

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

Сергеевич Виктор Сергеевич

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

2.6.17 – Материаловедение

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва – 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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

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

На сегодняшний день в подавляющем большинстве случаев для каждого конкретного применения создаются и применяются отдельные составы и способы нанесения покрытий, способные эффективно работать в конкретных условиях трения. Так, например, при работе в условиях трения скольжения использование известных покрытий на основе сульфидов или селенидов вольфрама и молибдена (или композитов, содержащих эти соединения) приводит к снижению коэффициента трения, однако их область применения крайне узка: они неэффективны при работе в средах, содержащих пары воды, при нагреве выше 300 °С, при абразивном воздействии. В условиях абразивного воздействия на поверхность изделия в качестве материалов для изготовления защитных покрытий используются высокотвердые соединения, которые, в свою очередь, неэффективны в случае ударных нагрузок. Сопrotивляемость изнашиванию того или иного материала покрытия определяется также температурными условиями воздействия окружающей среды и другими факторами. В условиях ускоряющегося технологического прогресса требования к используемым материалам продолжают возрастать, таким образом, проблема создания покрытий, способных эффективно защищать материал от изнашивания в нестабильных и меняющихся условиях трения, остается открытой и актуальной. Анализ литературных данных в области получения адаптивных покрытий показывает, что на сегодняшний день не реализовано комплексных подходов, позволяющих получать покрытия, способные успешно сопротивляться изнашиванию в меняющихся условиях внешнего воздействия. Одним из

таких подходов может быть формирование покрытий на основе систем Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N, обладающих набором характеристик, повышающих их стойкость в различных условиях: твердая основа TiN обеспечит высокую твердость и износостойкость материала; введение Al в нитрид титана дополнительно повысит его твердость и коррозионную стойкость; добавление Mo-содержащих фаз обеспечит высокие трибологические характеристики за счет формирования в процессе трения фаз Магнели, функционирующих в роли твердой смазки; добавление никеля приведет к наноструктурированию нитридной фазы покрытия и, как следствие, повышению его физико-механических характеристик. Формирование мультислойной архитектуры при этом должно наделить покрытие высокими показателями вязкости разрушения и трещиностойкости и, как следствие, стойкости в условиях знакопеременных нагрузок.

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

Цели и задачи исследования

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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

Научная новизна

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

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

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

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

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

Практическая значимость

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

2 Отработаны режимы нанесения покрытий заданного состава и структуры, разработан способ получения адаптивного износостойкого покрытия Ti-Al-Mo-N для защиты от изнашивания в меняющихся условиях трения (Патент РФ № 2644094, 2018 г.), а также получено ноу-хау № 25-217-2015 ОИС от “15” июля 2015 г. «Способ получения ионно-

плазменного вакуумно-дугового нанокристаллического покрытия на основе Ti-Mo-N-Ni, адаптируемого к меняющимся условиям трения, на твердосплавном режущем инструменте расширенной области применения для высокоскоростного сухого резания труднообрабатываемых сплавов». Разработаны технические условия на твердосплавные пластины с износостойкими покрытиями Ti-Al-Mo-N (ТУ 25.61.12-002-02066500-2021) и Ti-Al-Mo-Ni-N (ТУ 25.61.12-003-02066500-2021), а также технологические процессы получения данных покрытий. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2020610153 от 09.01.2020 «Расчет термических напряжений в трехслойной пластине».

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

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

На защиту выносятся:

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

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

Апробация работы и использование результатов

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

2017; Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». Москва. 27-30 ноября 2018г.; 3rd International Conference on Applied Surface Science, Pisa, Italy, June 17-20, 2019; Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». Москва. 30 октября – 1 ноября 2019 г.; 14-я Международная конференция «Пленки и покрытия – 2019». Санкт-Петербург. 14-16 мая 2019; XVII-я Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия». Москва. 20-21 октября 2020 г.; 27-я Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Вакуумная техника и технологии - 2020». Санкт-Петербург. 27-29 октября 2020 г.

Публикации по теме исследования

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

Достоверность полученных результатов

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

Личный вклад автора

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

Структура и объем диссертации

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором описано многообразие видов изнашивания материалов и факторов, на них влияющих,

проанализировано современное состояние исследований в области повышения износостойкости материалов и разработки износостойких покрытий, в частности, рассмотрены основные методы их получения. Анализ литературных источников показал, что на сегодняшний день существует значительный интерес к разработке адаптивных износостойких покрытий. Существуют отдельные решения, позволяющие несколько расширить области применения износостойких покрытий за счет сочетания в них отдельных функциональных свойств, однако, создать покрытия, характеризующиеся способностью к адаптации различным видам изнашивания за счет комплексного изменения функциональных свойств (твердости, вязкости, жаростойкости, трибологических характеристик) в меняющихся условиях трения, пока не удалось.

Отмечено, что путем к созданию покрытий, способных эффективно сопротивляться изнашиванию в меняющихся условиях трения, является разработка материалов, характеризующихся сочетанием твердости и вязкости разрушения, способных изменять свой фазовый состав и трибологические свойства в зависимости от условий эксплуатации (среды, температуры, нагрузок и т.д.).

Приведен обзор работ, касающихся современных подходов к формированию адаптивных Arc-PVD покрытий с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Сделан вывод о большой универсальности метода arc-PVD для получения многокомпонентных покрытий различного функционального назначения.

На основе собранных литературных данных предложено два состава разрабатываемых покрытий: Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N. Твердая основа из нитрида титана должна обеспечить высокую прочность и износостойкость покрытия; растворенный в нитриде титана алюминий должен приводить к повышению твердости за счет увеличения уровня микродеформаций и дефектности структуры, а также улучшать защитные свойства покрытия в условиях воздействия агрессивных сред вследствие формирования оксида Al_2O_3 ; введение молибдена и формирование нитрида Mo_2N должно в условиях сухого трения из-за образования смазывающей фазы MoO_3 , характеризующейся низкой сдвиговой прочностью, способствовать снижению коэффициента трения; введение никеля должно приводить к измельчению зеренной структуры нитридной составляющей покрытия вследствие отсутствия заметной растворимости в нитридах титана и молибдена, что положительно скажется на его твердости и износостойкости. Одновременно с этим, формирование в покрытиях предложенных систем многослойной архитектуры на основе чередующихся слоев нитридов титана и молибдена будет способствовать повышенной вязкости разрушения и стойкости в условиях знакопеременных и усталостных нагрузок за счет изменения механизма зарождения и распространения трещин.

Во второй главе приводится описание материалов, методик исследований и используемого оборудования.

Покрытия наносились методом ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления (arc-PVD) с использованием двух- и трехкатодных (катоды Ti-Al, Mo и Ti-Ni) испаряющих систем, включающих устройства для сепарации плазменных потоков от капельной фазы. Формирование слоистой архитектуры покрытий обеспечивалось планетарным механизмом вращения подложек при осаждении покрытий с попеременным обращением к катодам для формирования соответствующих слоев. Меняющимися параметрами при осаждении были

потенциал смещения, подаваемый на подложку (диапазон изменения -140 – -80 В) и парциальное давление реакционного газа-азота в камере (диапазон изменения 0,3 – 0,5 Па).

Структура получаемых покрытий исследовалась методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии на микроскопах JEM 2100 и JSM-6610LV (JEOL, Япония), соответственно. Состав покрытий изучался методом энергодисперсионной спектроскопии при помощи соответствующей приставки, применяемой в комплексе с РЭМ; проведение рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа осуществлялось при помощи дифрактометров ДРОН-4 и Ultima 4 (Rigaku, Япония) для получения сведений о фазовом составе покрытий и характеристиках их субструктуры (уровне микродеформаций, размере ОКР). Макронапряжения определялись методом $\sin^2\Psi$, позволяющим измерять их при постоянной глубине проникновения рентгеновских лучей в образец в режиме асимметричной съемки. Энергия связи элементов фаз изучалась при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с применением спектрометра VersaProbeII, ULVAC-PHI. Ионное травление поверхности образцов проводили ионами Ar^+ при энергии ионов 2 кэВ, растре $2 \times 2 \text{ мм}^2$, что соответствовало скорости травления порядка 10 нм/мин.

Физико-механические характеристики получаемых покрытий, такие как твердость, модуль упругости, относительная работа пластического деформирования, определялись на микроиндентометре Micro Hardness Tester (CSM Instrument, Швейцария) с соблюдением требований стандарта, предписывающего ограничивать глубину погружения индентора величиной в 10% от толщины покрытия для исключения влияния подложки на регистрируемые величины.

Трибологические характеристики были исследованы при помощи трибометров Nanovea (США) и CSM Instruments (Швейцария). Испытания происходили по схеме «стержень-диск» с использованием сферического контртела из Al_2O_3 диаметром 6 мм. Нормальная контактная нагрузка составляла 5 Н, скорость скольжения – 10 см/с. Испытания происходили в условиях сухого трения на воздухе при комнатной температуре и в условиях нагрева до 500 °С. Интенсивность изнашивания покрытий оценивалась профилометрическим методом при помощи оптического профилометра WYKO NT1100 (VEECO, США). Состав продуктов изнашивания и поверхностного слоя дна дорожки изнашивания изучался при помощи РФЭС.

Адгезионная прочность и характер разрушения покрытий были исследованы методом скретч-тестирования при помощи установки Revetest фирмы CSM Instruments (Швейцария) с применением алмазного индентора типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм. При этом регистрировалась акустическая эмиссия, исходящая из зоны контакта, сила и коэффициент трения, а также проводились микроскопические наблюдения царапины. Одновременно, в условиях скретч-тестирования и наблюдаемого разрушения покрытий могут быть сделаны выводы о стойкости тестируемого материала к абразивному изнашиванию.

Стойкость к многоцикловому ударному нагружению была исследована при помощи импакт-тестера CemeCon (AG, Германия). Поршень импакт-тестера, на котором закреплено контртело в виде шарика из сплава ВК6 диаметром 5 мм, обеспечивал циклическую нагрузку в 250 и 1000 Н в течение 10^5 циклов нагружения с частотой 50 Гц. Исследование эрозионной стойкости в условиях гидроабразивного изнашивания изучаемых покрытий производили на установке, созданной на базе ИМАШ РАН. В качестве абразива был использован Al_2O_3 фракцией 50 мкм, параметры испытания после отработки режимов составили: расход

абразива – 1,2 - 1,35 кг/ч, частота вращения вала – 20 об/сек, расход жидкости – 1,2 м³/час. В таких условиях скорость потока жидкости с абразивом, воздействующая на поверхность образцов, составляла приблизительно 8,5 м/с. Время испытания составляло 3 часа.

Электрохимическое поведение покрытий исследовалось в кислотной и щелочной средах с использованием потенциостата IPC-ProMF. В качестве сред для исследования использовались растворы следующих составов: кислотный раствор I – 100 см³ (20 гр. FeCl₃ · 6H₂O + 5% HNO₃) + 19 г/см³ HCl (pH ~ 2,5) и щелочной раствор II – 0,12 г/л NaOH (pH ~10). Для изучения послойного элементного состава по толщине покрытий после электрохимических исследований использовался РФЭС с послойным травлением поверхности.

Исследования термической стабильности реализуемых в покрытиях состава и структуры были проведены после отжига образцов в трубчатой вакуумной печи Nabertherm при температурах 400, 500, 600 °С в течение одного часа при давлении порядка 10⁻⁴ Па.

Оценка стойкости разработанных покрытий на операциях непрерывного резания осуществлена в МГТУ СТАНКИН при обработке Стали 45 многогранными сменными твердосплавными пластинами T15K6, упрочненными покрытиями Ti-Al-Mo-N. Резание проводилось на токарном станке CU 500 MMRD фирмы SLIVEN с бесступенчатым приводом ZMM CU500MR при скорости V = 300 м/мин, скорости подачи S = 0,25 мм и глубине резания t = 1 мм.

В третьей главе представлены результаты исследований закономерностей формирования структуры и состава покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N при осаждении методом arc-PVD и их зависимости от параметров напыления.

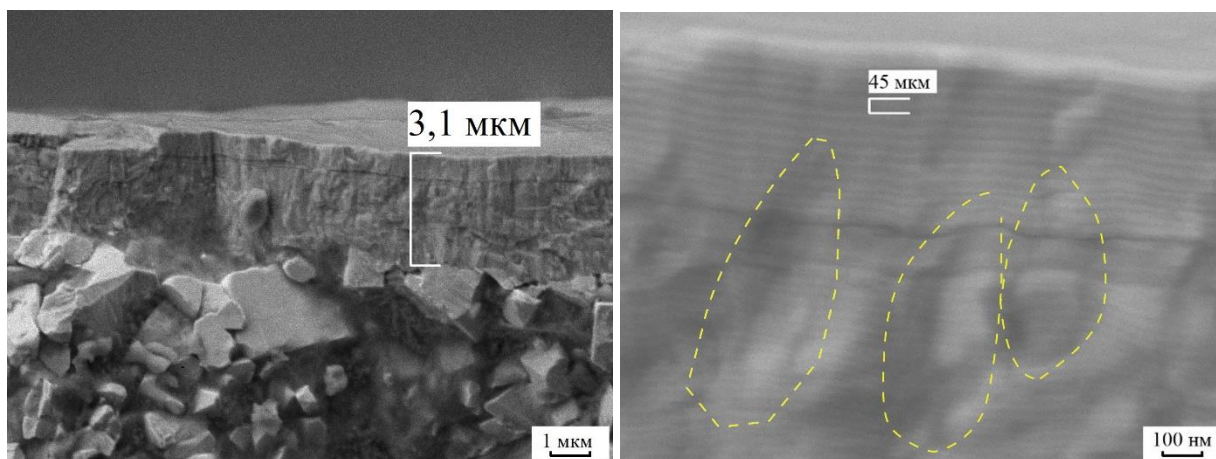


Рисунок 1 – Типичная морфология излома изучаемых покрытий Ti-Al-Mo-Ni-N

Полученные покрытия имели толщину 3-4 мкм и характеризовались слоистой архитектурой (рис. 1). Излом покрытия имеет признаки вязкого разрушения и сопровождается образованием ямок волокнисто-полосчатого излома в микрорельефе.

Изменение P(N₂) с 0,3 Па до 0,5 Па приводило к снижению концентрации титана и резкому повышению концентрации молибдена в покрытии с величин порядка 10 ат.% до 20-30 ат. %. Это могло происходить из-за интенсификации процесса азотирования испаряемого катода из сплава Ti-Al по сравнению с катодом из молибдена вследствие повышенного термодинамического сродства титана к азоту. Образование TiN на поверхности катода

сопровождается затруднением его испарения. Также снижение концентрации титана в покрытии при повышении $P(N_2)$ может быть связано с увеличением вероятности столкновения ионов титана с атомами остаточного газа и их преимущественным рассеянием при движении в направлении подложки, что менее вероятно для более тяжелых ионов молибдена.

Парциальное давление реакционного газа-азота оказывает также существенное влияние на процессы нитридообразования в покрытии. В случае неизменного напряжения смещения, подаваемого на подложку (постоянной энергии напыляемых частиц), повышение $P(N_2)$ с 0,3 Па до 0,5 Па приводило к переходу фазового состава покрытия Ti-Al-Mo-N от TiN-Mo-Mo₂N к TiN-Mo₂N, то есть к отсутствию в составе покрытия металлического молибдена. Тот же эффект достигался за счет повышения U_b до -140 В (рис. 2). Смещение фазового равновесия в сторону двухфазного состояния при росте $P(N_2)$ и U_b покрытия определяется меньшим отрицательным значением энергии Гиббса образования Mo₂N (-138,1 кДж/моль·К) по сравнению с TiN (-294,4 кДж/моль·К), требующим для смещения термодинамического равновесия в сторону образования Mo₂N увеличения энергии напыляемых ионов или повышения парциального давления азота.

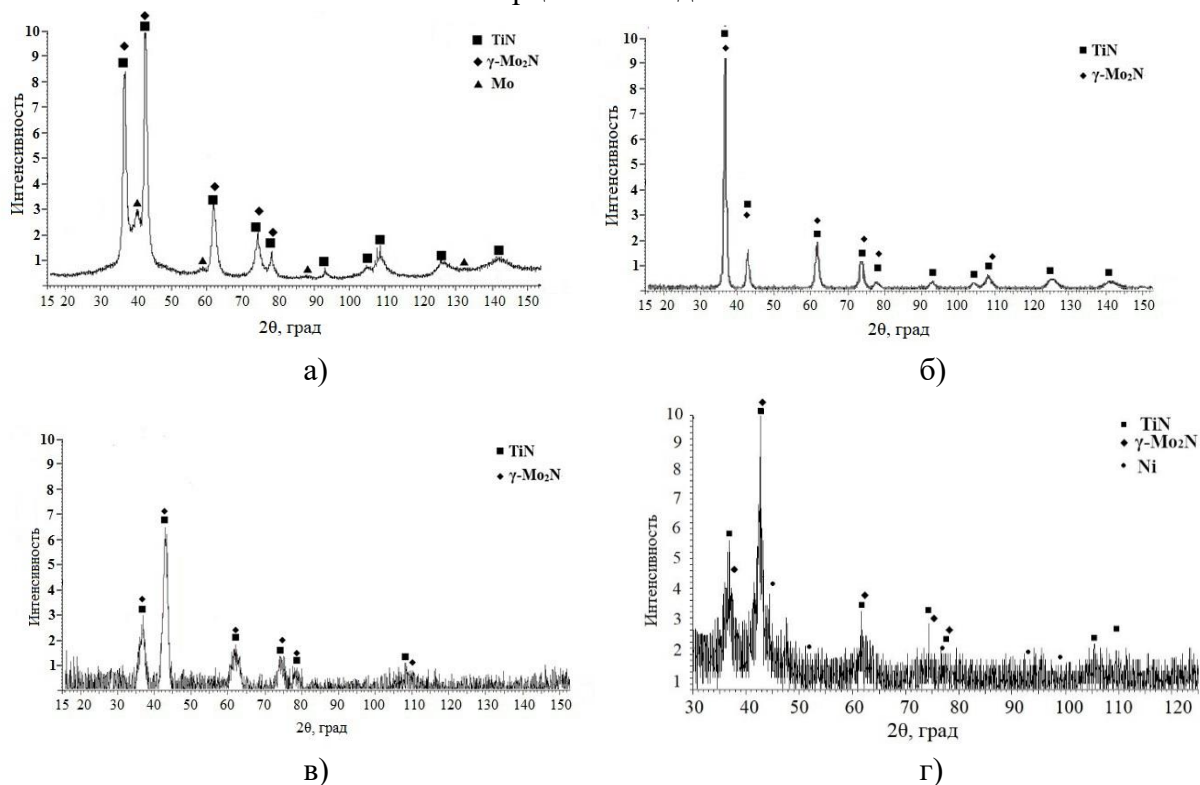


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы покрытий Ti-Al-Mo-N (а, б, в) и Ti-Al-Mo-Ni-N (г), полученных при (а) $U_b = -120$ В и $P(N_2) = 3 \cdot 10^{-1}$ Па (а); (б) $U_b = -140$ В и $P(N_2) = 0,3$ Па; (в) $U_b = -120$ В и $P(N_2) = 0,5$ Па; (г) $U_b = -140$ В и $P(N_2) = 0,5$ Па

Из-за наложения линий дифракции нитридных фаз молибдена на рефлексы от TiN и их отсутствия для Ni рентгенофазовый анализ дал возможность идентифицировать в составе покрытий только фазу TiN по рефлексам на больших брэгговских углах. Дополнительно о фазовом составе покрытий судили по исследованиям энергий связи элементов методом РФЭС. Во всех полученных образцах покрытий химическое состояние титана и азота определено как TiN с энергиями связи фотоэлектронов Ti2p_{3/2} – 454,6 эВ и N1s – 396,9 эВ (рис. 3 а, б). Спектры фотоэлектронов Mo3d расположены на 227,9 – 228,0 эВ (рис. 3 в). Их

можно отнести к фазам нитридов $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ и MoN , однако рассмотрение соотношения интенсивностей пиков N1s и Mo3p3/2 (рис. 3 б), а также величина энергетического смещения между ними, связанного с увеличением доли ковалентной связи, указывает на присутствие молибдена именно в фазе $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$.

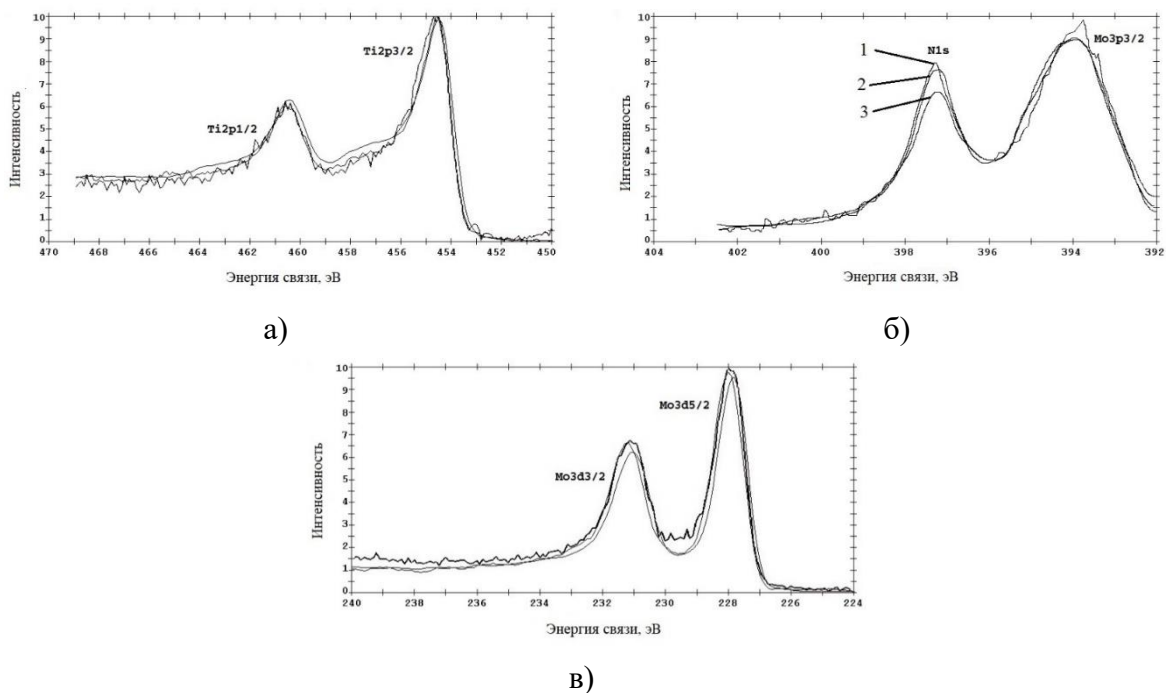


Рисунок 3 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры: а) Ti2p из слоя на основе Ti ; б) $\text{N1s}+\text{Mo3p}$; в) Mo3d из слоя на основе Mo для покрытий (1 – $U_b = -140$ В, $P(\text{N}_2) = 0,3$ Па; 2 – $U_b = -120$ В, $P(\text{N}_2) = 0,3$ Па; 3 – $U_b = -120$ В, $P(\text{N}_2) = 0,5$ Па).

Анализ фотоэлектронных спектров высокого разрешения Ni2p показал, что энергия связи Ni2p3/2 фотоэлектронов составляет 852,8 эВ (рис 4), что говорит о нахождении никеля в металлическом состоянии. Сопоставление результатов рентгенофазового анализа и РФЭС свидетельствует о нахождении никеля в рентгеноаморфном состоянии.

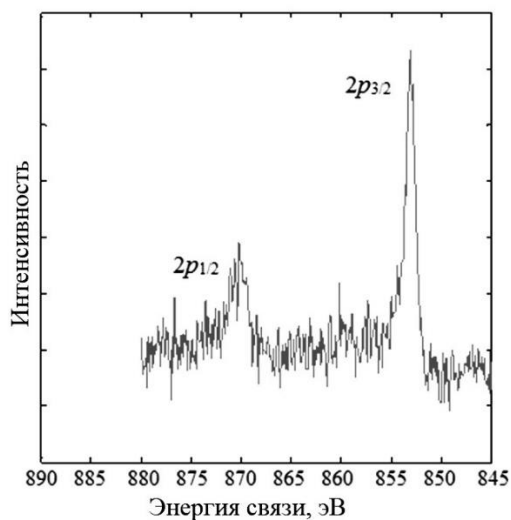
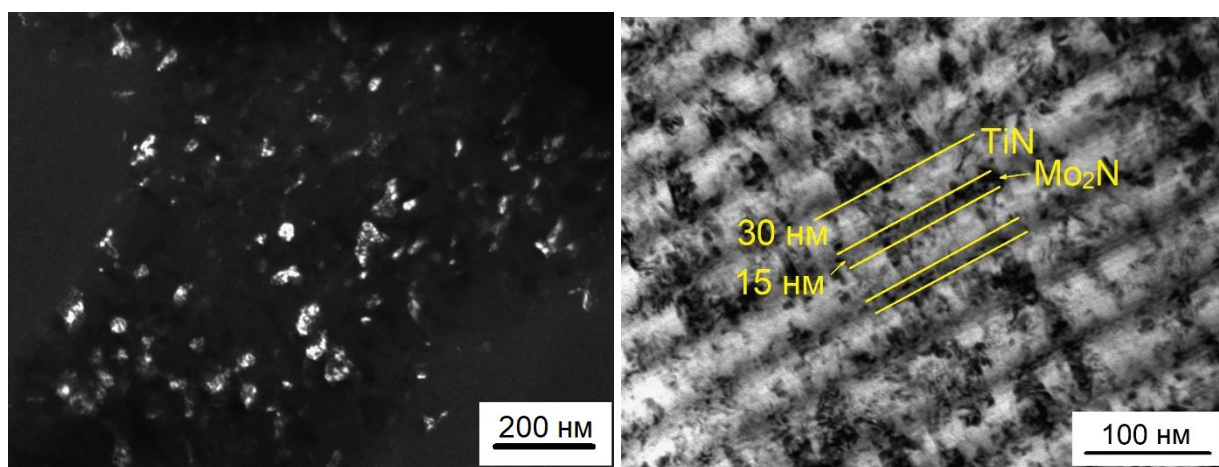


Рисунок 4 – Спектр высокого разрешения Ni2p в покрытии Ti-Al-Mo-Ni-N

Полученные покрытия имели нанокристаллическую структуру со средним размером зерна порядка 30 – 40 нм (рис. 5а), а также характеризуются многослойной архитектурой с толщиной слоя, сопоставимой с размером зерна и формируемой за счет планетарного механизма вращения подложек во время осаждения покрытий (рис. 5б).

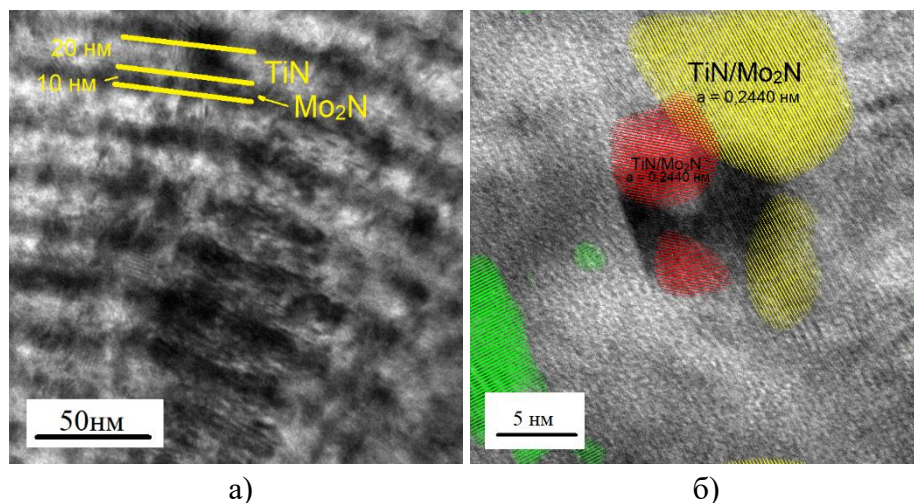


а)

б)

а — темнопольное изображение покрытия; б — светловольное изображение поперечного сечения покрытия

Рисунок 5 – Светловольное и темнопольное изображение покрытия Ti-Al-Mo-N, полученного при $U_b = -120$ В и $P(N_2) = 0,5$ Па.



а)

б)

Рисунок 6 – Структура покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N: (а) поперечное сечение покрытия; (б) снимок ПЭМ высокого разрешения

Многослойная архитектура покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N характеризуется уменьшением в два раза по сравнению с покрытием Ti-Al-Mo-N периода модуляции и одновременным снижением среднего размера зерна керамической фазы покрытия (рис. 6). Распределение зёрен нитридной фазы в исследуемых покрытиях по размерам приведено на рисунке 7.

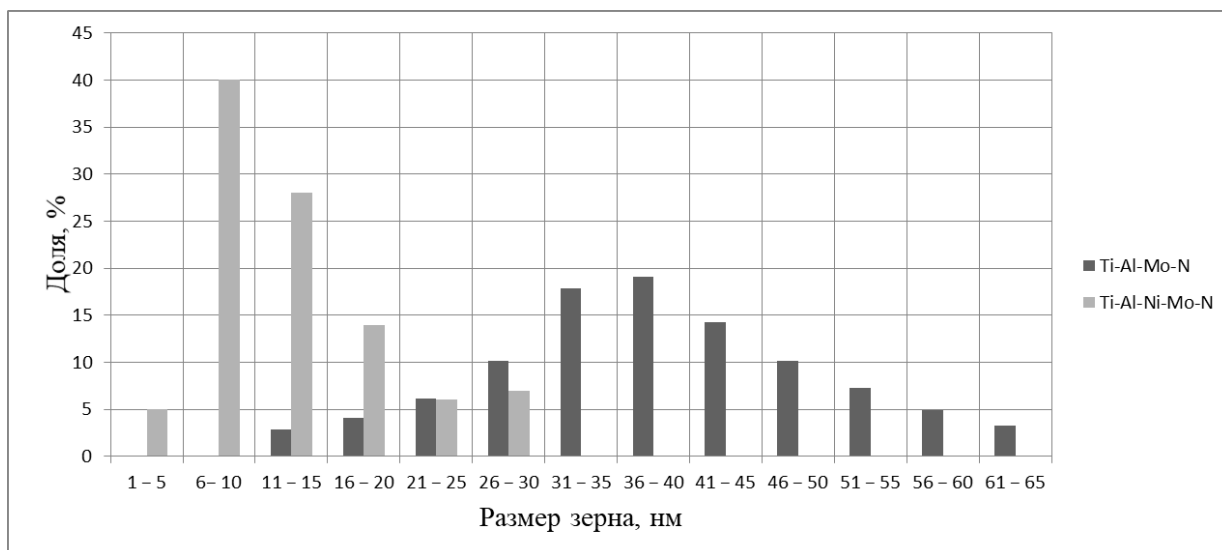


Рисунок 7 – График распределения зёрен TiN в покрытиях по размерам

По данным, полученным из исследований макронапряженного состояния покрытий (рис. 8) можно заключить, что Ni значительно снижает величину сжимающих макронапряжений: с $\sigma = -2,25$ ГПа для образца Ti-Al-Mo-N, до $\sigma = -0,58$ ГПа для образца Ti-Al-Mo-Ni-N. Такое снижение макронапряжений может быть обусловлено диссипацией полей напряжений путем деформирования пластичной фазы Ni.

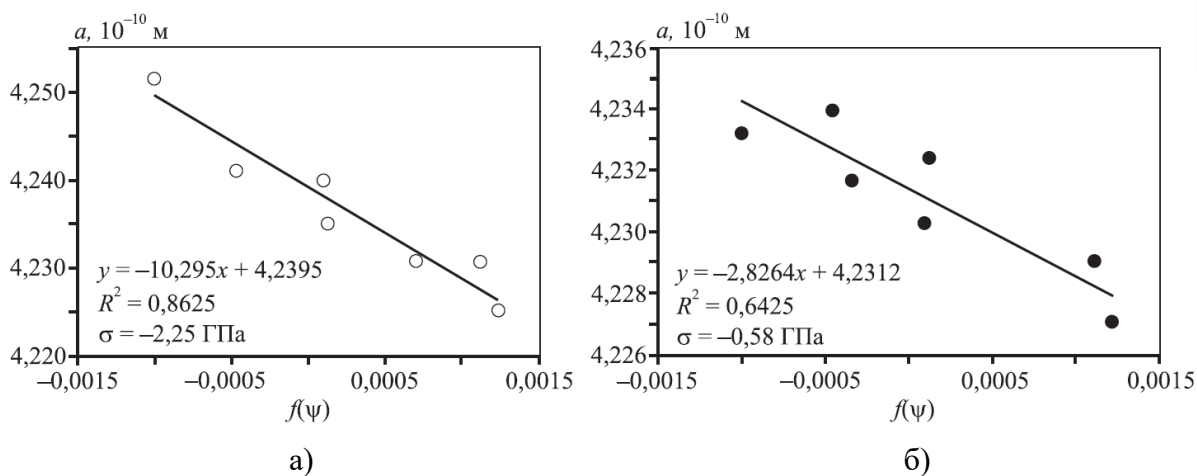


Рисунок 8 – Зависимость периода решетки a от функции $f(\psi)$ для образца (а) Ti-Al-Mo-N и (б) Ti-Al-Mo-Ni-N

Процесс формирования многослойной структуры исследованных покрытий был смоделирован с учетом массопереноса с поверхности испаряемого катода металла, коэффициентов распыления и отражения ионов и параметров кристаллической структуры осаждаемой нитридной фазы. В основе модели лежат следующие основные предположения:

- распыленные частицы материала катода движутся прямолинейно без взаимодействия с частицами окружающей среды;
- их конденсация происходит непосредственно в точке соударения с поверхностью подложки;
- количественное распределение распыленных частиц подчиняется закону косинуса;

- распыляемые частицы выходят из каждой точки поверхности катода равновероятно.

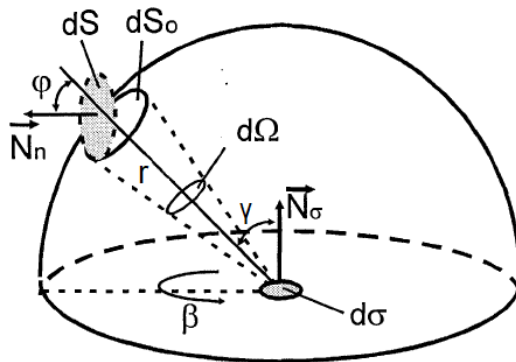


Рисунок 9 – Геометрическая схема расчета скорости испарения материала катода и роста покрытия на поверхности подложки.¹

При расчете массопереноса согласно схеме на рис. 9, скорость прироста толщины покрытия составляет:

$$\frac{\Delta h}{\Delta t} = \frac{p(1-Y)d\sigma k v_0 \cos \gamma \cos \varphi}{\rho r^2} \cdot \frac{M_c}{M_M}, \quad (1)$$

где p – коэффициент конденсации;
 ρ – плотность материала покрытия;
 Y – коэффициент распыления;
 M_M – молярная масса металла катода;
 M_c – молярная масса материала покрытия;
 v_0 – скорость испарения материала катода;
 $k = 1/2\pi$.

Результирующую толщину слоя можно вычислить, проинтегрировав уравнение (1) по каждому элементу поверхности катода.

Таблица 1 – Сравнение расчетных и измеренных толщин слоев TiN и Mo₂N в полученных покрытиях.

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

При моделировании многослойного строения получаемых покрытий была учтена возможность осаждения композитов одновременно со всех испаряемых катодов за счет планетарного вращения подложек вокруг собственной оси (см. рис. 10).

¹ Полуэктов Н.П. Массо- и теплоперенос при осаждении металлических пленок на установке СВЧ-ЭЦР-разряда: Дис. ... док. техн. наук. – М.: МГУЛ, 2004. – 181 с.

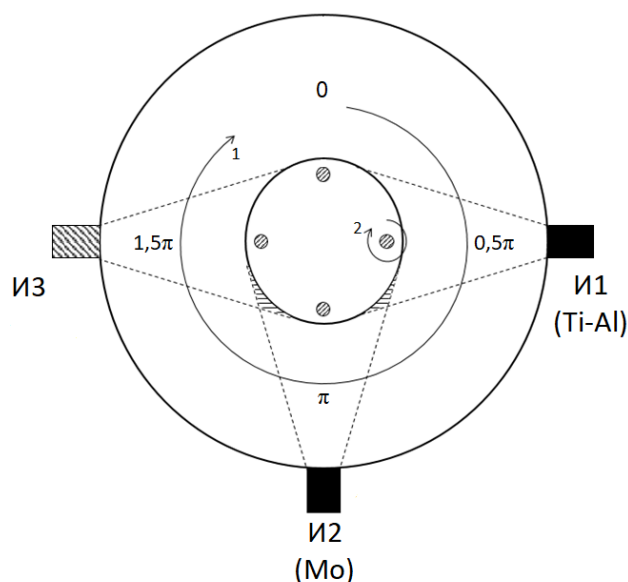


Рисунок 10 – Схема осаждения покрытий и вращения подложек при осаждении системы Ti-Al-Mo-N

При этом, как видно из рисунка 10, при обращении образца к тому или иному испарителю (И) при вращении подложкодержателя на подложке будет осаждаться не монослой на основе материала данного катода, а будет происходить формирование субслоистой структуры за счет вращения субстрата вокруг собственной оси (траектория 2, рис. 10) и попеременного ее обращения к каждому из катодов..

Расчет массопереноса для такой конфигурации подложек и испарителей осуществлялся согласно математической модели Монте-Карло переноса плазменных потоков, разработанной на кафедре ФНСиВТМ НИТУ «МИСиС». На рисунке 11 представлены результаты расчета концентрационного профиля плазменных потоков при осаждении покрытий Ti-Al-Mo-N с использованием катодов Мо и Ti-Al в зависимости от положения подложек в реакционной камере при их вращении относительно катодов и собственной оси. За один оборот траектории 1 (см. рис 10) подложки совершают девять оборотов вокруг своей оси. Это сопровождается формированием девяти пиков концентрации соответствующих элементов, содержащихся в испаряемых катодах.

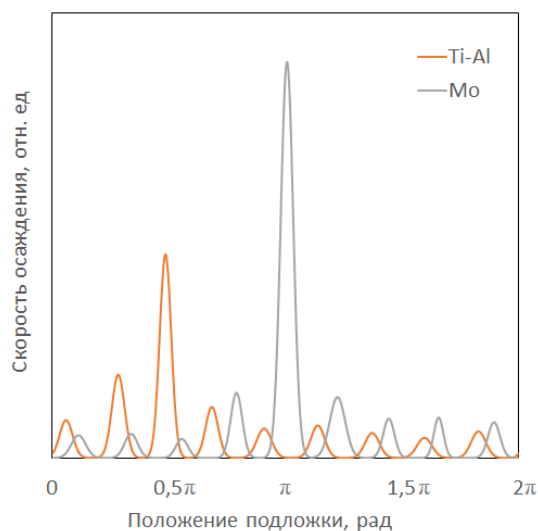


Рисунок 11 – Рассчитанный концентрационный профиль плазменных потоков на поверхность подложек при осаждении покрытий Ti-Al-Mo-N с использованием катодов Mo и Ti-Al.

Рассчитанные профили могут быть приведены к экспериментально полученным значениям концентрации элементов в покрытии. Площадь под концентрационными кривыми соответствует концентрациям элементов, полученным при анализе состава покрытий методом РФЭС. Полученный соответствующий концентрационный профиль приведен на рисунке 12.

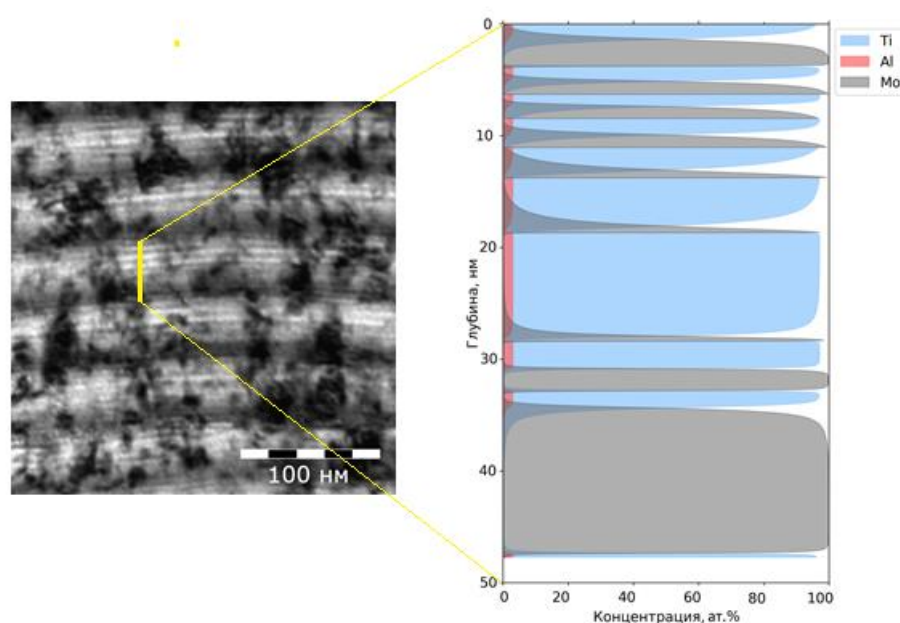


Рисунок 12 – ПЭМ-снимок субслоистой структуры покрытия Ti-Al-Mo-N и профиль покрытия, рассчитанный в результате применения модели при периоде модуляции 45 нм.

Расчетная модель архитектуры покрытий хорошо согласуется с экспериментальными данными, повторяя распределение субслоев, наблюдаемое на снимках ПЭМ поперечного сечения покрытия (рис. 12), и иллюстрирует возможность формирования сложной слоистой

структуры покрытий с присутствием субслоев при реализованной конфигурации распылительной системы.

В четвертой главе представлены результаты исследования характеристик разработанных покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N, стойкостных испытаний при различных внешних воздействиях и функционального отклика состава покрытий на меняющиеся условия трения.

Таблица 2 – Физико-механические свойства наноструктурированных покрытий Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N

Состав покрытия	H, ГПа	E, ГПа	W_p , %	H/E	H^3/E^2
Ti-Al-Mo-N	38±2	719±32	59	0,052	0,106
Ti-Al-Mo-Ni-N	45±2	562±24	69	0,080	0,288

Осажденные наноструктурированные покрытия Ti-Al-Mo-N обладали высокими значениями твердости (H), одновременно характеризуюсь относительно высокой вязкостью разрушения, о которой свидетельствуют значения относительной работы пластического деформирования (W_p) (табл. 2). Следует отметить, что в случае осаждения покрытия при значениях $P(N_2)$ ниже 0,5 Па и U_b ниже 140 В, когда в его составе содержится металлический молибден, наблюдалось падение W_p покрытия до 50 % и ниже, таким образом, для получения покрытия, сочетающего высокие характеристики твердости и вязкости разрушения в исследованных системах необходимо образование периодической архитектуры, характеризующейся чередованием нитридных фаз титана и молибдена. Нитриды TiN и Mo₂N, обладающие схожей кристаллической структурой и взаимной растворимостью, имеют возможность при получении покрытий образовывать сложные нитриды переменного состава $Ti_xMo_{1-x}N_y$ и при послойном осаждении формируют многослойную архитектуру без резко выраженных границ раздела. Согласованный переход одной фазы в другую обеспечивает отсутствие заметной дефектности на границах слоев, что способствует уменьшению вероятности возникновения и развития трещин. Измельчение зеренной структуры при добавлении в состав покрытий Ti-Al-Mo-N никеля приводило к повышению твердости до величин порядка 45 ГПа и относительной работы пластического деформирования до 70 %. Следует отметить при этом значительное повышение параметров H/E и H^3/E^2 , характеризующих сопротивление материала упругой и пластической деформации, соответственно. Такое повышение твердости наряду со снижением уровня макронапряжений в материале покрытия, отмеченном в предыдущей главе, позволяет заключить, что при образовании данных покрытий фактором, определяющим их твердость, является не макронапряженное состояние, а измельчение зеренной структуры и процессы, связанные с движением зернограницных дислокаций и их торможением на тройных стыках.

Исследование адгезионной/когезионной прочности разработанных покрытий показало наличие когезионного механизма разрушения покрытий при царапании. Нагрузка $L_{сз}$, соответствующая локальному истиранию покрытий и вскрытию подложки, составляет порядка 70-75 Н. При этом покрытиям не свойственно хрупкое разрушение через отделение

крупных фрагментов и отслаивание от подложки. Все это свидетельствует о высокой прочности их адгезии к субстрату.

Вместе с тем, в процессе измерительного царапания покрытия демонстрируют различный характер разрушения. При измерительном царапании покрытия Ti-Al-Mo-N амплитуда акустической эмиссии из зоны контакта индентора с его поверхностью практически не меняется на протяжении всего испытания (рис. 13а). Это говорит об отсутствии растрескивания материала. Разрушение покрытия происходит по механизму пластического выдавливания материала из царапины. О высоком уровне пластичности материала этих покрытий также свидетельствует деформация неоднородностей на поверхности покрытия в направлении движения индентора (рис. 14а). Для покрытий Ti-Al-Mo-Ni-N характер разрушения при измерительном царапании другой. При нагрузке ~ 50 Н на микроскопических изображениях наблюдаются небольшие сколы покрытия по краям царапины и поперечные трещины на ее дне (рис. 14б), что проявляется в виде увеличения амплитуды колебания АЕ (рис. 13б). Появление сколов по краям царапины происходит по когезионному механизму без отслаивания покрытия от подложки. При этом, как и для первого состава покрытия, его частичное истирание происходит при нагрузке ~ 72 Н.

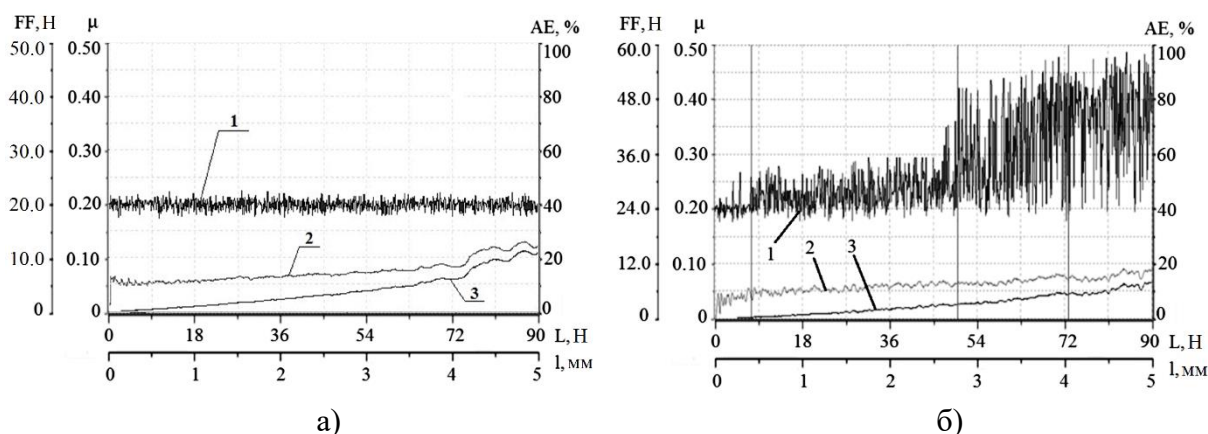


Рисунок 13 – Кривые зависимостей акустической эмиссии (1), силы трения (2) и коэффициента трения (3) от приложенной нагрузки при измерительном царапании наноструктурных покрытий Ti-Al-Mo-N (а) и Ti-Al-Mo-Ni-N (б)

Рассматривая алмазный индентор как абразивную частицу, внедряемую в материал покрытия, измерительное царапание можно использовать в качестве модели процесса абразивного изнашивания. Учитывая это, можно сделать вывод, что разрабатываемые покрытия характеризуется высокой стойкостью к этому виду воздействия, разрушаясь когезионно при царапании твердым абразивным материалом.

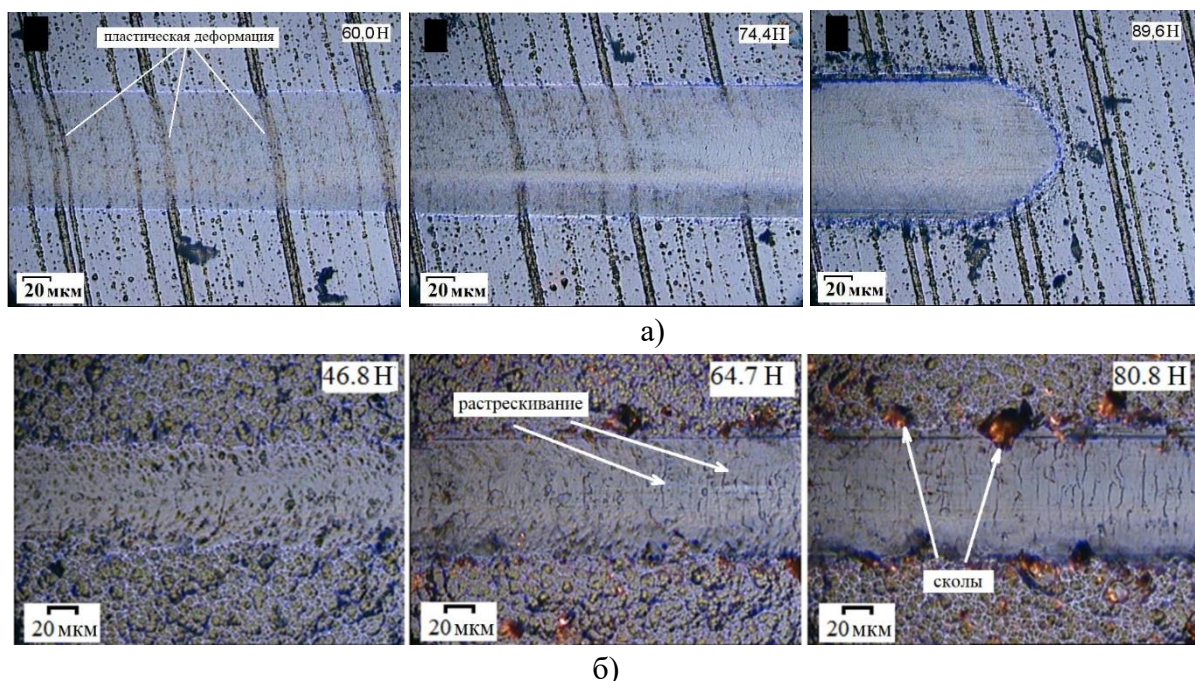
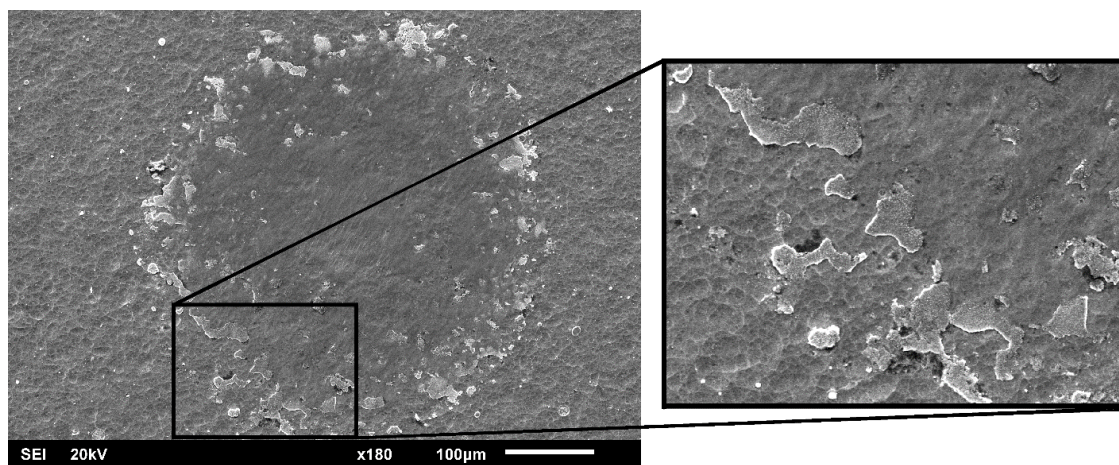


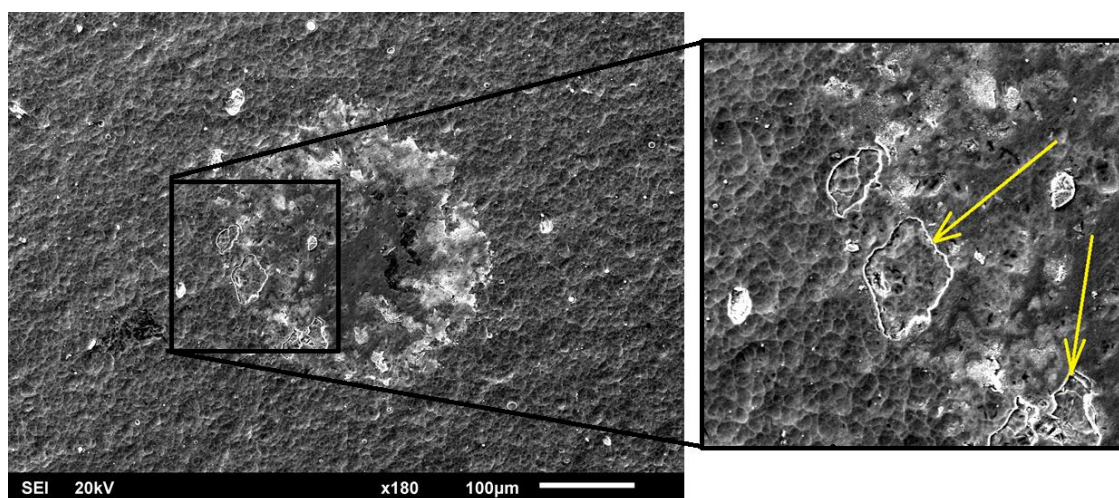
Рисунок 14 – Микрофотографии поверхности образца с покрытием Ti-Al-Mo-N (а) и Ti-Al-Mo-Ni-N (б) после измерительного царапания

В условиях многоциклового ударного нагружения, в котором твердым покрытиям, в частности TiAlN, свойственно усталостное хрупкое разрушение, покрытие Ti-Al-Mo-N проявляет характеристики пластичного материала, несмотря на наличие высокой твердости. После 10^5 циклов нагружения в 1000 Н оно не демонстрировало хрупкого растрескивания и успешно сохраняло свою сплошность. По выглаживанию рельефа поверхности (рис. 15а) можно сделать вывод, что энергия ударного взаимодействия в случае покрытия Ti-Al-Mo-N гасилась за счет пластического деформирования материала при отсутствии трещинообразования. Покрытие Ti-Al-Mo-Ni-N демонстрировало уменьшение размера пятна изнашивания при аналогичных параметрах испытания, однако, оно сопровождалось появлением признаков разрушения покрытия через расслоение (рис. 15б). В то же время, при послойном разрушении покрытия в данных условиях не наблюдалось вскрытие подложки.

Из результатов исследования поведения покрытий в условиях абразивного и ударного воздействия можно заключить, что добавление никеля в слоистое покрытие Ti-Al-Mo-N влияет на прочность связи между слоями. При введении в состав покрытий никеля формирующегося в виде тонких прослоек вокруг зерен нитрида титана, когерентность слоев нитридов TiN и Mo₂N нарушается, что сопровождается ростом дефектности межслоевых областей многослойной архитектуры, приводящей в свою очередь к снижению усталостной прочности. Вместе с тем, данное разрушение не является катастрофическим, так как в условиях послойного изнашивания покрытие Ti-Al-Mo-Ni-N сохраняло защитную функцию, в отсутствии вскрытия подложки вплоть до нагрузок 1000 Н.



а)



б)

Рисунок 15 – Пятна разрушения покрытий Ti-Al-Mo-N (а) и Ti-Al-Mo-Ni-N (б) после 10^5 циклов ударного воздействия с нагрузкой 1000 N

Таблица 3 – Результаты трибологических испытаний исследуемых покрытий

Покрытие	Коэффициент трения		Интенсивность изнашивания, $10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	
	20 °C	500 °C	20 °C	500 °C
Ti-Al-Mo-N	0,4	0,42	2,65	5,18
Ti-Al-Mo-Ni-N	0,55	0,45	2,50	7,23
Ti-Al-N (образец сравнения)	0,68	0,65	4,48	7,69

Исследованные покрытия продемонстрировали высокие трибологические характеристики, адаптацию в условиях трения скольжения и низкий коэффициент трения при температурах до 500 °C (табл. 3). В дорожках износа образцов, прошедших испытания при комнатной температуре и 500 °C, энергии связи электронов Ti2p_{3/2} и Mo3d_{5/2} равны, соответственно, 458,6 эВ и 232,4 эВ, что свидетельствует об окислении Ti и Mo-содержащих

фаз до TiO_2 и MoO_3 , соответственно. Таким образом, снижение коэффициента трения достигается за счет формирования прослойки из сухой смазывающей фазы MoO_3 при окислении покрытия на воздухе. В случае же нагрева выше 500°C происходило значительное повышение интенсивности изнашивания покрытий и увеличение коэффициента трения. На поверхности дорожки трения образца, подверженного трибологическим испытаниям при 650°C , не обнаружено нитридных и оксидных фаз молибдена. В этих условиях происходило как образование оксида молибдена MoO_3 , так и его интенсивная сублимация с рабочих поверхностей. Это явление приводило к потере эффективности использования MoO_3 в качестве материала смазки для поверхностей трения.

Несмотря на схожее поведение при трении покрытий Ti-Al-Mo-Ni-N и Ti-Al-Mo-N при 500°C , их износ и характер разрушения при высокотемпературном трении различается (рис. 16, 17). В дорожке трения покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N и на поверхности контртела наблюдались следы царапания, сопровождающегося выкрашиванием материала, что является характерным признаком абразивного изнашивания (рис. 16б). Однако при этом не происходило значительного износа покрытия Ti-Al-Mo-Ni-N , чему способствовала его повышенная твердость. В свою очередь, износ контртела при трении значительно возрастал, что наблюдалось визуально при исследовании пятен изнашивания (рис. 17б).

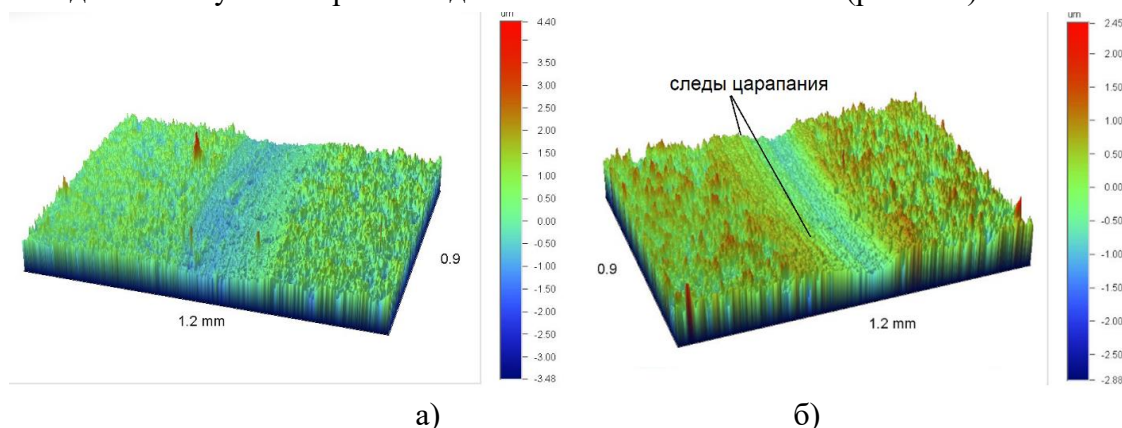


Рисунок 16 – Изображения дорожек износа покрытий после трибологических испытаний при 500°C (а) Ti-Al-Mo-N , (б) Ti-Al-Mo-Ni-N

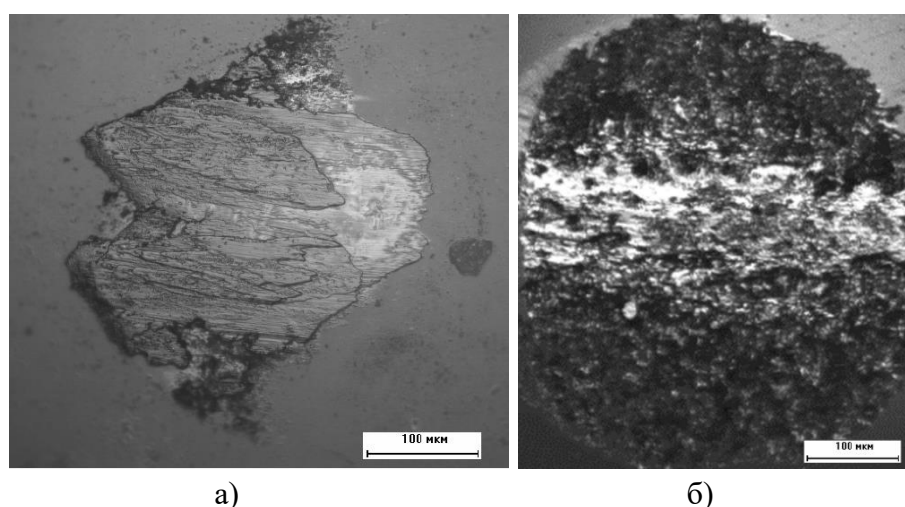


Рисунок 17 – Износ контртела из Al_2O_3 после трибологических испытаний при 500°C покрытий: (а) Ti-Al-Mo-N , (б) Ti-Al-Mo-Ni-N

Причиной повышенного износа для Ni-содержащих покрытий служило формирование в них при нагреве на воздухе сложных оксидов $TiNiO_3$ и $NiMoO_4$ (рис. 18), образующихся при окислении покрытия и характеризующихся высокой твердостью и хрупкостью. Вместе с тем, образование данных оксидов положительно влияло на жаростойкость покрытия в случае отсутствия термоциклирования и механического воздействия на поверхность. Покрытие Ti-Al-Mo-Ni-N успешно защищало материал подложки от окисления при температурах до 700 °С в течение часа, в то время как покрытие системы Ti-Al-Mo-N теряло защитные свойства при температурах выше 600 °С. Об этом свидетельствует появление в поверхностных слоях образцов продуктов окисления твердосплавной подложки – вольфрамсодержащих оксидов (рис. 18).

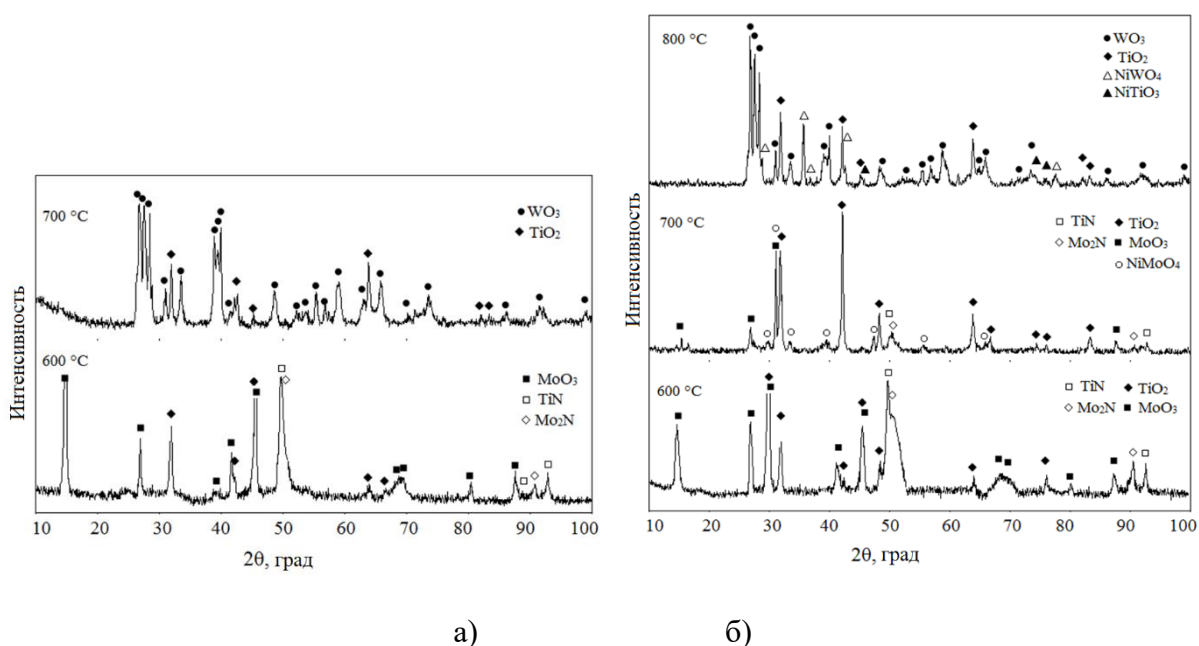


Рисунок 18 – Рентгеновские дифрактограммы образцов твердого сплава с покрытием Ti-Al-Mo-N (а) и Ti-Al-Mo-Ni-N (б) после окисления при разных температурах

В меняющихся условиях эксплуатации изделий разного назначения возможен переход к гидроабразивному изнашиванию материалов, в частности, при работе деталей насосов для перекачки технической воды. С учетом анализа возможности повышения ресурса работы подобной пары трения была проанализирована устойчивость разработанных покрытий к эрозии в гидроабразивных потоках. При взаимодействии с абразивными частицами в высокоскоростном потоке жидкости покрытия исследованных систем проявляют высокую сопротивляемость эрозии, значительно повышая стойкость основы – твердого сплава. Так, при износе твердого сплава после 3-часовой гидроабразивной обработки на глубину порядка 8 мкм, покрытие Ti-Al-Mo-N толщиной 4 мкм практически не разрушалось. В то же время, покрытие Ti-Al-Mo-Ni-N демонстрировало очаговое послойное хрупкое разрушение, аналогичное поведению данных покрытий при многоцикловом ударном нагружении (рис. 19). Такое поведение покрытий Ti-Al-Mo-Ni-N находится в противоречии с данными о его повышенных физико-механических характеристиках по сравнению с покрытием Ti-Al-Mo-N

(табл. 2) (твердости, относительной работы пластического деформирования, сопротивления упругой и пластической деформации). Однако, отмеченная ранее возможность нарушения когерентности межслоевых границ нитридов титана и молибдена и вероятность повышения дефектности структуры в этом случае приводит к худшей стойкости данных покрытий в условиях знакопеременного нагружения, когда разрушение происходит за счет накопления усталостных трещин в материале.

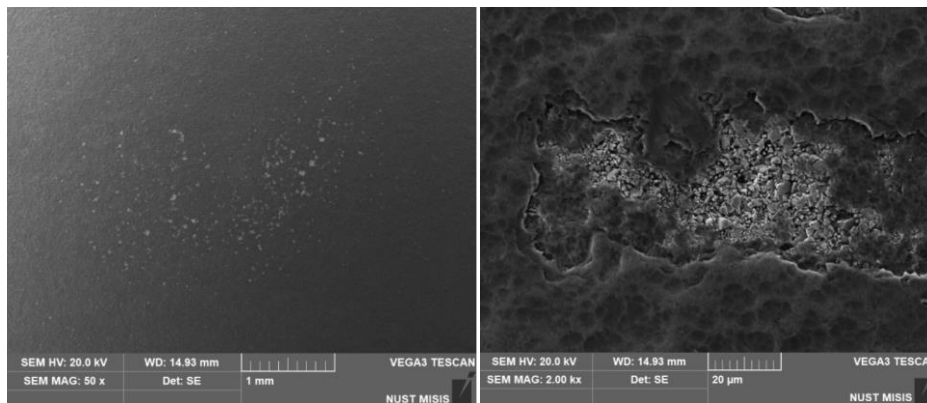


Рисунок 19 – Микрофотографии поверхности образца Ti-Al-Mo-Ni-N после гидроабразивных испытаний, снятые при различных увеличениях

Таблица 4 – Изменение массы твердосплавных образцов без покрытия и с покрытием Ti-Al-Mo-N после гидроабразивного воздействия

Материал	Изменение массы, г/см ²
WC-Co без покрытия	0,0024
WC-Co с покрытием Ti-Al-Mo-N	0,0003
WC-Co с покрытием Ti-Al-Mo-Ni-N	0,0004

Стойкость разработанных материалов в условиях взаимодействия с агрессивными средами была изучена путем проведения электрохимических испытаний изделий с покрытиями Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N с различной концентрацией компонентов. Покрытие с увеличенным содержанием Мо имеет больший потенциал коррозии в щелочной и кислотной средах. При этом для такого состава характерна повышенная интенсивность растворения. Снижение содержания молибдена приводило к улучшению стойкости покрытия, что связано с образованием защитной плёнки на основе оксида алюминия на поверхности при контакте покрытия с щелочной и кислотной средами. В кислотной среде это покрытие склонно к самопассивации в отличие от щелочной, где такого явления не наблюдалось. При концентрации в покрытии Мо ~ 30 % (ат.) сплошной защитной из Al₂O₃ плёнки не образовывалось, поскольку слой Mo₂N, присутствующий в большем объеме в структуре многослойного покрытия, являясь диффузионным барьером для атомов Al, снижает скорость диффузии катионов Al³⁺ из слоя (Ti,Al)N к границе покрытие/коррозионная среда. Введение Ni в покрытие Ti-Al-Mo-N изменяет его электрохимическое поведение в кислотных и щелочных средах, проявляющееся в смене питтинговой коррозии на очаговую с послойным растворением покрытия.

ВЫВОДЫ

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

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

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

4. Разработанные покрытия характеризуются высокими трибологическими свойствами при комнатной и повышенной температуре. Их коэффициент трения достигает 0,4 при отсутствии заметного износа вплоть до 500 °С. Показано, что снижение коэффициента трения в зоне контакта и изнашивания рабочих поверхностей связано с явлением адаптации покрытий путем образования в зоне трения оксида MoO₃, работающего в качестве сухого смазывающего материала. В то же время покрытия, содержащие никель, характеризуются худшим поведением при высокотемпературном трении на воздухе за счет образования твердых оксидных фаз, действующих как абразивные частицы, что повышает интенсивность изнашивания с $5,18 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ до $7,23 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и меняет характер разрушения поверхности на абразивный.

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

6. Полученные данные по электрохимическому поведению покрытий позволяют заключить, что покрытия, содержащие 8-15 ат. % Mo, в кислотных средах

самопассивируются. Применение покрытий с более высоким содержанием Мо в кислотных и щелочных средах ограничено. Добавление никеля в покрытия системы Ti-Al-Mo-N с высоким содержанием молибдена изменяет характер коррозии с питтингового на островковый или послойный.

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

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

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

Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:

1. Сергевнин В. С., Блинков И. В., Белов Д. С., Волхонский А. О., Скрылева Е. А., Черногор А. В./ Фазообразование в системе Ti-Al-Mo-N при формировании адаптивных износостойких покрытий методом arc-PVD // Неорганические материалы, 2016, том 52, № 7, с. 1–8.

2. Сергевнин В.С., Блинков И.В., Белов Д.С., Волхонский А.О., Крупин Ю.А., Черногор А.В. Твердость, адгезионная прочность и трибологические свойства адаптивных наноструктурных ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий (Ti,Al)N–Mo₂N // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 67–75.

3. V.S. Sergevnin, I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii, D.S. Belov, D.V. Kuznetsov, M.V. Gorshenkov, E.A. Skryleva Wear behaviour of wear-resistant adaptive nano-multilayered Ti-Al-Mo-N coatings // Applied Surface Science 388 (2016) 13–23.

4. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Volkhonskii A.O., Kuptsov K.A., Smirnov N.I. Wear and erosion of arc-PVD multilayer Ti-Al-Mo-N coatings under various conditions of friction and loading // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2018. T. 98. № 1-4. С. 593-601.

5. Сергевнин В.С., Блинков И.В., Волхонский А.О., Белов Д.С. Влияние никеля на структуру и свойства адаптивных износостойких arc-PVD покрытий Ti-Al-Mo-N // Известия

высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019. № 4. С. 68-77.

6. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Belov D.S., Chernogor A.V. Structure formation of adaptive arc- PVD Ti-Al-Mo-N And Ti-Al-Mo-Ni-N coatinds and their wear-resistance under various friction cinditions // Surface and Coatings Technology. 2019. Т. 376. С. 38-43.

7. Демиров А.П., Сергевнин В.С., Блинков И.В., Белов Д.С., Волхонский А.О. . Термическая стабильность и электрохимическое поведение арс -PVD покрытий Ti-Al-Mo-Ni-N // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 2. С. 181-185.

8. Sergevnin, V.S., Blinkov, I.V., Volkhonskii, A.O., Smirnov, N.I. Wear resistance of adaptive arc-PVD Ti-Al-Mo-Ni-N coatings under impact loading and hydroabrasive wear // Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1799(1), 012029.

9. Belov, D.S., Sergevnin, V.S., Blinkov, I.V., Smirnov, N.I., Chernogor, A.V. Comparative Research on Wear and Erosion Resistance of Ti-Al-Ni-N and Ti-Al-Ni-Mo-N Ion-Plasma Vacuum Arc Coatings // Journal of Friction and Wear, 2021, 42(2), стр. 85–90.

10. Сергевнин В.С., Блинков И.В., Волхонский А.О., Зудина Ю.Г. Структуро- и фазообразование при формировании ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий, адаптируемых к меняющимся условиям трения // XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2015) / Тезисы докладов, г. Черноголовка, 1-4 июня 2015. (с. 376.)

11. Сергевнин В.С. Физико-механические и трибологические свойства адаптивных износостойких наноструктурных покрытий состава Ti-Al-Mo-N // XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием). Москва. 13-16 октября 2015 г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2015, 527 с. (с. 460.)

12. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Belov D.S. The effect of Ni on structure and properties of adaptive wear-resistant arc-PVD Ti-Al-Mo-N coatings // The 30th International Conference on Surface Modification Technologies, Milan, Italy, 29th June – 1st july, 2016. (Paper No. 175)

13. Сергевнин В.С., Блинков И.В. Влияние Ni на твердость и жаростойкость износостойких арс-PVD покрытий Ti-Al-Mo-N // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Москва. 22-25 ноября 2016 г. / Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2016, 688 с. (с. 218)

14. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Smirnov N.I., Volkhonskii A.O., Kuptsov K.A. Wear and erosion of arc-PVD Ti-Al-Mo-N coatings under various conditions of friction and loading // 21st International Conference on Wear of Materials. 26-30 March 2017 Hilton Long Beach, California, USA.

15. Демиров А.П., Сергевнин В.С., Белов Д.С., Блинков И.В., Волхонский А.О., Черногор А.В. Термическая стабильность и электрохимическое поведение наноструктурных арс-PVD покрытий Ti-Al-Mo-N // 13-я Международная конференция «Пленки и покрытия – 2017». Санкт-Петербург. 18-20 апреля 2017 / Труды 13-й международной конференции. – Санкт-Петербург.: Издательство Политехнического университета, 2017, с 333.

16. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Belov D.S. Structure formation of adaptive arc-PVD Ti-Al-Mo-N and Ti-Al-Mo-Ni-N coatings and their wear-resistance under

various friction conditions // 11th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering AEPSE 2017 Jeju Island, Korea September 11-15, 2017.

17. Патент РФ № 2644094, 2018 г. Способ получения адаптивного износостойкого покрытия Ti-Al-Mo-N для защиты от изнашивания в меняющихся условиях трения.

18. Ноу-хау № 25-217-2015 ОИС от “15” июля 2015 г. «Способ получения ионно-плазменного вакуумно-дугового нанокристаллического покрытия на основе Ti-Mo-N-Ni, адаптируемого к меняющимся условиям трения, на твердосплавном режущем инструменте расширенной области применения для высокоскоростного сухого резания труднообрабатываемых сплавов».