

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

КИРЮХАНЦЕВ-КОРНЕЕВ ФИЛИПП ВЛАДИМИРОВИЧ

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

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

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

Москва 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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. К наиболее распространенным покрытиям, изготавливаемым 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, износо- и жаростойкость, 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 нанокompозитной 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 к наноструктурированному 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, нанокompозитной 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 слоёв.

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. Мукасыяна, 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 [Е. А. Levashov et al. International Materials Reviews, 62:4 (2017) 203-239]. Актуальным является создание новых составов и технологий нанесения покрытий с использованием композиционных СВС-катодов, применение которых позволяет сформировать однородные атомарные потоки, содержащие элементы, необходимые для образования нанокompозитных покрытий. Это существенно упрощает контроль процесса нанесения, позволяет сократить объём рабочего пространства 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 высокоомощного 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 (крепеж из молибдена), хромистых и никелевых сплавов, углеродных композиционных материалов, деталей оптических устройств и т.д. Первостепенным является максимальное использование достоинств метода ионно-пламенного осаждения, таких как: малая толщина покрытий, низкая шероховатость поверхности, универсальность по отношению к материалу подложки, возможность получения уникальных наноструктурных состояний.

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

Актуальность подтверждена проведением работ по проектам государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, Федеральных целевых программ (ФЦП), Российского научного фонда (РНФ), Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ). В их числе:

1. Государственное задание № 0718-2020-0034 «Разработка иерархически структурированных дискретно-армированных и дисперсно-упрочненных термостабильных материалов для теплонагруженных узлов перспективной ракетно-космической техники» (2020-2024)
2. Соглашение 14.575.21.0001 "Создание нового поколения жаростойких тонкоплёночных материалов на основе нанокompозитных, аморфных и многослойных

- структур" ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (2014-2015)
3. Государственный контракт № 14.513.11.0051 "Разработка научно-технологических основ получения новых керамических материалов и защитных наноструктурных покрытий с повышенной жаростойкостью для ответственных деталей и узлов авиационно-космической техники" ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (2013)
 4. Государственный контракт № 11.519.11.3001 «Исследование научных и технологических принципов получения нанокпозиционных антифрикционных покрытий для работы в интервале температур 25-700°C» ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» (2011-2013)
 5. Государственный контракт № П1248 «Разработка технологии импульсного высокоэнергетического ионно-плазменного осаждения сверхтвёрдых нанокпозиционных покрытий с использованием СВС-мишеней» ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2010-2012)
 6. Государственный контракт 02.513.12.3091 «Разработка многофункциональных наноструктурных покрытий на основе системы (Ti,Cr)-(Al,Si)-(C,B,N) с повышенной термостабильностью и жаростойкостью с участием научных организаций Франции» ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 - 2012 годы» (2009-2010)
 7. Государственный контракт № 02.513.11.3312 «Разработка фундаментальных основ и технологических принципов получения сверхтвёрдых износостойких наноструктурных покрытий с высокой термической стабильностью, стойкостью к высокотемпературному окислению и воздействию агрессивных сред» ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 - 2012 годы» (2007)
 8. РФФ 19-19-00117 «Перспективные функциональные композиционные материалы и покрытия для высокотемпературных областей применения» по приоритетному направлению "Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами" (2019-2023)
 9. РФФ 15-19-00203 «Разработка и получение наноструктурированных, нанокпозиционных, многослойных и функционально-градиентных покрытий с повышенной эрозионной, коррозионной и абразивной стойкостью и усталостной прочностью» по приоритетному направлению «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований по приоритетным тематическим направлениям исследований» (2015-2019)
 10. РФФ 14-19-00273 «Твердые температурно-адаптирующиеся самосмазывающиеся нанокпозиционные покрытия» по приоритетному направлению "Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами" (2014-2018)
 11. РФФИ 19-08-00187 А «Разработка оптически-прозрачных эрозионностойких покрытий на основе боридов и нитридов циркония, получаемых перспективными методами магнетронного напыления, для защиты оптических устройств» (2019-2021)
 12. РФФИ 18-08-00269 А Разработка керамики на основе тугоплавких соединений Me(IV-VI)-Si-B для осаждения защитных покрытий высокотемпературного назначения (2018-2020)
 13. РФФИ ОФИ М №13-08-12129: «Изучение процесса формирования, природы исключительно высокой термической стабильности, процесса высокотемпературного окисления и механизма деформации нового класса сверхтвёрдых многокомпонентных покрытий с нанокпозиционной столбчатой структурой типа «гребенки» (2013-2015).

Цель работы

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 высокоомощного 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 подслои, 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 нанокompозитных 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.

Объекты исследования

Объектом исследования являлись четыре группы многокомпонентных покрытий различного назначения с нанокристаллической, аморфной или нанокompозитной структурой, получаемые методами физического осаждения из паровой фазы (магнетронного напыления (МН), катодно-дугового испарения (КДИ), ионного распыления и др.) при использовании СВС- композиционных материалов:

1. Твёрдые, износостойкие и термически-стабильные покрытия на основе нитридов, карбидов и боридов Ti и Cr для упрочнения металлообрабатывающего инструмента.
2. Жаростойкие покрытия на основе MoSi_2 , ZrB_2 и SiC для защиты изделий из жаропрочных материалов от высокотемпературного окисления,

3. Многослойные твердые износ- и коррозионностойкие покрытия в системах MeAlCNi ($\text{Me}=\text{Ti}, \text{Cr}$) и MeSiB ($\text{Me}:\text{Mo}, \text{Zr}, \text{Cr}$) на относительно мягких подложках (стали, никелевые сплавы).
4. Оптически-прозрачные бескислородные покрытия $\text{Zr}(\text{Si})\text{BN}$ для защиты оптических устройств.

Научная новизна

- 1) Установлены закономерности влияния легирующих добавок ($\text{Si}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ni}$) на структуру и свойства покрытий TiBN и TiCN , заключающиеся в формировании нанокпозиционных покрытий TiCrBN и TiCrSiCN , состоящих из нанокристаллитов ГЦК-фазы $\text{nc-TiCr}(\text{C})\text{N}$ 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 $800\text{-}1000^\circ\text{C}$, 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 МАХ-фаз $\text{Ti}_x\text{Cr}_{2-x}\text{AlC}$. 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 МАХ-фаз при осаждении с последующей термообработкой.
- 3) В покрытиях Me-B-N ($\text{Me}: \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Zr}$), 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 $\text{MoSi}_2, \text{ZrB}_2$ и SiC , предназначенные для защиты ответственных узлов из жаропрочных материалов (углеродных композиционных материалов, никелевых и молибденовых сплавов). Благодаря нанокпозиционной/аморфной структуры и высокой концентрации кремнийсодержащих фаз покрытия повышают рабочую температуру поверхности до $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$, выдерживают кратковременное (до 10 мин) воздействие при $1400\text{-}1700^\circ\text{C}$.
- 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 подслои 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 SiN_x с

температурной начала процесса кристаллизации 1000°C, подтвержденного методом *in situ* при нагреве фольг в колонне просвечивающего электронного микроскопа.

Практическая значимость

1) Разработаны способы ионно-плазменного осаждения сверхтвёрдых многокомпонентных наноструктурных покрытий на основе карбидов, боридов титана и хрома при одновременной ионной имплантации (ноу-хау № 199-164-2006 зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС» от 18.04.2006 г.) и осаждения наноструктурных покрытий с повышенной жаростойкостью (ноу-хау №30-164-2013 в депозитарии НИТУ «МИСиС» от 27.06.2013), в которых применены СВС-композиционные катоды, обеспечивающие адгезионную прочность с критической нагрузкой разрушения $Lc_2=90-120$ Н.

2) Разработаны технологические процессы ионно-плазменного осаждения сверхтвёрдых многокомпонентных наноструктурных покрытий на металлические и неметаллические подложки при одновременной ионной имплантации (технологическая инструкция ТИ 22-11301236-2005) и ионно-плазменного осаждения наноструктурированных 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 перовой, 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 Х12ВФ) и точения (сталь 12Х18Н10Т).

4) Разработаны жаростойкие покрытия в системе SiBCN (ноу-хау № 19-340-2015 зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС» от 02.06.2015), твёрдые нанокомпозитные покрытия MoAlSiB с жаростойкостью до 1500°C (ноу-хау № 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 ВММН, 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°C 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-хау № 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-хау № 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 нанокompозитных 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 MoSi₂, ZrB₂, 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 жидких 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

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 МН, ИМН и ВМИМН, ионного распыления (ИР), импульсного катодно-дугового испарения ИКДИ, электроискрового легирования ЭИЛ. Автором

проводились исследования 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.

За помощь в получении и обсуждении результатов автор выражает искреннюю признательность сотрудникам НИТУ «МИСиС»: главному научному сотруднику НУЦ СВС, профессору кафедры ПМиФП, заведующему НИЛ «Неорганические наноматериалы», д.ф.-м.н. Штанскому Д.В.; заведующему кафедрой ПМиФП, директору НУЦ СВС, д.т.н., профессору Левашову Е.А.; всем соавторам статей, а также коллегам из зарубежных научных центров: Prof. J.F. Pierson (University of Lorraine), Prof. A. Matthews (Manchester University), Dr. A. Leyland (Sheffield University), Prof. E. Evangelista (Università Politecnica delle Marche), Prof. A. Fernandez (Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla). Отдельная благодарность н.с. Шевейко А.Н. за техническую поддержку при эксплуатации оборудования для ионно-плазменного осаждения.

Реализация полученных результатов

Материалы диссертационной работы используются в учебном процессе НИТУ «МИСиС» при подготовке бакалавров по профилю "Функциональные материалы и покрытия" и магистров по программе «Порошковые и аддитивные технологии синтеза функциональных материалов и покрытий» направления 22.04.02 Металлургия в курсах «Теория и технология покрытий» (для бакалавров), «Научные и технологические принципы нанесения покрытий методами физического и химического осаждения», «Теоретические основы получения наноструктурных поверхностей» (для магистрантов). В рамках англоязычной программы (аккредитация ЕС, сертификат EUR-ACE Bachelor/Master от 27.04.2015) для магистрантов “Multicomponent nanostructured coatings. Nanofilms” - курсы «Electrical gas discharges, as a key processes in the modern coating deposition technologies», «Nanofilms preparation: deposition techniques, surface modification (fundamental aspects)», «Glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES)». Изданы в печатном виде 4 учебных пособия и комплект УМКД.

Апробация

Результаты работы (225 докладов) доложены на международных конференциях, включая: International conference on metallurgical coatings and thin films, **ICMCTF** 2006, 2007, 2008, 2011, 2012, 2013, 2014, 2016, 2017, 2021 (**invited**) (San Diego, USA); International Conference on Plasma Surface Engineering, **PSE** 2004, 2006, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016 (Germany, Garmisch-Partenkirchen); **EUROMAT** 2005 (Prague, Czech Republic), 2007 (Nuremberg, Germany), 2009 (Glasgow, Scotland), 2013 (Sevilla, Spain), 2017 (Thessaloniki, Greece); **E-MRS** 2007, 2009 (Strasbourg, France), 2011, 2013, 2019 (Nice, France), 2014, 2016 (Lille, France), **MRS** 2015 (San Francisco, USA), European conference of nanofilms **ECNF** 2010 (Liege, Belgium), 2012 (Ancona, Italy), 2014 (Seville, Spain); **NANOSMAT** 2008 (Barcelona, Spain), 2014 (Dublin, Ireland), 2015 (Manchester, UK); International Conference on Innovations in Thin Films Processing and Characterization **ITFPC** 2009, 2011, 2015 (Nancy, France), **SHS** 2005 (Quartu S. Elena, Italy), 2009 (Tsakhkadzor, Armenia), 2011 (Attica, Greece), 2013 (Texas, USA), 2017 (Tbilisi, Georgia), International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, **NN**, 2011, 2013 (Thessaloniki, Greece), International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials, **MMFGM** 2008 (Sendai, Japan), 2010 (Guimaraes, Portugal), 2014 (San-Paulo, Brazil), International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials **ISMANAM** 2012 (Moscow, Russia); **CIMTEC** 2016 (Perugia, Italy), New achievements in materials and

environmental sciences **NAMES** 2007 (Metz, France), 2010 (Nancy, France), World tribology congress **WTC** 2013 (Torino, Italy), 2017 (Beijing, China), **YUCOMAT** 2010 (Herceg Novi, Montenegro), 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering **AEPSE** 2013 (Jeju Island, Korea), 1st International conference on functional nanocoatings 2008 (Budapest, Hungary), XV International conference on intergranular and interphase boundaries in materials **ИВ 2016** (Moscow), XII International Conference on Nanostructured Materials **NANO** 2014 (Moscow, Russia), Magnetron, Ion Processing and Arc Technologies European Conference **MIATEC**, 2011 (Nancy, France), 2013, (Paris, France), Diffusion Fundamentals 2017 (Moscow); International Conference on Superhard Coatings 2006 (Ein-Gedi, Israel), Innovation in Materials for Extreme Environments **IMEE (invited)**, 2017 (Huddersfield, UK), XIV International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business and Innovations **EPNM** 2018 (St. Petersburg, Russia), TriboCorrosion, 2009 (Wiener Neustadt, Austria), 3rd European Conference on Tribology **ECOTRIB** 2011 (Vienna, Austria), International Conference on Ion-Surface Interactions **ISI**, 2007 (Zvenigorod, Russia), 2018 (Москва), 2021 (Ярославль), Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», 2005 (Ершово, МО), 2010 (Ижевск); Всероссийская конференция по наноматериалам **НАНО** 2007 (Новосибирск), 2009 (Екатеринбург), 2011 (Москва), 2013 (Звенигород) (**invited**), 2016 (Москва), 2020 (Москва) (**invited**), «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» 2007, 2017 (Москва), «Наноструктурные материалы: Беларусь-Россия-Украина» 2008 (Минск, Беларусь), 2012 (Санкт-Петербург), 2014 (Минск, Беларусь); Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям, 2010, 2014 (Санкт-Петербург), Нанотехнологии функциональных материалов», **НФМ** 2010, 2012 (Санкт-Петербург), Первая Научная Конференция Фонда «Сколково» 2011 (Санкт-Петербург), Седьмая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» **МЕЕ** 2012 (Кацивели, Крым), «Лазерные, плазменные исследования и технологии» **ЛаПлаз** 2018, 2019, 2020, 2021, 2022 (Москва), Международный Форум по материаловедению **ИМТЕХ** 2015 (Москва), «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» 2010 (Минск), «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», **ФНМ** 2012 (Москва), 2014, 2016, 2020 (Суздаль) и др.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 347 страницах машинописного текста, состоит из введения, шести глав, выводов и приложений. Включает 164 рисунка, 53 таблицы, библиографический список из 352 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, приведены результаты работы, выносимые на защиту.

В первой главе проведен аналитический обзор литературы, а также интернет-ресурсов, посвященных теме разработки наноструктурных покрытий различного назначения, перспективным составам покрытий, современным методам их получения, включая новейшие ионно-плазменные технологии.

Проанализированы основные мировые тенденции в разработке твердых износостойких покрытий для увеличения срока службы режущего инструмента, включая покрытия на основе нитридов, карбидов и карбонитридов, боридов переходных металлов, а также нанокompозитные покрытия.

В главе обсуждаются различные концепции получения сверхтвердых нанокompозитных покрытий, а также покрытий с предельно высокой жаростойкостью.

Проанализированы модели создания покрытий с высокой термической стабильностью структуры и свойств в температурном диапазоне 20-1000°C. Раскрываются специфические характеристики покрытий, обусловленные формированием наноструктурного состояния: твёрдость, износостойкость, стойкость к окислению и термическая стабильность. Отдельное внимание уделено закономерностям управления структурным состоянием покрытий, природе эффектов сверхтвёрдости и ультравысокой твёрдости, особенностям поведения покрытий в условиях трибологического контакта. Рассмотрены процессы, протекающие при нагреве покрытий, и приводящие к эффекту самоупрочнения, стойкость к диффузии и жаростойкость наноструктурных покрытий.

Современные функциональные и жаростойкие покрытия на основе MoSi_2 , ZrB_2 , HfB_2 , SiC и других тугоплавких соединений для повышения служебных характеристик жаропрочных материалов, также описаны в данном разделе. Проведено сравнение специфических особенностей покрытий, получаемых по технологиям газотермического напыления, диффузионного насыщения, шликерно-обжиговой технологии, химического осаждения, физического осаждения из пара, комбинированным технологиям.

Просуммирована информация, касающаяся особенностей эксплуатации оптических устройств, функционирующих в неблагоприятных внешних средах. Описаны современные подходы к защите оптических устройств от эрозионного воздействия, обсуждены перспективы использования покрытий из бескислородной керамики.

В первой главе приведено также краткое описание технологий, применяемых для нанесения тонкоплёночных материалов, включая специфические особенности, преимущества и недостатки, направления развития. Анализируются технологии химического осаждения с активацией плазмой, атомно-слоевое осаждение, катодно-дуговое испарение, электронно-лучевое испарение, импульсное лазерное осаждение, ионное распыление, магнетронное распыление (МН, ИМН, ВМИМН), электроискровое легирование (ЭИЛ), комбинирование технологии.

Проведено сравнение различных методов получения электродных материалов для ионно-плазменного напыления, таких как литьё, прессование-спекание, горячее прессование, искровое плазменное спекание, горячее прессование, силовое СВС-компактирование, центробежное СВС-литьё. Рассмотрены особенности использования мозаичных и сегментных катодов-мишеней. Сделаны выводы по литературному обзору.

Во второй главе приводится описание использованных в работе катодных материалов, методов нанесения покрытий, методов исследования структуры, методов и способов определения физических, механических, трибологических, химических свойств покрытий.

Применённые в работе катодные материалы на основе боридов, силицидов, карбидов и нитридов переходных металлов были получены по технологии силового СВС компактирования. С целью осаждения покрытий базовых составов (TiN , MoSi_2 , CrN и т.д.) применялись также литые катоды, а также катоды, изготовленные по технологии горячего прессования, методами порошковой металлургии. Для повышения качества катодных материалов были использованы такие способы как предварительная механическая активация порошков, а также дополнительный тепловой эффект «химической печки». Были применены также функционально-градиентные мишени-катоды с повышенной стойкостью к термоудару, содержащие нижний слой с высокой прочностью, тепло- и электропроводностью. Для нанесения покрытий в системе CrCNiAlN были опробованы катоды, изготовленные по технологии СВС литья. Керамические катоды в виде дисков диаметром 120 мм, толщиной 5-10 мм, а также стержней 10x10x50 мм и колец диаметром 20 мм были использованы для последующего магнетронного распыления и катодно-дугового испарения.

Нанесение покрытий проводилось на следующих установках: а) установка на базе откачивающей системы типа УВН-2М, оснащенной двумя магнетронами типа ВИ-2, ионным источником щелевого типа для ионной очистки подложек, радиочастотной

антенной, б) установка типа УВН-2М, содержащая два магнетрона, два ионных источника для очистки и распыления, имплантор металлических ионов Сокол 50/20, установка дуального несбалансированного магнетронного распыления Unicoat 600 Элан Практик (Россия) с 4 магнетронами и ионным источником, в) установка UDP 850 Teer Coatings Ltd с системой из 4 магнетронов замкнутой конфигурации магнитных полей, д) установка на базе системы УВН-2М для реализации обработки методами вакуумного электроискрового легирования (ЭИЛ), импульсного катодно-дугового испарения (ИКДИ) и магнетронного напыления. Ряд экспериментов в рамках международной научной кооперации выполнялся на вакуумных промышленных и лабораторных установках магнетронного напыления, оснащённых блоками питания постоянного тока, импульсными, высокомоощными импульсными и высокочастотными, расположенных в лабораториях: а) Department of Materials Science and Engineering, University of Sheffield (Великобритания) и Institut Jean Lamour, Universite de Lorraine (Франция). Для реализации метода магнетронного распыления на постоянном токе (МН) и в импульсном режиме (ИМН), а также подачи напряжения смещения на подложки, были применены лабораторные трансформаторы, блоки Pinnacle Plus 5x5 (Advanced Energy) с частотой 0-350 кГц, а также блоки ОАО Плазматех (Россия) различной мощности с максимальной частотой 40 кГц. Для реализации ВМИМН использовались блоки Nuttinger 4002 TruPlasma (Trumpf, Германия) и SPIK 2000A (Melec, Германия). Ионная имплантация, совмещенная с магнетронным напылением (МНИИ), проводилась с применением комплекса «Сокол 50-20» разработанного в Курчатовском институте. Импульсное катодное испарение (ИКДИ) керамических мишеней проводилось также с использованием узлов указанного комплекса, а также с применением уникальных блоков, специально созданных для этих целей в рамках проектов ФЦП и РНФ. Для осаждения покрытий из мишеней SiBC с относительно низкой проводимостью применялись ионное распыление (ИР). Также была разработана технология магнетронного напыления с внешней ионизацией (МНВИ) для распыления мишеней с низкой проводимостью.

Материал модельных подложек для нанесения покрытий выбирался в зависимости от их назначения (сталь, твёрдый сплав, молибден, углерод и др.). Кроме того, для ряда структурных исследований использовались дополнительно подложки из кремния, кварца, никеля, оксида алюминия. При нанесении покрытий варьировались такие параметры, как состав катода, рабочее давление, концентрация реакционного газа, дистанция напыления, мощность и частотные характеристики источника, температура подложки, напряжение смещения, время осаждения. Подготовка подложек включала в себя ультразвуковую очистку в изопропиловом спирте и ионное травление в вакуумной камере с помощью ионного источника щелевого типа непосредственно перед нанесением покрытий.

Комплексное исследование структуры покрытий было выполнено с использованием современных методов диагностики поверхности. Данные о фазовом составе были определены с помощью рентгенофазового анализа в том числе при съемке в режиме скользящего пучка (Geigerflex Rigaku, D8 Advance Bruker). Для РФА исследований при высоких температурах была использована приставка HTC 1200 Anton Paar. Тонкая структура покрытий изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии, в том числе в режиме высокого разрешения на приборах JEOL JEM200cx и JEM 2100. Морфология и толщина покрытий оценивались с помощью растровой электронной микроскопии на приборах Hitachi 3400S, JEOL 6700F, JEOL 7600, Philips XL 30.S FEG. Топография поверхности покрытий исследовалась с применением силовой сканирующей микроскопии (NANOSCAN, Ntegra NT-MDT), а также оптической микроскопии (Olympus, Axiovert 25 Carl Zeiss) и оптической профилометрии (бесконтактный профилометр Wyko NT1100 VEECO). Элементный состав покрытий, элементные карты поперечных изломов, профили распределения элементов по глубине были определены методами энергодисперсионного анализа (Noran 7, Thermo, Oxford), вторично-ионной масс-спектрометрии (VG IONEX SIMSLAB 3), оптической эмиссионной

спектроскопии тлеющего разряда (PROFILER 2, Horiba JY). Для уточнения фазового состава, выявления и анализа структурных элементов, находящихся в аморфном состоянии, применялись спектроскопические методы исследования: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия PHI5000VersaProbeII, PHI 5500 (Perkin Elmer), ESCA LAB MK II (Thermo). Инфракрасная спектроскопия (Vertex 70v Bruker), спектроскопия комбинационного рассеяния света (LabRam HR800, Triax фирмы HORIBA JY, SOL). Оптические характеристики покрытий определялись на спектрофотометре Cary 5000 (Varian) с приставкой UMA, а также приборе КФК-3.

Твердость, модуль упругости и упругое восстановление покрытий определялись с помощью нанотвердомера Nano Hardness Tester (CSM Instruments), оснащённого индентором Берковича. Для обчёта кривых индентирования использовался метод Оливера и Фарра. Для измерения коэффициента трения и скорости износа покрытий проводились испытания по схеме “стержень-диск” на машине трения Tribometer (CSM Instruments). Для оценки трещиностойкости и исследования локализованной деформации были проведены эксперименты по микроиндентированию (приборы ПМТ-3, Durascan, Mitutoyo). Адгезионная прочность покрытий определялась на установке Revetest (CSM Instruments) путем царапания поверхности алмазным индентором типа Роквелла радиусом 0.2 мм при нарастающей нагрузке. Стойкость к ударным циклическим нагрузкам была определена с использованием прибора impact-tester CemeCon (Германия). Стойкость к абразивному износу была оценена с применением прибора calowear tester производства ОАО НИИТАвтопром. Для исследования термической стабильности и жаростойкости покрытий проводились их отжиги в вакууме и в среде воздуха с использованием вакуумных (ВакЭто, Термионик) и муфельных (SNOL, NABERTHERM) печей соответственно с последующим исследованием с помощью ранее перечисленных методов. Температуры термообработки составляли от 300 до 1700°C. Были проведены эксперименты по термоциклированию на воздухе. Электрохимические испытания с целью определения потенциала свободной коррозии, плотности тока и скорости коррозии в кислых и щелочных средах проводились на приборе Volta Lab Radiometer Analytical.

В третьей главе описываются результаты, связанные с разработкой твёрдых износостойких покрытий, обладающих высокой термической стабильностью структуры и свойств для повышения ресурса работы режущего инструмента

Покрyтия TiBN, TiSiBN, TiCrBN, TiAlSiBN. Покрyтия TiBN с легирующими добавками Cr, Si, Al+Si на уровне 11-14 ат. % были полученные по технологиям МН и МНИИ с применением мишеней, ат%: 42.8 Ti+28.6 В+28.6 N, 51 Ti+14 Cr+35 В, 28 Ti+55 В+17 Si, 44 Ti+38 В+9 Al+9 Si. В зависимости от содержания бора основу покрытий составляла ГЦК-фаза на основе TiN (TiBN, TiCrBN) или ГП-фаза на основе TiB₂ (TiSiBN, TiAlSiBN) (рис. 1а). Механические свойства определялись энергетическими параметрами распыления: при токе I= 1-1.5 А твёрдость составляла 15-20 ГПа, при I= 2А – около 30 ГПа, что связано с формированием нанокompозитной структуры с оптимальными размером кристаллитов около 4-5 нм и объёмной доли аморфных фаз. При нагреве покрытий до температуры 1000°C наблюдалось укрупнение кристаллитов, при использовании подложек Si до 20 нм и до 200 нм для покрытий на Ni.

Согласно данным ПЭМ, рост размера кристаллитов был связан с интенсивной диффузией Ni из подложки в покрытие, сопровождавшимся фазовыми превращениями (ГП→ГЦК) (рис. 1а,б). Наиболее низкие диффузионно-барьерные свойства, наблюдаемые у покрытий с ГП-структурой, обусловлены движением атомов Ni между базисными плоскостями кристаллической решётки h-TiB₂. Покрyтия с кубической решёткой имели наибольшую стойкость к диффузии

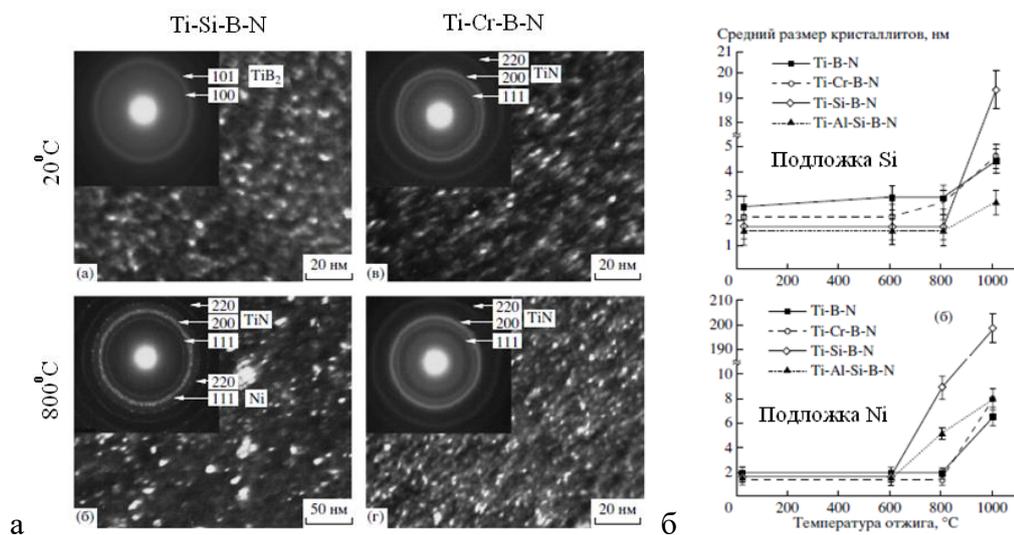


Рис. 1 – ПЭМ-изображения структуры покрытий в исходном/отожжённом состоянии (а), зависимость размера кристаллитов от температуры вакуумного отжига (б)

Для покрытия TiBN установлен эффект самоупрочнения, выраженный в росте твёрдости с 32 до 41 ГПа при 800°C (рис. 2). Наибольшей термической стабильностью обладали покрытия TiCrBN со структурой типа пс-TiCrN/a-BN/a-CrB₂, продемонстрировавшие твёрдость 32-35 ГПа и критическую нагрузку адгезионного разрушения 40-50 Н в диапазоне 20-1000°C (рис. 2). Нагрев инициировал слабо-выраженные процессы фазовой сегрегации, проявившиеся в улучшении трибологических характеристик, включая снижение величины приведённого износа до $1.8 \times 10^{-7} \text{ мм}^{-1} \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Установлено, что жаростойкость покрытий увеличивается в ряду TiBN-TiSiBN-TiCrBN-TiAlSiBN, достигая для последних двух составов 1000-1100°C.

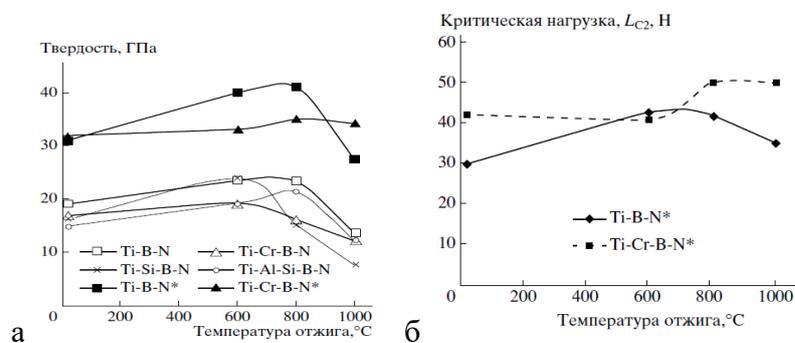


Рис. 2 – Зависимости твёрдости (а) и критической нагрузки адгезионного разрушения (б) покрытий от температуры вакуумного отжига.

Высокие защитные свойства легированных покрытий, обусловлены формированием плотных поверхностных плёнок на основе SiO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, (Ti,Cr)BO₃, Ti_xAl_ySiO_z. Установлено, что покрытия, полученные на более мощных энергетических режимах, имеют более высокую жаростойкость, тогда как при низко-мощных режимах покрытия полностью окислялись при 900°C. Важным для работы режущего инструмента в условиях воздействия СОЖ является коррозионная стойкость. В среде 1 N H₂SO₄ покрытия имели потенциалы (В)/плотности тока коррозии (мА/см²): -0.13/0.024 (TiBN), -0.07/0.006 (TiCrBN), -0.23/0.16 (TiSiBN), -0.33/0.35 (TiAlSiBN).

Таким образом, покрытия TiCrBN обладали наиболее высоким комплексом характеристик. Для более полного понимания эффектов, связанных с легированием покрытий хромом, были проведены исследования по установлению концентрационных зависимостей свойств при варьировании содержания Cr в мишени (20, 30 и 40%Cr). Повышение концентрации хрома в покрытии с 14 до 17 ат. % приводило к падению твёрдости с 31 до 20 ГПа и модуля упругости, росту упруго-пластических характеристик (W , с 60 до 67%, H/E с 0.089 до 0.100), адгезионная прочность росла с 50 до 90 Н, повышалась коррозионная стойкость, коэффициент трения снижался с 0.49 до 0.43, однако при этом приведённый износ возрастал на ~30%. Оптимальным по комплексу свойств являлось покрытие, полученное с применением мишени с 20%Cr.

Для СВС-катодов оптимального состава были проведены эксперименты по нанесению покрытий TiCrBN методом импульсного катодно-дугового термического испарения ИКДИ. Установлено, что полученные покрытия состоят из ГЦК-фазы на основе TiN с растворённым в ней хромом, с размером кристаллитов 1-2 нм, аморфной фазы BN_x. Покрытия, полученные по оптимальным режимам, имели твёрдость 20-24 ГПа, коэффициент трения ~0.6 и приведённый износ на уровне $2 \cdot 10^{-6}$ мм³Н⁻¹м⁻¹. Критическая нагрузка адгезионного разрушения >120 Н, что в 2-3 раза выше, чем для МН. Таким образом, 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 защитных наноконпозиционных покрытий.

В качестве второго технологического способа повышения адгезионной прочности покрытий использовался метод МНИИ, специфической особенностью которого является совмещение процесса осаждения покрытий при проведении магнетронного распыления основного состава с бомбардировкой подложки и растущего покрытия потоком высокоэнергетических металлических ионов при едином рабочем давлении на уровне 0.07 Па. На примере покрытий TiBN и TiSiBN было показано, что данный подход позволил существенно повысить адгезионную прочность, достигнув высоких значений величины критической нагрузки разрушения L_{c2} на уровне 90 Н (рис. 3), что соизмеримо со значениями, характерными для покрытий, полученными классическим методом КИБ. Обнаруженный эффект связан со специфической структурой слоёв формируемых на границе «покрытие-подложка».

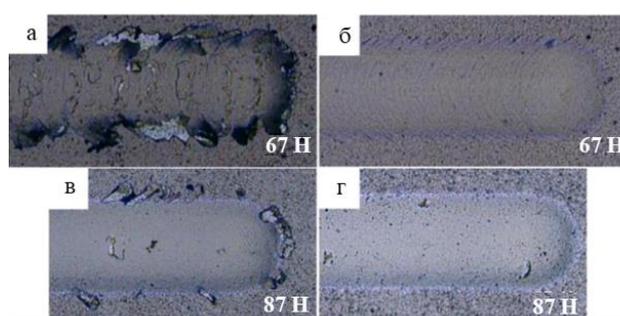


Рис. 3 – Изображения царапин после скратч-тестирования покрытий Ti–B–N (а, б) и Ti–Si–B–N (в, г), осажденных на твёрдом сплаве в режимах МН (а, в) и МНИИ (б,г)

Покрытия в системе TiCrAlCN, полученные из катодов со структурой МАХ-фаз

Материалы со структурой МАХ (М – переходный металл, А – элемент IIIA или IVA подгруппы, Х - углерод или азот) имеют высокие прочностные характеристики, а также износо- и жаростойкость. При использовании метода МН были подвергнуты распылению СВС-мишени с общей формулой $Ti_xCr_{2-x}AlC$ ($x=0, 0.5, 1.5$ и 2), в которых содержание МАХ-фазы колебалось от 52 до 98% в зависимости от параметра зашихтовки x . МН проводилось в среде Ar и газовой смеси Ar-15%N₂. По данным РФА, ПЭМ, РФЭС

при низком содержании хрома (мишени с $x=0, 0.5$) в покрытиях, полученных в $Ag/Ag+N_2$, формировались ГЦК-фазы на основе $TiC/TiCN$ с растворёнными в них атомами Al и Cr . Покрытие $TiCrAlC$, нанесенное в Ag с использованием мишени $Ti_{0,5}Cr_{1,5}AlC$, содержало МАХ-фазу $h-Cr_2AlC$, а также Cr_7C_3 (рис. 4).

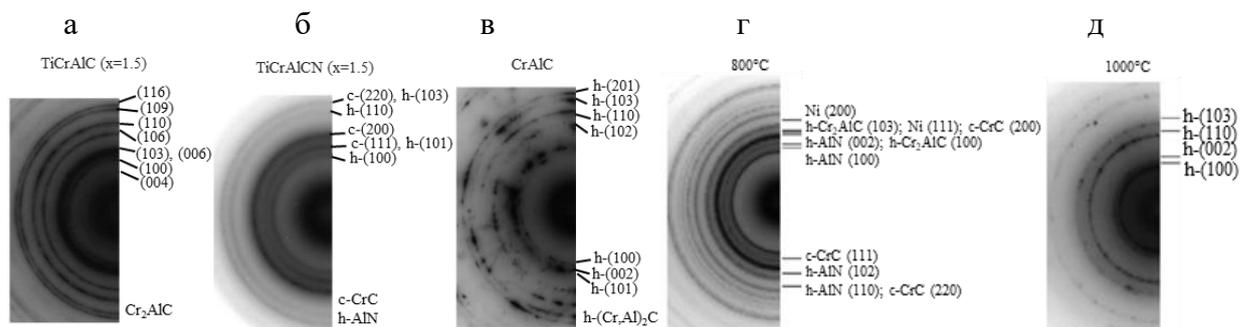


Рис. 4 – Фазовый состав покрытий $TiCrAlCN$ до и после вакуумного отжига, картины электронной дифракции: а- $TiCrAlC$ ($x=1.5$); б- $TiCrAlCN$ ($x=1.5$); в- $CrAlC$, г – $CrAlCN$ ($800^\circ C$), д - $CrAlCN$ ($1000^\circ C$).

Необходимые условия высокой подвижности адатомов для образования МАХ-фазы удалось достичь за счет высокого напряжения смещения, а не за счёт температуры подложки, как в известных исследованиях. В среде $Ag+N_2$ формировались $c-(Cr,Ti)CN$ и $h-AlN$. Покрытия $CrAlC$ и $CrAlCN$ содержали $h-(Cr,Al)_2C$ и $c-CrC+h-AlN+Cr$ (рис. 4в), соответственно. РФЭС выявил также присутствие в покрытиях $TiAlCN$ аморфного свободного углерода. Все покрытия имеют плотную однородную структуру без столбчатых зерен. При введении азота в покрытия наблюдается измельчение структуры покрытий. Размер кристаллитов, определенный по темнопольным ПЭМ-изображениям, 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_2 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 $CrAlCN$). Бомбардировка растущего покрытия низкоэнергетическими ионами и повышенное количество добавок, вводимых в покрытие, ограничивали рост зерен и стимулировали повторное зародышеобразование новых зерен.

Реакционное распыление вызывало уплотнение структуры, поэтому твердость покрытия $TiAlCN$, достигала 32 ГПа по сравнению с 27 ГПа для покрытия $TiAlC$. Хромсодержащие покрытия, нанесенные в Ag , показали $H=17-21$ ГПа, $E=230-300$ ГПа и низкие значения $W=37-41\%$. Для реакционных покрытий твердость увеличивалась до 23-31 ГПа. Выявлено снижение механических характеристик реакционных покрытий при увеличении содержания Cr в мишенях с $x=0-0.5$ до $x=1,5 \div 2$ (рис. 5а).

Наилучшее сочетание трибологических характеристик, включая коэффициент трения 0,15–0,17 и приведённый износ $5,9 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$, имели покрытия $TiAlCN$. С увеличением содержания Cr в покрытиях механизм износа изменялся с абразивного на адгезионный, что привело к росту коэффициента трения (0.5-0.7) и приведённого износа.

Покрытия $TiAlCN$ и $TiCrAlCN$ показали наилучшую термическую стабильность и наименее выраженные фазовые превращения при отжигах. Их доминирующая кубическая структура была устойчива в диапазоне 20-1200°C. Покрытие $CrAlCN$ была наименее стабильными: смешанная структура $c-CrC+h-AlN+Cr$ превращалась в $h-Cr_2AlC$ с небольшим количеством $h-AlN$ и $c-CrC$ при нагревании до 800°C (рис. 4г), что сопровождалось ростом кристаллитов. В результате фазовых превращений и процессов рекристаллизации наблюдались экстремальные зависимости твердости от температуры с максимумом при 800°C для покрытий $TiCrAlCN$ ($x = 1,5$) и $CrAlCN$ (рис. 5б).

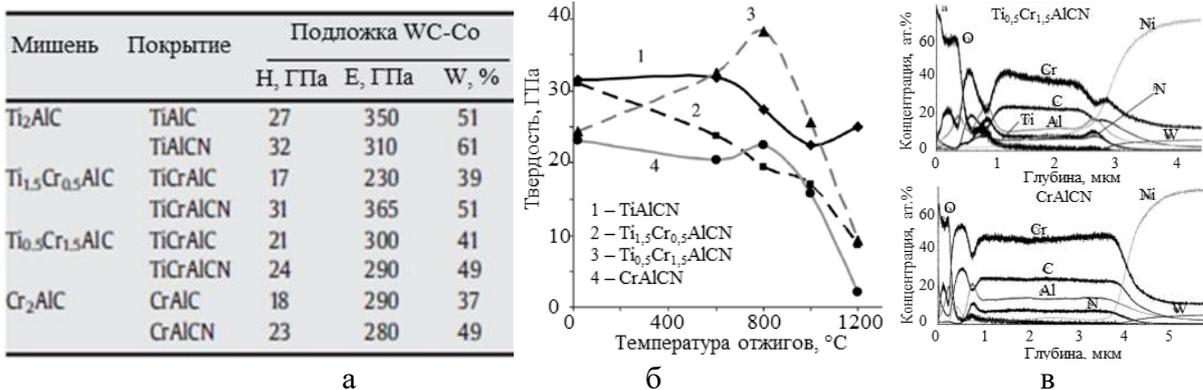


Рис. 5 – Механические свойства, термическая стабильность и жаростойкость покрытий TiCrAlCN: данные наноиндентирования до (а) и после вакуумных отжигов (б); профили распределения элементов после отжига на воздухе при 1000°С (в)

Высокую твердость на уровне 25 ГПа для покрытия TiAlCN при отжиге на 1200°С можно объяснить стабильной нанокомпозиционной структурой *c*- (Ti,Al)(C,N)+ *a*-C.

Покрытия TiCrAlCN (*x*=1,5) и CrAlCN с высоким содержанием Cr были более устойчивы к окислению по сравнению с 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 Cr₂O₃, Al₂O₃, Cr₇C₃ и AlN_{*x*}O_{*y*}. Образование богатых Al оксидных слоев предотвращало интенсивное окисление покрытий TiCrAlCN и CrAlCN. Данные составы успешно выдерживали ступенчатые отжиги на воздухе с максимальной T= 1000°С (рис. 5в).

Потенциалы свободной коррозии в 1 N H₂SO₄ всех покрытий лежали в диапазоне 0.40-0.51 В, что соответствует пассивному состоянию. Покрытия, легированные Cr, обладают более положительным потенциалом и существенным снижением плотности тока при потенциале пассивации.

Установлено, что высокая концентрация MAX-фаз в покрытиях CrAlC может быть получена за счёт подачи высокого напряжения смещения (-250 В) в процессе осаждения, повышения температуры подложки до 1000°С, дополнительных отжигов в том числе в углерод-содержащей среде. Покрытия со структурой MAX-фаз обладали стабильным и относительно низким коэффициентом трения в диапазоне температур 20-700°С. Эффект от добавления углерода сохраняется вплоть до 700°С (*f*=0.45), что свидетельствует об образовании высокотемпературной фазы *h*-Cr₂AlC, а не фазы типа DLC, рабочие температуры и смазывающее действие которой ограничены 300-400°С.

Покрытия TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, TiAlNiCN

Изучены особенности влияния парциального давления азота в газовой смеси на структуру и свойства осажденных покрытий TiCrSiCN при распылении СВС-мишени 55.8Ti+25.1Cr+12.0Si₃N₄+7.1C. Покрытия содержали ГЦК-фазу (Ti,Cr)CN и аморфную составляющую *a*-SiCN (рис. 6а-в). При повышении доли азота с 0 до 25% наблюдалось увеличение твёрдости на 50%, модуля упругости и критической нагрузки разрушения на 30%. При этом отмечались снижение упругого восстановления на 30 % и рост приведённого износа на 48%. По сочетанию характеристик оптимальная концентрация азота в газовой смеси составила 15%. Покрытия, осаждённые в среде Ar-15%N₂, имели низкий коэффициент трения (0.35-0.4), высокую термическую стабильность структуры: размер кристаллитов 13-15 нм, твёрдость 27-37 ГПа в интервале 20-1200°С. Высокая жаростойкость до 1000°С включительно и коррозионная стойкость обеспечиваются формированием защитных поверхностных плёнок на основе оксида хрома.

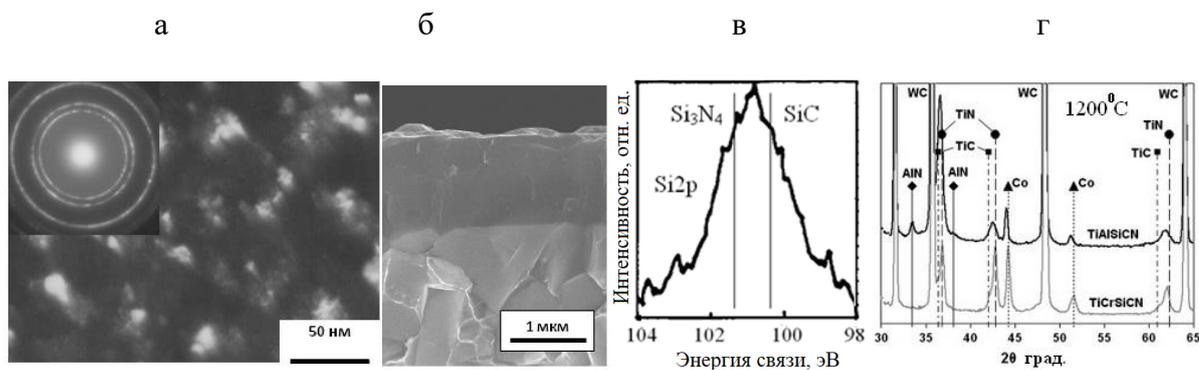


Рис. 6 – Структура покрытий Ti-Cr-Si-C-N: изображение ПЭМ (а), РЭМ (б), РФЭС (в), РФА после отжига в вакууме при 1200°C (г)

Нагрев покрытия TiCrSiCN на подложке ВК6М до 1200°C не выявил фазовых превращений, инициируемых интенсивной диффузией Co из подложки, типичных для покрытий типа TiAlSiN, что свидетельствует о его высоких диффузионно-барьерных свойствах (рис. 6г).

Сравнительный анализ покрытий TiCN, TiSiCN и TiCrSiCN показал, что состав TiCrSiCN существенно превосходит покрытия из TiCN по твёрдости, жаростойкости и стойкости к циклическим ударно-динамическим нагрузкам, незначительно уступая им по трибологическим характеристикам в условиях сухого трения и износостойкости в жидкой среде превосходят TiSiCN. Покрытия TiAlNiCN были осаждены методами МН и ВММН при варьировании содержания азота в газовой смеси с 0 до 25%. Покрытия содержали ГЦК-фазы TiC(N) и Ni₃Al, фазу алмазоподобного углерода. С ростом содержания азота Н снижалась с 34 до 26 ГПа, Е с 320 до 250 ГПа, приведённый износ с 4.6 до 2.2x10⁻⁶ мм³Н⁻¹м⁻¹, жаростойкость повышалась с 600 до 700°C. Переход от режима DCMS к режиму HIPIMS приводил к росту адгезионной прочности (Lc₂ повышалась с 8 до 30 Н), характер разрушения при скратч-тестировании менялся с адгезионного на когезионный. За счёт эффекта уплотнения структуры и измельчения кристаллитов наблюдалось снижение и стабилизация f (0.255±0.014 → 0.175±0.018), снижение плотности тока коррозии, повышение предельной температуры вызывающей выгорание углерода с 600 до 800°C.

На примере покрытий TiCrBN, TiCrSiCN установлено, что для достижения высоких показателей на операциях резания должно быть обеспечено сочетание свойств: высокой твёрдости (30 ГПа), относительно низкого и стабильного коэффициента трения (0.45-0.53), низкого приведённого износа (0.4-1.5x10⁻⁶ мм³Н⁻¹м⁻¹), диффузионно-барьерных свойств, жаростойкости, термической стабильности (до 800-1000°C), высокой коррозионной стойкости. Параметры достигаются за счёт формирования нанокompозитных структур типа nc-TiCrN/a-CrB₂/a-BN и nc-TiCrCN/a-SiCN/a-C (nc-нанокристаллическая, a-аморфная фазы) с соотношением элементов Me/NMe близким к 1, содержанием хрома на уровне 11-14 ат.%.

Покрытия MeBN (CrBN, MoBN, ZrBN)

Перспективным является создание покрытий на основе боридных систем. Управление структурно-фазовым состоянием покрытий в системе CrBN (мишень CrB₂) осуществлялось за счёт контроля концентрации азота в рабочей газовой смеси. Проведены исследования покрытий Cr-B-N полученных методом МН в средах Ar, Ar-10%N₂, Ar-15%N₂, Ar-25%N₂. При введении азота происходило выраженное подавление столбчатого роста покрытий, размер кристаллитов фазы h-CrB₂ уменьшался с 20 нм до 3 нм, пропорционально возрастала объёмная доля аморфной фазы a-BN.

Твёрдость пленок Cr-B-(N) увеличивалась с ростом концентрации N₂ в газовой смеси, достигая максимальных значений 36 ГПа (кремниевая подложка) или 43 ГПа

(твердосплавная подложка) при 10%N₂, а затем монотонно снижалась (рис. 7а). Высокая твердость покрытий, осажденных в среде Ar+10%N₂, является результатом отсутствия столбчатой структуры и высокого уровня напряжений (-2.2 ГПа), наличия стехиометрического состава кристаллической фазы (В/Сг=2) и оптимальной доли аморфной фазы. Установлено, что нереакционные покрытия обладают низкой трещиностойкостью и адгезионной прочностью. Критическая нагрузка разрушения L_{c2} возрастала с 40 до 90 Н с ростом концентрации азота (0→25%). Переход от столбчатой к равноосной структуре сопровождался подавлением хрупкого растрескивания и интенсивного адгезионного разрушения (рис. 7б).

С повышением концентрации азота с 0 до 25% происходило снижение величины приведённого износа с 21-23 · 10⁻⁶ мм³Н⁻¹м⁻¹ до 2-4 · 10⁻⁶ мм³Н⁻¹м⁻¹ при испытании «шарик-диск» с использованием контр-тел из стали 100Cr6 и WC-Co. Наблюдалось снижение коэффициента трения с 0.9 до 0.35 (шарик WC-Co). Исследования продуктов износа и зон трибоконтакта методами РЭМ, ЭДС, КРС, ПЭМ позволили установить закономерности влияния модифицирующей добавки азота на характер разрушения покрытий.

При трении в контакте с относительно мягким материалом (100Cr6) высокий коэффициент трения (0,7–0,8) связан с интенсивным переносом Fe с контртела на поверхность покрытия и образованием металлической трибопленки. Высокая хрупкость нереакционных покрытий вызывает их разрушение (растрескивание и отслаивание) (рис. 7в) - основная часть продуктов износа содержит смесь оксидов железа и хрома, а также ограниченные частицы диборида хрома и частицы чистого железа. Для покрытий nc-CrN/a-BN наблюдалось натирание Fe на поверхность покрытия без критического разрушения. Наблюдаемое снижение коэффициента трения на этапе приработки при введении в состав азота связано с положительной ролью фазы a-BN, образующей трибослой на основе Н₃ВО₃ за счет реакций с кислородом и парами воды при трении в окружающей среде

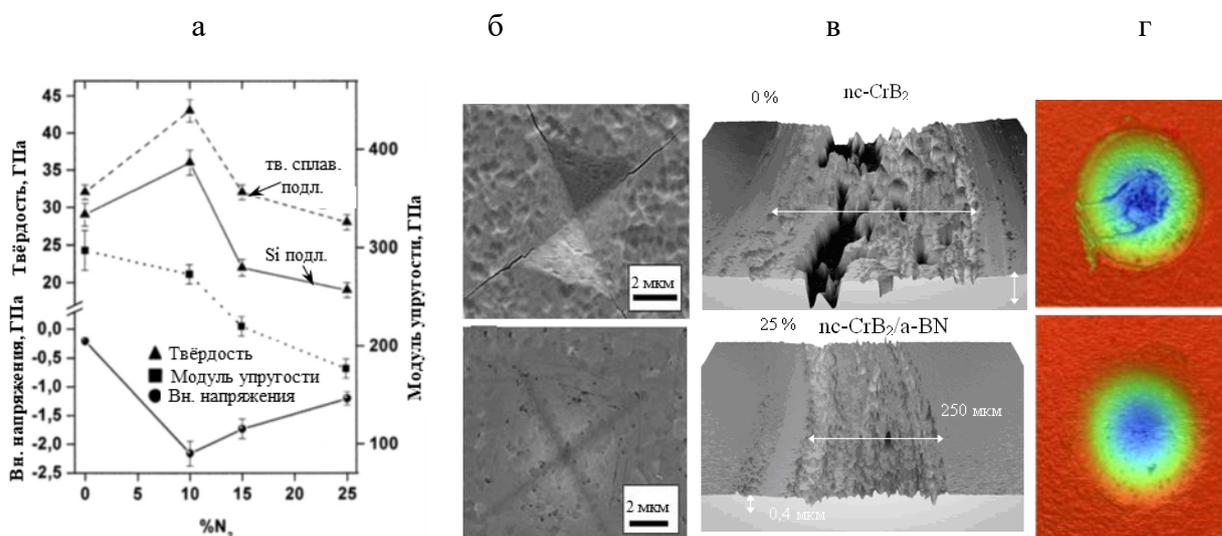


Рис. 7 – Зависимость механических свойств покрытий Cr-B-N от содержания азота в смеси Ar-N₂ (а), изображения зон трибоконтакта после микроиндентирования (б), испытаний в условиях трения скольжения (в) и циклических ударно-динамических воздействий (г) для покрытий, осаждённых в Ar и Ar-25%N₂

При трении в контакте с твердым сплавом WC-Co в случае покрытия CrB₂ в зоне трения выявлено образование смеси фаз Cr₂O₃ и CrB₂, а также углерода, который был перенесен из шарика WC-Co на поверхность покрытия. В центральной части дорожки покрытие полностью изнашивалось. В случае покрытий Cr-B-N продукты износа содержат оксид хрома, оксид бора и некоторое количество углерода. Таким образом, высокое значение коэффициента трения (f) покрытия CrB₂ в основном связано с образованием

продуктов износа, содержащих CrB_2 в результате интенсивного абразивного износа, тогда как трибоактивированное поверхностное окисление Cr-B-N приводит к более низкому и стабильному коэффициенту трения.

В условиях ударно-динамических воздействий (1кН , 10^4 , 10^5 , 10^6 циклов) нереакционное покрытие CrB_2 показало разрушение с растрескиванием и интенсивным износом. Покрытия Cr-B-N демонстрировали отсутствие хрупкого разрушения и имели более высокую ударопрочность (рис. 7г).

Таким образом, ключевым фактором, определяющим поведение покрытий при трибологическом контакте, является их трещиностойкость. Высокую трещиностойкость богатых азотом покрытий Cr-B-N можно объяснить равноосной структурой, высоким уровнем сжимающих напряжений ($1,2/2,16$ ГПа), высоким значением упругого восстановления $68-72\%$.

Жаростойкость покрытий Cr-B-N возрастала с ростом концентрации азота. Нереакционные покрытия полностью окислялись при 900°C , толщина оксидного слоя составила 950 , 690 и 400 нм для покрытий Cr-B-N , полученных при 10 , 15 и $25\%\text{N}_2$, соответственно. Максимальная жаростойкость обеспечена формированием защитных оксидных слоёв CrOx . Электрохимические испытания в $5\text{N H}_2\text{SO}_4$ показали, что потенциал $+250$ мВ и минимальные токи коррозии $0,076$ mA/cm^2 достигаются для покрытия $\text{h-CrB}_2/\text{a-BN}$, полученного в среде Ar-25\%N_2 .

Сравнительные исследования покрытий CrB_2 , нанесённых методами МН и ВМИМН, показали, что переход к высокомоощному режиму сопровождается подавлением столбчатого роста кристаллитов фазы h-CrB_2 , снижением размера кристаллитов с 9 до 6 нм, ростом отношения Cr/B , вследствие преимущественного распыления бора из осаждённого покрытия при ионной бомбардировке, что приводило к выделению дополнительных фаз с $\text{Cr/B} > 0,5$. Переход к режиму ВМИМН позволил повысить твёрдость на 18% , упругое восстановление на 14% , параметры H/E и H^3/E^2 на 29% и 98% , соответственно. Наилучшие результаты по испарению катода CrB_2 методом ИКДИ получены при использовании среды C_2H_4 , приводя к формированию покрытий с высокими трибологическими свойствами.

Проверка закономерностей, полученных для покрытий Cr-B-N , легированных азотом, проводилась при исследовании реакционных и нереакционных покрытий TiBN (мишени TiB_2 , TiB), MoBN (мишень MoB) и ZrBN (мишень ZrB_2). Осаждение проводилось в идентичных условиях (мощность 1 кВт, блок с системой дугогашения Pinnacle+). Установлено, что введение азота (применение газовой смеси Ar-15\%N_2) способствует: снижению размера кристаллитов основной фазы борида, повышению доли аморфной составляющей, понижению коэффициента трения с $0,7-0,9$ до $0,3-0,5$ и величины приведённого износа с $8-22 \times 10^{-6}$ до $0,5-1,5 \times 10^{-6}$ $\text{mm}^3\text{H}^{-1}\text{m}^{-1}$.

Испытания разработанных покрытий на твёрдосплавном инструменте на операции продольного точения показали, что срок его службы при нанесении Ti-Cr-B-N увеличивается в 17 раз по сравнению с неупрочненным инструментом, а также в 8 раз по сравнению с покрытием TiN и почти в $1,5$ раза – с наноструктурными покрытиями Ti-B-N .

На рис. 8а приведен график, демонстрирующий результаты испытаний твердосплавных фрез при фрезеровании стали X12ВФ. Инструмент с покрытиями Ti-Cr-B-N и Ti-Cr-Si-C-N имеет путь резания 3600 м, т.е. по сроку службы в 11 раз превосходит неупрочненный и в 7 раз – с покрытием TiN . Покрытия Ti-Cr-B-N также хорошо себя зарекомендовали на инструменте из быстрорежущих сталей (рис. 8б).

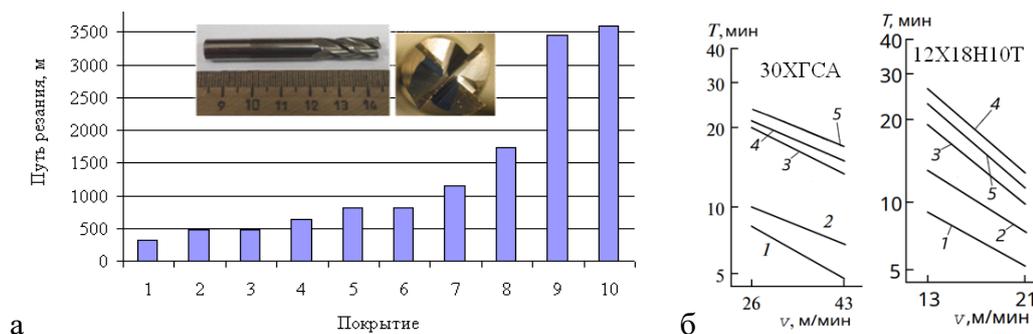


Рис. 8 – Результаты испытаний твёрдосплавных фрез при точении стали Х12ВФ (а): 1 – без покрытия, 2 – покрытие TiN, 3 – CrB₂, 4 – CrBN, 5 - CrAlCN, 6 – TiCrAlCN, 7 – TiAlCN, 8 – TiSiBCN, 9 – TiCrBN, 10 –TiCrSiCN; (б)- результаты испытаний свёрл из быстрорежущей стали Р6М5: 1 –без покрытия, 2- покрытие TiN, 3 - TiBN; 4- TiCrBN; 5-TiSiBN.

В четвёртой главе приведены результаты, связанные с разработкой покрытий, обладающих предельно высокой жаростойкостью для повышения ресурса работы и служебных характеристик ответственных деталей авиационной и ракетно-космической техники.

Покрытия MoSiB(N), MoAlSiB, MoHfSiB, MoZrSiB

Изучено влияние легирующих элементов на структуру и свойства покрытий. При распылении мишени MoSiB (10%Si) с дополнительными сегментами Si в среде Ar, Ar-15%N₂ и N₂, при высоких содержаниях бора формировались покрытия, содержащие аморфную или нанокристаллическую фазу MoB и аморфную фазу, характеризующуюся связями B-N, Si-N, доля которых возрастает при повышении содержания N. Покрытия богатые Si состоят из фазы MoSi_x, избыток Si находится в свободном состоянии. При легировании азотом также образуется аморфная фаза со связями Si-N и B-N. Покрытия имели Lc₂>60 Н. Максимальный уровень твёрдости (32 ГПа), упругого восстановления (66%), H/E, H³/E² достигался для покрытий с наибольшим содержанием Si+N (Σ63% ат).

Повышение трибологических свойств, в том числе при повышенных температурах, для покрытий MoSiBN обеспечивалось за счёт образования фаз, обладающих свойствами твёрдых смазок. Так при 500°C выявлен поверхностный слой на основе MoO₃.

Установлена линейная зависимость максимальной температуры (жаростойкость) от содержания Si в покрытии (рис. 9а). Высокие защитные свойства связаны с образованием на поверхности плёнок Si:B:O (рис. 9б).

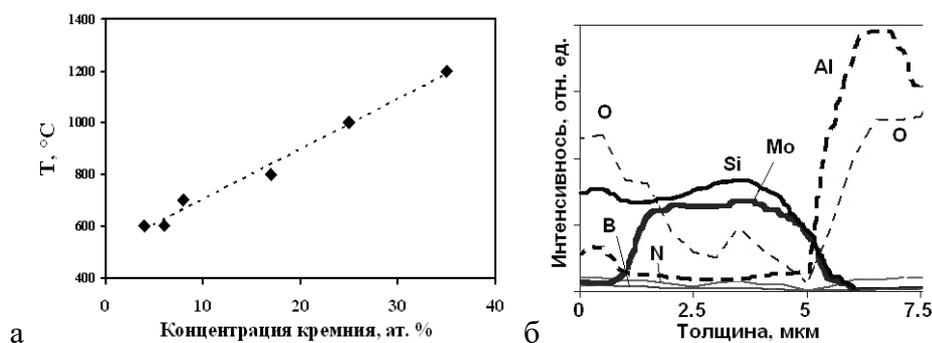


Рис. 9 – Зависимость максимальной температуры, которое выдерживают покрытия MoSiBN до полного окисления (а) и ЭДС-профиль распределения элементов в покрытии после отжига на воздухе при T=1000°C (б)

Покрyтия, нанесённые МН в Аг при распылении мишени с повышенным содержанием Si (40 ат. %), имели жаростойкость до 1300°C. Введение в состав покрyтий азота (распыление в N₂) снизило жаростойкость до 1200°C.

Максимальный достигнутый уровень жаростойкости получен при использовании мишени MoSiB с 60 ат. % Si. Покрyтия имели плотную столбчатую структуру с диаметром колонн до 200 нм, размером зерен около 30 нм. Основу покрyтий составляли фазы h-MoSi₂ и a-MoB (рис. 10а,б). Покрyтие MoSiB продемонстрировало относительно высокую твердость 27 ГПа, модуль упругости 390 ГПа и упругое восстановление 48%. Отжиг в течение 5 ч при 1200°C не вызывал существенных фазовых превращений. Обнаружено образование защитного слоя Si:В:О толщиной около 400 нм. Покрyтие MoSiB сохранялось до T=1700°C после кратковременной 10 мин выдержки. В интервале температур 1300-1700°C происходили фазовые превращения, инициируемые нагревом и формированием защитного поверхностного слоя Si:В:О, приводящие к выделению фаз t-MoSi₂, t-MoB, t-Mo₅Si₃ (по мере роста T).

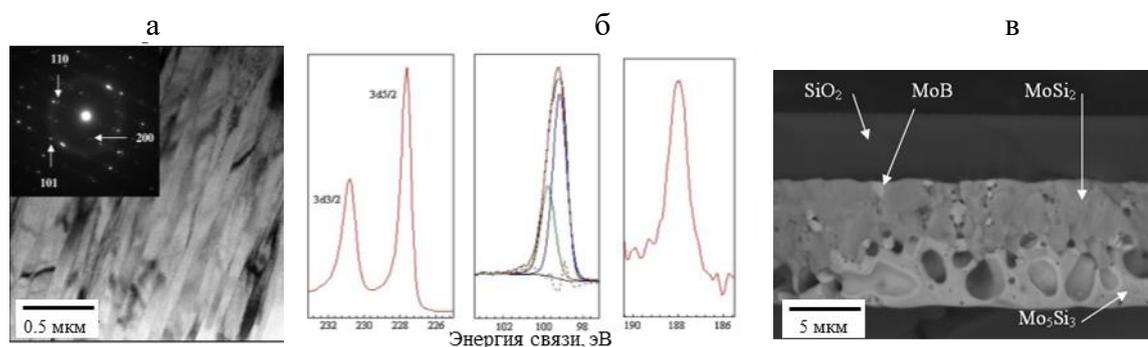


Рис. 10 – Структура покрyтий, полученных из мишени MoSiB с 60 ат. % Si: изображения ПЭМ (а), РФЭС (б) и РЭМ после отжига при 1700°C (в)

Добавка алюминия (мишень MoAlSiB) негативно сказывалась на характеристиках покрyтий, снижая H на 19%, E и W на 8%. Негативный эффект объясняется фазовым составом (h-(Mo,Al)Si₂ + a-MoB), изменением уровня внутренних напряжений. Отжиги при 1200°C приводили к образованию поверхностного слоя на основе Al₂O₃ с повышенной пористостью и шероховатостью: Ra=70 нм (слой SiO₂ для Mo-Si-B имел Ra=30 нм). Покрyтия MoAlSiB имели более низкую термическую стабильность, характеризующуюся интенсивной кристаллизацией фазы MoB, ростом зерен MoSi₂, формированием повышенной пористости (поры размером от 80-600 нм) при 1200°C. Отжиги при 1300-1700°C (экспозиция 10 мин) показали, что покрyтия MoAlSiB сохраняют защитные свойства до 1600°C, уступая MoSiB. Наружный слой Al₂O₃ не образовывал сплошной плёнки, полностью покрывающей поверхность, поскольку содержание Al в покрyтии было слишком низким (5 ат.%) для образования плотного защитного слоя Al₂O₃. Сравнительный анализ разработанных покрyтий с базовым составом MoSi₂ по данным РЭМ при 1200 и 1500°C показал, что жаростойкость покрyтий возрастает в ряду MoSi₂ → MoAlSiB → MoSiB.

Легирование покрyтий Mo-Si-B цирконием и гафнием (мишени с 20% ZrB₂/HfB₂) приводит к формированию структур h-(Mo,Zr)Si₂/a-MoB и h-(Mo,Hf)Si₂/a-MoB, сопровождающемуся уменьшением размера кристаллитов гексагональной фазы и снижением механических свойств. В случае неизотермических отжигов при 1100 °C и 1300 °C покрyтие Mo-Si-B имеет минимальную глубину окисления, но на поверхности образуются трещины, которые облегчают проникновение кислорода (рис. 11).

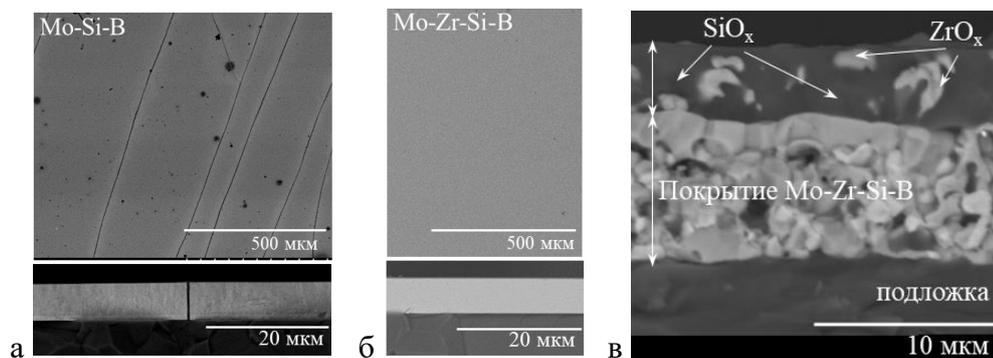


Рис. 11 – Структура покрытий Mo-Si-B и Mo-Zr-Si-B (изображения РЭМ) после отжигов при 1100°C (а,б) и 1500°C (в)

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 °С легирующие добавки Zr и Hf способствуют залечиванию дефектов и уменьшению глубины окисления на ~70 и ~35%, соответственно. Обнаруженный эффект объясняется структурными превращениями и образованием оксидных слоев на основе SiO₂, SiO₂+ZrO₂, ZrSiO₄ и SiO₂+HfO₂, HfSiO₄.

Для нанесения покрытий Mo-Si-B, Mo-Hf-Si-B, Mo-Zr-Si-B с использованием СВС-мишеней, содержащих 5%ZrB₂/HfB₂, были опробованы технологии ИМН и ВМИМН. Покрытия, осажденные методами МН и ВМИМН, продемонстрировали близкие механические свойства: H~25 ГПа, E~320 ГПа, W~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. Эксперименты в режиме in-situ при нагреве ламелей в ПЭМ, показали, что ВМИМН покрытие Mo-Zr-Si-B (50 Гц, пиковая мощность 30 кВт), оставалось аморфным до 1000°C. Установлен эффект снижения размера кристаллитов основной фазы h-Mo(Hf)Si₂ в 10 раз при применении технологии ИМН.

Покрытия ZrSiBN, ZrAlSiBN, ZrMoSiBN

Покрытия ZrSiBN, полученные методом МН в средах Ar, Ar-15%N₂, N₂ при использовании мишени ZrB₂-20%Si, обладали плотной однородной структурой без столбчатых элементов. Нереакционные покрытия (распыление в среде Ar) имели фазовый состав, описываемый формулой h-ZrB₂/a-Si (рис. 12а,б). Реакционные покрытия (распыление в среде Ar-N₂) содержали значительную долю аморфной фазы, описываемой связями Si-N, B-N, Zr-N. Покрытия, полученные в Ar и Ar+15%N₂, характеризовались близкими значениями твердости на уровне 22 ГПа, применение среды N₂ привело к падению твердости на ~30%. Введение азота привело к снижению E с 280 до 160 ГПа. Введение N₂ снизило коэффициент трения при испытании шариком Al₂O₃ на 20% и на порядок увеличило износостойкость покрытий ZrSiB при трении с Al₂O₃, и WC-Co, а также повысило трещиностойкость и стойкость покрытий к циклическим ударно-динамическим нагрузкам.

Наиболее высокую жаростойкость имело нереакционное покрытие. Отжиг при 1200°C привёл к формированию оксидных слоев, содержащих a-SiO₂, m-ZrO₂, t-ZrSiO₄ на его поверхности. Покрытие с 17% N, кристаллизовалось с выделением фаз ZrB₂ и Si₃N₄. Покрытие с максимальным содержанием азота полностью окислилось. При 1400°C нереакционное покрытие также сохранилось, установлено образование поверхностного оксидного слоя толщиной ~4 мкм SiO₂+nc-ZrO₂ и присутствие основной фазы h-ZrB₂ в неокисленном слое (рис. 12в).

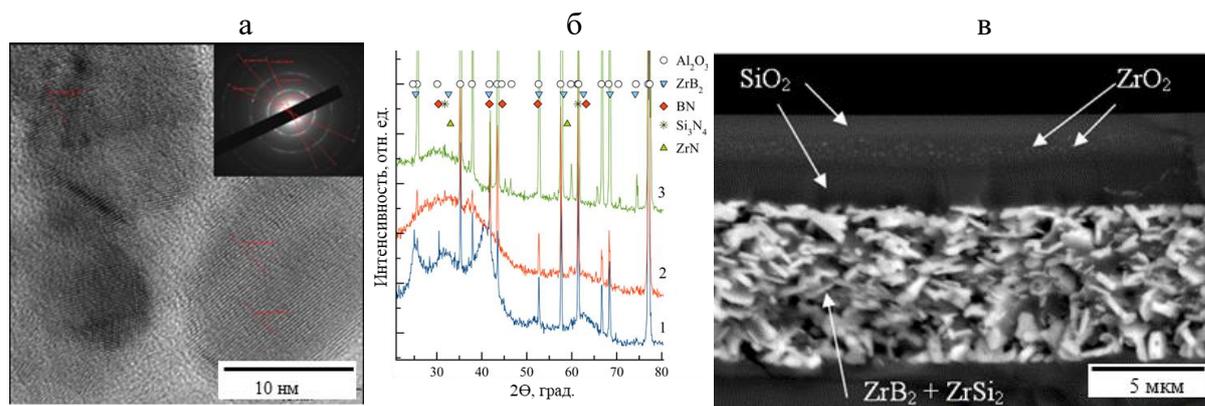


Рис. 12 – Структура покрытий ZrSiB (мишень 80%ZrB₂-20%Si) в исходном состоянии: изображения ПЭМ (а), РФА (б) и после отжига на воздухе при 1400°С (данные РЭМ) (в)

Для повышения окислительной стойкости покрытий ZrSiB в работе опробованы два подхода: а) легирование покрытий алюминием при использовании СВС-мишени ZrAlSiB (ат. %: 40 Zr, 10 Al, 20 Si, 30 B; б) повышение содержания кремния в покрытиях за счёт введения сегментов Si в зону эрозии катода-мишени ZrSiB. Отжиги, проведённые при 1500°С, показали, что покрытие, легированное алюминием полностью окисляется с формированием структуры ZrO₂+SiO₂. Покрытие ZrSiB с повышенным содержанием Si, помимо верхнего слоя из аморфного Si:B:O с включениями кристаллитов ZrO₂, содержит не окисленный слой. Таким образом, второй подход позволил повысить жаростойкость до 1500°С.

Основу нереакционных покрытий ZrMoSiB, полученных магнетронным распылением СВС-мишени ZrB₂-MoSi₂-MoB в среде Ar, составили фазы h-ZrB₂ с размером кристаллитов <50 нм и a-MoSi₂. Покрытия, полученные в N₂, оказались рентгеноаморфными. Наилучшими по комплексу свойств являлись нереакционные покрытия, продемонстрировавшие твёрдость 36 ГПа, упругое восстановление 84%, удельный износ не более 4,9*10⁻⁶ мм³Н⁻¹м⁻¹, жаростойкость до 1200°С. Высокая жаростойкость покрытий Zr-Mo-Si-B объясняется формированием поверхностного слоя a-SiO₂/nc-ZrO₂, который эффективно препятствует проникновению кислорода вглубь покрытия. Эксперименты по in-situ нагреву в колонне ПЭМ показали, что структура покрытий ZrMoSiB(N) остаётся неизменной вплоть до максимальной температуры 1000°С, достижимой в держателе. Отсутствие существенных структурных изменений подтвердили РФЭС, РФА, КРС исследования и результаты наноиндентирования покрытий, отожженных в вакууме на 1000°С.

Покрытия SiBC и SiBCN

Покрытия SiBC(N) были получены методами ионного распыления (ИР) и магнетронного напыления с внешней ионизацией (МНВИ), что было связано с низкой проводимостью материала катодов. Осаждение проводилось в средах Ar, Ar-15%N₂, N₂. Покрытия Si-B-C-N в независимости от используемого технологического подхода имели аморфное строение. Спектроскопическими методами исследования выявлены доминирующие химические связи, определяющиеся химическим составом покрытий.

Установлено, что ИР покрытия оптимального состава Si₃₇V₈C₂₇N₂₈ демонстрируют рекордные для системы Si-B-C-N: твердость 26 ГПа, модуль упругости 221 ГПа и упругое восстановление 65%. Покрытия, с низкой концентрацией N~11-19ат. %, полученные в Ar и Ar-15%N₂, устойчивы к окислению при температурах до 1200°С.

Покрытия Si-B-C-(N), полученные методом МНВИ обладают H=12-20 ГПа, E=150-210 ГПа, W=45-53%, коэффициентом трения 0.6 в паре с твёрдосплавным шариком. Покрытия Si₇₁V₁₀C₃N₁₆, с минимальным содержанием B и C, осажденные из мишени состава Si₇₀V₂₅C₅ в среде Ar+15%N₂, помимо высокой жаростойкости при длительной

выдержке в течение 12 ч при 1200°C, показали стойкость к кратковременным тепловым нагрузкам до температуры 1600°C. Высокие защитные свойства покрытий SiBCN обусловлены образованием поверхностной плёнки на основе SiO₂.

Покрытия CrAlSiBN

Покрытия в системе Cr-Al-Si-B-(N) были нанесены МН при распылении мишени CrAlSiB (ат. %: 36.9 Cr, 8.6 Al, 8.1 Si, 46.4 B) в газовых средах Ar, Ar-10%N₂, Ar-25%N₂.

Покрытия имели аморфную структуру, что объясняется прерыванием образования кристаллитов из-за конкурентного роста большого числа фаз, включая бориды хрома, алюминиды, силициды и нитриды хрома в случае реакционного осаждения. Покрытия имели высокую адгезионную прочность: $L_{c2} > 90$ Н. Твердость и модуль упругости снизились с 30 и 410 ГПа до 18 и 220 ГПа соответственно при повышении содержания азота, что обусловлено снижением внутренних сжимающих напряжений и увеличением объемной доли B-N связей. Нереакционные покрытия вследствие повышенной хрупкости показали низкую износостойкость в условиях трения скольжения и ударно-динамических испытаний. Азотсодержащие покрытия характеризовались высокой трещиностойкостью, низкими коэффициентом трения (~0.4) и приведённым износом ($\sim 2.0 \times 10^{-6}$ мм³/(Н·м)).

Глубина окисления для 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. Покрытия Cr-Al-Si-B-N полностью окислялись при 1200°C, Cr-Al-Si-B выдерживали 1300°C. Плотный оксидный слой из SiO₂ → Al₂O₃ → CrO_x (от поверхности к подложке) защищает покрытия от интенсивного окисления.

Методом РФА в процессе нагрева в режиме in-situ установлено, что в покрытиях Cr-Al-Si-B на подложке из Si при 800°C началась кристаллизация с образованием h-CrB₂, при ≥1000°C выделялась фаза CrSi₂ в результате взаимодействия с кремниевой подложкой, выраженные пики Al₂O₃ и Cr₂O₃ наблюдались при 1200-1300°C.

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%N₂, Ar+25%N₂ (табл. 40). Режим DCMS, напряжение смещения -250В. Покрытия содержали фазы CrB, Cr₂Al, Cr₅Si₃, CrN. При введении в состав азота повышалась плотность и дисперсность покрытий, что сопровождалось ростом механических характеристик.

Максимальные значения H=20 ГПа, W=54% и уровень жаростойкости (до 1300°C, модельная подложка Al₂O₃) получены для покрытия состава Cr₄₅Al₂₀Si₁₃B₆N₁₆ (мишень X=40, среда Ar-25%N₂) (рис. 13).

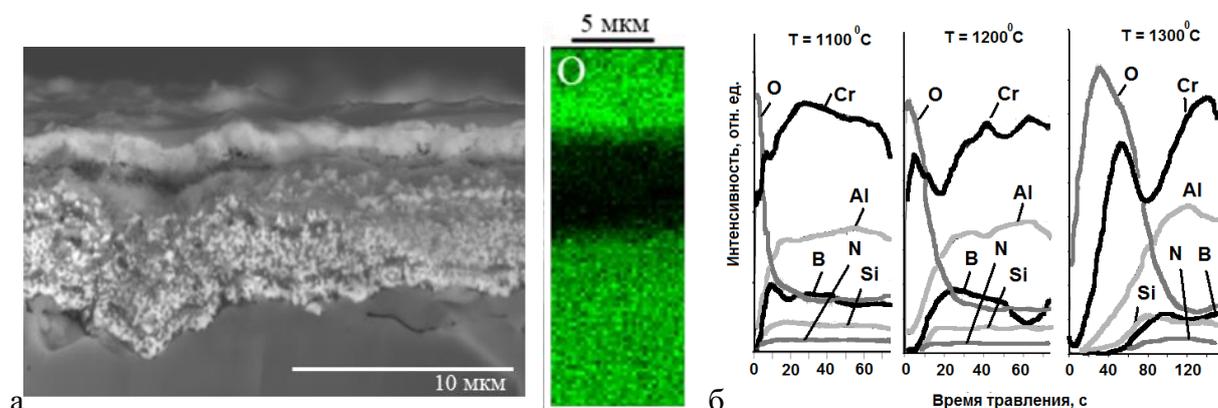


Рис. 13 – Внешний вид покрытия Cr-Al-Si-B-N после испытаний на жаростойкость при T=1300°C: изображение РЭМ (а), профили распределения элементов (б).

Защитные свойства покрытия сохранялись до 1100°C при использовании жаростойкого сплава ХН65ВМТЮ в качестве подложки, позволяя снизить глубину окисления более чем в 10 раз.

Высокотемпературные испытания на ползучесть никелевых СЛС-сплавов, проведённые на АО «Композит», показали, что покрытия MoSiB и ZrSiBN способствуют росту предела прочности. Образцы, осажденные методом ВМИМН, характеризовались плотной структурой и более высокой трещиностойкостью по сравнению с МН. Защитные свойства покрытий на подложках из УККМ и УУКМ подтверждены испытаниями на ООО «ГрафитЭл-МЭЗ» и ООО НПФ «УМГ».

В пятой главе рассматриваются двух- и трёхслойные покрытия с нижним несущим слоем повышенной жёсткости, полученные путем последовательного осаждения слоев методами ЭИЛ, ИКДИ и МН.

Покрытия на основе CrAlCNi. На рис. 14 показана последовательность нанесения слоев при формировании трехслойного покрытия CrAlCNi с применением СВС-электрода Cr₃C₂-NiAl. На первой стадии процесса за счёт локального переплава электрода и подложки в дуге импульсных разрядов формируется несущий слой повышенной толщины с плавным распределением элементов, что обеспечивает высокую адгезионную прочность покрытия. Микротрещины и другие поверхностные дефекты первого ЭИЛ-слоя залечиваются высокоэнергетическими ионами с высокой подвижностью при нанесении второго слоя методом ИКДИ. Образовавшиеся на поверхности второго слоя включения конденсированной капельной фазы дополнительно герметизируются третьим малодефектным МН слоем. Такая последовательность нанесения слоев позволяет в итоге сформировать толстое и плотное многослойное защитное покрытие на основе керамики, стойкое к воздействию агрессивных сред и абразивного износа.

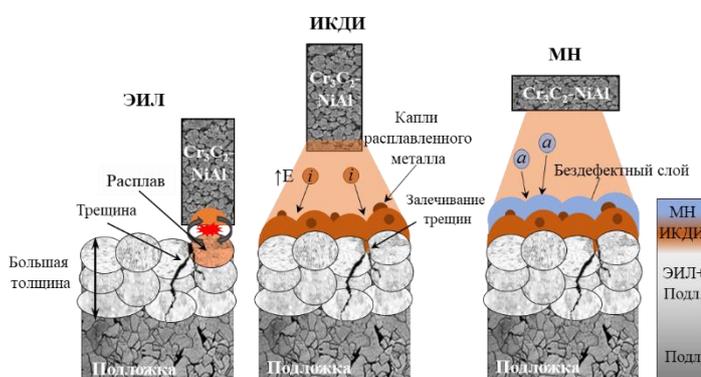


Рис. 14 – Схема формирования трехслойного покрытия CrAlCNi

Установлено, что на поверхности ЭИЛ-покрытий образуется сетка трещин, затвердевшие капли расплавленного материала (рис. 15а). Для покрытий ИКДИ характерным дефектом являлась конденсированная капельная фаза, при этом других дефектов (трещин и пор) не наблюдалось. Покрытие МН показало минимальное количество поверхностных дефектов. После осаждения слоёв ИКДИ и МН происходит залечивание трещин (рис. 15б) На поперечном шлифе многослойного покрытия ЭИЛ-ИКДИ-МН выделяется 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 (рис. 15в). Также можно видеть герметизацию трещины ЭИЛ-слоя.

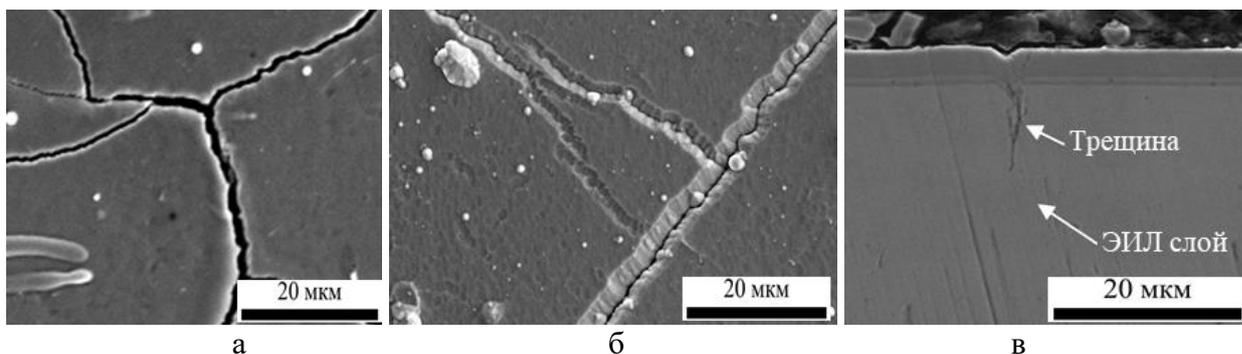


Рис. 15 – Топография поверхности и морфология покрытий на основе CrAlCNi, полученных методами ЭИЛ (а) и ЭИЛ-ИКДИ-МН (б,в) (данные РЭМ)

Покрытие ЭИЛ содержало фазы $\text{nc-Fe}(\text{Ni,Cr})$, $\text{nc-Cr}_3\text{C}_2$, а также аморфную фазу a-NiAl_x (рис. 16а). Образец ИКДИ содержал $\text{nc-Cr}_3\text{C}_2$ и a-NiAl_x (рис. 16б). Покрытие МН обладало аморфной структурой, образовавшейся в результате конкурирующего роста фаз (рис. 16в). 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%.

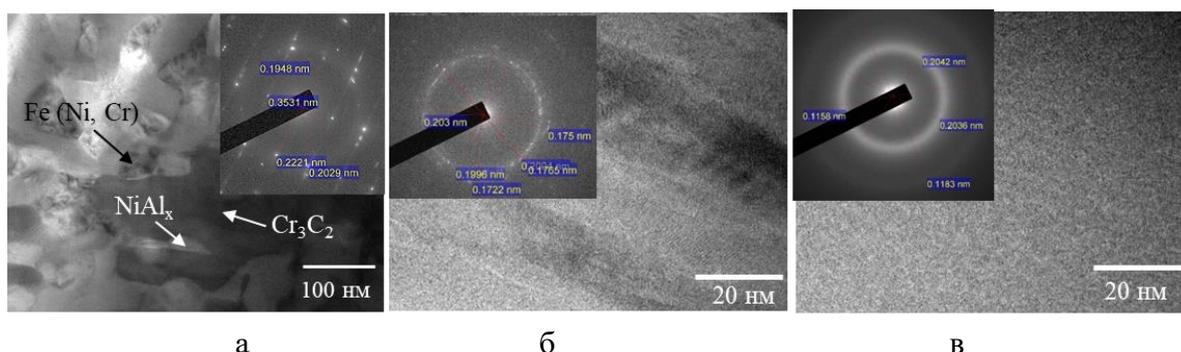


Рис. 16 – Структура слоёв ЭИЛ (а), ИКДИ (б) и МН (в) многослойного покрытия на основе CrAlCNi, полученного комбинированным методом ЭИЛ-ИКДИ-МН (данные ПЭМ)

Согласно электрохимическим испытаниям в 1N H_2SO_4 , значения плотности тока коррозии покрытий ЭИЛ, ИКДИ, МН и ЭИЛ-ИКДИ-МН составили 480, 70, 71 и 95 мкА/см^2 (табл. 1). При использовании в качестве среды 3,5 % NaCl, плотности тока коррозии составили 13.3, 0.74, 2.24 и 7.69 мкА/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 ~ 5 и ~ 2 раза в среде 1N H_2SO_4 и 3,5 % 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 O (0.3 мкм) для образцов ИКДИ и МН, во время отжигов образца МН происходило диффузионное взаимодействие покрытия с подложкой. Осаждение трехслойного покрытия способствовало снижению глубины окисления базового ЭИЛ слоя на 30% (табл. 1). Трехслойные покрытия $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$ могут применяться для защиты стальных изделий от износа, воздействия высоких температур и коррозионных сред.

Табл. 1 – Коррозионные свойства однослойных и трехслойных покрытий CrAlCNi

Образец	1N H ₂ SO ₄		3,5 % NaCl		Воздух, 800°C, 1ч
	φ , мВ	i_{corr} , мкА/см ²	φ , мВ	i_{corr} , мкА/см ²	
ЭИЛ	-208	480	-308	13,3	1.5
ИКДИ	-198	70	-173	0,74	0.3
МН	-194	71	-107	2,24	0.3
ЭИЛ-ИКДИ-МН	-203	95	-262	7,69	1.1
Подложка	-190	4500	-201	14,54	6.0

Покрyтия на основе TiAlCNi. Двухслойные покpытия были получены с помощью метода ЭИЛ и последующего МН с использованием СВС-электрода TiC-Ni(Al). Дополнительно были изготовлены образцы после проведения механической обработки покpытия ЭИЛ с целью снижения шероховатости поверхности и последующего нанесения слоя МН (МН-ЭИЛ_{пол}).

Покpытие ЭИЛ, толщиной 10 мкм нанесенное на стальную подложку с помощью электрода TiCNi, не имело трещин и значительных пор. МН-покpытие 0,8 мкм имело однородную и гладкую морфологию поверхности. МН-покpытие, нанесенное поверх ЭИЛ-слоя, унаследовало его рельеф (рис. 17а). МН-слой содержал ГЦК - фазу на основе карбида титана с текстурой (111) и размером кристаллитов 4–6 нм. ЭИЛ-слой содержал ОЦК-Fe, ГЦК-FeNi и ГЦК-TiCx (рис. 17б). Размер зерна TiCx, составил 12–21 нм. Подслой ЭИЛ характеризовался H=13 ГПа, E=180 ГПа и W=45%. Покpытие МН Ti-C-Ni-Al продемонстрировало H=34 ГПа, E=270 ГПа и W=77%. Образец МН-ЭИЛ_{пол} обладал твердостью 29 ГПа, модулем упругости 200 ГПа и упругим восстановлением 75%.

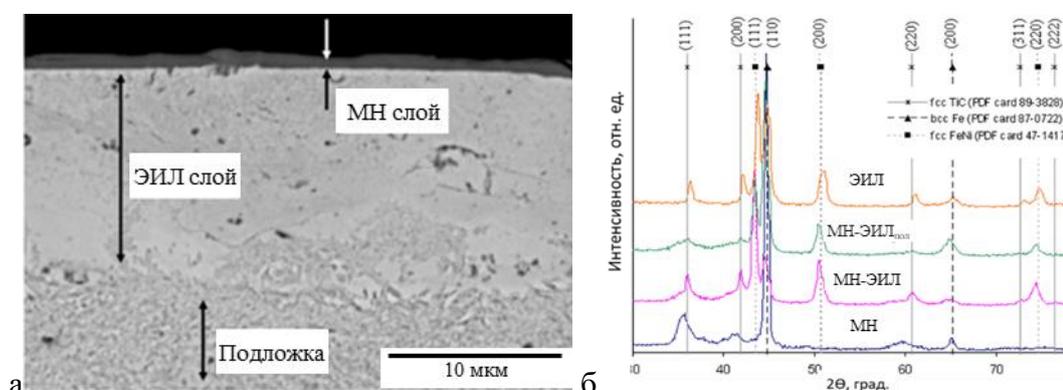


Рис. 17 - Морфология двухслойного покpытия МН-ЭИЛ_{пол} (данные РЭМ) (а). Рентгенограммы одно- и двухслойных покpытий Ti(Al)CNi (б)

Высокая трещиностойкость ЭИЛ слоя, выявленная при микроиндентировании с нагрузкой 100 Н, объясняется наличием металлической фазы (Fe) в составе, высокой адгезионной прочностью, градиентом концентраций по толщине ЭИЛ покpытия. Резкая граница между МР-покpытием и подложкой является концентратором напряжений, вызывая образование сетки микротрещин на поверхности. ЭИЛ подслоя с высокой шероховатостью поверхности значительно повысил трещиностойкость МН-покpытия.

ЭИЛ покpытие демонстрирует высокую износостойкость, но и высокий коэффициент трения (0.55). Основным недостатком покpытия МН, которое является твердым и имеет $f=0.25$, является его пониженная износостойкость ($4,6 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$). Двухслойное покpытие МН-ЭИЛ_{пол} с уменьшенным уровнем шероховатости поверхности

($Ra=0,1$ 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. В случае шероховатой поверхности (покрытия ЭИЛ и МН-ЭИЛ имеют $Ra=8$ мкм) образующиеся частицы износа заполняют канавки поверхности и остаются в зоне трибоконтакта, что приводит к высокому коэффициенту трения и интенсивному износу материала. При относительно гладкой поверхности (покрытия МН и МН-ЭИЛ_{пол}) продукты износа легко удаляются из зоны контакта.

Глубины (h) и объемы отпечатков (V), образцов подвергнутых динамическим ударным испытаниям в течение 10^5 циклов, показаны в табл. 2. Поведение покрытий определялось приложенной нагрузкой. Покрытие МН, имеющее относительно небольшую толщину, показало худшую ударопрочность при малой нагрузке 500 Н из-за интенсивной пластической деформации стальной подложки под покрытием.

Табл. 2 – Коэффициент трения (f) и геометрические характеристики кратеров (объем, V , глубина h) после ударных испытаний одно- и двухслойных покрытий Ti(Al)CNi

№	Покрытие	f	L=500 Н		L=1500 Н	
			$V, \times 10^4$ мкм ³	h, мкм	$V \times 10^6$ мкм ³	h, мкм
1	ЭИЛ	0.55	4.7	5	6.5	40
2	МН	0.25	9.5	6	0.7	15
3	МН-ЭИЛ	0.55	0.4	2	4.7	35
4	МН-ЭИЛ _{пол}	0.25	1.5	3	2.1	25

Покрытия МН-ЭИЛ и МН-ЭИЛ_{пол} продемонстрировали превосходную износостойкость при нагрузке 500 Н, хотя верхний МН-слой был частично разрушен. При 1500 Н в случае МН-покрытия по краям отпечатка наблюдалось растрескивание, глубина проникновения контр-тела превышала толщину в 15 раз. Элементы подложки не были обнаружены внутри отпечатков с помощью ЭДС анализа. В случае ЭИЛ 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. После нанесения верхнего МН слоя объем отпечатка снизился в 2,2 (МН-ЭИЛ) и 3 раза (МН-ЭИЛ_{пол}) по сравнению с однослойным покрытием ЭИЛ.

Покрытие ЭИЛ показало высокую износостойкость при микроабразивных испытаниях. Из-за высокой шероховатости поверхности покрытие имело контакт с контртелом только на отдельных участках, где наблюдались следы от алмазных частиц, соседние участки не изнашивались. МН-покрытие полностью изнашивалось из-за малой толщины. Образцы МН-ЭИЛ и МН-ЭИЛ_{пол} продемонстрировали разрушение верхнего МН-слоя, в местах трибоконтакта при сохранности слоя ЭИЛ. Таким образом, абразивная стойкость покрытий ЭИЛ и МН-ЭИЛ была намного выше, чем у образцов МН.

Потенциалы коррозии покрытий соответствовали значению для стальной подложки (табл. 3), поскольку даже незначительная пористость приводит к растворению Fe. Покрытие ЭИЛ состоит как из катодных (Fe), так и из анодных (электродных) материалов в связи с чем его антикоррозионный эффект ограничен: нанесение приводит к уменьшению тока коррозии в 3,3 раза по сравнению со сталью. Нанесение МН-покрытия на ЭИЛ-слой привело к снижению плотности тока коррозии с 1.37 до 0,85 мА/см². Полировка поверхности ЭИЛ подслоя привела к дополнительному снижению $I_{кор}$ в 2 раза. Повышение коррозионной стойкости двухслойных покрытий обусловлено тем, что МН-покрытие имеет минимальную плотность тока коррозии 0,01 мА/см² из-за малой дефектности и шероховатости. Осаждение двухслойного покрытия МН-ЭИЛ позволило снизить анодный ток в 6 раз по сравнению со сталью.

Табл. 3 – Коррозионные характеристики одно- и двухслойных покрытий Ti(Al)CNi

Покрытие	Ra, мкм	E _{кор} В	I _{кор.} mA/cm ²	Нох, мкм		
				400°C	500°C	600°C
ЭИЛ	~8	-0.170	1.37	0.3	0.5	1.7
МН	<0.05	-0.190	0.01	0.3	1.7	5.2
МН-ЭИЛ	~8	-0.180	0.85	0.3	0.8	1.0
МН-ЭИЛ _{пол}	~0.1	-0.180	0.40	-	-	-
Стальная подложка	<0.05	-0.190	4.50	-	-	8.0

Глубины окисления покрытий после многоступенчатых отжигов при 400, 500 и 600°C с изотермической выдержкой в течение 1 ч приведены в табл. 3. Отжиг при 500 °С привел к образованию слоя TiO₂ толщиной 1,7 мкм на поверхности МР-покрытия. В случае ЭИЛ и МН-ЭИЛ толщина верхнего оксидного слоя составляла 500 и 750 нм соответственно. Для ЭИЛ установлено относительно высокое содержание кислорода (~7 ат. %) непосредственно под оксидным слоем, связанное с диффузией кислорода через поры. Отжиг при 600°C привел к полному окислению МН-покрытия. Напротив, покрытия ЭИЛ и МН-ЭИЛ выдержали окисление при 600 °С. 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 двухслойное покрытие МН-ЭИЛ обеспечивает более высокую жаростойкость и более эффективную защиту от коррозии стальной подложки по сравнению с покрытием ЭИЛ.

Покрытия на основе ZrSiB. Для повышения жаростойкости никелевого сплава ЭП-718 ИД (Inconel 718) последовательно проводились операции электроискрового и магнетронного осаждения. В качестве электродов применяли многофазные СВС-материалы составов: ZrSiB для ЭИЛ, ZrSiB, MoSiB, CrAlSiB (для МН). ЭИЛ слои обладали высокой однородностью, сплошностью до 100 % и толщиной около 35 мкм и содержали h-ZrB₂, Si и малые концентрации (< 5%) Ni и NiSix. Покрытие ЭИЛ характеризуются твердостью 19 ГПа, модулем упругости 351 ГПа, а также шероховатостью Ra=5,8 мкм. Характеристики МН слоёв описаны в главе 4. МН-слой способствует снижению дефектов в поверхностном слое - герметизирует трещины, проходящие через всю толщину ЭИЛ-покрытия (рис. 18а).

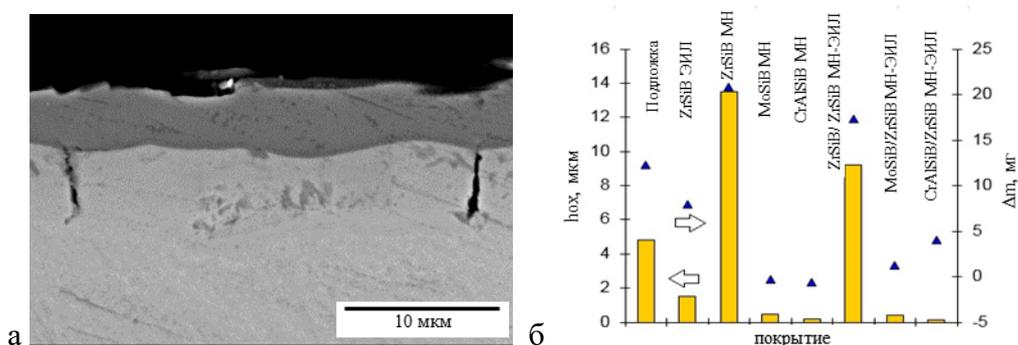


Рис. 18 – Морфология двухслойного ЭИЛ-МН покрытия CrAlSiB/ZrSiB на сплаве ЭП-718 ИД (данные РЭМ) (а), глубина окисления (nox) и изменение массы (delta m) образцов одно- и двухслойных покрытий после отжига при 900°C в течение 5 ч (б)

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 окисления ЭИЛ покрытия ZrSiB составила 1,5 мкм, что связано с присутствием на поверхности покрытия элементов подложки (Ni и Fe), которые преимущественно и окисляются. Глубина окисленного слоя у двухслойных покрытий ZrSiB/ZrSiB составляла 9,2 мкм, MoSiB/ZrSiB - 0,4 мкм, CrAlSiB/ZrSiB - 0,12 мкм. Результаты исследования жаростойкости покрытий гравиметрическим методом хорошо коррелируют с данными элементного профилирования (рис. 18б).

Таким образом, применение двухслойных покрытий MoSiB/ZrSiB и CrAlSiB/ZrSiB позволяет увеличить жаростойкость никелевого сплава в 12 и в 40 раз, соответственно. Помимо использования подслоев 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.

Испытания на предприятии ООО «ФерроПолимер» показали, что электроискровые и многослойные (ЭИЛ-МН) покрытия позволяют повысить срок службы изделий, работающих в условиях абразивного воздействия и окисления, до 700 ч и 800 ч, т.е. в 3.5 и 4 раза, соответственно.

В шестой главе описываются оптически-прозрачные покрытия

Покрытия ZrBN, осаждённые МН при варьировании соотношения расхода Ar и N₂ (рис. 19а), имели стабильный по толщине состав. Для образца 7 достигалась приблизительно одинаковая концентрация бора и азота, их соотношения составляло 1.03. Введение азота в состав газовой среды приводило к пропорциональному уменьшению скорости роста покрытий.

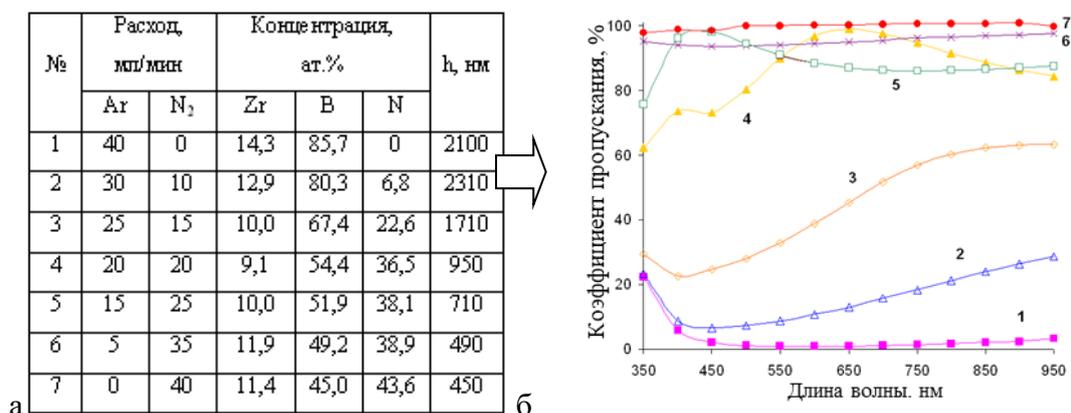


Рис. 19 – Химический состав покрытий ZrBN в зависимости от расхода N₂ (а) и оптический коэффициент пропускания покрытий в зависимости от длины волны (б)

Оптический коэффициент пропускания повышался пропорционально расходу азота и его содержанию в покрытиях. Практически линейная зависимость T от длины волны была зафиксирована для с максимальными концентрациями азота. Для покрытия 7, содержащего 43.6 ат.% азота достигнуто T~99%. На спектре комбинационного рассеяния света наблюдаются два пика в положениях 1360 и 1490 см⁻¹, которые можно отнести к фазе BN. Таким образом, повышение концентрации N₂ 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.

Методом МН получены оптически прозрачные покрытия в системе Zr-B-N толщиной 600 нм. Основу покрытий в исходном состоянии составила аморфная фаза a-BN, в структуре также присутствовало не более 10% фаз fcc-ZrN и h-BN (рис. 20). Покрытия имеют твердость 10 ГПа, модуль упругости 132 ГПа, параметры $H/E=0.076$ и $H^3/E^2=0.057$ ГПа. Покрытия Zr-B-N характеризуются высоким коэффициентом пропускания 70-90% как в видимом, так и в инфракрасном диапазоне. Коэффициент отражения изменяется в пределах 7-25% при длине волны 400-2500 нм. По мере увеличения длины волны от 500 до 1040 нм показатель преломления уменьшается с 2,68 до 1,95 (рис. 21). Покрытия обладают лучшей стойкостью к абразивному износу по сравнению с кремнием и стеклом, используемыми в конструкциях ФЭП солнечных батарей, и распространёнными оксидными покрытиями.

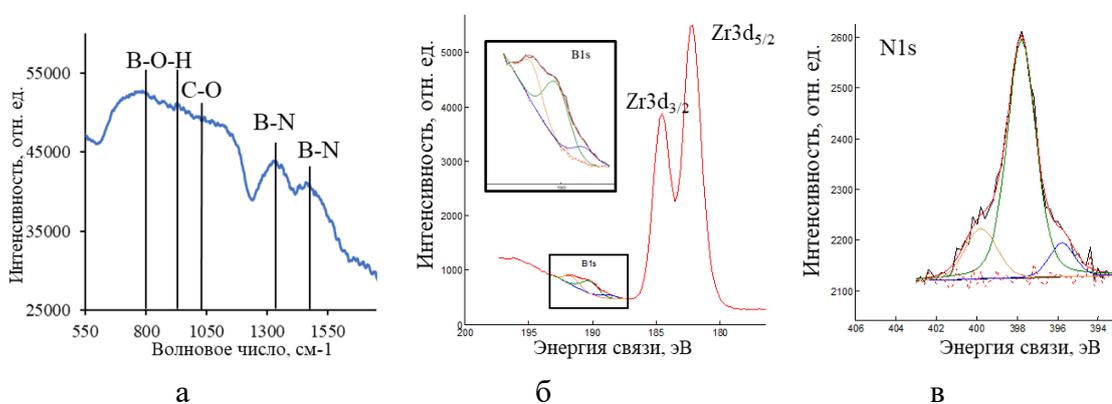


Рис. 20 –Фазовый состав оптически-прозрачных покрытий Zr-B-N: данные КРС (а) и РФЭС (б,в)

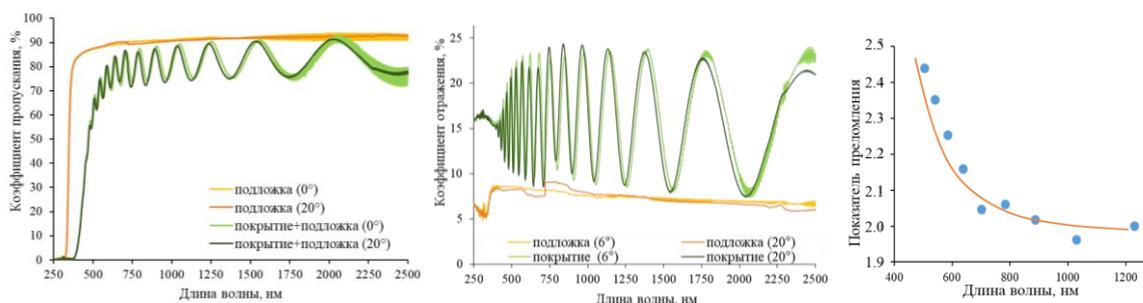


Рис. 21 – Оптические свойства покрытий Zr-B-N: коэффициенты пропускания (а) и отражения (б), показатель преломления (в)

In-situ структурные исследования в колонне ПЭМ подтвердили высокую термическую стабильность покрытий с сохранением аморфной структуры вплоть до 800°C. При 1000°C начинается кристаллизация с образованием фаз fcc-ZrB₁₂, h-ZrB₂ и h-BN, выделяющихся в виде зёрен округлой, вытянутой прямоугольной и треугольной формы соответственно (рис. 22).

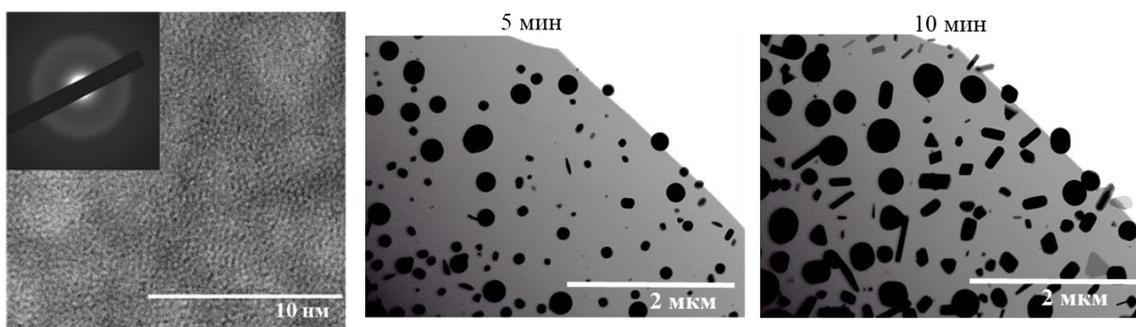


Рис. 22 – Структура покрытий ZrBN в исходном состоянии (а) и при нагреве до $T=1000^{\circ}\text{C}$ (ПЭМ-исследования в режиме in-situ) с выдержками 5 (б) и 10 мин (в)

Оптически-прозрачные покрытия ZrBN, полученные методом ИМН с варьированием частоты импульсов, при 350 кГц имеют $H=14$ 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, оптическими характеристиками. Для ИМН покрытий ZrBN, полученных при фиксированной 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_4C , SiO_2), износостойкость в условиях трения скольжения (Al_2O_3 , 6 мм, 1 Н) и циклических ударных воздействий (300, 500, 700 Н) достигается при длительности импульсов 0.7 мкс, что связано с высокими упруго-пластическими свойствами, адгезионной прочностью и трещиностойкостью.

Определение защитных свойств PMS (0,4, 0,7 и 1,1 мкс) покрытий ZrBN при воздействии SiO_2 -лазера (мощность 20-60 Вт, время 2 с, дистанция 10 мм) проводилось на установке LaserPRO Spirit. Нанесение покрытий Zr-B-N снизило ширину образовавшейся дорожки на 5-21% по сравнению с непокрытой подложкой (Рис. 23). При мощности лазера >40 Вт на поверхности стеклянной подложки образовались трещины и сколы. Покрытия ZrBN предохраняли основу: в аналогичных условиях трещин на поверхности не наблюдалось. Увеличение длительности импульсов при осаждении приводит к уменьшению ширины зоны эрозии.

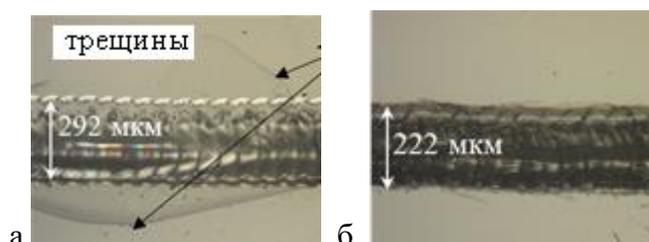


Рис. 23 – Изображения зон эрозии в результате лазерного воздействия (мощность 40 Вт) на непокрытую подложку из стекла (а) и с ИМН- покрытием ZrBN (б)

При использовании технологии ВМИМН для распыления мишени ZrB_2 в средах Ar, Ar-15% N_2 , N_2 (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_2 к N_2 из-за низкой степени ионизации при отсутствии атомов инертного газа в разрядном промежутке. Тем не менее, покрытие ZrBN, полученное методом ВМИМН в

N_2 , содержит фазу α -BN (пики $\sim 800\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1500\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрах, уширенный пик в диапазоне $1300\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ на КРС-спектрах) и обладает твёрдостью 10 ГПа, упругим восстановлением 78% и оптической прозрачностью на уровне 97%. ВММН-покрытия ZrBN также обладали оптической прозрачностью и приемлемой скоростью роста при использовании газовой среды Ar-90% N_2 , где добавка аргона облегчила процессы ионизации рабочего газа.

Покрытия ZrSiBN. Эффект прозрачности был обнаружен для покрытий в системе Zr-Si-B-N, осаждённых в среде 100% N_2 при использовании мишени ZrB₂-20%Si. Детальные структурные исследования, показали, что МН 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, что существенно выше, чем 1-10 нм/мин у оксидных покрытий, таких как SiO₂, ZrO₂, Nb₂O₃ и др., осаждённых методом магнетронного распыления. Данное отличие может быть использовано для повышения производительности напыления при реализации в промышленных условиях технологий нанесения защитных покрытий для оптических устройств.

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^3/E^2 составляли 0.094 и 0.13 ГПа соответственно. Твёрдость покрытий Zr-Si-B-N не уступает значениям для применяемых в настоящее время оксидных покрытий, характеризующихся $H=10\text{-}13$ ГПа. Коэффициент трения покрытий Zr-Si-B-N составлял 0.66-0.68, приведённый износ $6,8 \times 10^{-5}$ и $1,15 \times 10^{-5}$ мм³Н⁻¹м⁻¹ при использовании контр-тел Al₂O₃ ($\varnothing 6$ мм, нагрузка 1 Н) и WC-Co ($\varnothing 3$ мм, 5Н), соответственно.

На рис. 24 представлены коэффициенты пропускания (Т) 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. R покрытия 3 находился в пределах 8-24%. По мере увеличения длины волны от 460 до 1180 нм показатель преломления постепенно уменьшался с 2.4 до 2.0. Коэффициент преломления известных покрытий ZrN и Zr-Si-N в аналогичном диапазоне длин волн достигает 2.0 и 3.2, соответственно, однако они не обладают оптической прозрачностью.

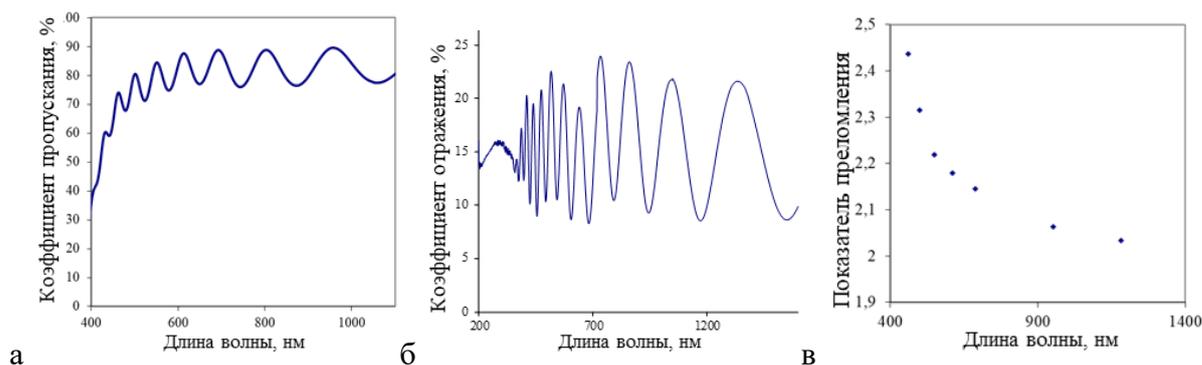


Рис. 24 – Оптические свойства покрытий Zr-Si-B-N: коэффициенты пропускания (а) и отражения (б), показатель преломления (в)

Покрытия Zr-Si-B-N, полученные в азоте с применением мишени ZrB₂-50%ZrSi₂ (30 мин, 1 кВт, МН, N_2) имели $H=11$ ГПа, $E=135$ ГПа, $W=53\%$, T до 90%, коэффициент отражения 4-12%, и показатель преломления 2.17-2.64 в зависимости от длины волны.

Стойкость покрытий Zr-Si-B-N к абразивному воздействию (алмаз-содержащая суспензия, 1 мкм, 1 Н, $\varnothing 27$ шарик ШХ-15, 13 об/мин) сравнивалась с характеристикой материалов, применяемых при изготовлении ФЭП (Si, стекло), оксидных покрытий, разработанных покрытий ZrBN. Толщина покрытий составляла 1.7-2.0 мкм.

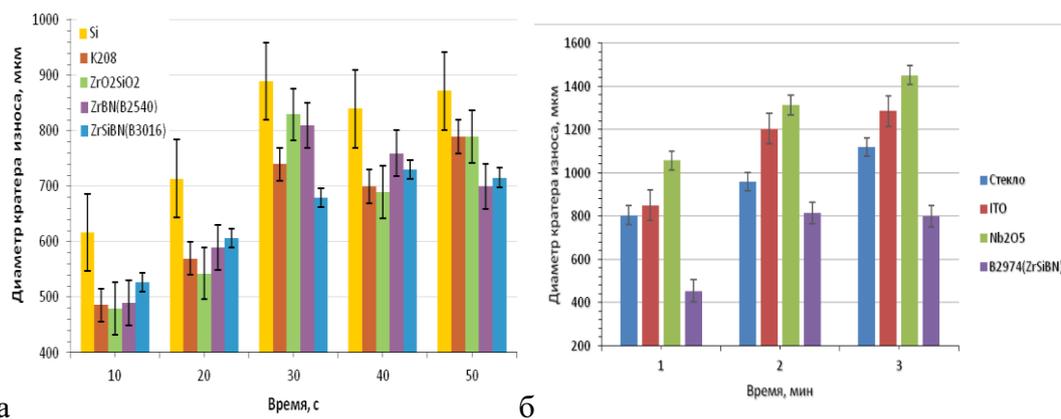


Рис. 25 – Абразивная стойкость покрытий Zr-Si-B-N: подложка Si (а), стекло (б)

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 ZrO₂/SiO₂. Минимальное значение зафиксировано для покрытия Zr-Si-B-N.

Испытания покрытий ZrSiBN, а также ITO, Nb₂O₅ на подложках из стекла, а также непокрытого образца подложки из стекла (рис. 25) показали, что разработанное покрытие превосходит по износостойкости стекло в 1.2-1.9 раз, оксидные покрытия в 1.5-2.4 раз.

Таким образом, покрытия в системе Zr-Si-B-N по абразивной стойкости покрытия Zr-Si-B-N превосходят Si, стекло и оксидные покрытия.

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 SiO₂ и Nb₂O₅ по износостойкости в 1.5-2 раза, а также по скорости роста, обеспечивая значения 50-60 нм/мин. Оформлен акт испытаний. Оформлено ноу-хау. 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».

Защитные декоративные покрытия CrAlTiBON. Показана перспектива применения сегментных планарных СВС- композиционных мишеней марки СТИМ-4 (TiB-Ti) на промышленных установках для осаждения защитных декоративных покрытий CrAlTiBON с использованием системы с замкнутыми магнитными полями. При увеличении тока от 0 до 5 А происходит повышение роста концентрации бора в покрытиях от 0 до 10 ат. %. Увеличение концентрации бора сопровождалось подавлением столбчатого роста, уплотнением структуры и понижением шероховатости. Наилучшее сочетание механических (твёрдость 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 7.5×10^{-6} мм³/(Нм), потеря массы при абразивном износе 0.04 мкг), показали покрытия с концентрацией бора 2.3 ат. %. Для придания декоративных свойств покрытиям были изучены составы и цветовые характеристики слоёв CrAlTiBON, полученных при введении кислорода в состав рабочего газа на заключительном этапе

осаждения. Получены натурные изделия из литейных сплавов художественного назначения с разработанными двухслойными покрытиями.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами физического осаждения из паровой фазы с использованием СВС-катодов получены износостойкие нанокompозитные 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-CrB₂/a-BN и nc-TiCrCN/a-SiCN/a-C (nc-нанокристаллиты, a-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 $0.4-1.5 \times 10^{-6}$ мм³Н⁻¹м⁻¹, термической стабильности обеспечивается нанокompозиционной 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 нанокompозитные 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 Cr₂AlC типа MAX при распылении мишеней 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 нанокompозиционных покрытий nc-CrB₂/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 нанокompозиционные покрытия nc-CrB₂/a-BN с коэффициентом трения 0.3, приведённым износом 1.2×10^{-6} мм³Н⁻¹м⁻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 MoSi₂, ZrB₂ и 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 SiO₂ при нагреве. Установлена линейная зависимость предельных рабочих температур от концентрации кремния в покрытиях MoSiB. Покрытия MoSiB с содержанием кремния 63 ат.% и бора 4 ат.% превосходят MoSi₂ по жаростойкости, обеспечивая снижение толщины оксидного слоя в 4 раза (1200°C) и 25 раз (1500°C). Введение Zr и Hf при нагреве приводит к подавлению образования и распространения трещин, а также формированию защитных слоёв SiO₂ + ZrO₂, ZrSiO₄ и SiO₂ + HfO₂, HfSiO₄. Жаростойкость покрытий

ZrSiB составляет 1400-1500°C, что существенно превосходит покрытия ZrB₂, которые полностью окисляются при 700°C. Покрытия MoSiB и ZrSiBN повышают прочностные свойства жаропрочных никелевых СЛС-сплавов по данным высокотемпературных испытаний на ползучесть. Неметаллические покрытия SiBCN, полученные с использованием СВС-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 СВС-материалов TiAlCNi, CrAlCNi, MoSiB, ZrSiB и 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 (Ti²⁺) для модификации границы раздела «покрытие-подложка», позволивший повысить адгезионные свойства и достичь значений L_{c2} на уровне 90 Н, что существенно превосходит уровень покрытий, осажденных при постоянном токе методом магнетронного напыления. Процесс испарения керамических СВС-материалов (TiCrB, CrB₂, CrCNiAl) успешно реализован в импульсных катодно-дуговых источниках, для покрытий TiCrBN достигнуты L_{c2}=120 Н. В методе магнетронного напыления с внешней ионизацией реализована бомбардировка поверхности мишеней 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 мишеней 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-ZrB₁₂, h-ZrB₂ 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» (Многокомпонентные наноструктурные покрытия. Наноплёнки), сертификат ASIIN, EUR-ACE® 27/04/2016.

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 ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Полный список публикаций представлен на сайте НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН по ссылке <http://www.shs.misis.ru/personnel.html?family=Kiryukhantsev-Korneev>.

Опубликовано 88 статей в изданиях из перечня ВАК РФ, в их числе 85/68 статьей в рецензируемых изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Scopus/Web of Science. Имеется также 225 публикаций в трудах отечественных и зарубежных конференций, 10 ноу-хау, 2 патента, 4 учебных пособия.

Основные публикации в рецензируемых журналах

1.D.V. Shtansky, A.N. Sheveiko, M.I. Petrzhik, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Levashov, A.L. Yerokhin, A. Matthews. Hard Tribological Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2005, v. 200, p. 208–212.

2.D.V. Shtansky, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveiko, A.E. Kuttyrev, E.A. Levashov. Hard tribological Ti-Cr-B-N coatings with enhanced thermal stability, corrosion- and oxidation resistance // *Surface and Coatings Technology*, v. 202, 2007, p. 861-865

3.F. V. Kiryukhantsev-Korneev, M. I. Petrzhik, A. N. Sheveiko, E. A. Levashov and D. V. Shtanskii. Effect of Al, Si, and Cr on the thermal stability and high-temperature oxidation resistance of coatings based on titanium boronitride. *The Physics of Metals and Metallography*, 2007, Vol. 104, No. 2, pp. 167–174.

4.Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, D.V. Shtansky, M.I. Petrzhik, E.A. Levashov, B.N. Mavrin. Thermal stability and oxidation resistance of Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N films // *Surface and Coatings Technology*, v. 201, 2007, p. 6143-6147

5.C. Paternoster, A. Fabrizi, R. Cecchini, S. Spigarelli, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A. Sheveiko. Thermal Evolution and Mechanical Properties of Hard Ti-Cr-B-N and Ti-Al-Si-B-N Coatings. *Surface and Coatings Technology* 203 (2008) 736-740

6.Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шейко, Е.А. Левашов, Д.В. Штанский. Перспективные наноструктурные покрытия для машиностроения // *Вопросы материаловедения*, 2 (54) (2008) 187-201

7.D.V. Shtansky, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveiko, B.N. Mavrin, C. Rojas, A. Fernandez, E.A. Levashov Comparative investigation of TiAlC(N), TiCrAlC(N), and CrAlC(N) coatings deposited by sputtering of MAX-phase $Ti_{2-x}Cr_xAlC$ targets // *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 3595-3609

8.Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, J.F. Pierson, M.I. Petrzhik, M. Alnot, E.A. Levashov, D.V. Shtansky. Effect of nitrogen partial pressure on the structure, physical and mechanical properties of CrB_2 and Cr-B-N films // *Thin Solid Films*, 517 (2009), 2675-2680

9.D.V. Shtansky, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, I.A. Bashkova, A.N. Sheveiko, E.A. Levashov. Multicomponent nanostructured films for various tribological applications. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 28 (2010) 32–39

10. F. V. Kiryukhantsev_Korneev, N. A. Shirmanov, A. N. Sheveiko, E. A. Levashov, M. I. Petrzhik, and D. V. Shtanskii. Nanostructural Wear Resistant Coatings Produced on Metal Cutting Tools by Electric Arc Evaporation and Magnetron Sputtering // *Russian Engineering Research*, 2010, Vol. 30, No. 9, pp. 909–919

11. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, J. F. Pierson, J. Ph. Bauer, E. A. Levashov, D. V. Shtansky. Hard Cr–Al–Si–B–(N) Coatings with Oxidation Resistance up to 1200°C Glass Physics and Chemistry, 2011, Vol. 37, No. 4, pp. 411–417.
12. F. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. N. Sheveiko, V. A. Komarov, M. S. Blanter, E. A. Skryleva, N. A. Shirmanov, E. A. Levashov, D. V. Shtansky. Nanostructured Ti–Cr–B–N and Ti–Cr–Si–C–N Coatings for Hard Alloy Cutting Tools // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2011, Vol. 52, No. 3, pp. 311–318.
13. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. N. Sheveyko, K. A. Kuptsov, A. V. Novikov, and D. V. Shtansky. Ti–Cr–B–N Coatings Prepared by Pulsed Cathodic-Arc Evaporation of Ceramic TiCrB Target produced by SHS. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2013, Vol. 49, No. 6, pp. 677–681
14. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, D. Horwat, J. F. Pierson, and E. A. Levashov. Comparative Analysis of Cr–B Coatings Deposited by Magnetron Sputtering in DC and HIPIMS Modes. Technical Physics Letters, 2014, Vol. 40, No. 7, pp. 614–617
15. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, J.F. Pierson, K.A. Kuptsov, D.V. Shtansky. Hard Cr–Al–Si–B–(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target. Applied Surface Science, Volume 314, 30 September 2014, Pages 104-111
16. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. V. Bondarev, D. V. Shtansky, E. A. Levashov. Structure and Properties of Nanocomposite Mo–Si–B–(N) Coatings. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2015, Vol. 51, No. 5, pp. 794–802
17. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, E. A. Levashov, D. V. Shtansky, Investigation of the Si–B–C–N Coatings Deposited Using Magnetron Sputtering of SiBC Targets. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2015, Vol. 56, No. 5, pp. 540–547.
18. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, S. O. Andreev, N. V. Shvyndina, E. A. Levashov, A. N. Timofeev, and D. V. Shtansky. The Influence of Si Concentrations on the Oxidation Resistance of Mo–Si–B–(N) Coatings. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2014, V. 55, p. 645.
19. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, J.F. Pierson, M.Ya. Bychkova, O.S. Manakova, E.A. Levashov, D.V. Shtansky. Comparative Study of Sliding, Scratching, and Impact-Loading Behavior of Hard CrB₂ and Cr–B–N Films. Tribology Letters, 2016, 63(3):44
20. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, I.V. Iatsyuk, N.V. Shvindina, E.A. Levashov, D.V. Shtansky. Comparative investigation of structure, mechanical properties, and oxidation resistance of Mo–Si–B and Mo–Al–Si–B coatings. Corrosion Science 123 (2017) 319–327
21. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. N. Sheveyko, M. Lemesheva, S. I. Rupasov, E. A. Levashov Investigation of Si–B–C–N Coatings Produced by Ion Sputtering of SiBC Target Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2017, Vol. 53, No. 5, pp. 873–878
22. F. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. V. Novikov, T. B. Sagalova, M. I. Petrzhik, E. A. Levashov, and D. V. Shtansky. A Comparative Study of Microstructure, Oxidation Resistance, Mechanical, and Tribological Properties of Coatings in Mo–B–(N), Cr–B–(N) and Ti–B–(N) Systems. Physics of Metals and Metallography, 2017, Vol. 118, p. 1136–1146.
23. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, N.V. Shvindina, E.A. Levashov, D.V. Shtansky. Comparative study of Ti–C–Ni–Al, Ti–C–Ni–Fe, and Ti–C–Ni–Al/Ti–C–Ni–Fe coatings produced by magnetron sputtering, electro-spark deposition, and a combined two-step process. Ceramics International 44 (2018) 7637-7646
24. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. E. Kudryashov, E. A. Levashov. Recent achievements on oxidation-resistant coatings Cr-(Al)-Si-B, Mo-(Al)-Si-B, Zr-(Al)-Si-B obtained by magnetron sputtering and pulsed electrospark deposition (Part 1). Galvanotechnik 109 (2018) 748-756
25. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. Yu. Potanin. Structure, Mechanical Properties, and Oxidation Resistance of MoSi₂, MoSiB, and MoSiB/SiBC Coatings. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2018, Vol. 59, No. 6, pp. 698–708
26. F. V. Kiryukhantsev-Korneev, M. V. Lemesheva, N. V. Shvyndina, E. A. Levashov, and A. Yu. Potanin. Structure, Mechanical Properties, and Oxidation Resistance of ZrB₂, ZrSiB, and

- ZrSiB/SiBC Coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2018, Vol. 54, No. 6, pp. 1147–1156
27. Kiryukhantsev-Korneev, P.V.; Amankeldina, Z.S.; Sheveyko, A.N.; Vorotilo, S.; Levashov, E.A. Effect of Boron and Oxygen on the Structure and Properties of Protective Decorative Cr–Al–Ti–N Coatings Deposited by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering (CFUBMS). *Appl. Sci.* 2019, 9, 4977.
28. F. V. Kiryukhantsev-Korneev, I. V. Yatsyuk. Study of ZrSiB Coatings Obtained by Magnetron Sputtering of ZrB₂–20%Si and ZrB₂–50%ZrSi₂ Cathodes *Physics of Atomic Nuclei*, 2019, Vol. 82, No. 11, pp. 1437–1440
29. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. N. Sheveiko, M. I. Petrzhik. Approaches to Increasing the Adhesion Strength of Hard Wear-Resistant Nanostructured Coatings Based on the Ti–B–(Cr, Si, C)–N System. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2019, V. 55, p. 502
30. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, I. V. Iatsyuk. Study of the Behavior of Mo₄₀Si₄₀B₂₀ Coatings in the Temperature Range of 1000–1200°C. *Glass Physics and Chemistry*, 2019, Vol. 45, No. 4, pp. 272–276
31. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.D. Sytchenko, A.Yu. Potanin, S.A. Vorotilo, E.A. Levashov, Mechanical properties and oxidation resistance of Mo-Si-B and Mo-Hf-Si-B coatings obtained by magnetron sputtering in DC and pulsed DC modes, *Surface and Coatings Technology*, Volume 403, 2020, 126373,
32. P.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.E. Kudryashov, A.N. Sheveyko, A.S. Orekhov, E.A. Levashov. Improving the oxidation resistance of Inconel 718 high-temperature nickel alloy using combined surface engineering technology. *Lett. Mater.*, 2020, 10(4) 371–376
33. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, S.A. Vorotilo, E.A. Levashov, Wear-resistant Ti–Al–Ni–C–N coatings produced by magnetron sputtering of SHS-targets in the DC and HIPIMS modes, *Ceramics International*, Volume 46, 2020, Pages 1775–1783
34. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev. Pulsed Magnetron Sputtering of Ceramic SHS Targets as a Promising Technique for. Deposition of Multifunctional Coatings *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2020, Vol. 56, No. 2, pp. 343–357
35. Kiryukhantsev-Korneev, P.V., Amankeldina, Z.S., Levashov, E.A. Effects of Boron Addition on the Structure and Properties of Cr–Al–Ti–N Coatings Obtained Using the CFUBMS System. *Physics of Metals and Metallography* V. 121, 2020, Pages 575–581
36. Philipp Kiryukhantsev-Korneev, Alina Sytchenko, Alexander Sheveyko, Dmitry Moskovskikh and Stepan Vorotylo Two-Layer Nanocomposite TiC-Based Coatings Produced by a Combination of Pulsed Cathodic Arc Evaporation and Vacuum Electro-Spark Alloying. *Materials* 2020, 13, 547
37. Ph V Kiryukhantsev-Korneev, N S Kozlova, E A Levashov. Optical characteristics of NUV-VIS-NIR transparent Zr-Si-B-N hard films for protection of optical and laser devices, *Journal of Physics: Conference Series* 1692 (2020) 012022
38. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. D. Sytchenko, E. A. Levashov. The Effect of Pulse Duration on the Structure and Mechanical, Tribotechnical, and Optical Characteristics of Zr–B–N Coatings Obtained by the PMS Method. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2021, Vol. 57, No. 6, pp. 1223–1231.
39. P. Kiryukhantsev-Korneev; Sytchenko, A.; Pogozhev, Y.; Vorotilo, S.; Orekhov, A.; Loginov, P.; Levashov, E. Structure and Properties of Zr-Mo-Si-B-(N) Hard Coatings Obtained by d.c. Magnetron Sputtering of ZrB₂-MoSi₂ Target. *Materials* 2021, 14, 1932.
40. P. Kiryukhantsev-Korneev; Sytchenko, A.; Kaplanskii, Y.; Sheveyko, A.; Vorotilo, S.; Levashov, E. Structure, Corrosion Resistance, Mechanical and Tribological Properties of ZrB₂ and Zr-B-N Coatings. *Metals* 2021, 11, 1194.
41. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.D. Sytchenko, T.A. Sviridova, D.A. Sidorenko, N.V. Andreev, V.V. Klechkovskaya, J. Polčák, E.A. Levashov, Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo-Si-B coatings obtained by magnetron sputtering of composite targets, *Surface and Coatings Technology*, Volume 442, 2022, 128141,

42. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.D. Sytchenko, V.A. Gorshkov, P.A. Loginov, A.N. Sheveyko, A.V. Nozhkina, E.A. Levashov, Complex study of protective Cr₃C₂-NiAl coatings deposited by vacuum electro-spark alloying, pulsed cathodic arc evaporation, magnetron sputtering, and hybrid technology, *Ceramics International*, Volume 48, Issue 8, 2022, Pages 10921-10931,
43. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.D. Sytchenko, N.S. Kozlova, E.V. Zabelina, E.A. Skryleva, Y.Y. Kaplansky, R.A. Vakhrushev, E.A. Levashov, Structure and properties of protective amorphous ZrBN coating, *Surface and Coatings Technology*, 2022, 128849

Прочие публикации: приглашённые и обзорные доклады

1. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Levashov. PVD of hard nanocomposite coatings using multiphase SHS cathodes - evolution and new horizons (**invited**). International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films - ICMCTF 2021, USA, April 26-30, 2021 (abstract on web-site, B501, <https://eventpilot.us/web/planner.php?id=ICMCTF21>)
2. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Levashov Nanocomposite MeSiBCN (Me: Mo,Zr,Cr,Al,Ti) coatings with high oxidation resistance produced using magnetron sputtering of SHS-cathodes (**invited**). Innovation in Materials for Extreme Environments (IMEE 2017). 22-24 November 2017, Huddersfield, UK, Book of abstracts. P. 29
3. Ph. Kiryukhantsev-Korneev, E. Levashov. Application of composite SHS-cathodes in recent PVD technologies for manufacturing of protective UHTC-based coatings (**invited**). 15th International Conference "Gas Discharge Plasmas and Their Applications" GDP 2021, Ekaterinburg, Russia, September 5–10, 2021, Book of Abstracts, p. 134.
4. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Levashov. MeSiBCN (Me: Ti, Cr, Al, Mo, Zr, Ta) Nanofilms With High Wear-, Oxidation- And Corrosion Resistance Produced In Vacuum Using SHS-Cathodes (**keynote**). 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2020 online) September 14–25, 2020, Tomsk, Russia, Abstracts, p. 551
5. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Е.А. Левашов. Ионно-плазменные покрытия MeSiBN (Me: Ti, Cr, Al, Mo, Zr, Hf) с высокой жаростойкостью в диапазоне температур 1000-1700°C (**пленарный доклад**). XXIII Всероссийская конференция с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям. Санкт-Петербург, Россия, 7-9 октября, 2019, Сборник тезисов. С. 17-18

Прочие объекты интеллектуальной деятельности, созданные при выполнении диссертационной работы

1. Способ получения сверхтвердых наноструктурных покрытий в системе (Ti,Cr)-(Al,Si)-(C,B,N) с повышенной термостабильностью и жаростойкостью методом импульсного магнетронного распыления композиционных СВС-мишеней», Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела ЗИС № 11-164-2010 ОИС от 12 марта 2010 г. Авторы: Левашов Е.А., Штанский Д.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шейко А.Н., Купцов К.А.
2. Технологические режимы ионно-плазменного осаждения сверхтвердых наноструктурных многокомпонентных покрытий, зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности №9-164-2003 ОИС от 23.01.2003. Авторы: Е.А. Левашов, Д.В. Штанский, А.Н. Шейко, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев.
3. Патент 2725941. Д.В. Штанский, Е.А. Левашов, А.Н. Шейко, К.А. Купцов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Е. Кудряшов, Способ вакуумной карбидизации поверхности металлов, приоритет 18.12.2019, дата регистрации 07.07.2020.