. Technol. 163–164, (2003) 716–722
38. K.B. Muller, J. Mater. Process. Technol. 130–131 (2002) 432–437
39. T. Bjork et al. Surf Coat Technol 146-147 (2001) 33-41
40. <https://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0245.pdf>
41. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Silane>
42. Е.А. Левашов и др. Проблемы черной металлургии и материаловедения, 2009, №1, 65-88
43. K. Ho Kim, et al. Surf. Coat. Technol. 161 (2–3) (2002) 243-248
44. M.C. Kang, et al. Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1939–1944
45. S. Veprek J. Vac. Sci. Technol. 5 (1999) 2401–2418
46. C. Rebholz, et al. Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 6078–6083
47. Е.А. Левашов, Д.В. Штанский, Успехи химии 76 (5) (2007) 501
48. D.K. Lee et al. Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1489–1494
49. V.H. Derflinger, et al. Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 4693-4700
50. S. Veprek, M.J.G. Veprek-Heijman Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 5063-5073
51. P. Karvankova, et. al. Surf. Coat. Technol. 163–164 (2003) 149–156
52. T. P. Mollart, et al. Surf. Coat. Technol. 86–87 (1996) 231–236
53. Y. He, et al. Surf. Coat. Technol. 204 (5) (2009) 601-609
54. D. V. Shtansky, et al. J. Mater. Synth. Process. 7 (3) (1999) 187–193
55. Каменева А.Л. Эволюция представлений о структурных зонах поликристаллических наноструктурированных плёнок, формируемых методами вакуумных технологий. Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2012, 189 с.
56. Barna P. B., Adamik M. Formation and Characterization of the structure of surface coatings, in Protective Coatings and Thin Films, edited by Paleau Y., Barna P.B. (1997) Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands. P. 279
57. J. Lin, et al. Surf. Coat. Technol. 201 (7) (2006) 4329-4334
58. А.И. Гусев. Успехи химии 65 (5) (1996) 407-451
59. P. Patsallas et al. Surf. Coat. Technol 125 (2000) 335-340
60. J Musil et al. Surf. Coat. Technol 154 (2003) 304-313
61. А.Д. Коротаев и др. Физическая мезомеханика 8 (5) (2005) 103-116
62. O. Knotek et al. 43-44 (1990) 107-115
63. S. Veprek, et al. Thin Solid Films 476 (2005) 1-29
64. J. Musil, Surf. Coat. Technol. 125 (2000) 322
65. J. Musil, et al. Thin Solid Films 167 (1988) 107.
66. D.V. Shtansky, et al. Kluwert Acad. Publ., 2004, pp. 155-166.

67. М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. Успехи механики 1 (2003) 68-125
68. J. Musil Surf. Coat. Technol., 207 (2012) 50-65
69. M. Stueber et al. J. Alloy Comp. 483 (2009) 321-333
70. Головин Ю.И. Физика твердого тела 50 (12) (2008) 2113
71. S.H. Jhi, et al. Nature 399 (1999) 132-134
72. И.В. Крагельский. Фрикционное взаимодействие твёрдых тел. Трение и износ, 1 (1) (1980) 12-29
73. A. Leyland, Wear 246 (2000) 1-11
74. T.Y. J. Tsui, Mater. Res. 14(1) (1999) 292
75. E.A. Levashov, et al. Mater. Sci. Eng.: A, 570 (2013) 51-62
76. Q. Li, et al. Surf. Coat. Technol. 402 (2020) 126339
77. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев и др. Физика металлов и металловедение 115 (2014) 763
78. A.V. Bondarev, et al. Mater. Des. 93 (2016) 63–72
79. A.V. Bondarev, et al. App. Surf. Sci. 541 (2021) 148526
80. L. Karlsson et. al. Acta Mater. 50 (2002) 5103
81. А. Кавалейро, Д. де Хоссона, Наноструктурные покрытия. М.: Техносфера, 2011, 752 с.
82. P. Zeman et al. Appl. Surf. Sci. 252 (2002) 8319
83. M. Diserens et al. Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 158-165
84. J.B. Choi et al. J Appl Phys 2 (2003) 6556
85. D. McIntyre et al. J Appl Phys 67 (6) (1990) 1542
86. P. Steyer et al. Surf Coat Technol 201 (2006) 4158
87. M. Zhou et al. Thin Solid Films 339 (1999) 203
88. A. A. Voevodin, et al. Tsinghua Science and Technology 10 (2005) 665–679
89. В.В. Кудинов, Г.В. Бобров Нанесение покрытий напылением. Теория технология и оборудование. М.: Металлургия, (1992) 432 с.
90. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Научные и технологические принципы нанесения покрытий методами физического и химического осаждения: методы получения и исследования покрытий: практикум. М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. – 56 с.
91. Д.С. Кашин, и др. Труды ВИАМ 5 (65) (2018) 64-75
92. Астапов А.Н, Терентьева В.С. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 7 (2010) 24-32
93. Астапов А.Н. Разработка высокотемпературных защитных покрытий на углеродсодержащие композиционные материалы применительно к особоуплощенагруженным элементам конструкций авиакосмической и ракетной техники: дис. ... канд. техн. наук. М., (2011) 207 с.
94. Баньковская И.Б. и др. Физика и химия стекла 38 (6) (2012) 755

95. В. А. Жабрев и др. Физика и химия стекла 32 (1) (2006) 106-115
96. Тимофеев П.А. Формирование матриц композиционных материалов из карбидов, нитридов и боридов кремния методом пиролиза полимерных прекурсоров: дис. ... канд. техн. наук. М., (2017) 126 с.
97. Н.Г. Бардин Жаростойкие покрытия для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов: дис. ... канд. техн. наук. М., (2020) 145 с.
98. Е.Н. Каблов, и др. Сварка и родственные технологии 10-11 (2013) 23-32
99. Е.Н. Каблов, и др. Металлы, 5 (2007) 23-34
100. Ф.В. Кириоханцев-Корнеев. Разработка твердых износостойких наноструктурных покрытий в системах Ti-Si-N, Ti-B-N, Cr-B-N, Ti-Cr-B-N. Диссертация на соискание степени к.т.н. (2004) 170 с
101. P. Ritt, et al. Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 4166–4172
102. T.A. Parthasarathy, et al. Acta Mater. 50 (2002) 1857–1868
103. J.-P. Hirvonen, et al. Surf. Coat. Technol. 74-75 (1995) 981-985
104. J. Das, et al. Intermetallics. 19 (2011) 1–8
105. J. Wang, et al. J. Mater. Sci. Technol. 34 (2018) 635–64
106. D. Sciti, et al. J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 2320–2322
107. A.Y. Potanin, et al. Corros. Sci. 158 (2019) 108074
108. H. Zheng, et al. Acta Materia., 145 (2018) 470-476
109. Y. Niu, et al. Surf. Coat. Technol. 273 (2015) 30-38
110. Y. Q., et al. J. Am. Ceram. Soc. 105 (2) (2022) 1568–1580
111. P. Zhang, et al. Surf. Coat. Technol. 403 (2020) 126418
112. S. Hou, et al. Mater. Sci. Eng. A 518 (2009) 108–117
113. S. Majumdar, I.G. Sharma. Intermetallics 19 (2011) 541-545
114. O.J. Lu-Steffes et al. Surf. Coat. Technol. 207 (2012) 614-619
115. A. Lange et al. Corros. Sci. 84 (2014) 74-84
116. Ф.В. Кириоханцев-Корнеев и др. Ядерная физика и инжиниринг 10 (6) (2019) 527-530.
117. R. Aliasgarian, et al. Surf. Coat. Technol. 350 (2018) 511–518
118. Y. Niu, et al. Ceram. Int. 39 (2013) 9773–9777
119. Z. Wang, et al. Ceram. Int. 41 (2015) 14868–14875
120. K.T. Rie, et al. Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 232
121. J. Vlček. Surf. Coat. Technol. 215 (2013) 186–191
122. P. Dubey, et al. Surf. Coat. Technol. 284 (2015) 173-181
123. R. Daniel. Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3368–3376
124. J. Musil, et al. Thin Solid Films 478 (2005) 238
125. L. Vandebulcke, et al. Adv. Eng. Mater. 7 (3) (2005) 137

126. J. Berjonneau, et al. *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 149
127. C. Pallier, et al. *Surf. Coat. Technol.* 215 (2013) 178–185
128. H. Abu Samra, et al. *Surf. Coat. Technol.*, 223 (2013) 52–67
129. P. Zeman , et al. et al. *Thin Solid Films* 519 (2010) 306–311
130. J. Vlček, et al. *Surf. Coat. Technol.* 226 (2013) 34–39
131. J. He, et al. *Thin Solid Films* 542 (2013) 167–173
132. H.S. Choi, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 982-986
133. K.P. Budna, *Vacuum* 82 (2008) 771-776
134. H. Zhu, *Corros. Sci.* 171 (2020) 108603
135. D.B. Lee. *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 1199
136. S.K. Tien, et al. *Surf. Coat. Technol.* 202 (4–7) (2007) 735-739
137. M. Nose, et al. *Surf. Coat. Technol.* 205 (2) (2011) S33-S37
138. <https://spacenews.com/39121space-station-required-no-evasive-maneuvers-in-2013-despite-growing-debris/>
139. <https://www.bbc.co.uk/news/science-environment-13949956>
140. <http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/7940431.stm>
141. [https://www.theregister.co.uk/2009/03/17/iss\\_update/](https://www.theregister.co.uk/2009/03/17/iss_update/)
142. B.G. Cour-Palais, et al. *Int. J. Impact Eng.* 10 (1-4) (1990) 135–146
143. E.L. Christiansen, et al. *Int. J. Impact Eng.* 17 (1-3): 217–228
144. L. Hall, Space Traffic Management Conference (2014) 1
145. E.L. Christiansen, et al. *Adv. Space Res.* 34 (5) (2004) 1097–1103
146. V.M. Smirnov, et al. *Space Debris.* 2 (1) (2000) 1–7
147. "Orbital Debris FAQ: How did the Mir space station fare during its 15-year stay in Earth orbit?", NASA, July 2009.
148. [https://www.nasa.gov/sites/default/files/files/NP-2015-03-015-JSC\\_Space\\_Environment-ISS-Mini-Book-2015-508.pdf](https://www.nasa.gov/sites/default/files/files/NP-2015-03-015-JSC_Space_Environment-ISS-Mini-Book-2015-508.pdf)
149. Y. Akahoshi, et al. *Int. J. Impact Eng.* 35 (12) (2008) 1678–1682.
150. V.A. Letin et al. Protection of Materials and Structures from Space Environment, (2006) 393-400
151. D. Jiang, et al. Astrophysics and space science proceedings. Springer 47 (2017) 337-345
152. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=15129>
153. <https://phys.org/news/2014-11-solaroad-world-solar-path-netherlands.html>
154. M. Walczak, et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 86 (2018) 22-44
155. Y.J. Xu, et al. *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells*, 113 (2013) 7-12
156. А.С. Липатьев, и др. Успехи в химии и химической технологии. 25 (5) (2011) 93-97
157. P.V. Kiryukhantsev-Korneev, et al. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 55 (2019) 913–923

158. D.S. Belov et al. *Surf. Coat. Technol.* 338 (2018) 1-13
159. J.F. Pierson, et al. *Thin Solid Films* 408 (1–2) (2002) 26-32
160. Иванова А. В. и др. Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ-2016) : сборник научных трудов V Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 5–7 декабря 2016 г.
161. L. Tengdelius, et al. *Acta Materia*. 111 (2016) 166-172
162. Y. Dong, et al. *Procedia Manuf.* 26 (2018) 806-817
163. M. Ürgen, et al. *Surf. Coat. Technol.* 71 (1) (1995) 60-66
164. A. Ubleis, et al. *Surf. Coat. Technol.* 60 (1993) 571-576
165. S. Yaoming, et al. *Materials Express* 4 (3) (2014) 205-212
166. X. Ling, et al. *Thin Solid Films* 703 (2020) 137974
167. L. Xiulan. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5601
168. X. Ling, et al. *Optik* 126 (19) (2015) 2026-2029
169. Y. Khairy, et al. *Optik* 219 (2020) 164943
170. M.Aslam et al. *Opt. Laser Technol.* 112 (2019) 207-214
171. T. Jitsuno, et al. *Opt. Mater. High Power Lasers* (2013)87860B
172. X. Ling, et al. *Optik* 200 (2020) 163429
173. C. J. Stoltz, et al. *Applied Optics* 53(4) (2014). A291
174. M. Qadir, et al. *Acta Biomaterialia* 89 (2019) 14-32.
175. A. Babaei, et al. *Surf. Interfaces* 21 (2020) 100685.
176. Y. Wang, et al. *Optical Eng.* (43) (2004)87-90
177. G. Tian et al. *App. Surf. Sci.* 239 (2) (2005) 201-208
178. P. Zhang, et al. *Thin Solid Films* 693 (2020) 137723
179. Z. Zhao, et al. *Optical Mater.*113 (2021) 110890
180. B.M Gaković et al. *Appl. Surf. Sci.* 143 (1999) 78-84
181. M.Jafari, et al. *Surf. Coat. Technol.* 422 (2021) 127517
182. P. Patsalas, et al. *Thin Solid Films* 688 (2019) 137438
183. P. Patsalas, et al. *Mater. Sci. and Eng:* 123 (2018) 1-55
184. K.L. Choy. *Prog. Mater. Sci.* 48 (2003) 57-170
185. F.H. Yang, Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs), Woodhead Publishing (2014) 27-65
186. D.M. Mattox, The Foundations of Vacuum Coating Technology (Second Edition), William Andrew Publishing, (2018) 61-86
187. В.Ю. Киреев, А.А. Столяров, Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы. М.: Техносфера, (2006) 192 с.
188. D. Siaosiu, et al. *Powder Metall. Met. Ceram.* 58 (2019) 113–124

189. B.A. Movchan, K.Yu. Yakovchuk, Surf. Coat. Technol. s188–189 (2004) 85-92
190. X. Wang, et al. J. Alloys Comp. 873 (2021) 159720
191. C. Rebholz, et al. Surf. Coat. Technol. 201 (13) (2007) 6078-6083
192. R.F. Bunshah et al. Thin Solid Films. 54 (1978) 85-106
193. V.Yu. Fominski, et al. Optics Laser Technol. 102 (2018) 74-84
194. C.C. Baker, et al. Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 4224-4229
195. И.И. Аксёнов, и др. ВАНТ. №4(104) 2016 58-71
196. L. Liu et al. Ceram. Int. 46 (2020) 10814–10819
197. Q. Wang. Corros. Sci. 183 (2021) 109264
198. M.L. Cede˜no-Vente et al. Ceram. Int. 47 (2021) 20885–20899
199. P.J. Martin, A. Bendavid Thin Solid Films 394 (2001) 1-15
200. H. Curtins, Surf. Coat. Technol. s 76–77 (1995) 632-639
201. A. Anders, R.A. MacGill, Surf. Coat. Technol. s 133–134 (2000) 96-100
202. T. Witke, et al. Surf. Coat. Technol. 126 (1) (2000) 81-88,
203. O. Knotek, et al. Surf. Coat. Technol. 49 (1–3) (1991) 263-267
204. T.L. Brzezinka, et al. Coatings 10 (2020) 244
205. V. Chapusot et al. Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 780-784
206. J. Orrit-Prat, et al. Surf. Coat. Technol. 411 (2021) 126977
207. J.E. Greene. J. Vacuum Sci. Technol. A 35 (2017) 05C204
208. M. Vančo, et al. Procedia Eng. 136 (2016) 341–345
209. Do-Geun Kim, et al. Current Applied Physics, 9 (3) (2009) S179-S181
210. R. De Gryse, et al. Thin Solid Films, 520 (18) (2012) 5833-5845
211. P.J. Kelly, R.D. Arnell, Vacuum 56 (2000) 159-172
212. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии – М.: Техносфера, (2010) 544 с.
213. U. Helmersson et al. Thin Solid Films 513 (2006) 1-24
214. A.P. Eriasarian et al. Thin Solid Films 457 (2004) 270-277
215. Facts. Customer magazine for coating technology 51 (2020) 1-23
216. В.И. Лаврентьев, А.Д. Погребняк. Физика и химия обработки материалов. 6 (1997) 5-15
217. C. Ruset et al. Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003) 698-703
218. I. Brown, J. Washburn. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B21 (1987) 201-204
219. М.В. Атаманов и др. Способ нанесения плёночного покрытия. Патент RU2339735C1 (2008)
220. S. Kumar, et al. J. Mater. Process. Technol. 209 (2009) 3675–3687

221. Гитлевич А.Е. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишенёв: Штиинца (1985) 197 с
222. Б.Р. Лазаренко, и др. Повышение долговечности машин. Москва (1956) 228-233
223. E.A. Levashov et al. Surf. Coat. Technol. 180–181 (2004) 347–351
224. Goto A. et al. 24th Congress of International Council of the Aeronautical Sciences, (2004), Yokohama, Japan, Paper ICAS 2004-5.5.2
225. E.I. Zamulaeva, et al. Surf. Coat. Technol. 235 (2013) 454-460
226. C.B. Tang et al. Applied Surface Science 257 (2011) 6364–6371
227. V.V. Mikhailov, et al. Surf. Eng. Appl. Electrochem. 49 (5) (2013) 373–395
228. Л.П. Корниленко и др. Электронная обработка материалов, 47 (1) (2011) 14-23,
229. Б.Р. Лазаренко и др. Электрон. обраб. материалов. 1969. №. 4. С. 27–30
230. Е.А. Левашов и др. Цветные металлы 6 (2003) 73-77
231. А.Е. Кудряшов, Разработка и промышленное применение новых композиционных материалов и технологий электроискрового легирования. Диссертация кандидата технических наук. Москва, (2001) 202 с
232. S.V. Nikolenko, et al. Surf. Eng. Appl. Electrochem. 52 (2016) 342-349
233. E.A. Levashov et al. Surf. Coat. Tech. 180-181 (2004) 347-351
234. M. Suarez, et al. Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 4566-4571
235. D. Fantozzi, et al. Corros. Sci. 160 (2019) 108166
236. J-y Du, et al. J. Mater. Res. Technol. 10 (2021) 565-579
237. X. Zheng, et al. Surf. Coat. Technol. 325 (2017) 181-189
238. P. Castello, et al. Oxid. Met. 49 (1998) 583–610
239. K. Weicheng, et al. Diam. Relat. Mater. 116 (2021) 108398
240. Погребняк А.Д. и др. ПЖТФ 27 (14) (2001) 88-94
241. M. Yu, et al. Surf. Coat. Technol. 201 (3–4) (2006) 1243-1249
242. L. Cui, et al. Thin Solid Films, 475 (2005) 279–282
243. K. Durdu, et al. Surf. Coat. Technol. 326 (A) (2017) 111-120
244. N. Radek, K. Bartkowiak. Phys. Procedia. 39 (2012) 295-301
245. А.Г. Лисняк, В.В. Закора. Современные инновационные технологии подготовки инженерных кадров для горной промышленности и транспорта. 1 (2) (2015) 90-92
246. A. Bejar et al. J. Mater. Proces. Technol. 176 (2006) 210-213
247. В.Н. Гадалов и др. Известия ТулГУ. Технические науки. 11 (2) (2017) 141-153
248. D.V. Shtansky, et al. Surf. Coat. Technol. 208 (2012) 14–23
249. В.Н. Моисеев и др. Металловедение и термическая обработка металлов, 6 (1995)
250. М.П. Кузьмин, Ю.А. Кузьмина. Вестник ИрГТУ 12 (83) (2013) 210-213
251. P. Holubar et al. Surf. Coat. Technol. 133–134 (2000) 145–151

252. U. Barajas-Valdes, et al. Thin Solid Films, 693 (2020) 137670
253. B. Rother, H. Kappl, Surf. Coat. Technol. 96 (1997) 163-168
254. <https://www.platit.com/en/>
255. В.И. Анциферов и др. Порошковая металлургия и напылённые покрытия. М.: Металлургия, (1987) 792 с
256. Е.С. Демидов и др. Журнал технической физики, 88 (7) (2018) 1032-1035
257. Е.С. Демидов, и др. Способ изготовления распыляемой композитной мишени из сплава гейслера Co<sub>2</sub>FeSi Патент. US 8070919 B2
258. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, et al. Phys. Met. Metallogr., 115 (7) (2014) 716–722
259. С.В. Зотов и др. Известия ТулГУ. Технические науки. 3 (2011) 265-271
260. D. Rafaja, et al. Surf. Coat. Technol. 205 (21–22) (2011) 5116-5123
261. M. Audronis et al. Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 4166-4173
262. <https://www.glasscanadamag.com/thermal-spray-as-a-sputter-target-production-method-1124/#>
263. А.А. Адамовский, и др. Неорганическое материаловедение: энциклопед. изд.: в 2-х т. Под ред. Г.Г. Гнесина, В.В. Скорохода, - Киев.: Наукова думка, Т.2 кн. 1 (2008) 856 с
264. A.A. Onoprienko, et al. Thin Solid Films 730 (2021) 138723
265. S.-H. Chang, et al. International J. Ref. Hard Met. 35 (2012) 70-75
266. K.-M. Chen, et al. Journal of Alloys and Compounds 663 (2016) 52-59
267. L. Huang, et al. International J. Ref. Hard Met., 92 (2020) 105313
268. Р. Торресильяс Сан Миллан и др. Основы процесса искрового плазменного спекания нанопорошков. М.: Техносфера, (2015) 96 с.
269. W. Tillmann, et al. Thin Solid Films 687 (2019) 137465
270. J. Neidhardt Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 2553-2559
271. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37463073>
272. E A. Levashov, et al. Int. Mater. Rev. 64 (4) (2017) 203–239
273. Е.А. Левашов, и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. Дом. МИСиС, (2011) 377 с
274. К.Н. Егорычев, и др. Известия вузов. Цветная металлургия. 6 (1996) 49-52
275. А.Г. Мержанов, А.С. Мукасъян, Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс (2007) 336 с.
276. А.С. Рогачёв, А.С. Мукасъян, Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, (2012) 400 с.
277. Е.А. Левашов, и др. Физика Металлов и Металловедение 94 (5) (2002) 56-66

278. Е.А. Левашов, и др. Мишень для получения функциональных покрытий и способ ее изготовления Патент RU 2569293 C1 (2015)
279. O. Yamada, et al. Amer. Cer. Soc. Bul. 64 (2) (1985) 319–321
280. X. Feng et al. Surf. Coat. Technol. 228 (2013) S424-S427
281. H.A. Jehn, B. Rother Surf. Coat. Technol. 112 (1999) 103-107
282. K.H. Kim et al. Surf. Coat. Technol. 298 (2002) 243-248
283. S.Veprek, M.Jilek. Pure Appl. Chem. 74 (3) (2002) 475–481
284. S.A. Shiryaev, et al. Tech. Phys. 47 (2002) 238–243
285. N. Schalk, et al. Surf. Coat. Technol. 205 (19) (2011) 4705-4710,
286. M. Kroker, et al. Surf. Coat. Technol. 377 (2019) 124864
287. Y. Xu, et al. Surf. Coat. Technol. 201 (15) (2007) 6824-6827
288. <https://www.semanticscholar.org/paper/A-novel-approach-to-calculate-the-deposition-of-Zhu-Sun/a37513b07dcfe6be5b8cb25fc05bc53013d1e39e>
289. J. Sakar. Sputtering Materials for VLSI and Thin Films Devices. Chapter 4: Sputtering target manufacturing. (2014) Elsevier. P. 197
290. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев. Физикохимия поверхности и защита материалов, 58 (2) (2022) 216–224
291. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев и др. Физикохимия поверхности и защита материалов, 49 (6) (2013) 623–628
292. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев и др. Физикохимия поверхности и защита материалов, 56 (3) (2020) 278–285
293. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev et al. Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 6143-6147
294. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев и др. Физика металлов и металловедение, 104 (2) (2007) 176-183
295. Окисление металлов. Под ред. Бернара Ж., М.: Металлургия. (1969) 447 с.
296. D.V. Shtansky et al. Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 5953-5961
297. Кирюханцев-Корнеев Ф.В. и др. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, №2 (2010) 39-47
298. Ph V Kiryukhantsev-Korneev et al. Journal of Physics: Conference Series 1238 (2019) 012003
299. D.V. Shtansky et al. Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 208-212
300. A. Fabrizi et al. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 53 (3) (2017) 452–459
301. C. Paternoster et al. Surf. Coat. Technol. 203 (2008) 736-740
302. D. V. Shtansky et al. Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 3595-3609
303. V.H. Derflinger et al. Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 4693

304. H. Ezura et al. Vacuum 82 (2008) 476
305. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев и др. Нанотехнологии: наука и производство. 4 (2018) 24-32
306. D.V. Shtansky et al. Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 4640-4648
307. K.A. Kuptsov et al. Surf. Coat. Technol. 216 (2013) 273-281
308. Ph.V. Kiryukhantsev-Korreev et al. Ceram. Int., 46 (2020) 1775-1783
309. Ph. V. Kiryukhantsev-Korreev et al. Thin Solid Films, 517 (2009), 2675-2680
310. Ph.V. Kiryukhantsev-Korreev, Tribology Letters, 63(3) (2016) 44
311. J.F. Pierson et al. Surf. Coat. Technol. 142/144 (2001) 906
312. Sonber J.K. Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. 27 (2009) 912
313. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, Физикохимия поверхности и защита материалов, 56 (6) (2020) 640–650
314. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев и др. Физика металлов и металловедение, 118 (11) (2017) 1202–1213
315. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Письма в ЖТФ, 40 (14) (2014) 63-70
316. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев и др. Вестник машиностроения, 9 (2010) 65-75
317. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев и др. Физикохимия поверхности и защита материалов, 51 (5) (2015) 503-511
318. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев и др. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 3 (2013) 67-72
319. Ph.V. Kiryukhantsev-Korreev et al. Corrosion Science 123 (2017) 319–327
320. H. Riedl et al. Surf. Coat. Technol. 280 (2015) 282–290
321. Z.-D. Liu, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2917–2921
322. K. Yoshimi, Intermetallics 10 (2002) 407–414
323. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев и др. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия 2 (2018) 93-104
324. Ph.V. Kiryukhantsev-Korreev et al. Surf. Coat. Technol., 442 (2022) 128141
325. P. Zhang et al. Surf. Coat. Technol. 403 (2020) 126418
326. Ph.V. Kiryukhantsev-Korreev et al. Surf. Coat. Technol., 403 (2020) 126373
327. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев и др. Физикохимия поверхности и защита материалов 6 (2018) 602-612
328. P. Kiryukhantsev-Korreev et al. Materials 14 (2021) 1932
329. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев и др. Известия вузов. Цветная металлургия. 4 (2015) 55-62
330. J. Capek, et al. Surf. Coat. Technol. 203 (2008) 466–469
331. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев и др. Физикохимия поверхности и защита материалов, 53 (5) (2017) 525–531

332. A. Zern, et al. J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 1621-1629
333. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev et al. Appl. Surf. Sci. 314 (2014) 104-111
334. K. Mirouh et al., Mater. Sci. Eng. B 102 (2003) 80–83
335. X.Y. Wang et al., Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 2611–2617
336. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev et al. Ceram. Int. 48 (2022) 10921-10931
337. G. Bolelli et al, Wear 358–359 (2016) 32–50
338. M.M.M. Shabana et al. Mater. Today Proc. 2 (4–5) (2015) 2654–2665
339. L. Liu et al. J. Alloys Compd. 804 (2019) 42–48
340. D.J. Young, High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals Book, second ed., (2016)
341. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev et al. Ceram. Int. 44 (2018) 7637-7646
342. P.V. Kiryukhantsev-Korneev et al. Lett. Mater., 2020, 10(4) 371-376
343. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев и др. Письма в ЖТФ, 46 (4) (2020) 30-32
344. D.F. Zambrano et al. Sol. Ener. Mater. Sol. Cells, 220 (2021) 110841
345. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev et al. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 57 (6) (2021) 1223–1231
346. А.Д. Сытченко и др. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 15(3) (2021) 71-80
347. G.F. Li et al. Vacuum 85 (2010) 22-25
348. D. Pilloud et al. Mater. Sci. Eng.: B, 131 (2006) 36-39
349. D. Pilloud et al. Surf. Coat. Technol. s174–175 (2003) 338-344
350. Ph V Kiryukhantsev-Korneev et al. Journal of Physics: Conference Series 1692 (2020) 012022
351. Kiryukhantsev-Korneev, P.V. et al. Appl. Sci. 9 (2019) 4977
352. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев и др. Физика металлов и металловедение, 121(6) (2020) 635–642

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**

**ГОУ ВПО Московский государственный институт стали и сплавов  
(Технологический университет)**

**ЗАО Научно-производственное объединение “Металл”**

**СОГЛАСОВАНО**

**И.о. проректора ГОУ ВПО МИСиС  
по научной работе**



**А.А. Аксенов  
2005 г.**

**УТВЕРЖДАЮ**

**Зам. Генерального директора  
ЗАО НПО «Металл»**



**Ю.М. Радченко  
2005 г.**

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ**

**на процесс ионно-плазменного осаждения многокомпонентных  
nanoструктурных покрытий на металлические и  
неметаллические подложки при одновременной ионной  
имплантации.**

**ТИ 22-11301236-2005**

Федеральное агентство по образованию

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

ЗАО «Научно-производственное объединение «Металл»

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор НИТУ «МИСиС»  
по науке и инновациям  
М.Р. Филонов  
2009 г.



УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
ЗАО Научно-производственное  
объединение «Металл»  
Ю.С. Погожев  
2009 г.



### ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс ионно-плазменного осажденияnanostructured пленок и покрытий Ti-Cr-B-N толщиной менее 100 нм на металлические и неметаллические подложки для измерения топологии, механических и трибологических свойств

ТИ 05-93490283-2009

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

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Общество с ограниченной ответственностью  
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор НИТУ «МИСиС»  
по науке и инновациям



М.Р.Филонов  
2022 г.

УТВЕРЖДАЮ  
Заместитель генерального директора  
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»



А.Е.Кудряшов  
2022 г.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс получения однослойных и многослойных защитных покрытий  
методом ионно-плазменного напыления

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

ТИ 54-11301236-2022

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
  
Общество с ограниченной ответственностью  
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор НИТУ «МИСиС»  
по науке и инновациям

М.Р. Филонов  
« » 2022 г.



УТВЕРЖДАЮ  
Заместитель генерального директора  
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»

А.Е. Кудряшов  
« » 2022 г.



## ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс получения жаростойких и износостойких многослойных покрытий по гибридной технологии электроискрового легирования и ионно-плазменного напыления

ТИ 53-11301236-2022

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU (11)

**2 729 278<sup>(13)</sup> C1**

(51) МПК  
*B23H 5/00* (2006.01)  
*B23H 9/00* (2006.01)  
*C23C 14/16* (2006.01)  
*C23C 28/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*B23H 5/00* (2020.02); *B23H 9/00* (2020.02); *C23C 14/16* (2020.02); *C23C 28/00* (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019142020, 18.12.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.12.2019Дата регистрации:  
05.08.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.12.2019

(45) Отpubликовано: 05.08.2020 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский пр-кт,  
4, НИТУ "МИСиС", отдел интеллектуальной  
собственности

(72) Автор(ы):

~~Штанский~~ Дмитрий Владимирович (RU),  
~~Левашов~~ Евгений Александрович (RU),  
~~Шевейко~~ Александр Николаевич (RU),  
~~Купцов~~ Константин Александрович (RU),  
~~Кирюхинцев~~ Корнеев Филипп  
 Владимирович (RU),  
~~Бычкова~~ Марина Яковлевна (RU),  
~~Каллаский~~ Юрий Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: ~~Кирюхин~~ К.А., ~~Шевейко~~ А.Н.,  
~~Замулаева~~ Е.Л., ~~Сидоренко~~ Д.А., ~~Штанский~~ Д.В.  
 Two-layer ~~valoscomposite~~ WC/a-C coatings  
 produced by a combination of pulsed arc  
 evaporation and electro-spark deposition in  
~~vacuum~~. *Materials and Design*, 2019. T. 167. C.  
 107645. RU 2574542 C1, 10.02.2016. RU 2173352  
 C2, 10.09.2001. BY 8640 C1, 30.12.2006. CN  
 108914082 A, (см. ~~посл.~~)

**R U 2 7 2 9 2 7 8 - C 1****2 7 2 9 2 7 8 - C 1**

(54) Способ электронскрового легирования в вакууме, совмещенный с катодно-дуговым осаждением

(57) Реферат:

Изобретение относится к области  
 электрофизических методов нанесения покрытий  
 и может быть использовано при нанесении  
 металлических и металлокерамических покрытий  
 на металлы и сплавы для защиты от износа,  
 окисления, коррозии, придания особых  
 физических и электрических свойств, а также для  
 ремонтного восстановления размеров деталей.  
 Способ нанесения покрытия на поверхность  
 металла и сплава включает ~~вакуумирование~~  
 рабочего пространства камеры, подачу аргона  
 и стабилизацию давления в камере в диапазоне

0,05-3 Па, многократное сканирование  
 обрабатываемых участков поверхности  
 вращающимся металлическим или  
 металлокерамическим электродом в режиме  
 касания с шагом сканирования, не превышающим  
 половины диаметра торца электрода, подачу  
 между электродом-катодом и обрабатываемыми  
 участками поверхности электрических импульсов  
 с напряжением 50-150 В с длительностью 40-300  
 мкс и частотой следования 50-3000 Гц, при  
 количестве проходов над каждым участком  
 поверхности 5-20 раз. Техническим результатом



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**Федеральное государственное**  
**бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего**  
**профессионального образования**  
**«Московский государственный**  
**университет**  
**приборостроения и информатики»**  
**(МГУПИ)**

Стромынка ул., д. 20, Москва, 107996  
Тел: (499)268-01-01, (499)268-80-71. Факс (495)964-91-90  
E-mail: [info@mgupi.ru](mailto:info@mgupi.ru)  
01.04.2014 № 1-х6/502  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

УТВЕРЖДАЮ

Проректор МГУПИ по научной работе

Проф., д.в.н. В.П. Лось

«1 04 2014» № 1-х6/502 2014



**Акт испытаний режущего инструмента  
с покрытиями (Ti,Cr,Al)-(Si,B,C,N)**

Настоящий Акт составлен о том, что для оценки эксплуатационных свойств нанокомпозиционных покрытий (Ti,Cr,Al)-(Si,B,C,N), разработанных в Научно-учебном центре СВС НИТУ «МИСиС», были проведены сравнительные испытания 8-мм концевых твёрдосплавных фрез (SGS Tool Company, США), с покрытиями и без, при фрезеровании стали X12ВФ (52-53 HRC) на прецизионном сверлильно-фрезерном станке VF-1 (HAAS, США) при следующих условиях: скорость вращения 1900 об/мин, скорость подачи 150 мм/мин, припуск 0.2 мм. Для сравнения были проведены испытания фрез с покрытиями TiN. Охлаждающие жидкости и смазки при испытании не использовались. В дополнение были апробированы составы нанокомпозиционных покрытий с добавлением твёрдых смазок (WSe, Ti-Cr-B-N/W-Se), разработанные в НИТУ «МИСиС». Для всех фрез определялся путь резания, пройденный каждой кромкой, после которого происходило заметное увеличение мощности на шпинделе (свыше 1 кВт). По каждому составу покрытий было проведено испытание 2-3 упрочнённых фрез. Усреднённые результаты испытаний приведены в таблице 1.

14 \* 0049

Таблица 1 – Результаты испытания фрез

№	Покрытие	Характеристики осаждения		Путь резания, м
		Парциальное давление азота, %	Мишень-катод	
1	Без покрытия		-	320
2	TiN		-	480
3	Cr-B-N	0	CrB <sub>2</sub>	480
4	Cr-B-N	15	CrB <sub>2</sub>	630
5	Ti-Si-B-C-N	0	TiB <sub>2</sub> +20%SiC	1680
6	Ti-Si-B-C-N	15	TiB <sub>2</sub> +20%SiC	1730
7	Ti-Cr-B-N	25	TiCrB	3460
8	WSe	0	WSe <sub>2</sub>	720
9	Ti-Cr-B-N/W-Se	25	TiCrB	1880
10	Ti-Al-Si-C-N	15	TiAlSiCN x=10	600
11	Ti-Al-Si-C-N	25	TiAlSiCN x=10	580
12	Ti-Cr-Si-C-N	15	TiCrSiCN	3600
13	Ti-Cr-Si-C-N	25	TiCrSiCN	3560
14	Ti-Al-C-N	15	Ti <sub>2</sub> AlC	1150
15	Cr-Al-C-N	15	Cr <sub>2</sub> AlC	820
16	Cr-Ti-Al-C-N	15	Ti <sub>0.5</sub> Cr <sub>1.5</sub> AlC	430
17	Ti-Cr-Al-C-N	15	Ti <sub>1.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> AlC	820

Полученные результаты показали, что все разработанные составы покрытий повышают стойкость инструмента, при этом наилучшим образом зарекомендовали себя покрытия Ti-Cr-B-N и Ti-Cr-Si-C-N, нанесение которых привело к повышению срока службы фрез более чем в 10 раз. Покрытия Ti-Cr-B-N, Ti-Cr-B-N/W-Se, Ti-Al-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Si-B-C-N превосходят традиционные покрытия TiN в 2-7 раз.

Проф., д.ф.-м.н.

М.С. Блантер М.С. Блантер

Исполнитель:  
М.С.Блантер  
8-915-250-83-74

**УТВЕРЖДАЮ**

Первый проректор -  
проректор по научной работе УлГТУ

Н.Г. Ярушкина  
“ 28 ” 0.4. 2015 г.

**АКТ № 09/1**

Лабораторных испытаний режущего инструмента из твердого сплава  
с износостойким покрытием

Проведены лабораторные испытания твердосплавных пластин ВК6М (форма SNUN-120408 по ГОСТ 19049-80) с износостойким ионно-плазменным покрытием на основе боронитрида титана, изготовленных в лаборатории функциональных покрытий МИСиС, при точении заготовок из стали 12Х18Н10Т (ГОСТ 5632-72). Станок мод. 16К20, режимы резания: V= 120-160 м/мин, S = 0,15- 0,3 мм/об, t = 0,5 мм, обработка без СОЖ. Геометрия пластин в державке: γ = - 5°, α = 5°, φ = 45°, φ<sub>1</sub> = 45°, λ = 5°, r = 0,8 мм. Для сравнения указанных пластин с покрытием использовали такие же пластины с покрытием TiN (толщиной 3-3,5 мкм), нанесённые в лаборатории покрытий УлГТУ.

Результаты испытаний представлены в таблице.

**Таблица проведённых испытаний**

Инструментальный материал, покрытие	Период стойкости инструмента с покрытием, мин			
	V= 120 м/мин		V= 160 м/мин	
	S = 0,15 мм/об	S = 0,3 мм/об	S = 0,15 мм/об	S = 0,3 мм/об
ВК6М + TiN	18,7	13,6	4,1	2,9
ВК6М + TiBN	99,7	67,5	21,2	14,0
ВК6М + (Ti,Cr)BN	118,3	78,9	28,5	19,3
ВК6М + (Ti,Si)BN	106,0	72,2	23,4	15,8

**Вывод:** нанесение покрытий на основе боронитрида титана на твердосплавные пластины позволяет увеличить период стойкости режущего инструмента в 4,8 – 7,0 раз (в зависимости от режимов резания) по сравнению с пластинами с покрытием из нитрида титана при чистовом точении нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Стойкостные испытания проводились в лаборатории износостойких покрытий УлГТУ.

Руководитель лаборатории  
к.т.н., с.н.с.

– Н.А.Ширманов

**УТВЕРЖДАЮ**  
 Первый проректор -  
 проректор по научной работе УлГТУ  
 Н.Г. Ирушкина  
 "28" 2015 г.



**АКТ № 09/2**

Лабораторных испытаний режущего инструмента из твёрдого сплава  
с износостойким покрытием

Проведены лабораторные испытания твердосплавных пластин ВК6М (форма SNUN-120408 по ГОСТ 19049-80) с износостойким ионно-плазменным покрытием на основе боронитрида титана, изготовленных в лаборатории функциональных покрытий МИСиС, при точении заготовок из стали 30ХГСА (ГОСТ 4543-71). Станок мод. 16К20, режимы резания:  $V = 200\text{-}260 \text{ м/мин}$ ,  $S = 0,15\text{-}0,3 \text{ мм/об}$ ,  $t = 0,5 \text{ мм}$ , обработка без СОЖ. Геометрия пластин в державке:  $\gamma = -5^\circ$ ,  $\alpha = 5^\circ$ ,  $\varphi = 45^\circ$ ,  $\varphi_1 = 45^\circ$ ,  $\lambda = 5^\circ$ ,  $r = 0,8 \text{ мм}$ . Для сравнения указанных пластин с покрытием использовали такие же пластины с покрытием TiN (толщиной 3-3,5 мкм), нанесённые в лаборатории покрытий УлГТУ.

Результаты испытаний представлены в таблице.

**Таблица проведённых испытаний**

Инструментальный материал, покрытие	Период стойкости инструмента с покрытием, мин			
	$V = 200 \text{ м/мин}$		$V = 260 \text{ м/мин}$	
	$S = 0,15 \text{ мм/об}$	$S = 0,3 \text{ мм/об}$	$S = 0,15 \text{ мм/об}$	$S = 0,3 \text{ мм/об}$
ВК6М + TiN	28,0	21,5	18,0	12,2
ВК6М + TiBN	88,7	66,2	52,6	35,8
ВК6М + (Ti,Cr)BN	73,3	54,8	42,6	29,2
ВК6М + (Ti,Si)BN	82,0	60,1	48,4	32,4

**Вывод:** нанесение покрытий на основе боронитрида титана на твердосплавные пластины позволяет увеличить период стойкости режущего инструмента в 2,4 – 3,2 раза (в зависимости от режимов резания) по сравнению с пластины с покрытием из нитрида титана при чистовом точении конструкционной малолегированной стали 30ХГСА.

Стойкостные испытания проводились в лаборатории износостойких покрытий УлГТУ.

Руководитель лаборатории  
к.т.н., с.н.с.

Н.А.Ширманов

ПРОТОКОЛ № 2170-12/2017

производственных испытаний металлорежущего инструмента

**Место проведения:** Луховицкий авиационный завод им. П.А.Воронина,  
цех крупногабаритных деталей

**Испытываемый объект:** Специальный разделочный инструмент (развертка Ø26H9  
№725.41.612.0934.00.00.000; зенкер Ø25,8 № 725.41.611.1737.00.00.000 ) в количестве 1  
шт. каждого наименования, стандартное сверло Ø5 Р6М5 в количестве 2шт. с  
нанесёнными методом магнетронного напыления покрытиями CrB<sub>2</sub>, TiCrBN и  
TiCrSiCN в лаборатории ионно-плазменных технологий НИТУ «МИСиС»

**Применяемое оборудование и условия эксплуатации:** Испытания проводились на натурных  
деталях, с режимами резания, предназначенными для данных типов режущего  
инструмента согласно серийных технологических процессов изготовления на  
расточных, сверлильных операциях.

Период проведения испытаний на расточных и сверлильных операциях 2016-2017 года.

- для развертки Ø26H9: обрабатываемый материал Вт-6; В-95; обороты 71 об/мин; подача на зуб  
0,8 мм; Горизонтально- расточный станок W-100; 2-х стороннее охлаждение СОЖ (TRIM);
- для зенкера Ø25,8: обрабатываемый материал Вт-6; В-95; обороты 71 об/мин; подача на зуб  
0,1 мм; Горизонтально- расточный станок W-100; 2-х стороннее охлаждение СОЖ (TRIM);
- для сверла Ø5 Р6М5: обрабатываемый материал В-95; обороты 125 об/мин; глубина сверления по  
5 мм; Вертикально сверлильный станок 2Н -135; 2-х стороннее охлаждение СОЖ (TRIM).

**Оценка качества испытываемого объекта:** Отлично

Резание заточенным инструментом проходит очень мягко с отличным формированием и  
отводом стружки, во время работы режущая кромка практически не изменилась,  
крошения ленточки не выявлено.

1. наработка до первой переточки:

- зенкера Ø25,8 составила 25 часов
- развертки Ø26H9 составила 20 часов;
- сверла Ø5 Р6М5 составила 16 часов.

2. последующая наработка до предельной возможности переточки (не более 10):

- зенкера Ø25,8 составила 12 часов;
- развертки Ø26H9 составила до 8 часов;
- сверла Ø5 Р6М5 составила 10 часов.

3. общая наработка испытываемого инструмента:

- зенкер Ø25,8 составила 150 часов;
- развертка Ø26H9 составила 100 часов;
- сверла Ø5 Р6М5 составила 210 часов.

**Выводы:** Испытанный инструмент с покрытием проявил себя как качественный, стойкий и  
производительный инструмент с улучшенными характеристиками эксплуатации до  
первой переточки и незначительными улучшениями после последующих переточек.  
Однако даже после переточки обеспечивается отличное формирование и отвод стружки  
за счёт сохранившегося покрытия. Анализ полученных результатов за период работы  
инструмента дает возможность сделать следующие выводы по эффективности  
использования нанесения покрытий:

- стойкость инструмента до первой переточки выросла на ~ 30%,

- стойкость инструмента при последующих перетоках выросла на ~ 4%;

- средняя стойкость инструмента в период эксплуатации выросла на ~ 24%.

**Начальник цеха крупногабаритных деталей**

**Начальник отдела механообработки и разработки программ**

**Инженер по инструменту цеха крупногабаритных деталей**

ФИЛИАЛ АО «РСК «МИГ»  
Филиал АО «РСК «МИГ»  
ЦЕХ 217 М.К. Адамов  
Р.А. Сотников

ФИЛИАЛ АО «РСК «МИГ»

Отдел 7256

Утверждаю  
Главный технолог

*Владимир* В.Д.Манцевич  
«10» 07 2006г.



**ОТЧЁТ  
По извещению 215/05 ПИ**

**1. Цель работы:**

Определение наилучших методов покрытия режущего инструмента для повышения его стойкости.

**2. Ход работы:**

Проводилась опытная работа по изготовлению дет. 8910-08-01.040 «Корпус» с использованием инструмента Р-18073 «Зенкер первой» с покрытием:

Тип I - TiBSiN

Тип II - TiBCrN

Тип III – TiBCrN+Wse (2 слоя).

Обработка производилась на вертикально-фрезерном станке ВМ-12-500 с системой ЧПУ 2С42. Режимы обработки:

- обрабатываемый материал – АК12 или АК7ч;
- частота оборотов – 1500 с<sup>-1</sup>;
- подача – 200 мм/мин;
- эмульсия – «Dromus BX»/

Размеры детали:

До обработки – отверстие Ø 4 мм (после сверления);

После обработки зенкером - Ø4,2x10 мм; Ø6x6 мм.

**3. Результаты работы:**

Стойкость инструмента:

- без покрытия ≈ 3 500 дет.;
- покрытие тип I ≈ 6 500 дет. (стойкость 185%);
- покрытие тип II ≈ 4 200 дет. (стойкость 120%);
- покрытие тип III ≈ 4 300 дет. (стойкость 122%).

**4. Выводы и рекомендации:**

Стойкость зенкера Р-18073 с покрытием тип I увеличилась в 1,9 раза;

тип II увеличилась в 1,2 раза;

тип III увеличилась в 1,2 раза.

Стоимость инструмента без покрытия составляет: 436 руб. (май 2006 г.)

Стоимость покрытия инструмента составляет: ≈ 40-60 руб.

6.74 Начальник отдела 14  
Начальник отдела 74  
Начальник тех.бюро ц.80

*Д.Р.Орлов*

*А.В.Жосков*

*Т.Б.Радостина*



**Renault Russie - RTRu**  
 35, Vorontsovskaya rue, Moscow 109147  
 42/36, Volgogradskiy Prospekt, Moscow 109316

Téléphone : +7 (495) 775 40 00  
 Fax : +7 (495) 775 40 13  
 Internet : [www.renault.ru](http://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 17.02.2014 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 35ХГН) (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 нанокомпозиционные износостойкие покрытия Ti-Cr-B-N, Ti-Al-C-N, Ti-Al-Si-C-N и Ti-Zr-C-O-N методом магнетронного распыления. Осаждение покрытий проводилось в лаборатории НУЦ СВС НИТУ «МИСиС» (ответственный: с.н.с. Кирюханцев-Корнеев Ф.В.). На предприятии ОАО «Автофрамос» проводились сравнительные испытания нескольких групп образцов: штифтов с покрытиями TiN, осажденными катодно-дуговым методом, и штифтов с многокомпонентными нанокомпозиционными покрытиями, разработанными и полученными в НУЦ СВС НИТУ «МИСиС». Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний штифтов позиционирования

№	Покрытие на штифт	Количество сварочных циклов, шт
-	TiN	21500
I	Ti-Cr-B-N	33800
II	Ti-Zr-C-O-N	32000
III	Ti-Al-Si-C-N	32000
III	Ti-Al-C-N	33800

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



**Renault Russie - RTRu**  
35, Vorontsovskaya rue, Moscow 109147  
42/36, Volgogradskiy Prospekt, Moscow 109316

Téléphone : +7 (495) 775 40 00  
Fax : +7 (495) 775 40 13  
Internet : [www.renault.ru](http://www.renault.ru)

Результаты испытаний показали, что к настоящему времени штифты с многокомпонентными покрытиями проработали в 1,6 раза дольше, по сравнению со штифтами с покрытием TiN. Испытания штифтов с многокомпонентными покрытиями продолжаются.

Инженер по оборудованию,  
Кандидат технических наук

Начальник технологического отдела

Маранц А.В.

Березин И.С.



		PROPRIETE RENAULT ОАО «АВТОПРАМОС» 109147, Москва, ул. Воронцовская, дом 35
--	--	-----------------------------------------------------------------------------------



**УТВЕРЖДАЮ**

Первый заместитель генерального  
директора АО «Композит»

А.Н. Тимофеев

« 17 » 11 2021 г.

**Акт о проведении испытаний**

от 17.11.2021 № 0111-923

Настоящий акт составлен о том, что в период с 14.09.2021 по 17.11.2021 в АО «Композит» проведены испытания макетных образцов деталей типа «крыльчатка» и типа «эжектор», изготовленных методом селективного лазерного сплавления (СЛС) с последующей термообработкой (ТО) из сферических узкофракционных порошков жаропрочных никелевых сплавов ЭП741НП и АЖК, соответственно.

В ходе испытаний определены следующие характеристики:

- соответствие геометрических размеров макетных образцов исходной 3D-модели с использованием переносного координатного-измерительного манипулятора Kreon ACE Arm-7;
- наличие внутренних дефектов методом ультразвукового контроля с использованием лазерного-ультразвукового дефектоскопа УДЛ-2М и ультразвукового дефектоскопа СПКП;
- плотность методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 20018;
- пористость металлографическим методом по ГОСТ 9391 с применением комплекса программного-аппаратного анализа Thixomet;
- температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) по ГОСТ Р 57943;
- удельная теплоёмкость на дифференциальном сканирующем калориметре Nerzsch DSC404 в среде аргона;
- коэффициенты теплопроводности и температуропроводности с использованием термоанализатора Anter FlasLine XP;
- механические характеристики на растяжение при комнатной и повышенных температурах на растяжение по ГОСТ 1497 и ГОСТ 9651, соответственно, с использованием универсальной испытательной установки Schenck-Trebe RMCI-100.

Соответствие геометрических размеров макетных образцов исходной 3D-модели и определение наличия внутренних дефектов определялось непосредственно на макетных образцах, остальные характеристики контролировали на образцах-свидетелях.

В ходе испытаний установлено нижеследующее:

- геометрические размеры макетных образцов деталей типа «крыльчатка» и типа «эжектор» соответствуют исходной 3D-модели, отклонение не превышает 0,2 мм;
- критические внутренние дефекты в виде трещин и несплавлений не обнаружены;
- плотность СЛС- сплавов ЭП741НП составляет  $8,35 \text{ г}/\text{см}^3$  и АЖК -  $7,97 \text{ г}/\text{см}^3$ ;
- относительная пористость не превышает  $0,04 \pm 0,005\%$  для СЛС- сплава ЭП741НП и  $0,01 \pm 0,005\%$  для СЛС- сплава АЖК;

Значения ТКЛР в зависимости от температуры приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Средние значения ТКЛР для СЛС- сплавов ЭП741НП и АЖК

Температура $t, ^\circ\text{C}$	ТКЛР $\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$			
	ЭП741НП		АЖК	
	СЛС	СЛС+ТО	СЛС	СЛС+ТО
30÷100	12,4	12,3	12,6	12,5
30÷200	13,2	12,8	13,2	12,7
30÷300	13,6	13,1	13,6	13,1
30÷400	13,8	13,4	13,9	13,4
30÷500	13,8	13,7	13,4	13,6
30÷600	13,0	13,9	12,2	13,6
30÷700	13,1	14,3	12,3	14,1
30÷800	13,7	14,7	13,0	14,6
30÷900	14,6	15,5	14,1	15,8
30÷1000	15,7	16,7	15,7	17,2

Значения удельной теплоёмкости ( $C_p$ ) в зависимости от температуры приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Удельная теплоемкость СЛС- сплавов ЭП741НП и АЖК

Температура $t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{Дж}/(\text{кг}\times\text{К})$			
	ЭП741НП		АЖК	
	СЛС	СЛС+ТО	СЛС	СЛС+ТО
100	406	440	449	437
200	430	462	481	467
300	445	476	502	487

*Продолжение Таблицы 2*

Температура $t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{Дж}/(\text{кг}\times\text{K})$			
	ЭП741НП		АЖК	
	СЛС	СЛС+ТО	СЛС	СЛС+ТО
400	457	487	517	504
500	464	500	525	519
600	471	510	533	546
700	479	568	543	587
800	544	603	655	650
900	639	707	756	773
1000	750	813	899	877

Значения коэффициентов температуропроводности ( $\alpha$ ) и теплопроводности ( $\lambda$ ) в зависимости от температуры ( $t$ ) для СЛС- сплава ЭП741НП представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Коэффициенты температуропроводности и теплопроводности сплава ЭП741НП

№ п/п	$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha \times 10^6, \text{м}^2/\text{с}$		$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\times\text{К})$	
		СЛС	СЛС+ТО	СЛС	СЛС+ТО
1	20	2,14	2,13	10,1	10,0
2	100	2,41	2,41	11,3	11,3
3	200	2,72	2,72	12,8	12,8
4	300	3,01	3,01	14,3	14,3
5	400	3,25	3,25	15,8	15,8
6	500	3,47	3,47	17,3	17,2
7	600	3,65	3,65	18,7	18,7
8	700	3,81	3,81	20,1	20,1
9	800	3,93	3,94	21,4	21,4
10	900	4,03	4,03	22,7	22,7
11	1000	4,11	4,11	24,0	24,1

Значения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности в зависимости от температуры для СЛС- сплава АЖК представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения температуропроводности и теплопроводности для сплава АЖК

№ п/п	Температура $t, ^\circ\text{C}$	Температуропроводность $\alpha \times 10^6, \text{м}^2/\text{с}$		Теплопроводность $\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\times\text{K})$	
		СЛС	СЛС+ТО	СЛС	СЛС+ТО
1	20	2,46	2,35	10,6	10,2
2	100	2,70	2,78	11,3	11,5
3	200	2,97	3,14	12,2	13,1
4	300	3,23	3,41	13,3	14,7
5	400	3,47	3,67	14,4	16,2
6	500	3,69	3,95	15,6	17,7
7	600	3,90	4,23	17,0	19,2
8	700	4,09	4,52	18,4	20,6
9	800	4,26	4,85	20,0	21,9
10	900	4,41	5,31	21,7	23,3
11	1000	4,56	5,89	23,4	24,6

Результаты механических испытаний на растяжение при комнатной и повышенных температурах для образцов из СЛС- сплава ЭП741НП приведены в таблице 5. Наноструктурные покрытия составов Mo-Si-B и Zr-Si-B-N наносились по технологии магнетронного напыления на постоянном токе (DCMS) и высокомощного импульсного магнетронного напыления (HIPIMS) при использовании композиционных СВС-мишеней (ТУ 1984-032-11301236-2013, ТИ 45-11301236-2018, ТИ 44-11301236-2014).

Таблица 5 – Механические свойства для образцов из сплава ЭП741НП при комнатной и повышенных температурах

Температура испытаний $T, ^\circ\text{C}$	Предел прочности $\sigma_b, \text{МПа}$	Предел текучести $\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	Относительное удлинение $\delta, \%$
20	1455	1023	21,4
650	1206	885	15,0
750	1130	911	15,0
750*	1156	889	19,0
750**	1157	876	20,0

\* B2697 – образец с покрытием Mo-Si-B, режим DCMS, среда Ar

\*\* B2700 образец с покрытием Zr-Si-B-N, режим DCMS, среда Ar-15%N<sub>2</sub>,

Результаты механических испытаний на растяжение при комнатной и повышенных температурах для СЛС- сплава АЖК приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Механические свойства для образцов из сплава АЖК при комнатной и повышенных температурах

Температура испытаний Т, °C	Предел прочности σ <sub>в</sub> , МПа	Предел текучести σ <sub>0,2</sub> , МПа	Относительное удлинение δ, %
20	1396	1064	19,0
650	1230	910	16,0
750	1074	901	8,0
750*	1090	920	9,0
750**	1090	910	10,0

\* B2698 – образец с покрытием Mo-Si-B, режим HIPIMS, среда Ar,

\*\* B2696 – образец с покрытием Mo-Si-B, режим DCMS, среда Ar

#### Выводы по результатам испытаний:

В результате испытаний установлено, что макетные образцы деталей типа «крыльчатка» и типа «эжектор», изготовленные методом селективного лазерного сплавления из порошков жаропрочных никелевых сплавов ЭП741НП и АЖК по геометрическим размерам, полностью соответствуют исходной 3D-модели и не содержат критических внутренних дефектов в виде трещин и несплавлений. Общий уровень пористости макетных образцов не превышает  $0,04 \pm 0,005\% \text{ об}$  и  $0,01 \pm 0,005\% \text{ об}$  для сплавов ЭП741НП и АЖК, соответственно.

По механическим свойствам материалы из сплавов ЭП741НП и АЖК, полученные методом СЛС с последующей термообработкой, превосходят аналогичные сплавы, полученные по традиционным технологиям (литье, гранульная металлургия). Наноструктурированные покрытия Mo-Si-B, Zr-Si-B-N обеспечивают прирост значений предела прочности и относительного удлинения СЛС-сплавов.

Разработанная технология является более энергоэффективной и экологичной для изготовления сложнопрофильных изделий (диск, крыльчатка и корпусные детали), работающих при температурах до 800 °C.

Начальник отделения ММиМТ

А.И. Логачёва

Заместитель начальника отдела по АТ

Д.В. Чесноков

Ведущий научный сотрудник

Ж.А. Сентюрина

Младший научный сотрудник, контролёр ОТК

Д.М. Кондратьев



**Общество с ограниченной ответственностью  
«ФерроПолимер»  
(ООО «ФерроПолимер»)**

309540, Белгородская обл., г. Старый Оскол, станция Котел промузел,  
площадка "Складская", проезд М-5, строение 15-в  
ОГРН 1163123074069, ИНН 3128114712, КПП 312801001

**Утверждаю**

Генеральный директор  
ООО «ФЕРРОПОЛИМЕР»  
Смирнов А.Н.



АКТ

испытаний деталей с многослойными защитными покрытиями

В период с 01.10.2021 по 31.03.2022 на «участке обжига и помола» предприятия ООО «ФЕРРОПОЛИМЕР» были проведены испытания изделия «лоток жаропрочный» размером 600x500x150 мм из стали 20Х23Н18, упрочнённого в НИТУ «МИСиС» по двухступенчатой технологии, комбинирующей электроискровое легирование (ЭИЛ) и вакуумное ионно-плазменное магнетронное напыление (МН). ЭИЛ-обработка проводилась электродом Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiAl при следующих режимах: обратная полярность, сила тока 120 А, напряжение 20 В, частота 640 Гц, длительность импульса 20 мкс, на установке Alier-Metal 303. Магнетронное напыление верхнего слоя CrAlTiBN проводилось в промышленной установке Teer UDP-850 при использовании мишени хрома, алюминия и титана, а также СВС-мишени TiB при расходе аргона и азота соответственно 30 и 15 см<sup>3</sup>/мин и подаче напряжения смещения -50 В в течение 3 ч. Для сравнения были изготовлены и испытаны однослойные покрытия, нанесённые по указанным режимам каждым из методов в отдельности.

Условия работы изделия «лоток жаропрочный» были следующими: загрузка 50 кг/ч, гранулометрический состав материала 15...150 мкм, температура материала составляет 850-900 °C, материал порошкообразный – пылевидные отходы металлургического производства (суммарно FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не менее 55%).

Установлено, что разрушение изделия связано с износом внутренних поверхностей изделия в результате истирающего действия обжигаемого материала, а также прогара в центральной зоне дна лотка. Срок службы исходного изделия составляет 200 ч. Нанесение покрытий магнетронным напылением практически не оказало влияния на длительность эксплуатации изделия. Покрытия ЭИЛ и ЭИЛ-МН позволили повысить срок службы изделия до 700 ч и 800 ч, т.е. в 3.5 и 4 раза, соответственно.

Технический директор

Смирнов В.П.

<http://www.ferropolymer.com>



**А К Т  
о внедрении (использовании) результатов  
докторской диссертационной работы**

**Кирюханцева-Корнеева Филиппа Владимировича**

В период с 2017 г. по 2022 г. в рамках совместной научно-исследовательской работы Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» и ОАО «Краснополянская сельхозтехника» при участии к.т.н. доцента Кирюханцева-Корнеева Филиппа Владимировича были выполнены мероприятия, направленные на повышение износостойкости клапанного механизма двигателей внутреннего сгорания автотракторной техники. Для этого были упрочнены рабочие поверхности клапанов и тарелок клапанов двигателя СМД-18 электроискровым легированием с последующим магнетронным напылением с применением СВС-электродов и мишней Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiAl. Количество восстановленных деталей 40 шт. Исходные и упрочнённые клапаны были установлены на двигатель СМД-7/14 и проходили испытания в естественных условиях эксплуатации. После наработки 10000 моточасов проводилась диагностика клапанного механизма. При измерении геометрии определялась величина износа рабочей части клапана. Определялась глубина выработки. Износ на деталях выявлен не был. Изделия прошли испытания в полном объеме. Было установлено, что покрытия позволяют увеличить ресурс работы клапанов дизельного двигателя в 2,5 раза.

Двигатели с упрочненными деталями эксплуатируются до настоящего времени. Сведений об отказах двигателей по причине выхода их из строя от заказчиков не поступало.



**Акционерное общество  
«Научно-исследовательский институт  
технического стекла  
им. В.Ф.Солинова»**

Joint Stock Company "Institute of Technical Glass  
named after V.F.Solinov"

Российская Федерация, 117218, г. Москва, ул. Кржижановского, д. 29, корп. 5  
тел./факс: +7(499)125-3921, (499)129-1636, e-mail: info@intgs.ru, http://www.intgs.ru  
ОГРН 1027700034680, ИНН 7727059017 / КПП 772701001

Исх. № Упр/У45 от «23» 03 2022г.

На № \_\_\_\_\_ от «\_\_\_\_» \_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

**АКТ ИСПЫТАНИЙ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ Zr-(Si)-B-N**

В период с 7 по 24 февраля 2022 в лаборатории АО «Научно-исследовательский институт технического стекла им. В.Ф. Солинова» были проведены исследования тонких плёнок, разработанных в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС». Плёнки Zr-(Si)-B-N осаждались методом магнетронного напыления на постоянном токе и в импульсном режиме (350 кГц) на подложки из стекла (optiwhite) размером 53x51x5 мм в течение 10-30 мин. Исследования включали в себя определение оптических характеристик (коэффициенты пропускания и отражения, дисперсионные зависимости показателя преломления и толщина), стойкости к абразивному изнашиванию и истиранию. Оптические характеристики определялись в диапазоне 380-1300 нм с помощью спектрофотометра Photon-RT. Стойкость к абразивному износу оценивалась при обработке поверхности плёнок по стандартной методике с использованием порошка полирита (ТУ 48-4-244-87). Стойкость к истиранию определялась при испытаниях на трение скольжения в паре с шариком из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Было проведено сравнение с результатами, полученными при исследовании непокрытой подложки из стекла и базовыми составами (SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Результаты измерений коэффициента пропускания выполнялись в диапазоне длин волн 380-1300 нм. В ходе экспериментов установлено, что остаточное поглощение в плёнках находится на уровне 100-300 см<sup>-1</sup>. Лучшие результаты получены для образца Zr-Si-B-N минимальной толщины, осаждённом при постоянном токе. При толщинах плёнок 100-200 нм, плёнки могут применяться как оптические. На возможность их использования указывает также хорошая однородность по толщине. Преимуществами данных плёнок, по сравнению с оксидными, являются более высокие скорости роста (50-60 нм/мин) и более высокая устойчивость к истиранию (в 1.5-2 раза), что весьма актуально при практическом использовании. Плёнки Zr-(Si)-B-N, при учете доработки технологии, могут быть рекомендованы как защитные покрытия в оптических элементах конструкционной оптики (иллюминаторы, зеркала, лобовое остекление и т.д.).

Генеральный конструктор



Ю.И. Машир



Межкафедральная учебно-испытательная лаборатория полупроводниковых материалов и диэлектриков

**«МОНОКРИСТАЛЛЫ И ЗАГОТОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»**



Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

119049, Москва, В-49, Ленинский пр., 4  
Тел./Факс: (495) 638-45-60  
e-mail: [ilmz@mail1333.com](mailto:ilmz@mail1333.com)

Аkkредитация ААЦ «Аналитика»,полноправного члена и участника Соглашений о взаимном признании ILAC и APLAC  
Аттестат аккредитации № AAC.A.00038 действителен до 06.02.2020

**Протокол испытаний № 014/16**

по Заявке-заказу 019/16 от 31.05.16

**Заказчик:** НИТУ «МИСиС», НУЦ СВС

**Партия №:** 020

**Количество образцов:** 1

**Таблица 1 – Наименование образцов**

Идентификационный номер		Наличие видимых дефектов	Сведения об образце, предоставленные Заказчиком	
ИЛМЗ	Заказчик		Материал	Дополнительные сведения
020.01/16	-	-	покрытие	нанесено на кварц (В 1003 50ZrB <sub>2</sub> +50ZrSi <sub>2</sub> 100%N <sub>2</sub> 30°)

**Перечень контролируемых параметров:**

- Спектральные зависимости оптического пропускания света при нормальном падении луча и при угле падения 20°.

**Методики выполнения измерений (МВИ):**

- Материалы оптические. МВИ показателя ослабления (Свидетельство об аттестации № 448/156500 от 12.07.2001, выдано Ростест-Москва);

- Методика измерений коэффициента диффузного отражения и диффузного пропускания методом фотометрии (Свидетельство об аттестации № 448/101936 от 28.05.2012, выдано Ростест-Москва).

**Оборудование:**

- Спектрофотометр Cary-5000 UV-VIS-NIR с приставкой UMA (Свидетельство о поверке № СП 1115150 от 16.12.2015, действительно до 16.12.2016).

Редакция ИЛМЗ	Форма 057	Экземпляр № <u>1</u>	Лист 1	Листов 5
---------------	-----------	----------------------	--------	----------

**Результаты измерений****1. Условия измерений**

Таблица 2 – Условия окружающей среды при проведении измерений

Дата	Условия окружающей среды		
	Температура, °C	Относ. влажность, %	Атм. давление, кПа
31.05.16	25,2	45	100,3

**2. Спектральные зависимости коэффициента пропускания Т (λ)**

Условия проведения эксперимента представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Условия проведения эксперимента, номера соответствующих оформленных документов

Условия проведения эксперимента								ПИ*	Пр*
Параметр	Диапазон длин волн, нм	Положение поляризатора	Диаф.*	Угол падения света, град	Угол детектора, град	Шаг, град	Скорость съемки, сек/н м		
T	200-2500	-	1°H, 3°V	0, 20	180	-	0,1	033/2016	A

- Диаф. – диафрагма, ПИ – Протокол измерений, Пр. – Приложение

Показатели точности измерений коэффициентов пропускания и диффузного отражения, измеренных в соответствии с МВИ «Материалы оптические. МВИ показателя ослабления» и «Методика измерений коэффициента диффузного отражения и диффузного пропускания методом спектрофотометрии» при доверительной вероятности Р = 0,95, указаны в таблице 4.

Таблица 4 – Метрологические характеристики МВИ «Методика измерений коэффициента диффузного отражения и диффузного пропускания методом спектрофотометрии»

Измеряемый параметр	Диапазон измерений	Показатель точности, Δ, %
λ, нм	250 до 2500	0,2

Контроль стабильности измерений был проведен на СОП СКП № 5 (по ИЛМЗ).

Спектральные зависимости оптического пропускания света представлены в Протоколе измерения № 033/2016 (Приложение А).

### 3. Определение толщины (d) и показателя преломления (n) плёнки

Для определения толщины (d) используются спектры пропускания, полученные при двух различных углах падения света, в данном случае при нормальном падении и  $20^\circ$ , Рис. 1.

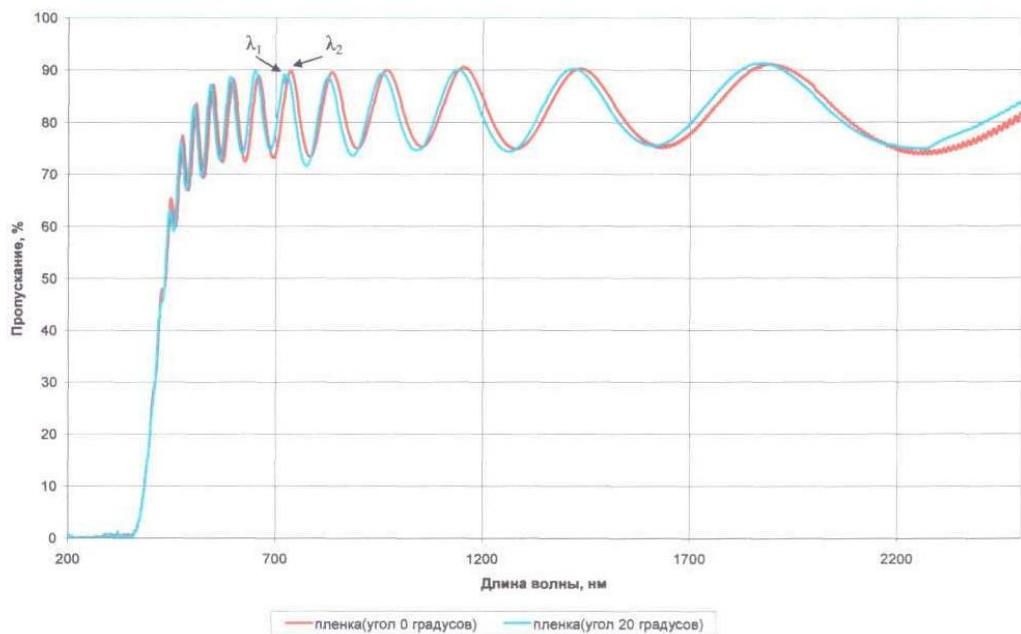


Рисунок 1 – Спектры пропускания системы пленка+подложка при нормальном падении ( $\lambda_2$ ) и  $20^\circ$  ( $\lambda_1$ )

По экспериментальным результатам, полученным для разных углов падения света, можно определить оптическую толщину пленки по формуле (1):

$$d \cdot n = \frac{\lambda_1(\varphi_1) \cdot \lambda_2(\varphi_2)}{4(\lambda_2(\varphi_2) - \lambda_1(\varphi_1))} \quad (1)$$

Где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – длины волн экстремумов для измерений при разных углах падения света, рис. 2.

d – толщина пленки, нм,

n – показатель преломления материала пленки

Далее определяется показатель преломления в диапазоне длин волн  $\lambda_1 - \lambda_2$

$$\left( \frac{n}{n_0} \right)^2 = \frac{\sin^2 \varphi_1 - \beta \sin^2 \varphi_2}{1 - \beta} \quad (2)$$

Где:  $n_0$  – показатель преломления среды, в данном случае воздуха,  $n_0=1$ ;

В нашем случае

$$\left( \frac{n}{n_0} \right)^2 = \frac{\sin^2 0^\circ - \beta \sin^2 20^\circ}{1 - \beta}$$

$\beta$  – коэффициент определяется по формуле (3):

$$\beta = \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^2 \quad (3)$$

Таким образом, толщина плёнки ( $d$ ) рассчитывается по спектру, измеренному при одном угле падения  $\phi$ , по формуле (4) :

$$d = \frac{\lambda_{m+1}(\phi) \cdot \lambda_m(\phi)}{4n(\lambda_{m+1}(\phi) - \lambda_m(\phi))} \quad (4)$$

Где:  $\phi$  – угол падения светового пучка;

коэффициент 4 используют, если расчет производится по ближним экстремумам (максимуму и минимуму); в случае расчета по соседним максимумам (то есть через один экстремум) используют коэффициент 2.

Таблица 5 – Полученные результаты

$\lambda_1(20^\circ)$ , нм	$\lambda_2(0^\circ)$ , нм	$\beta$	$n_l$	$d$ , нм
470	474	1,017094	2,6382379	
502	507	1,02002	2,441344	
590	596	1,020442	2,4164615	
650	657	1,021654	2,349255	
725	733	1,022191	2,3213029	
824	834	1,024419	2,2152635	
883	895	1,027365	2,195647	
955	966	1,023169	2,1728391	
1037	1050	1,025229	2,1702585	

$1380 \pm 1,5\%$

На основании полученных результатов построена дисперсионная зависимость показателей преломления плёнки, рисунок 2.

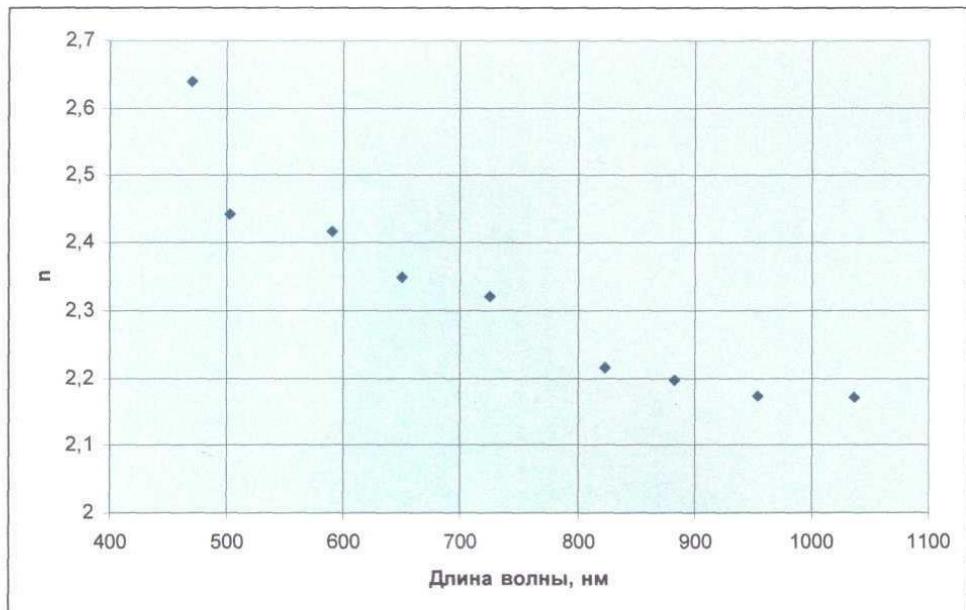


Рисунок 2 – Дисперсионная зависимость показателя преломления пленки

Данные протокола испытаний распространяются только на образцы, указанные в таблице 1.

Заведующий ИЛМЗ



/Козлова Н.С./

Любые исправления и дополнения выполняются только отдельным документом.  
Любая перепечатка и копирование запрещены.



## Протокол измерений 033/2016 от 31.05.2016

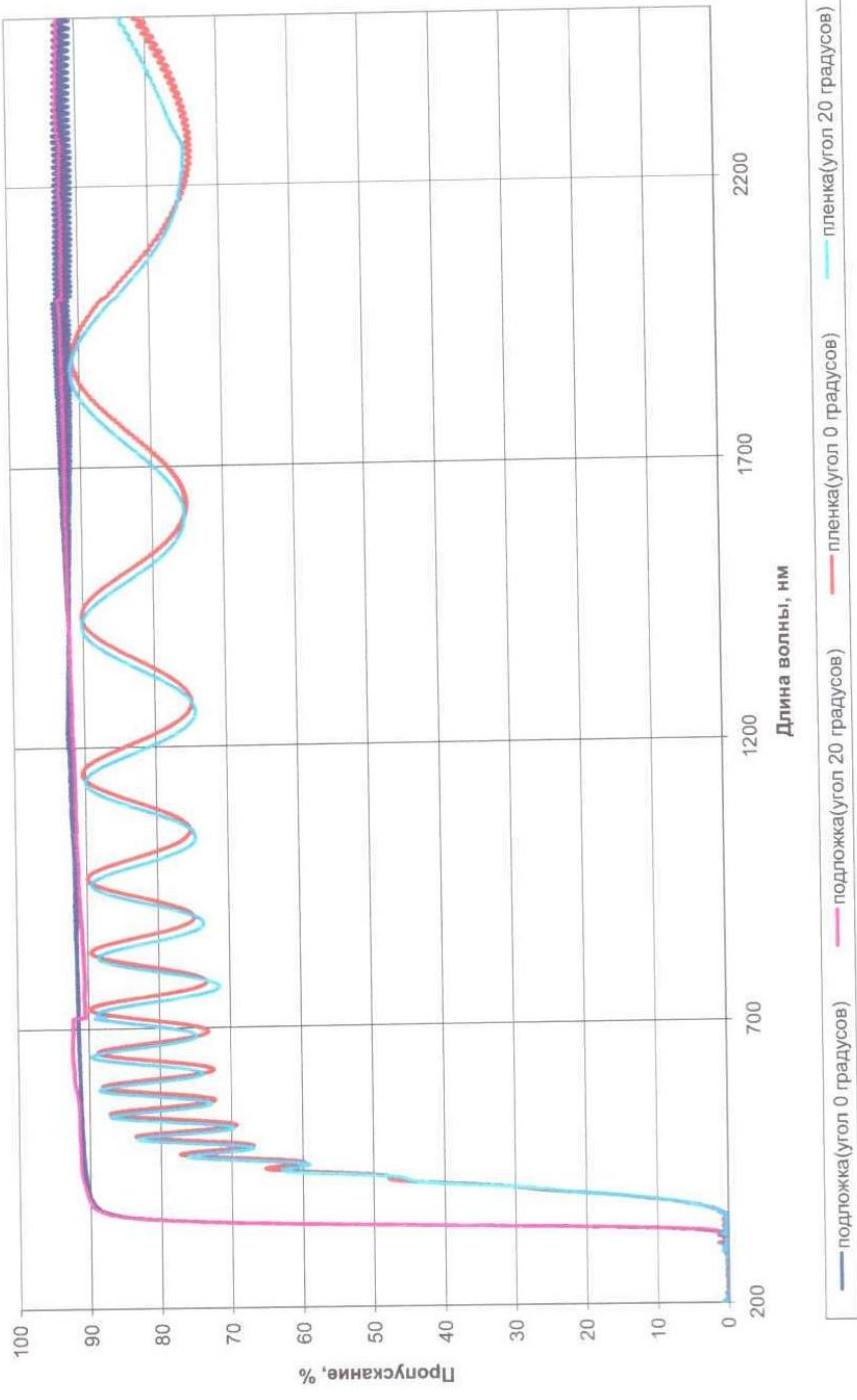
### Лист 1 Листов 1

Сведения об образце:  
020.01/16 – покрытие, нанесенное на квадр (В 1003 50ZrB<sub>2</sub>+50ZrSi<sub>2</sub>+100 N<sub>2</sub> 30°)

Измерения проводил:  
Козлова А.П.

*[Handwritten signature]*

Аккредитация ААЦ «Аналитика», полноправного члена и участника Соглашений о взаимном признании IILAC и AP/LAC  
Аттестат аккредитации № ААС.А.000038 действителен до 17.02.2020





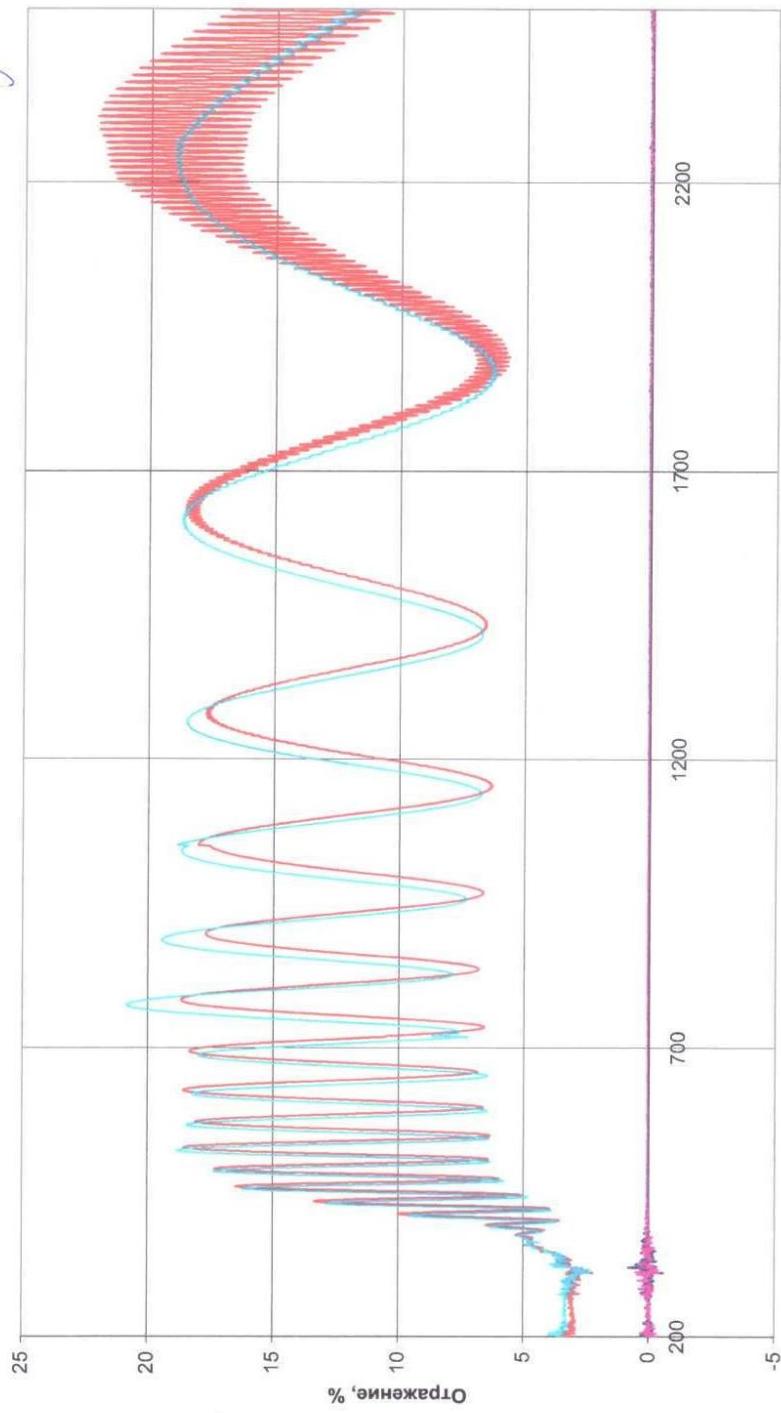
## Протокол измерений 044/2016 от 18.10.2016

Сведения об образце:  
020.01/16 – покрытие, нанесенное на кварц (В 1003 50ZrB<sub>2</sub>+50ZrSi<sub>2</sub>+100 N<sub>2</sub> 30')

Измерения проводил:  
Козлова А.П.

Условия измерений:  
Температура 21,0 °C  
Отн. Влажность < 45 %  
Атм. давление 101,8 кПа

## Лист 1 Листов 1



— подложка(6 градусов) — подложка(20 градусов) — пленка(6 градусов) — пленка(20 градусов)

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»  
(НИТУ «МИСиС»)**  
Ленинский проспект, 4, стр.1, Москва, 119049  
Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05  
http://www.misis.ru  
E-mail: kancela@misis.ru  
ОКПО 02066500 ОГРН 102773943749  
ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

#

На №

Для предоставления в диссертационный совет НИТУ «МИСиС»

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по образованию  
НИТУ «МИСиС»  
А.А. Волков

20 \_\_\_\_ г.

**СПРАВКА О ВНЕДРЕНИИ**

Выдана доценту Кирюханцеву-Корнееву Филиппу Владимировичу о том, что результаты его диссертационной работы «Получение многофункциональных ионно-плазменных покрытий с использованием СВС-композиционных материалов» используются в процессе обучения студентов 3-4 курса бакалавриата и 1-2 курса магистратуры по направлению подготовки 22.03.02 и 22.04.02 Металлургия на кафедре порошковой металлургии и функциональных покрытий, а именно

Что внедрено	Дисциплина	Уровень подготовки
Развитие научных принципов формирования твёрдых износостойких наноструктурных покрытий	Теория и технология покрытий	бакалавр
Теоретические основы получения наноструктурированных поверхностей: методы получения и исследования тонких пленок и покрытий: практикум / Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Д. Сытченко, А.Н. Шевейко. Москва: Издательский Дом НИТУ «МИСиС», 2021. - 55 с.	Теория и технология покрытий	бакалавр
	«Теоретические основы получения наноструктурированных поверхностей»	магистр
Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Научные и технологические принципы нанесения покрытий методами физического и химического осаждения: методы получения и исследования покрытий: практикум. М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. – 56 с.	Научные и технологические принципы нанесения покрытий методами физического и химического осаждения	магистр
Усовершенствованные методы нанесения покрытий и наноплёнок (Advanced methods of coatings and nanofilms deposition)	«Многокомпонентные наноструктурные покрытия. Наноплёнки» Multicomponent Nanostructured Coatings. Nanofilms“ (на английском языке) (сертификат ASIN, EUR-ACE® 27/04/2016)	магистр

Директор института ЭкоТех,  
К.т.н., доцент

А.Я. Травянов

Исп. М.Я. Бычкова  
Тел. 8-495-6384256

