

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И. Сатпаева

УДК 667.6

На правах рукописи

БАХЫТУЛЫ НАУРЫЗБЕК

**Изучение формирования структуры и свойств износостойких покрытий
карбонитрида титана при легировании их различными элементами**

6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
PhD, Кенжегулов А.К.
АО «ИМиО», Республика Казахстан
Профессор, к.т.н. Кульдеев Е.И.
КазННТУ им. К.И. Сатпаева

PhD, д.т.н., профессор
Алиев А. Э.
Техасский университет в Далласе,
США

Республика Казахстан
Алматы, 2023

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на перечисленные ниже стандарты:

ГОСТ 7.1-2003 Описание библиографической записи. Общие требования и правила сборки.

ГОСТ 7.32-2001 Отчеты об исследованиях.

ГОСТ 2.105-95 Единая система проектной документации. Общие требования к письменным документам.

ГОСТ 3443-87 Оптическая микроскопия.

ГОСТ 8.417-81 Государственная система, обеспечивающая единство измерений. Измерения физических величин.

ГОСТ 21006-75 Электронная микроскопия.

ГОСТ 2789 – 73 Качество поверхности, текстура, показатели и характеристики.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Покрытие – это нанесённый на объект относительно тонкий поверхностный слой из другого материала.

Карбонитрид титана – это соединение титана, углерода и азота, представляющий с собой керамический материал.

Легирование – добавление в состав материалов примесей для изменения физических или химических свойств основного материала.

Магнетронное распыление – метод, основанный на распылении материала за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа, образующимися в плазме аномального тлеющего разряда.

Скорость осаждения – величина подразумевающий процесс осаждения частиц в определенное время.

Трибологические свойства – это исследования объектов на трение и износ.

Износостойкость – это свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определённых условиях трения, оцениваемое величиной, обратной скорости изнашивания или интенсивности изнашивания.

Скорость износа – это отношение величины износа к времени, в течение которого проходило изнашивание.

Коэффициент трения – величина, применяемая к паре материалов и характеризующая поверхности при их скольжении друг относительно друга.

Контртело – материал в виде шарика, пластины или стержня прикладываемые к исследуемому образцу с определенной нагрузкой и на заданном расстоянии от центра вращения.

Нанотвердость – свойство поверхностного слоя оказывать сопротивление упругой и пластической деформации (или разрушению) при местных контактных воздействиях со стороны другого, более твердого тела (индентора), имеющего определенные форму и размер.

Модуль Юнга – физическая величина, характеризующая способность материала сопротивляться растяжению, сжатию при упругой деформации.

Упорный подшипник – деталь предназначенный для восприятия как радиальных нагрузок, т.е. нагрузок, действующих перпендикулярно оси вала, закреплённому в подшипниках, так и преимущественно нагрузок, действующих вдоль оси вала в одном или в двух направлениях.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АО «ИМиО» – Акционерное общество «Институт металлургии и обогащения»
КазННТУ – Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева
ВКТУ – Восточно-Казахстанский технический университет имени С. Аманжолова
МР – магнетронное распыление
МРУП – магнетронное распыление с усиленной плазмой
МИМР – мощное импульсное магнетронное распыление
СО – скорость осаждения
PVD – методы физического осаждения
КР – катодное распыление
ПН – плазменное напыление
CVD – методы химического осаждения
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
СОМРО – изображение минералов в обратно-рассеянных электронах
ЭДА – энергодисперсионный рентгеновский анализ
ОМ – оптическая микроскопия
СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия
РФА – рентгенофазовый анализ
КТ – коэффициент трения
СИ – скорость износа
УП – упорные подшипники
 $U_{\text{п}}$ – отрицательное смещение потенциала на подложку

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	2
ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	3
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 СОВРЕМЕННЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	13
1.1 Твердые защитные износостойкие покрытия	13
1.2 Общие сведения о структуре и свойстве карбонитрида титана.....	15
1.3 Методы получения покрытий карбонитрида титана.....	16
1.3.1 Катодное распыление	17
1.3.2 Плазменное напыление.....	19
1.3.3 Методы химического осаждения из газовой фазы	21
1.3.4 Реактивное магнетронное распыление	25
1.3.4.1 Осаждение покрытий карбонитрида титана.....	25
1.3.4.2 Осаждение легированных покрытий карбонитрида титана	31
1.4 Области применения покрытий карбонитрида титана.....	39
1.5 Выводы по разделу 1 и постановка задачи исследований	40
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ	42
2.1 Материал мишени и подготовка композиционных мишеней	42
2.2 Материалы подложки и его подготовка к осаждению	43
2.3 Установка для реактивного магнетронного распыления.....	43
2.4 Методы исследования.....	45
2.4.1 Сканирующая электронная микроскопия.....	45
2.4.2 Оптическая микроскопия	46
2.4.3 Сканирующая зондовая микроскопия.....	46
2.4.4 Рентгенофазовый анализ	47
2.4.5 Наноиндентирование	47
2.4.6 Испытание на износ в схеме «шар на диске».....	47
2.4.7 Испытание на износ упорных подшипников с покрытиями	49
2.5 Выводы по разделу 2.....	50
3 ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ И УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ TiCN	51
3.1 Установления оптимальных режимов распыления титановой мишени.....	51
3.2 Исследование осаждения покрытий TiCN на подложку со смещением потенциала	57
3.3 Определение соответствующих параметров осаждения для износостойкого покрытия TiCN	65
3.4 Выводы по результатам раздела 3.....	68
4 ИССЛЕДОВАНИЕ И СОПОСТАВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ TiCN ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ИХ Cr, Zr, Al, Ta.....	69
4.1 Исследование морфологии покрытий на основе TiCN	70
4.2 Исследование структуры и состава покрытий на основе TiCN	74
4.3 Исследование нанотвердости покрытий на основе TiCN.....	76

4.4 Исследование трибологических характеристик легированных покрытий на основе TiCN	77
4.5 Натурные испытания упорных подшипников с износостойкими покрытиями на основе TiCN	84
4.6 Выводы по результатам раздела 4	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	89
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	92
ПРИЛОЖЕНИЕ А	100
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	101

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научно-технологической проблемы.

Твердые и сверхтвердые защитные покрытия находят все большее применение в различных областях техники, включая автомобильную, аэрокосмическую и обрабатывающую промышленность. На сегодняшний день, применение износостойких покрытий в тяжелых рабочих условиях становится все более актуальным. По этой причине проблемам создания тонких твердых покрытий и их применения в производстве деталей машин и инструментов посвящено большое количество исследований [1-2]. Нитриды переходных металлов широко используются в качестве функциональных покрытий, что обосновано комплексом их свойств, таких как: хорошая проводимость, твердость, высокая температура плавления, химическая стойкость и износостойкость [3-4]. Среди них покрытие карбонитрида титана (TiCN) является одним из наиболее привлекательных. Исследованиями трибологических свойств таких покрытий посвящено множество работ [5-6]. Такие покрытия нашли применение в режущих инструментах, в деталях приборо- и машиностроения с целью увеличения продолжительности их срока службы. Они обладают биосовместимостью [7-8], что в сочетании с относительно высокой пластичностью и твердостью, делает этот материал перспективным для применения в медицине.

В настоящее время применяется широкий спектр разработанных и опробованных методик для формирования TiCN покрытий. Они включают физическое осаждение (PVD), химическое осаждение (CVD), методы распыления и др. Каждый из таких методов имеет свои преимущества и недостатки. Из недостатков, свойственных многим методам, можно отметить следующие: плохая адгезия покрытий к подложке, невозможность регулировать их элементный состав, ограниченность в выборе материала подложки [9]. Физические методы осаждения лишены некоторых недостатков. Так, широкое распространение технологий PVD для промышленного применения связано с возможностью получения твердых и долговечных покрытий, которые можно наносить на органические или неорганические подложки [10]. Например, методами магнетронного распыления (MP), катодно-дугового и импульсного лазерного напыления можно наносить TiCN покрытия с высокими триботехническими характеристиками на детали, которые подвергаются воздействию агрессивных сред или экстремальных условий работы.

Метод MP позволяет с контролируемой скоростью осаждать твердые покрытия TiCN с низким уровнем примесей [11]. В зависимости от условий распыления этот метод позволяет получать покрытия различной морфологии и структуры с высокими механическими и трибологическими свойствами. Осаждение TiCN покрытия требует использования реактивных газов в качестве прекурсоров для включения конкретных атомных частиц. Поэтому для распыления тройных соединений как TiCN часто применяют реактивное

распыление в присутствии двух реактивных газов. Процесс более сложен, поскольку оба реакционноспособных газа конкурируют в образовании соединения на мишени, а также в потреблении соединения и конденсации на подложке.

Поскольку химический состав, структура покрытий взаимосвязаны с их механическими свойствами и трибологическими характеристиками, то важно знать, как параметры реактивного магнетронного распыления влияют на структуру и свойства износостойких покрытий на основе TiCN. Кроме того, повышение износостойкости и коррозионной стойкости покрытий TiCN может быть достигнуто путем легирования. На практике для таких целей наиболее часто используют такие элементы, как Zr, Al, Ag, Si, V, Nb и др.

Таким образом, разработка новых составов износостойких покрытий TiCN, оптимально сочетающих нанотвердость, низкий коэффициент трения и износостойкость, посредством их легирования, является актуальной задачей материаловедения и машиностроения. Это, в свою очередь, приводит к поиску новых режимов формирования защитных покрытий.

Основание и исходные данные для разработки темы.

Детали машин и инструменты, работающие в условиях трения, нуждаются в повышении эффективности, устойчивости и износостойкости. Повышение ресурса работы деталей, работающих в условиях трения-скольжения, посредством изменения состава и свойств контактных поверхностей, является важной задачей. Это заставляет ученых и инженеров разрабатывать способы обработки или защиты поверхности деталей, после которых они служат дольше, реже ломаются, являются более эффективно функционирующими. Одним из решений этой проблемы является осаждение на поверхность деталей или инструментов твердых покрытий, которые имеют высокую износо-, термо- и коррозионную стойкость. Покрытия на основе TiCN удовлетворяют этим требованиям. Однако, недостаточность сведений о формировании структуры и свойств износостойких покрытий TiCN легированных различными элементами при осаждении их с применением известных методов, показывает необходимость проведения исследований в данном направлении. Поэтому основанием для разработки темы является необходимость расширения сведений о формировании структуры и свойств износостойких покрытий TiCN, легированных различными элементами, при их формировании методом реактивного МР.

Исходными данными для разработки темы являются: метод получения покрытий - реактивное магнетронное распыление; стехиометрический состав покрытия TiCN - соотношение $(C+N)/(сумма\ металлов) = 1$.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы.

Увеличение срока службы деталей машин и механизмов в промышленности, машиностроении и других отраслях является важной задачей. Решение этой задачи предполагает совершенствование технологии получения износостойких твердых покрытий. Посредством разработки состава, структуры

и свойств таких покрытий можно достичь высоких показателей по повышению срока службы и функциональности деталей машин. Исходя из этого, обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы связано с решением проблемы повышения износостойкости деталей машин или инструментов, повышения их поверхностной твердости.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, патентных исследованиях и выводы из них.

В диссертационной работе приведен анализ современного состояния проблемы и патентных исследований в области получения износостойких покрытий на основе TiCN. Анализ экспериментального материала, научно-технической литературы и патентных исследований в области создания и повышения качеств износостойких защитных покрытий говорит о необходимости глубокого дальнейшего исследования по данной тематике. Причем, важное значение имеют исследования по определению оптимальных параметров напыления с использованием реактивных газов (ток плазмы, давление, соотношение потоков реактивных газов, смещение потенциалов на подложке и др.), и влиянию легирующих элементов на механические и трибологические свойства покрытий TiCN.

Сведения о метрологическом обеспечении НИР.

Результаты исследования по теме диссертации получены с применением современных физико-химических методов анализа, выполненных на стандартных приборах и оборудовании АО «Институт Металлургии и Обогащения» (ИМиО) (лаборатория металловедения, Национальная научная лаборатория), Казахского национального исследовательского технического университета имени К. И. Сатпаева (КазННТУ) (кафедра Материаловедения, нанотехнологии и инженерной физики), Восточно-Казахстанского государственного университета имени С. Аманжолова (ВКГУ) (Научно-исследовательский центр «Инженерия поверхности и трибология»).

Экспериментальные работы по осаждению покрытий проведены в лаборатории металловедения АО «ИМиО» на вакуумной установке магнетронного распыления.

Национальная научная лаборатория по приоритетному направлению «Технологии для углеводородного и горно-металлургического секторов и связанных с ними сервисных отраслей» АО «ИМиО» аккредитована на техническую компетентность в Национальном центре аккредитации Комитета технического регулирования и метрологии – Аттестат аккредитации №KZ.T.02.1138 от 6 апреля 2021 г. на соответствие требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».

Актуальность темы.

Детали и компоненты механизмов и машин должны характеризоваться таким уровнем свойств, чтобы они обеспечивали как долговечность, так и производительность оборудования. Для решения задач по улучшению характеристик поверхностных свойств деталей применяют широкий спектр

твердых покрытий. Покрытие TiCN демонстрирует превосходную механическую стойкость и термическую стабильность. Его трибологические характеристики зависят от метода и условия осаждения, толщины слоя и особенностей структуры [12]. Поэтому большое технологическое значение имеет разработка эффективных способов осаждения покрытий из TiCN с заданным уровнем свойств.

Среди методов осаждения одним из наиболее подходящих для изготовления сверхтвердых и износостойких покрытий является магнетронное распыление постоянным током, используемое как в реактивной, так и в нереактивной среде в условиях высокого вакуума. Возможность варьирования таких параметров и условий осаждения как, смещение потенциала на подложке, скорость потока реакционных и инертных газов, ток плазмы, импульсный режим осаждения, использование композиционной мишени и другие открывают широкие возможности для нанесения покрытий TiCN с улучшенными механическими и трибологическими характеристиками. Определение связи между условиями осаждения и микроскопической структурой, и свойствами осажденных пленок является ключом к определению оптимальных режимах осаждения покрытий с заданными свойствами. Основываясь на описанном выше, тема настоящей диссертационной работы является актуальной.

Новизна темы.

Учитывая перспективность и гибкость МР с помощью легирования покрытия TiCN разными элементами, можно обеспечить его высокую нанотвердость и износостойкость, низкий коэффициент трения и высокую адгезию покрытий к основе и другое. В научной литературе встречается достаточное количество работ по влиянию легирующих элементов на структуру и свойства покрытия на основе TiCN. Однако, результаты исследования влияния легирования алюминием и цирконием покрытия TiCN, осаждаемого при магнетронном распылении, описаны недостаточно широко, что свидетельствует о необходимости проведения дальнейших более глубоких исследований. Информация о влиянии хрома и тантала на свойства покрытия TiCN в научных материалах вовсе не встречается. Поэтому, *новизной темы* диссертационной работы является изучение формирования структуры и свойств износостойких покрытий TiCN при легировании их Cr, Zr, Al и Ta. В диссертационной работе описаны новые и ценные научные данные в области изучения износостойких защитных покрытий TiCN. Впервые при осаждении твердых покрытий на основе TiCN методом реактивного МР применены композиционные металлические мишени с наплавленным легирующим металлом Cr, Zr, Al и Ta. Определено влияние легирующих элементов: Cr, Zr, Al и Ta на структуру, состав и механические, трибологические свойства покрытий из TiCN.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами.

Диссертационная работа выполнялась в лаборатории металловедения АО «ИМиО». Основные положения разрабатывались в рамках грантовых проектов прикладных исследований по теме: «Разработка износостойких,

многофункциональных, композиционных покрытий на основе карбонитрида титана» (№АР08857049, 2020-2022 гг.), финансируемых МОН РК по приоритету «Рациональное использование природных ресурсов, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технология, безопасные изделия и конструкции».

Целью диссертационной работы является изучение влияния режимов реактивного магнетронного распыления композиционных мишеней Ti/(Cr; Zr; Al; Ta) на формирование свойств покрытий карбонитрида титана на подложках из стали марок AISI 304 и титана VT1-0.

Объектом исследований являются износостойкие покрытия на основе карбонитрида титана, легированного различными элементами.

Предмет исследования – химические и фазовые составы; структура и свойства покрытий на основе карбонитрида титана; износостойкость покрытия; процесс осаждения покрытий методом реактивного магнетронного распыления.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом.

Основными задачами диссертационной работы являются:

- определение оптимальных условий осаждения для покрытий карбонитрида титана методом реактивного магнетронного распыления титана;
- исследование морфологии и топографии поверхности, структуры, элементного и фазового состава осажденных покрытий на основе карбонитрида титана на подложках из стали AISI 304 и титана VT1-0;
- установление влияния легирующих элементов, таких как Cr, Zr, Al, Ta на структуру, механические и трибологические свойства покрытий из карбонитрида титана;
- оценка эффективности оптимизированных покрытий на контактной поверхности упорного подшипника при натурных испытаниях.

Каждая приведенная выше задача логически связана с другими задачами и направлена на достижение главной цели диссертационной работы.

Методологическая база.

В диссертационной работе все полученные покрытия были охарактеризованы путем сочетания ряда передовых методов исследования и анализа:

- измерение толщины покрытия и снимки поверхности после трибоиспытаний проведены на металлографическом оптическом микроскопе Leica DM IRM (LEICA, Вецлар, Германия);
- исследование морфологии покрытия и определение его элементного состава выполнено с использованием растрового электронного микроскопического анализатора JEOL JXA-8230 (JEOL, Токио, Япония);
- анализ топографии и шероховатости поверхности покрытия до и после трибоиспытаний осуществлен на зондовом микроскопе JSPM 5200 (JEOL, Токио, Япония);

- измерение площади поперечного сечения дорожки износа покрытий после трибоиспытаний велось профилометром марки 130 (Протон, Зеленоград, Российская Федерация)
- фазовый состав осажденных покрытий изучали по дифрактограммам, полученным с помощью рентгеновского дифрактометра BRUKER D8 ADVANCE (BRUKER, Карлсруэ, Германия);
- испытание на износ покрытий по схеме «шар-на-диске» выполняли с помощью трибометра TRB³ CSM Instruments (CSM Instruments, Пезе, Швейцария);
- результаты измерений твердости покрытий получили на нанотвердомере модели Nanoscan-4D (Nanoscan, Москва, Российская Федерация).

Положения, выносимые на защиту.

- Результаты экспериментального определения оптимальной условия осаждения карбонитридных покрытий при потоках Ar 1,1, C₂H₂ 0,28, N₂ 0,1 л/ч, методом реактивного магнетронного распыления композиционных металлических мишеней Ti/(Cr; Zr; Al; Ta);
- Данные о влиянии легирующих элементов Cr, Zr, Al, Ta на морфологию и топографию поверхности, структуру, элементный и фазовый состав, нанотвердость и коэффициент трения, скорость износа покрытий на основе карбонитрида титана;
- Зависимость механических и трибологических свойств износостойких покрытий на основе TiCN от легирования посредством магнетронного распыления композиционных металлических мишеней Ti/(Cr; Zr; Al; Ta).

1 СОВРЕМЕННЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Твердые защитные износостойкие покрытия

Существует множество разновидностей твердых защитных износостойких покрытий, каждое из которых имеет свои уникальные свойства и применения в различных отраслях промышленности. Некоторые из них включают в себя:

Карбид циркония (ZrC) – обладает высокой твердостью, износостойкостью и химической стойкостью. ZrC покрытие получается путем различных методов, таких как вакуумное напыление, плазменное напыление, химическое осаждение из газовой фазы.

Покрытие ZrC обладает рядом преимуществ. Оно может использоваться для защиты поверхностей от коррозии, а также для увеличения твердости материала. Кроме того, покрытие ZrC может быть применено в различных отраслях промышленности, таких как авиационная, автомобильная и энергетическая промышленности, где требуется высокая стойкость к износу. Одним из основных преимуществ покрытия ZrC является его способность сохранять свои свойства при высоких температурах. Покрытие ZrC может быть использовано в условиях высоких температур, таких как при производстве металлов, где требуется защита поверхностей от высоких температур и коррозии.

Однако, как и любое другое защитное покрытие, ZrC также имеет свои недостатки. Например, процесс получения покрытия может быть дорогостоящим, и не всегда возможно получить однородное покрытие. Кроме того, покрытие ZrC может быть склонно к трещинам, что может снизить его эффективность [13].

Нитрид титана (Titanium Nitride, TiN) – покрытие из соединения титана и азота, получаемое путем осаждения нитрида титана на поверхность материала. Оно обладает высокой твердостью, износостойкостью, термостойкостью и химической стойкостью. Нитрид титана (TiN), основной продукт тонкопленочного покрытия, решает проблемы, связанные с износом. TiN обычно применяется для сталей, закаленных сталей и материалов из нержавеющей стали, где требуется высокая износостойкость. TiN является основным продуктом покрытий физического осаждения из паровой фазы, идеально подходящим для применений, в которых используются дорогостоящие инструменты, такие как литье под давлением, распиловка, нарезание резьбы и формование. Это покрытие также используется в многочисленных медицинских инструментах (имплантаты, хирургические инструменты и т.д.). Как правило, их можно наносить методом физического осаждения из паровой фазы (PVD) напыление, ионное осаждение и химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [13].

Карбид титана (Titanium Carbide, TiC) – это защитное покрытие из соединения, представляющее собой очень прочный и износостойкий материал, который может использоваться в широком спектре промышленных и медицинских целях. Оно обладает рядом уникальных свойств. Вот некоторые из них:

- **Высокая твердость:** TiC обладает очень высокой твердостью, которая может достигать 3000-4000 кг/мм². Благодаря этому TiC покрытия могут выдерживать сильные удары, износ и абразивное воздействие.

- **Химическая стойкость:** TiC покрытие является химически стойким и может быть использовано в условиях, где поверхность подвержена коррозии и окислению.

- **Высокая температурная стойкость:** TiC покрытие обладает высокой температурной стойкостью и может использоваться в условиях высоких температур. Температурный диапазон, в котором TiC покрытие сохраняет свои свойства, составляет от 500 до 1000 °C.

- **Низкий коэффициент трения:** TiC покрытие имеет низкий коэффициент трения, что делает его идеальным для применения в условиях скольжения и износа.

- **Электропроводность:** TiC покрытие является хорошим электропроводником, что может быть важным для некоторых приложений.

- **Биосовместимость:** TiC покрытие обладает высокой биосовместимостью, что делает его применимым в медицинских приложениях, таких как импланты и ортопедические инструменты.

В практике покрытия TiC получают методами CVD, PVD, и что TiC улучшает твердость и износостойкие свойства многих материалов подложки. Однако методы PVD и CVD имеют высокие первоначальные затраты на настройку и эксплуатацию. Поскольку эти методы требуют вакуума и/или защитной атмосферы и требуют квалифицированного персонала [14].

Карбонитрид титана (TiCN) – это керамический материал, получаемый путем нанесения тонкого слоя твердого покрытия на поверхность подложки. Он имеет высокую твердость, прочность и стойкость к износу. TiCN покрытие – это защитное покрытие, получаемое путем напыления тонких пленок из сплава титана, углерода и азота. Это покрытие объединяет свойства титанового карбида (TiC) и нитрида титана (TiN), что делает его идеальным материалом для использования в условиях повышенных нагрузок, трения и износа. Основные свойства TiCN покрытий:

- **Высокая твердость:** TiCN покрытие обладает высокой твердостью, которая может достигать 3000-4000 кг/мм². Это делает его очень устойчивым к истиранию и износу.

- **Химическая стойкость:** TiCN покрытие является химически стойким и не подвержено коррозии.

- **Высокая температурная стойкость:** TiCN покрытие обладает высокой температурной стойкостью и может использоваться в условиях высоких температур. Температурный диапазон, в котором TiCN покрытие сохраняет свои свойства, составляет от 800 до 1000 °C.

- **Низкий коэффициент трения:** TiCN покрытие имеет низкий коэффициент трения, что делает его идеальным для применения в условиях скольжения и износа.

- Высокая прочность при изгибе и растяжении: TiCN покрытие обладает высокой прочностью при изгибе и растяжении, что позволяет ему выдерживать большие нагрузки без повреждений.
- Биосовместимость: TiCN покрытие обладает высокой биосовместимостью, что делает его применимым в медицинских целях, таких как импланты и ортопедические инструменты.

Существует несколько преимуществ карбонитрид титанового покрытия перед другими покрытиями. Во-первых, TiCN обладает высокой твердостью, что позволяет ему сохранять свои свойства при эксплуатации. Во-вторых, карбонитридный слой имеет высокую стойкость к износу и контакту другим материалам, что делает его уникальным в условиях, где поверхность подвергается особенно агрессивному воздействию. Также TiCN обладает хорошими антифрикционными свойствами, что позволяет снизить трение и износ деталей при их длительной эксплуатации. Наконец, карбонитридный слой титана имеет высокую температурную стойкость, что позволяет использовать в условиях высокой температуры [15].

Также на практике встречаются покрытия из *карбида кремния* (Silicon Carbide, SiC), *нитрида хрома* (Chromium Nitride, CrN), *нитрида бора* (Boron Nitride, BN) и другие.

Каждое из этих выше перечисленных видов покрытий имеет свои преимущества и недостатки, и выбор конкретного покрытия зависит от требований к материалу, его свойств и условий эксплуатации.

1.2 Общие сведения о структуре и свойстве карбонитрида титана

Карбонитрид титана представляет собой стойкое керамическое покрытие с превосходными адгезионными, абразивными и механическими свойствами. Он широко используется в промышленной оснастке в качестве защитного покрытия благодаря высокой твердости (3000 HV – по Виккерсу или до 37 ГПа нанотвердости), термической стабильности до 1000 °C и хорошей износостойкости. Более того, его можно наносить на широкий спектр подложек, не только на металлические, но и на керамические и пластмассовые. Благодаря хорошей биосовместимости и нетоксичности его можно использовать также для медицинских хирургических устройств и оборудования для пищевой промышленности.

К настоящему времени принято, что TiCN имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру типа NaCl, принадлежащую пространственной группе Fm-3m, аналогичную структурам TiN и TiC. Точнее, благодаря идеальной растворимости TiC и TiN, предсказываемой их объединенной фазовой диаграммой, можно описать образование TiCN по механизму замещения атомов C в N узлах упорядоченной решетки TiN. На самом деле N более электроотрицателен и требует меньше свободной энергии Гиббса для реакции с Ti по сравнению с C, поэтому частицы TiN с большей вероятностью образуются, а C включается в структуру по механизму замещения [15, с. 26].

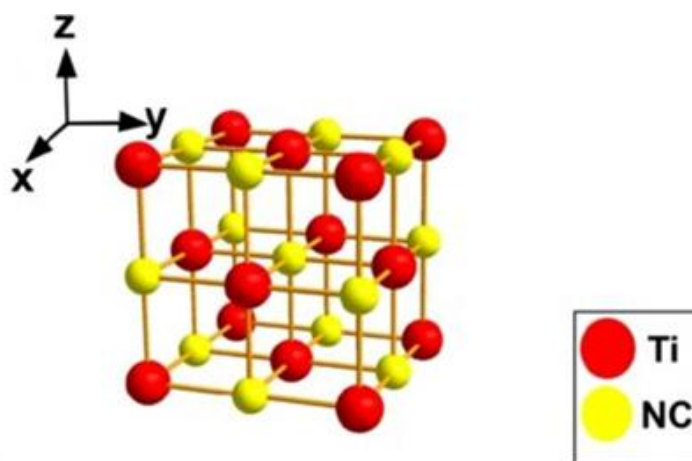


Рисунок 1 – Кристаллическая решетка TiCN [15]

Содержание углерода оказывает существенное влияние на свойства и микроструктуру карбонитридов титана, начиная с прочности связи атомов, что непосредственно влияет на величину параметра решетки. Как сообщается, стехиометрические параметры решетки TiN и TiC составляют соответственно 4,2417 Å и 4,3247 Å. Можно отметить, что параметр решетки TiCN всегда находится между значениями TiN и TiC, как показано в случае $\text{TiC}_{0,2}\text{N}_{0,8}$ и $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$. Это объясняется, если учесть, что С обладает большим атомным радиусом, чем N, поэтому замена более крупным атомом подразумевает более сильное электронное взаимодействие и, следовательно, матричную релаксацию, как и предсказывает правило Вегарда.

В литературе [15, с. 26] сообщается, что параметры решетки, измеренные на тонких пленках TiCN, имеют тенденцию быть выше, чем у объемных материалов. Этот факт объясняется несколькими причинами: различиями в коэффициентах теплового расширения между пленкой и подложкой, внедрением примесей (таких как кислород) или внедрением атомов С и N как следствие неравновесного процесса осаждения; кроме того, это расширение решетки можно объяснить наличием внутренних напряжений, вызванных высокой плотностью границ зерен и дефектами структуры.

Морфология, структура и состав TiCN изучались в нескольких исследованиях. Было показано, что TiCN представляет собой твердый раствор TiN и TiC и сочетает в себе преимущества и характеристики обоих. Особенно в трибологических применениях, где истирание является доминирующим механизмом износа, TiCN превосходит TiN. Это связано с его более высокой твердостью и наличием углерода, действующего как смазка, что приводит к снижению трения и износа. В отличие от покрытий из чистого TiC, которые имеют тенденцию к скалыванию из-за высокого внутреннего напряжения сжатия, в покрытиях TiCN возникает незначительное внутреннее напряжение, что приводит к хорошей адгезии к подложке. Возможность изменения архитектуры покрытия путем изменения структуры и состава покрытия позволяет оптимизировать покрытие TiCN для трибологических применений с

повышенной износостойкостью. Было обнаружено, что трибологическое поведение зависит от подложки, метода осаждения, стехиометрии покрытия, толщины покрытия, адгезии покрытия к подложке, условий работы и т. д. [16].

1.3 Методы получения покрытий карбонитрида титана

В настоящее время методы получения покрытия TiCN в основном состоят физических и химических методов осаждения на поверхность. Среди них более распространёнными являются методы катодного распыления, плазменное напыление и химическое осаждение из газовой фазы (CVD), плазменно-химическое осаждение из газовой фазы (PACVD), физическое осаждение из газовой фазы (PVD). Низкая скорость осаждения и дорогое оборудование для подготовки вышеуказанных способов увеличивают стоимость подготовки покрытия TiCN и ограничивают применение TiCN [17].

1.3.1 Катодное распыление

Катодное распыление (КР) – это метод получения покрытия, при котором материал с поверхности катода с помощью ионизированного газа переносится на поверхность изделия для формирования покрытия. КР позволяет получать химические и равномерные покрытия различных материалов, включая металлы, полимеры, нитриды, оксиды и другие. Процесс КР осуществляется в особом аппарате – распылительной установке, которая состоит из камерного распыления, вакуумной системы, генератора счетчика тока и набора катодов (Рисунок 2).

В процессе работы камеры распыления образуется большой вакуум, куда подается ионизированный газ, который превращается в плазму. Далее на поверхности катода возникает высокочастотное напряжение, вызывающее выделение электронов. Выбивающиеся частицы превращаются в плазму, где ионизируются и выпадают на поверхность подложки, где они уплотняются и образуют тонкие слои.

Важным преимуществом КР по сравнению с испарением является то, что распыление катода не связано с высокой температурой. Соответственно отпадают трудности при напылении тугоплавких материалов и химических соединений.

Для получения качественного покрытия необходимо правильно подобрать параметры процесса, такие как температура, давление, поток газа и время обработки. Также важно иметь чистоту процесса, чтобы избежать формирования дефектов в покрытии. Процесс катодного распыления TiCN является достаточно микроскопическим, если точно контролировать условия процесса, можно получить исключительные покрытия TiCN с определенными свойствами для различных отраслей промышленности.

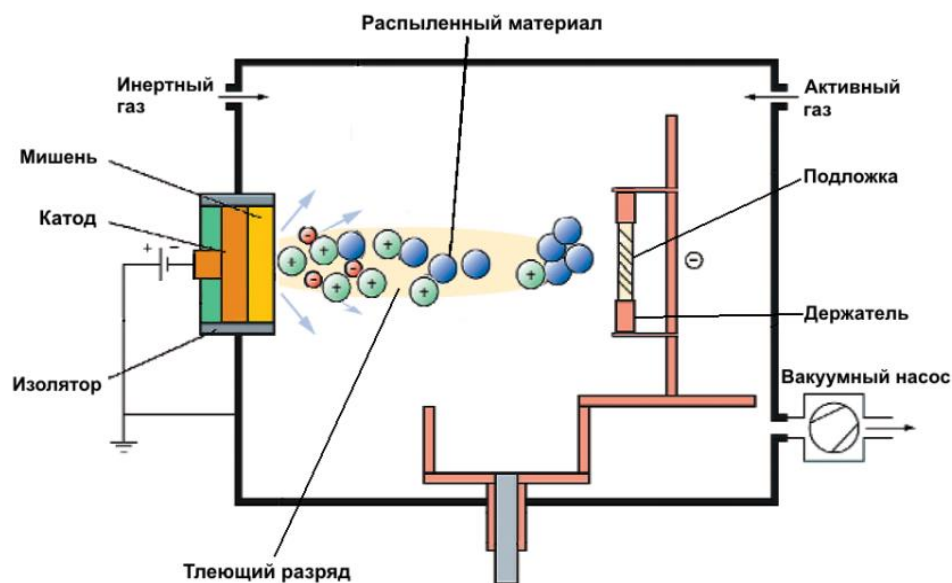


Рисунок 2 – Катодное распыление [18]

Метод КР TiCN может образовываться в при низком вакууме с участием частиц TiCN. Процесс нанесения покрытия происходит при нагреве изделий и подаче газовой смеси в вакуумную камеру. Соотношение газов в смеси формирует свойства покрытий TiCN и может охватывать различные виды покрытий. TiCN получают в атмосфере азота и метана. При катодном распылении TiCN используются титановые катоды, которые иногда изготавливаются с добавлением легирующих элементов. В процессе КР происходит эффект бомбардировки титанового катода, ионами в основном азота. В результате формируется пленка карбонитрида титана на поверхности подложки.

В работе [19] инструменты из модифицированного WC-Co были покрыты слоями TiN и TiCN методом КР. Результаты этого исследования подтверждают потенциал покрытий TiN и TiCN для повышения рабочих характеристик режущих инструментов из композитного материала WC-Co и дифференциации их свойств. Авторами показано, что покрытие TiCN превосходит покрытие TiN с точки зрения адгезии и, таким образом, представляет собой лучшую альтернативу для покрытия, модифицирующего поверхность композитного материала WC-Co.

В недавнем исследовании [20] авторы выявили зависимость между твердостью покрытий, остаточными напряжениями и износостойкостью после осаждения КР, которые существенно влияют на срок службы покрытых материалов. По мнению авторов, на твердость слоя TiCN влияет шероховатость поверхности и частота дефектов. Увеличение концентрации азота приводило к уменьшению макродефектов. Статистический анализ результатов показывает оптимальное соотношение между нанотвердостью и внутренним напряжением, при котором происходит наименьший износ слоя (соотношение твердости и величины напряжения сжатия должно быть примерно равно 10).

Добжанский Л.А. и его коллеги [21] представили исследования градиентных покрытий $Ti(C,N)$ и $(Ti,Al)N$, нанесенных методом катодно-дугового распыления на спеченные инструментальные материалы. По результатам исследования микротвердости покрытий авторы установили, что многокомпонентные и градиентные покрытия на исследуемых материалах вызывают увеличение значения микротвердости на 35-76 %. Нанесение износостойких покрытий на инструментальную твердосплавную, металлокерамическую и оксидно-инструментальную керамику приводит к значительному повышению микротвердости поверхностного слоя.

1.3.2 Плазменное напыление

Плазменное напыление (ПН) – это метод нанесения, при котором промышленный материал подвергается термической обработке с использованием высокотемпературной плазмы. Этот процесс стал происходить путем разогрева порошка, который в процессе ПН приобретает температуру и скорость в струе горячего газа, создаваемого плазматроном. Плазматрон или плазменный генератор – это устройство, в котором электрическая дуга, горящая между катодом и анодом в ограниченном объеме (сопле), раздувается инертным газом, и она превращается в ионизированный газ или плазму. При ПН покрытия на поверхности проявляются в виде микрочастиц, распыляющихся из распыляемой жидкости. Эти частицы попадая на поверхность затвердевают, образуя в дальнейшем покрытие (Рисунок 3).

Метод ПН широко используется в различных отраслях промышленности, включая автомобильную, аэрокосмическую и энергетическую. Получаемые покрытия могут обладать различными свойствами, такими как повышенная стойкость к износу, химическая стойкость, термостойкость и другие. ПН также является экологически безопасным методом, поскольку в нем не используются растворители и другие опасные вещества, такие как хроматы.

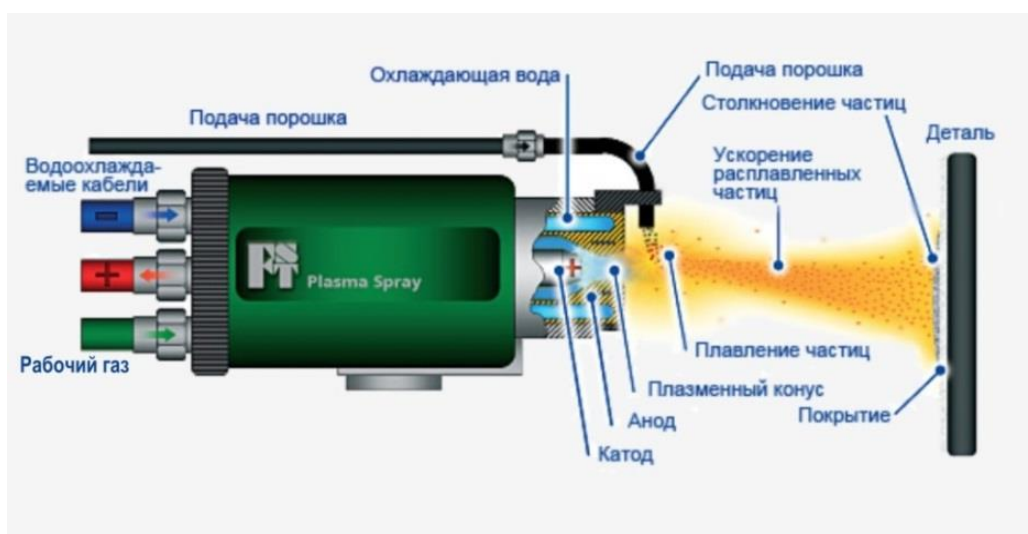


Рисунок – 3. Плазменное напыление [22]

Для получения TiCN методом ПН используются специальные смеси газов в составе с азотом и метаном. Перед началом процесса необходимо подготовить поверхность материала, на которую будет наноситься покрытие. Далее, смесь газов поглощает в плазменном генераторе, где она раскаливается до очень высокой температуры, образуя плазменный поток. Поток направляется на поверхность материала, где он взаимодействует с подложкой и образует слой карбонитрида титана. Полученное покрытие имеет высокую плотность, надежность и износостойкость, что делает его характерным для использования в различных отраслях промышленности.

Группа ученых Хэбэйского технологического университета впервые изготовили TiCN с использованием технологии реактивного плазменного напыления в реакционной камере, которая была заполнена азотом и ацетиленом (N_2 и C_2H_2). Процесс идет следующим образом, в пистолете плазменного напыления зажигается дуга, после C_2H_2 и N_2 заполняют реактивную камеру, расположенную в передней части пистолета ПН. Затем порошок чистого титана, переносится в плазменную струю и вступает в реакцию в камере азота и ацетилена. Расход C_2H_2 и N_2 составляет 250 л/ч. В результате, микротвердость по Виккерсу покрытия TiCN составляло 1659,11 HV [23].

В статье J. He [24] было описано осаждение и характеристики наноструктурированных покрытий из TiCN с использованием реактивного ПН с использованием порошков Ti-графита в атмосфере азота. Для получения покрытий TiCN использовали установку атмосферного плазменного напыления GP-80B. Исходное сырье вводилось в плазменную струю и реагировало с азотом в камере реактивного газа, после чего в течение нескольких минут были получены покрытия TiCN толщиной более 200 мкм. Используемые параметры ПН: ток (400 А), мощность (30 кВт), расход азота (40 л/мин) и расстояние напыления (50 мм). Результаты исследования показали, что покрытия TiCN в основном состоят из богатой углеродом фазы $TiC_{0,7}N_{0,3}$. Наличие связи C-sp² указывало на наличие остаточного графита в покрытиях $TiC_{0,7}N_{0,3}$. Покрытие имело типичную наноструктуру с равноосными зернами размером 90 нм. Полученное покрытие TiCN имело высокую твердость ~1674 HV и продемонстрировало лучшую износостойкость, чем покрытия TiN, с низким коэффициентом трения 0,28 при 980 Н.

В научной работе Qin Y. [25], покрытия из TiCN были успешно изготовлены методом реактивного ПН из агломерированного Ti-графитового сырья в реактивной атмосфере азота. Во время процесса исходное сырье (Ti-графит или Ti) непосредственно впрыскивалось в струю плазмы и реагировало с окружающим N_2 для синтеза продуктов TiCN или TiN. В данной работе толщина связующего покрытия Ni/Al и покрытия TiCN составляла 50-100 мкм и 300-400 мкм, соответственно. Микроструктуру и морфологию авторы охарактеризовали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Механические и

трибологические характеристики были измерены с помощью тестера наноиндентирования, тестера на растяжение и трибометра. Результаты показывают, что в покрытиях формируются типичные равноосные зерна размером около 40-90 нм. Напыленное покрытие состоит из наноразмерных кристаллических фаз $TiC_{0.7}N_{0.3}$ и Ti_2O с некоторыми аморфными фазами, которые напрямую влияют на механические и трибологические свойства покрытия. По сравнению с покрытием TiN покрытие TiCN демонстрирует более высокую твердость со значениями 27,1 ГПа. Это может принести пользу покрытию TiCN, обладающему высокой стойкостью к деформации для уменьшения повреждений от ударов и износа.

1.3.3 Методы химического осаждения из газовой фазы

Методы нанесения тонких пленок путем химического осаждения делятся на следующие основные группы:

- химическое осаждение из паровой фазы (Chemical Vapor Deposition - CVD), когда формирование пленки происходит в результате химической реакции на подложке.

- плазмохимического осаждения (PCVD) – это метод формирования высококачественного тонкопленочного покрытия из газовой фазы, использующий плазменный разряд для разложения реакционного газа на активные радикалы.

- химическое осаждение из газовой фазы при атмосферном давлении (APCVD — Atmospheric Pressure CVD).

- LPCVD (Low Pressure CVD) – это процесс при пониженном давлении в реакторе.

- MOCVD (Metal organic chemical vapor deposition) – процесс с использованием металлоорганических прекурсоров.

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)

Химическое осаждение из газовой фазы можно определить, как конденсацию газообразных (парообразных) элементов или соединений с образованием твердых осадков. Отличие от методов физического осаждения заключается в том, что состав газовой фазы и состав осадка существенно различаются. Осадки образуются в результате большого количества химических реакций, протекающих в газовой фазе вблизи от поверхности подложки и на самой ее поверхности, что в значительной мере усложняет процесс осаждения, но делает его гораздо более универсальным и гибким.

Сущность этого метода состоит в том, что газовая смесь, содержащая пары летучих соединений, пропускается над нагретой поверхностью, где происходит реакция восстановления или термической диссоциации с образованием металла или соединения.

Существуют два типа печей для CVD процессов: первое имеет горизонтальную конфигурацию, второе вертикальную. Реакторы с горизонтальной конфигурацией с горячими стенками наиболее распространены для CVD процессов. Они представляют собой изотермическую печь, как

показана схематично на рисунке 4. Подложка, на который требуется нанести покрытие, расположена внутри камеры, обычно сделанной из кварца, а вокруг камеры находится нагревательный элемент. Подложка нагревается до нужной температуры и в реактор подаются газы нужных веществ, которые вступают в химические реакции. Осаждение пленки на поверхности подложки может происходить как при пониженном давлении в реакторе (единицы – десятки Торр), так и при атмосферном давлении.

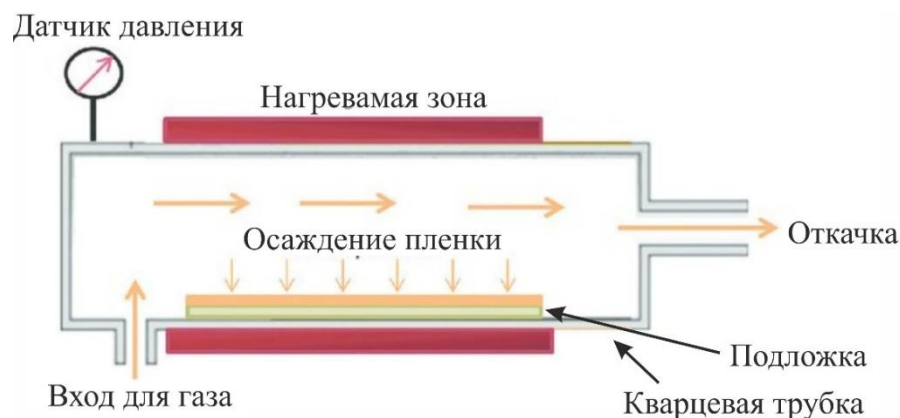


Рисунок 4 – Реактор с горячими стенками [26]

Для получения TiCN методом CVD используются органические компоненты, содержащие атомы выброса и азота, такие как ацетилен, метиламин и другие. Компоненты возникают в экспериментальной камере с помощью газовых потоков, где они реагируют на поверхности титановой подложки. Процесс CVD обычно проводят при высоких температурах (от 700 до 1000 °C) и при низких давлениях (от 10 до 100 Торр). Во время процесса возникает слой TiCN на поверхности подложки. Кроме того, для увеличения скорости реакции и повышения качества покрытия на подложку может быть нанесено покрытие из металлических катализаторов, таких как никель или палладий.

Полученные покрытия TiCN могут иметь различные свойства в зависимости от условий процессов CVD, такие как состав, толщина и морфология пленки. Эти свойства были рассчитаны путем изменения параметров процесса, таких как температура, давление и состав газовой смеси.

Ученый Pierson X.O. [27] в своих исследованиях твердых износостойких покрытий, полученных химическим осаждением из паровой фазы карбонитридов титана, занимался разработкой процесса с верхним температурным пределом 650 °C и установлением связи между свойствами покрытий и параметрами осаждения. При использовании аминов в качестве источника углерода и азота были получены однородные и прочные покрытия при температурах осаждения от 550 °C до 650 °C, при условии, что стальная подложка гальванически покрыта никелем или кобальтом для предотвращения образования межфазных хлоридов железа.

Вон Файандт и его команда [28] синтезировали TiCN методом CVD из

реакционной газовой смеси TiCl_4 , CH_3CN , H_2 и N_2 . Осаждение CVD проводили в течение 155 мин при скорости роста 0,67 мкм/ч с использованием следующих параметров: $T = 830\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 8,0\text{ кПа}$, $P_{\text{TiCl}_4} = 0,26\text{ кПа}$, $P_{\text{CH}_3\text{CN}} = 0,04\text{ кПа}$, $P_{\text{H}_2} = 0,7\text{ кПа}$ и $P_{\text{N}_2} = 7,0\text{ кПа}$. Состав газовой фазы был смоделирован с помощью термодинамических расчетов, и была измерена скорость роста процесса CVD при замене H_2 на N_2 , при этом сумма парциальных давлений $\text{H}_2 + \text{N}_2$ поддерживалась постоянной. Молярное соотношение N_2/H_2 варьировалось от 0 до 19. В качестве подложки использовался монокристаллический сапфир. Авторы обнаружили, что низкие молярные соотношения (молярное отношение N_2/H_2 ниже 0,6) приводят к увеличению скорости роста TiCN до 22% по сравнению с осаждением без добавления N_2 .

В результате контроля ориентации и микроструктуры твердость покрытия TiCN может быть увеличена с 22 ГПа до 37 ГПа, что является самым высоким значением, измеренным для данного типа покрытия. Самая высокая твердость наблюдалась для слоев, выращенных с соотношением N_2/H_2 , превышающим 9 (парциальное давление $\text{N}_2 \leq 7\text{ кПа}$). Незначительные напряжения сжатия в слоях, нанесенных при парциальных давлениях N_2 7 и 7,3 кПа, могли бы частично объяснить повышенную твердость. Возможности настройки твердости слоя позволяют адаптировать инструмент с покрытием к различным операциям резки металла.

Плазмохимического осаждения (PCVD)

PCVD – это метод формирования высококачественного тонкопленочного покрытия из газовой фазы, использующий плазменный разряд для разложения реакционного газа на активные радикалы. В современных CVD процессах используют два типа плазмы: тлеющий разряд (не является изотермической) и дуговой разряд (изотермичен).

В процессе плазмохимического осаждения реакционный газ, подаваемый в камеру-реактор, диссоциирует в разряде и образовавшиеся радикалы реагируют с поверхностью подложки и тем самым образуют тонкопленочное покрытие. Отличительной особенностью данного метода является относительно низкая температура процесса (400 °C), что положительно влияет на скорость процесса и ряд других параметров. Кроме того, PCVD может использоваться для нанесения покрытий на сложные геометрические формы и на материалы с точной теплопроводностью, такие как полимеры и керамика. Это делает PCVD эффективным методом для производства функциональных покрытий на различных материалах.

В случае получения TiCN методом PCVD реактивным газом является смесь азота (N_2) и метана (CH_4), которая затем подвергается плазменной обработке. В процессе PCVD вакуумная камера включает смесь газов, обычно состоящую из газа-носителя (например, азота), газа-прекурсора (например, титана тетрахлорида) и газа-плазмообразователя (например, азота или газа). После создания плазмы в корпусе газы реагируют между собой и на поверхности подложки, образуя тонкую пленку TiCN .

Процесс получения карбонитрида титана методом PCVD можно разбить на

возможные этапы:

1. Подготовка поверхности титановой продукции путем ее очистки от загрязнений. Обычно это происходит путем обработки изделий в вакуумной среде при высокой температуре.
2. Загрузка продукции в вакуумную камеру, где осуществляется процесс PCVD. В камере вводится смесь реактивных газов, азота и метана.
3. Создание плазмы в движении. Это может быть реализовано путем использования магнитной или радиочастотной плазмы.
4. Взаимодействие плазмы и реактивных газов на поверхности подложки. В результате этого на поверхности подложки наносится покрытие TiCN.
5. Выгрузка подложки из вакуумной камеры после завершения процесса.
6. Проверка качества полученного покрытия карбонитрида титана.

Одним из преимуществ PCVD является способность контролировать характеристики и свойства, получаемые путем изменения параметров процесса, таких как состав газовой смеси, температура процесса и мощность плазмы. Это позволяет получить покрытие с ощущением, плотностью, микроструктурой, механическими свойствами и химическим составом.

Авторы статьи [29] описали основные исследования и разработку процесса PCVD для покрытия инструментов из твердого металла. С помощью процесса можно получать покрытия из TiN, TiC и TiCN. Из-за низкой температуры осаждения можно избежать любой потери ударной вязкости подложек. Даже вставки сложной формы могут быть покрыты очень равномерно без какого-либо смещения подложек во время процесса покрытия. Такие свойства, как скорость осаждения, твердость, состав, адгезия и характеристики поверхности, привели к широкому спектру применений. Эксперименты проводились в диапазоне температур 400-600 °C и в диапазоне давлений от 50 до 500 Па. Было обнаружено, что такие свойства, как микротвердость, микроструктура, химический состав и скорость роста, очень сильно зависят от используемых параметров осаждения. Скорость роста варьировалась от 0,5 до 10 мкм/ч. С помощью импульсного метода PCVD авторы обнаружили, что слои TiN, TiC или TiCN могут наноситься как одиночными, так и множественными покрытиями в каждой последовательности.

Мохаммад Абеди и его коллеги [30] чтобы увеличить адгезию нанокompозитного покрытия TiSiCN, нанесенного методом PECVD на инструментальную сталь ASTM H13 для горячей обработки, использовали функционально градиентный промежуточный слой Ti/TiN/TiCN и исследовали его влияние на структурные и механические свойства покрытий TiSiCN. С этой целью покрытия TiSiCN наносятся на плазменно-азотированную инструментальную сталь H13 для горячей обработки с функционально градиентным промежуточным слоем Ti/TiN/TiCN и без него. Первый набор выдерживали в печи в течение 3 ч для получения однослойного покрытия TiSiCN. Вторым комплектом сначала покрывали слоем титана путем подачи в печь водорода, аргона и TiCl₄. Затем в печь вводили азот, увеличивая скорость потока на 1 куб.см/мин до постоянного уровня в 30 куб.см/мин. Аналогичным образом

осуществляли добавление метана, увеличивая скорость потока на 0,33 куб.см/мин до конечного постоянного значения 10 куб.см/мин. Наконец, пары SiCl_4 подавали в печь, после чего процесс осаждения продолжался в течение 3 ч. Все процессы осаждения и плазменного азотирования проводились в аппарате для химического осаждения из паровой фазы с усилением плазмы постоянного тока (pulsed-DC PECVD) производства компании Plasma Fanavar Amin (PFA). По результатам элементного состава как однослойные, так и градиентные покрытия TiSiCN имеют сходный состав. Оба покрытия TiSiCN имеют нанокompозитную структуру, состоящую из нанокристаллов TiCN размером 10-60 нм, встроенных в матрицу аморфного карбонитрида кремния. Оба покрытия TiSiCN демонстрируют одинаковую твердость и модуль упругости; тем не менее, на основании испытания на царапанье нормальная сила для образования трещин и силы для отслоения увеличилась для градуированного покрытия на 117% и 40%, соответственно, по сравнению с однослойным покрытием. Повышение ударной вязкости и адгезии покрытия с прослойкой привело к уменьшению объема износа на 75 %. Отсюда сделан вывод, что введение градиентной прослойки на границе раздела плазменно-азотированной подложки из стали H13 и покрытия TiSiCN значительно улучшает адгезию, ударную вязкость и износостойкость покрытия.

В настоящее время технология PCVD используется в качестве стандартной технологии покрытия твердосплавных вставок.

1.3.4 Реактивное магнетронное распыление

Магнетронное распыление – это процесс нанесения покрытия в вакууме с помощью специально сформированного магнитного поля, приложенного к мишени. Стандартная схема МР в процессе осаждения покрытий TiCN представлена на рисунке 5. Типичная установка для осаждения покрытий включает в себя вакуумную камеру, магнетрон, систему охлаждения, источник питания (DC или RF), откачные насосы и другие дополнительные приборы для измерения. Осаждение материалов на основе соединений металлов требует в некоторых случаях использования реактивных газов в качестве прекурсоров для включения необходимых атомов. Этот метод называется реактивным МР и широко применяется для низкотемпературного осаждения соединений произвольной стехиометрии [31].

1.3.4.1 Осаждение покрытий чистого карбонитрида титана

Покрытия TiCN получают с помощью МР на постоянном [32-36] и переменном [10,37] токе в условиях работы магнетрона в сбалансированном и не сбалансированном режиме [38-39]. На процесс осаждения твердых покрытий из TiCN непосредственное влияние оказывают параметры, в частности, давление рабочей атмосферы, состав и соотношение реакционных газов, мощность тока, подаваемого на магнетрон, потенциал смещения и температура подложки, состав мишени и многое другое. Рассмотрим влияние этих параметров на структуру, состав и свойства покрытий TiCN .

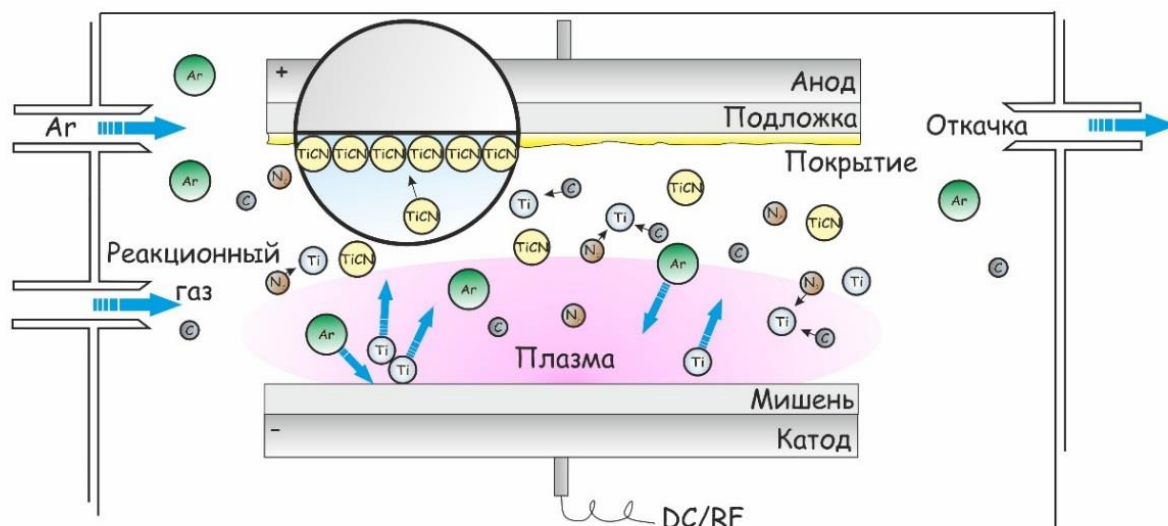


Рисунок 5 – Стандартная схема реактивного МР и процесс осаждения покрытий [31]

Многочисленные исследования направлены на получение и улучшение трибологических свойств нанокompозитных покрытий TiCN [6, 40]. Для улучшения трибологических свойств покрытий TiN и TiC эффективным способом является формирование нанокристаллов в аморфной матрице осаждаемого соединения, что приводит к повышению твердости и снижению трения [41, 42].

Содержание углерода в покрытиях TiCN существенно влияет на конечные свойства покрытия. Из результатов следующих исследований определено, что присутствие аморфного углерода и углерода sp^2 в композитных пленках значительно снижает коэффициент трения (КТ) и скорость износа (СИ) [32,36], увеличение содержания углерода дает результаты аналогичные уменьшению напряжения смещения на подложке [34] и снижает коррозионную стойкость [35]. В работе [34] приведены детальные рентгеноструктурные исследования покрытий TiCN в зависимости от содержания углерода. По их результатам были сделаны следующие заключения: 1) подвижность адатома уменьшалась с увеличением содержания углерода в покрытии; 2) измеренный параметр решетки согласуется с опубликованными литературными данными для стехиометрических покрытий TiN; 3) наблюдаемая микродеформация как функция содержания углерода в покрытии, увеличивалась с повышением содержания углерода. Результаты электрохимических экспериментов, описанных в работе [35] показали, что коррозионная стойкость покрытий TiCN снижается с увеличением содержания в них углерода. Авторы объясняют это повышением плотности дефектов таких покрытий, не смотря на их высокую твердость и адгезию к подложкам. На структуру пленки напрямую влияла ее толщина, и значения остаточного напряжения были выше для более тонких покрытий (1 мкм).

При осаждении покрытий TiCN используют титановую или комбинированную мишень. В последнем случае, мишень можно изготовить из порошков титана и углерода в разных соотношениях или собирая мишень из отдельных сегментов, дисков. Например, в работе [36] композитные покрытия TiN/(a-C) были нанесены с различным соотношением графита к Ti (G/Ti) в единой мишени на сталь при 200 °С. Соотношение G/Ti в мишени было 0,5, 1,0, 2,0 (рисунок 6а). Полученные покрытия демонстрировали ориентацию (222) и столбчатую структуру при более низком соотношении G/Ti. Трибологические свойства покрытий были испытаны на трибометре шар-на-диске в условиях отсутствия смазки, при относительной влажности воздуха 60%, с использованием в качестве контртела закаленного стального шарика HRC62 при нормальной нагрузке 1.0 Н. Результаты показали, что присутствие аморфного углерода в композитных пленках значительно снижает КТ и СИ [36]. В аналогичном направлении провели исследования авторы работы [32], где нанокompозитные покрытия TiCN получали при постоянном токе из комбинированной мишени Ti/C при различном расходе азота. При увеличении потока азота в диапазоне от 0 до 30 см³/мин (sccm) при рабочем давлении 0.3 Па увеличивается, как кристалличность, так и содержание углерода sp² в покрытиях. КТ и СИ могут быть значительно уменьшены за счет увеличения содержания углерода sp². На рисунке 6б показаны КТ и СИ покрытий, полученных при разных расходах азота. По результатам работы [32] можно сказать, что при скорости потока азота 30 см³/мин покрытие TiCN может обеспечить сочетание высоких значений твердости, ударной вязкости и износостойкости.

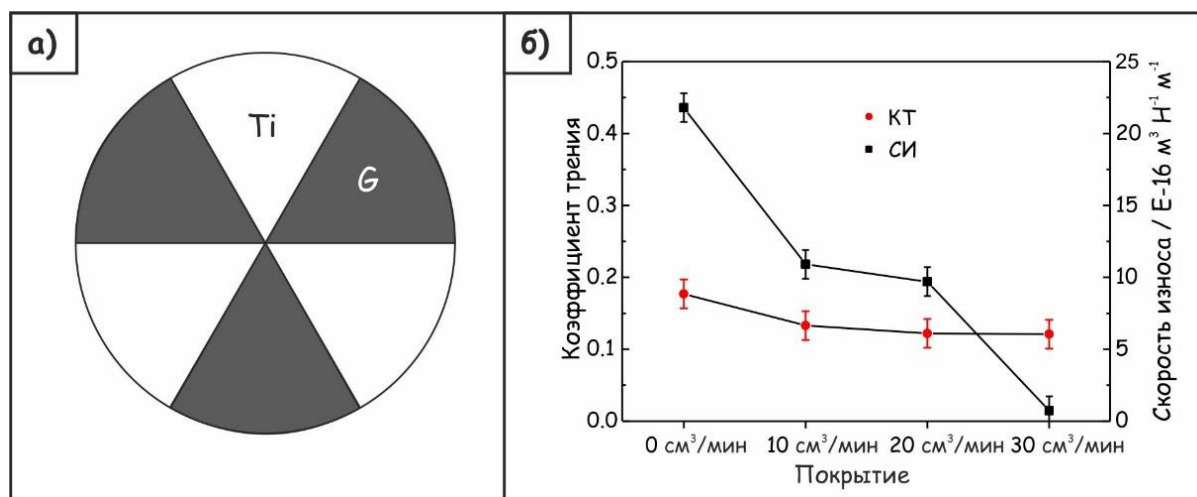


Рисунок 6 – Эскиз комбинированной мишени с соотношением G/Ti = 1,0 [36] (а) и КТ и СИ покрытий (б) [32]

Для улучшения адгезионных свойств между карбонитридным покрытием и подложкой некоторые исследователи считают необходимым напыление слоя из чистого титана. Как утверждают авторы работ [10, 32, 43, 44], это способствует увеличению плотности зародышеобразования и снижению

шероховатости поверхности покрытия.

В рассмотренных выше работах покрытия осаждались методом МР при постоянном токе. Авторами работ [10, 37] показано, что покрытия, осаждаемые в условиях высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР), не уступают по трибомеханическим свойствам покрытиям, полученным при постоянном токе. Saoula N. и его коллеги [10] исследовали влияние смещения потенциала подложки на структуру и свойства покрытий TiCN. Покрытия TiCN были выращены на кремниевых и стальных подложках методом ВЧМР при распылении мишени из чистого титана в газовой смеси Ar-CH₄-N₂. Триботехнические свойства покрытий были исследованы путем их испытаний в паре с шариком из оксида алюминия на воздухе. Экспериментальные результаты показали снижение скорости осаждения с 31 до 9 нм/мин при увеличении напряжения смещения подложки от U_п = 0 до -100 В соответственно. Покрытие, осажденное при 0 В, было аморфное, тогда как покрытия, осажденные при подаче на подложку напряжения смещения, имели гранцентрированную кубическую структуру с преимущественной ориентацией роста (111). Результаты также показывают, что покрытия TiCN, осажденные при напряжении подложки -70 В, имели максимальную твердость 39 ГПа и показали лучшую износостойкость при минимальной СИ и более низком КТ 0,13. При увеличении напряжения смещения от 0 до -70 В твердость увеличилась с 16 до 39 ГПа, а затем немного снизилась до 38 ГПа при дальнейшем его увеличении до -100 В, как показано на рисунке 7.

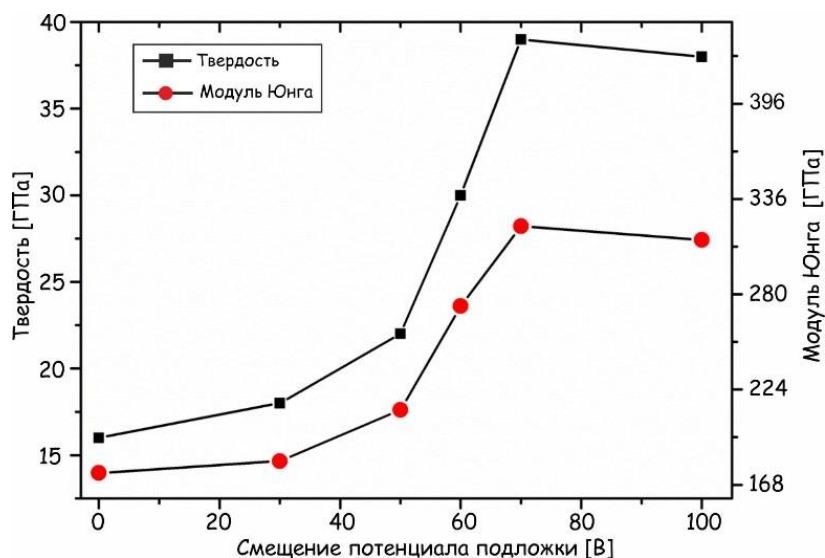


Рисунок 7 – Твердость и модуль Юнга покрытия TiCN в зависимости от приложенного смещения потенциала подложки [10]

В работе [37] сравнили механические свойства покрытий TiN, TiC и TiCN, нанесенных методом ВЧМР. Мощность плазмы во время осаждения поддерживалась на уровне 200 Вт. Твердость покрытий TiN, TiC и TiCN оценивалась с помощью теста наноиндентирования. Все тонкопленочные

образцы показали повышенную твердость с увеличением приложенного отрицательного напряжения смещения до -75 В. Повышение твердости объясняли изменением морфологии поверхности. Твердость пленок TiN, TiCN и TiC повышалась от 4,9 до 34,1 ГПа, от 16 до 39 ГПа и от 9,8 до 26,97 ГПа соответственно.

Трибологические свойства покрытий существенно зависят от условий испытаний. Авторами Wang Q. и др. [45] по результатам испытаний покрытий TiCN на подложках из твердых сплавов на основе WC на трибометре по схеме «шар на диске», была показана существенная зависимость скорости износа и коэффициента трения от скорости трения и величины нагрузки. Измерения проводились относительно шариков из SiC и сталей SUJ2 и SUS440C при нормальной нагрузке от 3 до 12 Н и скорости скольжения от 0,1 до 0,4 м/с. Было показано, что трибологические свойства пары TiCN/SiC лучше при трении в воде, чем на воздухе [45, 46]. Температура также является одним из важных параметров при исследовании износостойкости покрытия. В этом направлении провели работу Polcar T. и другие [16]. Они исследовали трибологические характеристики покрытия TiCN при повышенных температурах. Испытания проводилось по схеме «палец на диске» с использованием в качестве контртела шариков из подшипниковой стали 100Cr6, Al_2O_3 и Si_3N_4 . Результаты испытаний образцов при температурах ниже 200 °C, и до 400 °C представлены на рисунке 8.

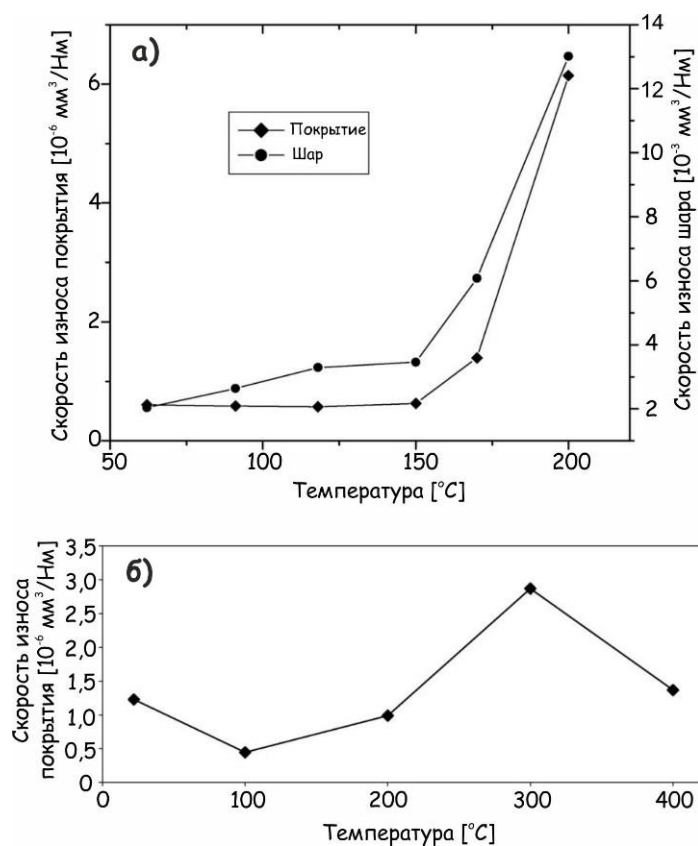


Рисунок 8 – Зависимость СИ покрытия и шара из 100Cr6 (а) и Si_3N_4 (б) от температуры [16]

Все испытания на износ проводились при нормальной нагрузке 5 Н при линейных скоростях от 0,04 м/с до 0,3 м/с в течение до 30000 циклов. Результаты показали, что повышение температуры увеличивает КТ и СИ покрытия TiCN при скольжении по шарикам 100Cr6. Напротив, для шаров Si₃N₄ трение и износ не зависели от температуры [16, 46]. В работе [33] этих же авторов показаны результаты сравнения трибологического поведения покрытий TiN, TiCN и CrN в аналогичных условиях испытания при температуре до 500 °С, с линейной скоростью 4 см/с, в течение 5000 циклов. Эти результаты свидетельствуют, что покрытие TiCN может работать как износостойкое покрытие при высоких температурах [33].

Таким образом, широкий спектр исследований по получению и изучению механических свойств покрытий TiCN свидетельствуют о большом интересе в научном сообществе к ним, как к перспективным износостойким покрытиям.

Осаждение многослойного покрытия TiCN

В последнее время появились покрытия нового поколения на основе TiCN, такие как многокомпонентные (TiAlCN, TiNCO) [47, 48], многослойные (TiN/TiCN/TiC) [49], градиентные (Ti/TiN/TiCN) [50] и композитные [32, 36] покрытия. Авторы этих исследований считают, что свойства этих новых покрытий на основе TiCN лучше, чем у традиционных покрытий TiCN. Обычно, толщина покрытия TiCN варьируется в интервале от нескольких нанометров [32] до 4-5 мкм [10]. В случае многослойных покрытий этот показатель может быть больше и превышать в несколько раз, при этом они показывают хорошую химическую стабильность, превосходные механические свойства, а также отличную износостойкость и коррозионную стойкость. Например, SuY.L. и его коллеги [51] обнаружили, что многослойные покрытия TiN/TiCN/TiN толщиной 7 мкм, содержащие двухслойный TiN (2 мкм) и TiCN (2 мкм) с верхним слоем TiN (3 мкм) имели высокую износостойкость, но покрытия толщиной около 9 мкм показали низкую износостойкость из-за плохой адгезии. Аналогичное покрытие из TiN/TiCN/TiC получили авторы работ [52]. Результаты испытаний на царапание и наноиндентирование показали, что наилучшие механические свойства имело покрытие с твердостью 19.96 ГПа и значениями критической нагрузки 25 Н, осажденное на подложке Ti6Al4V.

Известно, что увеличение толщины покрытия не только способствует продлению срока службы, но также серьезно влияет на адгезию между покрытием и подложкой. Авторы работы [53] утверждают, что возможным решением этой проблемы является формирование градиентной структуры и состава многослойного покрытия. Они осаждали толстое многослойное покрытие TiN/TiCN толщиной 23.5 мкм на кремний и сталь (рисунок 9а). Было обнаружено, что внутренние слои TiCN состояли из смеси нанокристаллической фазы TiCN и аморфного углерода, а слои TiN имели наностолбчатую структуру. По результатам испытаний на царапание и наноиндентирование покрытие показало высокую адгезию и удовлетворительную твердость даже при толщине 23.5 мкм (29,0 Н и 21,4 ГПа), как видно из результата склерометрии на рисунке 9б. Результаты трибологических испытаний показали, что износостойкость

такого покрытия по сравнению с другими тонкими твердыми пленками не уменьшилась, но срок его службы был продлен за счет большой толщины (>11 часов). На рисунке 9в представлена кривая трения многослойной пленки TiN/TiCN. Заметно, что КТ такого покрытия демонстрирует хорошие характеристики и имеет определенные колебания, что связано с составом переходного слоя и поверхности трения [53].

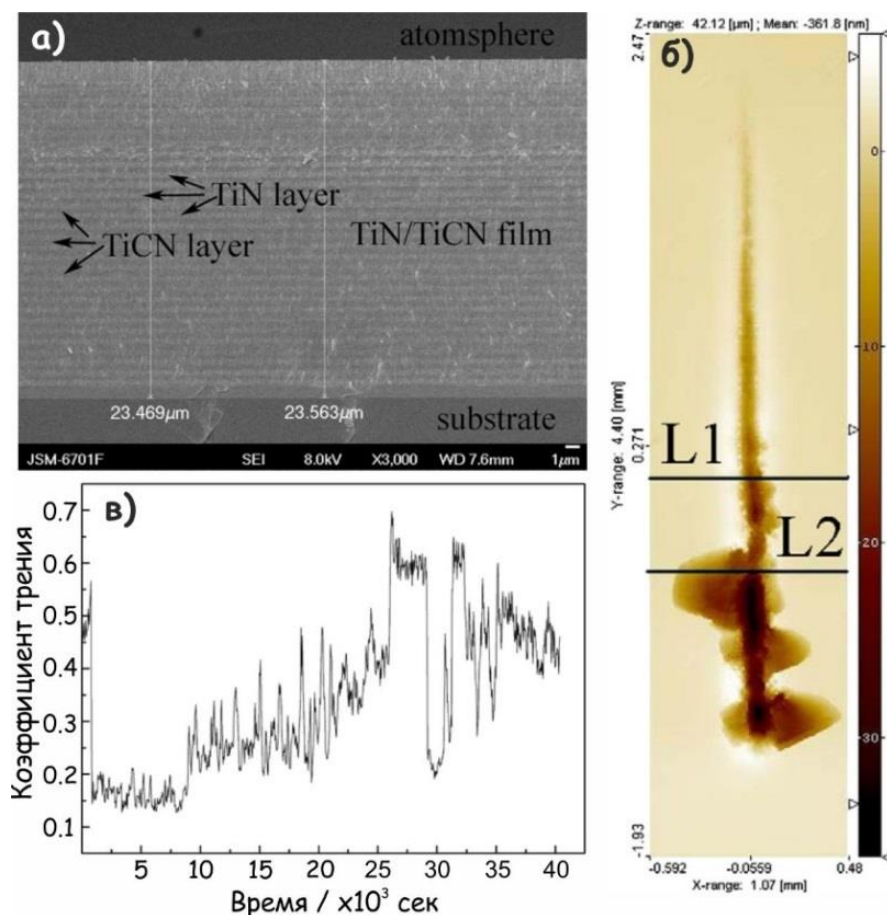


Рисунок 9 – СЭМ микрофотографии поперечного сечения (а), микрофотография царапины (б) и кривая трения (в) многослойного покрытия TiN/TiCN [53]

1.3.4.2 Осаждение легированных покрытий карбонитрида титана

Легирование покрытий TiCN разными элементами, такими как O, Al, Si, Cr, Zr, Ag и др., позволяет воздействовать на их механические свойства. Введение в покрытие TiCN кислорода повышает их сопротивление к трению и коррозии, что обосновано инертностью оксида и малым атомным размером кислорода, что создает высокую твердость и сжимающее напряжение [54]. В работах [55, 56] авторы изучили влияние доли кислорода в реакционной атмосфере при магнетронном распылении на свойства покрытия TiCN. Результаты, приведенные в таблице 1 показывают, что покрытие TiCNO, полученное при расходе кислорода в $4 \text{ см}^3/\text{мин}$, характеризуется самой низкой СИ и высокой нанотвердостью. Дальнейшее увеличение расхода кислорода

привело к снижению твердости, адгезии и износостойкости. Olteanu С. и ее коллеги [57] осаждали TiCNO покрытие в атмосфере Ar, C₂H₂/(O₂ + N₂). Во время осаждения рабочее давление поддерживали постоянным примерно на уровне 0.4 Па, а напряжение смещения подложки составляло -70 В. Во всех случаях время осаждения составляло 1 час. Максимальные значения КТ были зарегистрированы у покрытий, осажденных при соотношении потоков C₂H₂/(O₂ + N₂) около 2.5.

Таблица 1 – Расход газа и некоторые свойства покрытий Ti(C,N,O) [55]

Скорость потока N ₂ (см ³ /мин)	Скорость потока O ₂ (см ³ /мин)	Твердость (ГПа)	Адгезия (нагрузка, Н)	C:N:O	Цвет покрытия
22	0	26	54	1:2:0.0	розово-коричневый
20	2	30	60	1:3.8:0.2	розово-фиолетовый
18	4	32	65	1:3.5:0.4	красно-коричневый
16	6	30	45	1:5:0.4	желто-коричневый
14	8	29	40	1:3.5:0.5	красно-коричневый
12	10	24	38	1:3.5:0.65	серо-коричневый

Авторы [58] получили (Zr,Ti)CN покрытия для медицинского назначения методом МР двух мишеней из Zr и Ti (чистота 99,99%). Подложки помещали на расстоянии 17 см от мишеней, вращая их со скоростью 30 об/мин. Реактивная атмосфера представляла собой смесь газов N₂, CH₄ и Ar. Обнаружено, что покрытия имеют композиционную структуру, в которой кристаллическая фаза (Zr,Ti)CN сосуществует с аморфной фазой С. Измеренная толщина и твердость покрытия была в диапазонах 1.8-2.1 мкм и 25-29 ГПа соответственно.

Работы [59-61] были сосредоточены на изучении нанокompозитных покрытий TiSiCN ввиду их превосходных механических и трибологических свойств. Так, целью работы [59] являлось сравнение микроструктурных, механических и трибологических свойств покрытий TiSiCN, полученных методами МР и МР с усиленной плазмой (МРУП) в практически идентичных условиях на нержавеющей стали Custom-450 и Ti-6Al-4V для газовых и паровых турбин. Во время осаждения как МР, так и МРУП, два магнетрона с Ti-мишенями использовались в газовой смеси аргон-азот-триметилсилан. Результаты показали, что поверхностная микротвердость покрытия МРУП (24,65 ГПа) вдвое выше, чем у покрытия МР (11,77 ГПа), что обеспечило гораздо более низкую СИ при скольжении и скорость эрозии покрытия TiSiCN (рисунок 10а). В

исследовании [60] покрытия TiSiCN осаждалась методом МРУП в атмосфере $\text{Ar}+\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_2$ с добавлением двух типов прекурсора кремния: газообразного триметилсилана (ТМС – $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$) и гексаметилдисилазановой жидкости (ГМДС – $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{NH}$). Скорость потока для ТМС составляла 0, 1.5, 3, 6 и 9 $\text{см}^3/\text{мин}$ и для ГМДС поддерживалась на уровне 3 г/ч. Покрытия TiSiCN, полученные при скорости потока ТМС 6 и 9 $\text{см}^3/\text{мин}$ и для ГМДС жидкости 3 г/ч, показали высокую износостойкость (рисунок 10б).

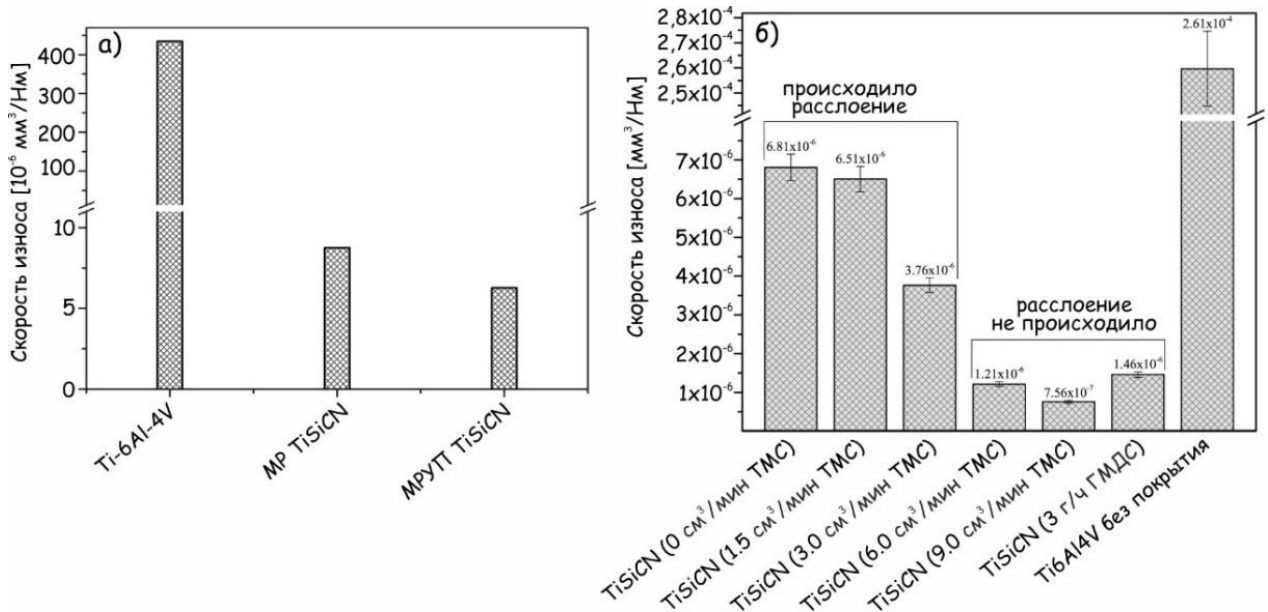


Рисунок 10 – Скорость износа покрытия TiSiCN в зависимости от: (а) метода получения [59], (б) потока прекурсора кремния [60]

Сравнительное исследование структуры и свойств покрытий TiSiCN, легированных Al и Cr провели авторы работ [61]. Осаждение покрытий проводилось в газовой смеси аргона и азота при давлении 0.1 Па с использованием мишеней из TiAlSiCN и TiCrSiCN. Ток и напряжение, подаваемые на магнетроны составляли 2 А и 500 В соответственно. Напряжение смещения подложки составляло -50 В, а температура подложки поддерживалась постоянной 300 °С (для покрытия TiCrSiCN) и 500 °С (для покрытия TiAlSiCN). Для оценки термической стабильности и стойкости к окислению покрытия отжигали в вакууме при 1000, 1100, 1200 и 1300 °С или на воздухе при 1000 °С в течение 1 ч. Полученные результаты показывают, что твердость покрытий TiAlSiCN, увеличилась с 41 до 46 ГПа, достигая максимума при 1000 °С, а затем несколько снизилась до 38 ГПа при 1300 °С. Покрытия TiCrSiCN, продемонстрировали высокую термическую стабильность до 1100 °С при твердости выше 34 ГПа. Покрытия TiAlSiCN были более стойкими к окислению, чем покрытия TiCrSiCN.

Tillmann W. и другие [62] сравнили покрытия TiAlCN, полученные методом МР и мощного импульсного МР (МИМР). Результаты показали, что все покрытия, нанесенные с помощью МР, показали более высокую адгезию, чем их

аналоги, нанесенные с помощью МИМР. После этого, эти же авторы представили следующую работу [63], где покрытия TiAlCN были осаждены с помощью гибридной (МР/МИМР) технологии при увеличении потока ацетилена. Результаты трибологических исследований показали, что КТ не так зависит от содержания углерода, как от скорости скольжения и нормальной нагрузки.

Известно о легировании покрытия TiCN серебром [64] и осаждения поверхностного слоя гидроксиапатита (ГА) [65] для применения в биомедицине. В работе [64] исследовались характеристики тонких покрытий на основе серебросодержащих карбонитридов (Ag-TiCN), полученных путем МР на постоянном токе. Содержание Ag в покрытиях варьировали от 0 до 26,7 ат.% путем изменения мишеней и доли C₂H₂ и N₂ в газовой смеси с Ar. В результате, когда соотношение Ag/Ti было ниже 0,20, покрытия получались с высокими механическими свойствами (твердость ~ 18 ГПа, СИ ~ 10⁻⁶ мм³/Нм, КТ ~ 0,3) и хорошей биосовместимостью. Thamri A. и ее коллеги [65] осаждали слой ГА поверх покрытий TiCN, которые были получены с помощью МР постоянного тока при осаждении на подложки из стали 316 L SS медицинского назначения. Это исследование доказывает, что ГА-TiCN может обеспечивать лучшие свойства поверхности при использовании в качестве биосовместимого покрытия на материале имплантата.

В таблице 2 приведены материалы мишени и подложки, параметры осаждения и трибологические характеристики некоторых покрытий на основе TiCN, опубликованные в литературных данных в сравнении с полученными в работе покрытиями. Покрытия TiZrCN и TiCrCN, осажденные в результате диссертационной работы, представлены в конце таблицы для сравнения с аналогами. В таблице были представлены наилучшие выборочные трибологические характеристики покрытия в результатах одной работы вне зависимости от образца. Из данных, можно сказать, что наилучшей износостойкостью обладают покрытия TiCN (~ 10⁻¹⁴ мм³/Нм) [32, 36] и наши покрытия TiZrCN, TiCrCN (~ 10⁻⁷ мм³/Нм). Наилучшие характеристики износа с точки зрения КТ составили 0,1 и выше для многослойного покрытия TiN/TiCN/TiC и TiCNO [52, 54], хотя в нашей работе достигнуты снижения КТ до 0,06 [67].

Таким образом, исследования по изучению покрытий TiCN, указывают на возможность существенного воздействия на их свойства путем легирования их разными элементами [31].

Таблица 2 – Параметры осаждения покрытия на основе TiCN методом МР и его влияние на результаты покрытия

Покрытие	Материалы и параметры осаждения				Результаты покрытия			Источник
	Материал мишени и тип распыления	Материал подложки и условия воздействия	Атмосфера и поток рабочего газа	Рабочее давление, Па	Толщина покрытия, мкм	Коэффициент трения покрытия	Скорость износа покрытия, мм ³ /мН	
TiCN	Ti RF	Сталь ХС38 и Si (100) U _п = -30, 70, 100 В	Ar : 8 см ³ /мин , N ₂ : 4 см ³ /мин CH ₄ : 4 см ³ /мин	1.33	4	0.13 и выше	1.12×10 ⁻⁴	[10]
TiCN	C/Ti DC	Si (100) T = 200 °C U = -100 В	Ar/N ₂ = 30 см ³ /мин N ₂ = 0, 10, 20, 30 см ³ /мин	0.3	0.5	0.13 и выше	7.3×10 ⁻¹⁴	[32]
TiCN	Ti DC	Сталь T = 450 °C	Ar/N ₂ = 50/50 C ₂ H ₂	10 ⁻³	1.7	0.14 и выше	0.5×10 ⁻³	[16]
TiCN	Ti DC	Сталь T = 450 °C	Ar/N ₂ = 50/50 C ₂ H ₂	0.1	–	0.14 и выше	0.8×10 ⁻⁶	[33]
TiCN	C/Ti DC	Сталь W6Mo5Cr4V2 T = 200 °C U = -80 В	Ar : 4 см ³ /мин, N ₂ : 4 см ³ /мин	0.4	1.2	0.12 и выше	0.67×10 ⁻¹⁴	[36]

TiCN	Ti	WC	Ar/N ₂ /CH ₄	0.8	3	0.2 (средний)	–	[45]
TiCN	Ti RF	Carbide-grade H-21 U = -90 В	Ar/N ₂ /C ₂ H ₂	–	2.3	0.14	1.83×10 ⁻¹²	[12]
TiN/TiCN/TiC	Ti DC	Ti и Ti6Al4V, Si U = -60 В	Ar/N ₂ /C ₂ H ₂	0.3	1.7	0.1 и выше	–	[52]
TiN/TiCN	Ti DC	Сталь 2520-310S и Si (100) T = 40-100 °C U = -100 В	Ar : 20 см ³ /мин , N ₂ : 0-6 см ³ /мин CH ₄ : 0-10 см ³ /мин	0.4	23.5	0.15 и выше	–	[53]
TiCNO	Ti	Сталь AISI 316 T = 260 °C	CO ₂ /N ₂	0.1	~ 1	0.1 и выше	–	[54]
TiCNO	Ti DC	Сталь M2 T = 200 °C U = - 70 В	Ar/N ₂ +O ₂ /C ₂ H ₂	0.4	–	0.2 и выше	2.47×10 ⁻⁶	[57]
TiSiCN	Ti МРУП	Ti-6Al-4V и сталь Custom-450 T = 400 °C U = - 40 В	Ar/N ₂ /TMS N ₂ : 45 см ³ /мин TMS : 6 см ³ /мин	10 ⁻⁴	29.8	0.2 и выше	6.26×10 ⁻⁶	[59]

TiSiCN	Ti DC	Ti-6Al-4V T = 200 °C U = - 60 В	Ar :190 см ³ /мин , N ₂ : 45 см ³ /мин C ₂ H ₂ : 30 см ³ /мин TMS : 0-9 см ³ /мин	0.4	8-10	0.15 и выше	7.5×10 ⁻⁷	[60]
TiSiCN	Ti, Si, C DC	Si (100) T = 500 °C	Ar/N ₂ =70%/30%	0.53	0.4-2.0	0.4 и выше	—	[70]
TiCrSiCN	TiCrSiCN DC	WC, Si (100), Ni фольга, Al ₂ O ₃ T = 500 °C U = - 50 В	Ar	0.1	1	0.4-0.45	1.5×10 ⁻⁶	[61]
TiAlSiCN	TiAlSiCN DC	WC, Si (100), Ni фольга, Al ₂ O ₃ T = 300 °C U = - 50 В	Ar	0.1	1.7	0.5 и выше	6×10 ⁻⁶	[61]
TiAlSiCN	TiAlSiCN DC	Si и Ni T = 500 °C U = - 250 В	Ar + 15% N ₂	0.2	—	0.5 и выше	2.9×10 ⁻⁶	[72]
TiAlCN	Ti DC	Сталь AISI H11 T = 425 °C U = - 100 В	Ar: 295 см ³ /мин Kr: 200 см ³ /мин C ₂ H ₂ : 20 см ³ /мин N ₂	5×10 ⁻²	3	~ 0.78	3.1×10 ⁻⁶	[62]

TiAlCN	Ti DC	Сталь AISI H11 U = - 80 В	Ar: 295 см ³ /мин Kr: 200 см ³ /мин C ₂ H ₂ : 15 см ³ /мин N ₂	5×10 ⁻²	3	~ 0.4	1.5×10 ⁻⁶	[62]
TiAlCN	Ti, Al, C DC	Сталь AISI 316 и Si (111)	Ar/N ₂ =70%/30%	0.4	–	0.25 и выше	8×10 ⁻⁶	[71]
TiAlN/TiAl CN	Ti, TiAl48- 12 DC/МИМР	Сталь AISI H11 U = - 80 В	Ar: 295 см ³ /мин Kr: 200 см ³ /мин C ₂ H ₂ : 5 и 10 см ³ /мин N ₂	5×10 ⁻²	–	0.5 и выше	1.42×10 ⁻⁶	[63]
TiBCN	TiBC DC	Сталь AISI 304 и Si (100) U = - 50 В	Ar+N ₂ : 20 см ³ /мин N ₂ : 0-7 см ³ /мин	0.27	2-3	0.54 и выше	2×10 ⁻⁶	[68]
WTiCoCN	Ti (DC) WC (RF)	Сталь H13 и Si (100) U = - 50 В	Ar/N ₂	0.13	–	0.2 (средний)	5×10 ⁻⁷	[69]
TiZrCN	Ti+Zr (DC)	Сталь AISI 304 и Si (100) U = - 50 В	Ar: 1.1 л/час C ₂ H ₂ : 0.28 л/час N ₂ : 0.1 л/час	0.45	1.74	0.17 (средний)	3,35×10 ⁻⁷	[66]
TiCrCN	Ti+Cr (DC)	Сталь AISI 304 и Si (100) U = - 50 В	Ar: 1.1 л/час C ₂ H ₂ : 0.28 л/час N ₂ : 0.1 л/час	0.45	1.55	0.2 (средний)	8,4×10 ⁻⁷	[66]

Покрyтия карбонитрида титана, характеризуются высокой износостойкостью, относительно низким коэффициентом трения в различных средах и коррозионной стойкостью. Это делает перспективным их более широкое применение для нанесения на рабочие поверхности деталей в узлах трения различных механизмов, на поверхности имплантатов, в качестве защитных покрытий, обеспечивающих коррозионную защиту при различных температурах. Магнетронное распыление – это хорошо зарекомендовавший себя метод нанесения тонких покрытий TiCN, который характеризуется гибкостью, широким спектром возможностей и обеспечивает высокий уровень адгезии покрытий к подложкам. Варьируя соотношение и состав реакционных газов, состав распыляемой мишени, величину напряжения смещения на подложке, параметры подаваемого на магнетрон тока, количество магнетронов можно в широком диапазоне варьировать состав осаждаемых покрытий, вводить легирующие элементы, осаждают многослойные покрытия. Такие покрытия характеризуются различным уровнем свойств, в том числе, механических и трибологических.

Дальнейшие разработки в методе магнетронного распыления могут касаться модернизаций метода (МРУП, МИМР, RF и DC совмещенное МР и другие), которые открывают новые возможности для проектирования микроструктуры и настройки механических свойств покрытий на основе TiCN. Кроме того, элементное включение при легировании покрытий TiCN позволяют повысить трибологические и механические качества. В дальнейшем ряд элементов, как O, Al, Cr, Si будут перспективными легирующими элементами, которые дают высокие показатели износостойкости. Однако, на сегодняшний день, не существует универсального покрытия TiCN, которое соответствует всем требованиям и характеризуется высокими триботехническими характеристиками в различных средах. Это указывает на необходимость дальнейших исследований и, в частности, направленных на изучение влияния легирования различными элементами на свойства таких покрытий [31].

1.4 Области применения покрытий карбонитрида титана

Карбонитрид титана (TiCN) – это твердое вещество, из которого можно получить покрытие, предназначенное для работы инструмента в режимах фрезерования, нарезания резьбы, при различных ударных режимах, пробивке отверстий и формовке или в медицинских целях.

Некоторые области применения TiCN включают (Рисунок 11):

1. Автомобильная промышленность: TiCN используется для защиты деталей двигателей, коробок передач, подвески, тормозных дисков и других деталей от износа.
2. Машиностроение: TiCN используется для увеличения износостойкости и срока службы инструментов, таких как сверла, резцы, фрезы и т.д.
3. Авиационная и космическая промышленность: TiCN используется для обеспечения износостойкости и стойкости к деталям двигателей, лопастей турбин, а также других деталей и космических аппаратов.

4. Медицинская промышленность: TiCN используется в имплантатах для повышения износостойкости и адгезии.

5. Нефтегазовая промышленность: TiCN используется для обеспечения износостойкости и коррозионностойкости в буровых инструментах и оборудовании.

6. Также TiCN используется в различных корпусах, где требуется повышенная износостойкость, твердость и коррозионная стойкость.

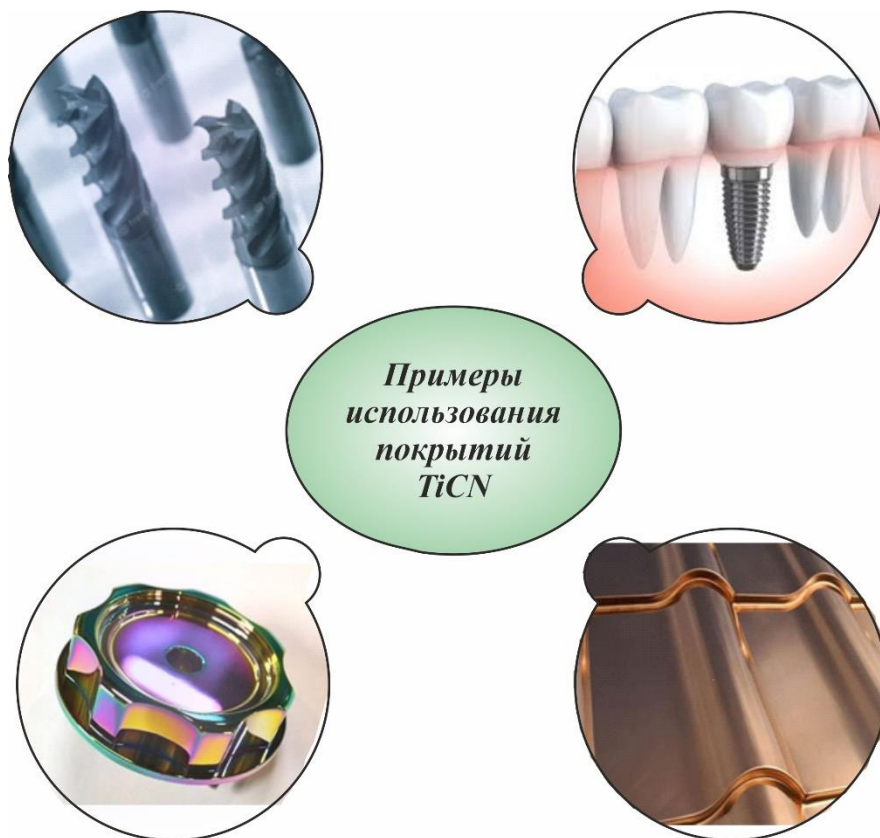


Рисунок 11 – Примеры использования покрытий из карбонитрида титана

1.5 Выводы по разделу 1 и постановка задачи исследований

В проведенном глобальном современном обзоре описывается разные методы получения износостойких защитных покрытий. При помощи этих методов возможно осаждение слоев карбонитридных соединений титана с оптимальными структурой и с низкими показателями износа и трения. Научно результаты и данные часто излагаются в многочисленных работах ученых авторов: Saoula N., Wang Q., Polcar T., Chen R., Tillmann W. и другие.

Среди рассмотренных методов осаждения износостойких покрытий карбонитрида титана метод магнетронного распыления представляет большой интерес. Основным достоинством этого перспективного метода является его гибкость. Условия осаждения при реактивном магнетронном распылении позволяют получать высокоадгезионные покрытия с низким коэффициентом трения и скоростью износа и с высоким уровнем коррозионностойкости.

Учитывая перспективность и гибкость данного метода можно создать условия осаждения высококачественных защитных покрытий с помощью легирования покрытия разными элементами, которые увеличивают такие свойства конечного покрытия, как высокая нанотвердость, высокая износостойкость к трению, низкие коэффициенты трения при фрикционном износе, высокая адгезия покрытий к основе и другие.

В научной литературе встречаются достаточное количество работ по влиянию легированных элементов на структуру и свойства покрытия на основе TiCN. Однако, исследование влияния элементов Cr, Zr, Al, Ta на TiCN покрытие при магнетронном распылении изучается в малом количестве и требует дальнейших глубоких исследований. По отношению влияния хрома и тантала на свойства TiCN покрытие в научных материалах вовсе не встречается.

Исходя из изложенного выше, целью диссертационной работы является исследование структуры и свойств износостойких покрытий карбонитрида титана при легировании цирконием, хромом, алюминием и танталом. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- определение оптимальных условий осаждения для покрытий карбонитрида титана методом реактивного магнетронного распыления титана;
- исследование морфологии и топографии поверхности, структуры, элементного и фазового состава осажденных покрытий на основе карбонитрида титана на подложках из стали AISI 304 и титана BT1-0;
- установление влияния легирующих элементов, таких как Cr, Zr, Al, Ta на структуру, механические и трибологические свойства покрытий из карбонитрида титана;
- оценка эффективности оптимизированных покрытий на контактной поверхности упорного подшипника при натуральных испытаниях.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

2.1 Материал мишени и подготовка композиционных мишеней

Для нанесения TiCN покрытий методом реактивного магнетронного распыления используют титановую мишень при условии, если распыление проводится в среде двух реакционных газов. Есть и другой вариант, некоторые ученые [16, 33, 45] наносят покрытие TiCN с использованием двух мишеней из титана и углерода. В этом случае потребуется два магнетрона распыления в атмосфере смеси газов аргон и азот. В настоящей диссертационной работе предложен первый вариант с использованием единой мишени. Для осаждения покрытия из чистого TiCN использовался мишень из титана марки VT1-0. Титановая мишень представляла собой диск диаметром 99 мм и толщиной 5 мм, изготовленный токарной обработкой из листа толщиной 5 мм.

Для осаждения легированных TiCN покрытий хромом, цирконием, алюминием и танталом использовали специально изготовленные композиционные металлические мишени. Для этого, легирующий элемент металла в виде диска наваривался на распыляемую зоны титановой мишени. Наварку легирующих металлических элементов осуществляли аргонно-дуговой сваркой при токе 260 А на установке Jasic модели TIG315PAC/DC (JASIC, Шэньчжэнь, Китай). Внешний вид титановой и композиционных мишеней на примере Ti+Cr, Ti+Zr после многочисленных экспериментов продемонстрирована на рисунке 12.

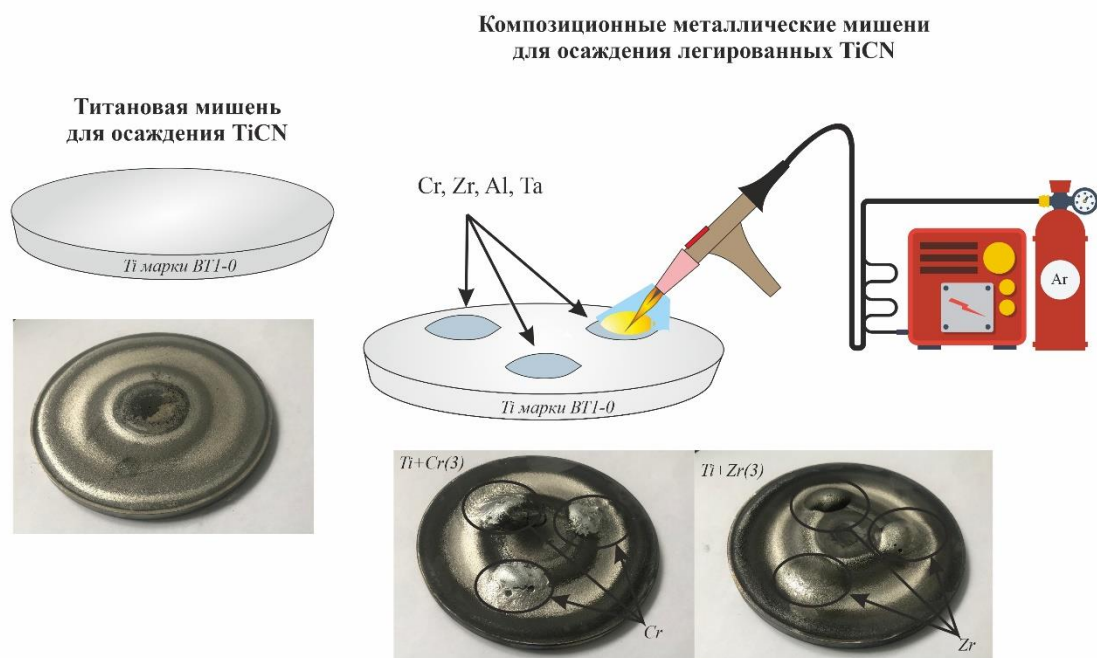


Рисунок 12 – Фотографии чистой и композиционных титановых мишеней со схемой изготовления

Предварительно, до осаждения покрытий титановая и композиционные мишени были «отработаны» в течении 15 мин с целью очищения поверхности от загрязнения и оксидов. После чего, производили непосредственно осаждение износостойких покрытий на титановые и стальные подложки, информация о которых представлена в следующем параграфе.

2.2 Материалы подложки и его подготовка к осаждению

В качестве подложек были использованы хорошо отполированные пластины (15×15 мм) и диски (Ø 58 мм) из титана марки BT1-0, BT6 и стали марки AISI 304 (аналог марки 08X18H10). Выбор титана и стали с этими марками обусловлены тем, что титан применяется в изготовлении эндопротезов, а сталь в деталях машин, что соответствует применению покрытия из TiCN. Химические составы используемых подложек при напылении покрытий согласно стандарту и ГОСТу приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав использованных подложек [73, 74]

Материал подложек	Содержание элементов, мас.%						
	Ti	Fe	Si	C	O	N	H
Титан BT1-0	99,24-99,7	до 0,20	до 0,1	до 0,07	до 0,2	до 0,04	до 0,01
Сталь AISI 304	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
	0,08	до 2,0	до 0,045	до 0,3	до 1,0	до 18,0-20,0	до 8,0-11,0

Подложки предварительно проходили процессы резки на пластины и диски, шлифовки абразивными бумагами, полировки алмазными пастами и ионной очистки в вакууме. Сталь AISI 304 была изначально полированная. При подготовке поверхности подложек из титана к напылению производилась шлифовка наждачной бумагой P120, P180, P320, P600, P1000, P1200, P2000. Затем проводили четырехступенчатую полировку алмазной пастой: 5/1(3-5 мкм), 2/1(1-2 мкм), 1/0(1 мкм) и финишную полировку на чистом сукне. Далее подложки промывали дистиллированной водой в течение 10 мин и обезжиривали ацетоном. После выполнения вышеуказанных процессов подложки помещались в рабочую камеру установки по осаждению покрытий методом МР.

2.3 Установка для реактивного магнетронного распыления

Все эксперименты по поставленным в работе задачам были проведены на вакуумной установке магнетронного распыления в лаборатории металловедения в АО ИМиО. Установка магнетронного распыления представлена на рисунке 13. Установка оснащена форвакуумным и диффузионным насосом, системами подачи реакционных и инертного газа, двумя магнетронами и источником ионной очистки с водяным охлаждением, блоком управления нагревом подложко-держателя, двумя широкодиапазонными вакуумметрами на диффузионном насосе и в рабочей камере, видеокамерой наблюдения.



Рисунок 13 – Фотография внешнего вида укомплектованной установки реактивного магнетронного распыления

Перед осаждением рабочая камера откачивалась до базового давления ниже $3 \cdot 10^{-3}$ Па, которое отображалось на цифровом дисплее вакуумметра СС-10 (Televac, штат Нью-Йорк, США). Поскольку чистота поверхности подложек существенно влияет на качество осажденных покрытий методом МР, то они перед напылением проходили ионную очистку аргоном в вакууме в потоке ионов, формируемом ионным источником APEL-IS-21CELL (Applied Electronics, Томск, Российская Федерация). Параметры ионной очистки были следующими: рабочее напряжение 2,5 кВ, ток 20-30 мА, давление 0,2 Па, поток аргона 0,7-0,8 л/ч, продолжительность очистки 20 мин. Готовая к осаждению подложка перемещалась под магнетрон APELMRE100 (Applied Electronics, Томск, Российская Федерация) при помощи манипулятора без разгерметизации камеры. Во время осаждения покрытий TiCN расстояние между подложкой и магнетроном составляло 30 см, рабочее давление в камере 0,4-0,45 Па, ток плазмы 2 А, время осаждения покрытий 120 мин. При осаждении покрытий TiCN в качестве реакционных газов использовали азот (99,99 %) и ацетилен (99,1 %), а в качестве инертного аргон высший сорт (99,993 %). Расход инертного и

реакционного газа контролировали с помощью расходомеров модели РРГ-12 (Элточприбор, Москва, Российская Федерация). Для каждого из трех газов аргона, ацетилена и азота был использован отдельный расходомер. Остальные параметры осаждения (отрицательное смещение потенциала на подложку, расходы инертных и реакционных газов и другие) в зависимости от поставленной задачи изменялись.

Весь процесс описанный выше подготовки и очистки подложек и осаждения покрытий схематически представлен на рисунке 14.

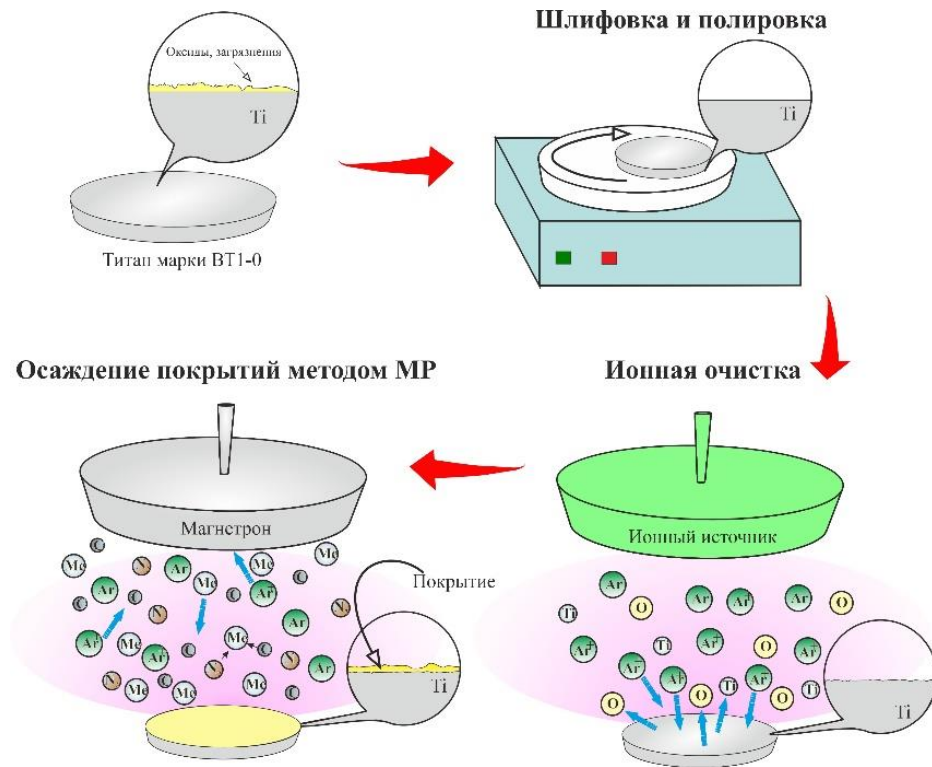


Рисунок 14 – Схема подготовки, очистки подложек и осаждения покрытий

2.4 Методы исследования

Чтобы достичь полного понимания влияния параметров осаждения и легирующих элементов на структуру и свойства покрытий на основе TiCN, в настоящей диссертационной работе был использован широкий спектр методов исследования: оптическая, электронная и зондовая микроскопия, рентгенофазовый анализ, испытание на износ покрытий по схеме «шар-на-диске» и наноиндентирование.

2.4.1 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) является одним из распространенных методов визуализации микроструктуры и морфологии материалов. В СЭМ электронный пучок с низкой энергией направляется на материал и сканирует поверхность образца. Когда луч достигает материала и

входит в него, происходит несколько различных взаимодействий, что приводит к испусканию фотонов и электронов с поверхности образца или вблизи нее. Чтобы сформировать изображение, принимаемые сигналы, возникающие в результате взаимодействия электрона с образцом, обнаруживаются с помощью различных типов детекторов в зависимости от используемого режима СЭМ. Существуют различные режимы СЭМ для характеристики материалов (включая биоматериалы), такие как рентгеновское картирование, визуализация вторичных электронов, визуализация обратно рассеянных электронов, электронное каналирование и электронная Оже-микроскопия [75].

Исследования морфологии и элементного состава покрытий на основе TiCN, сформированных на титане ВТ1-0 и AISI 304 (аналог марки 08X18H10), проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL модели JXA-8230 (JEOL, Токио, Япония) в АО "Институт металлургии и обогащения". Параметры съемки поверхности покрытий: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронного пучка 7 нА, увеличение $\times 250$, $\times 500$, $\times 1000$, $\times 2000$. Все отобранные покрытия исследовались в режиме обратно рассеянных электронов (СОМРО). Элементный состав покрытия анализировали с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА) точечным путем и по площади поверхности покрытия 40×40 мкм² при увеличении $\times 2000$ в нескольких участках.

2.4.2 Оптическая микроскопия

Оптическая микроскопия (ОМ) – совокупность методов изучения мелких и мельчайших объектов с помощью различных оптических микроскопов. Эти методы существенно зависят от типа объектива микроскопа, вспомогательных приспособлений к нему, вида микрообъекта и способа подготовки его для наблюдения, а также от характера его освещения при наблюдении [77].

Для проверки толщины покрытий TiCN, TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN, TiTaCN использовался интерференционный метод ОМ. Микрофотографии были сняты на оптическом микроскопе Leica DM IRM (Leica, Вецлар, Германия). Толщину покрытий измеряли на нескольких участках суммарно больше 20 раз. В работе приводили среднюю толщину каждого покрытия. Также с помощью метода ОМ изучали характер износа поверхности после трибоиспытаний покрытий на трибометре.

2.4.3 Сканирующая зондовая микроскопия

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) во многих ее проявлениях и конфигурациях обеспечивает топографию поверхности с атомным или близким к атому разрешением, который идеально подходит для определения шероховатости поверхности образца. Острый наконечник кантеливера сканирует поверхность образца. Изображение получается в результате взаимодействия наконечника с поверхностью. В зависимости от режима работы можно одновременно отображать множество различных взаимодействий, предоставляя свойства материала вместе с информацией о топографии и морфологии [77].

Шероховатость и топографию поверхности покрытий до и после трибоиспытаний исследовали методом СЗМ с использованием зондового микроскопа JSPM 5200 (JEOL, Токио, Япония). Снимки были сделаны в полуконтактном режиме при размере сканирования 100×100 , 25×25 , 6×6 , $1,5 \times 1,5$, $0,5 \times 0,5$ μm . Шероховатость покрытия измеряли на разных участках несколько раз. В диссертационной работе приводили среднее значение измерения среднего арифметического отклонения профиля (R_a).

2.4.4 Рентгенофазовый анализ

Рентгеновская дифракция является одним из самых мощных инструментов для идентификации кристаллических фаз разных структур. Сравнивая положение и интенсивность дифракционных пиков с библиотекой известных кристаллических материалов, можно идентифицировать целевой материал. Кроме того, можно идентифицировать и количественно определить несколько фаз в образце, получить информацию о кристаллографической структуре, фазовом составе материалов и тонких покрытий.

Фазовый состав и кристаллическую структуру покрытия TiCN определяли на дифрактометре D8 Advance (BRUKER, Карлсруэ, Германия) с излучением α -Cu ($\lambda \approx 1,54 \text{ \AA}$). Рентгенографию выполняли с фокусировкой по методу Брэгга–Брентано. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов 2θ : $20 \div 90^\circ$ с шагом $0,05^\circ$, скорость съемки 2 град/мин при напряжении 35 кВ и токе 20 мА. Для фазового анализа использовалась база данных PDF 2.

2.4.5 Наноиндентирование

В настоящее время наноиндентирование считается хорошим методом определения твердости тонких пленок и покрытий. Понимание наноиндентирования начинается с изучения механизма контакта между твердыми телами. Индентор, используемый для измерения механических свойств покрытий TiCN, TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN, TiTaCN, нанесенных на титановую и стальную подложку, представляет собой алмазный наконечник Берковича, пирамидальной формы с треугольным основанием и углом тупой апертуры $\alpha = 70,296^\circ$ [15, с. 99]. Наноиндентирование проводили на нанотвердомере Nanoscan-4D (Nanoscan, Москва, Российская Федерация). Индентором Берковича было сделано 10 отпечатков при нагрузке 50 мН. Глубина проникновения индентора в покрытие составляла 300-400 нм. Модуль Юнга и твердость определяли по методу Оливера и Фарра [76]. По определенным значениям строились графики зависимостей со стандартным отклонением.

2.4.6 Испытание на износ в схеме «шар на диске»

Трибологический износ – это вид износа поверхности, вызванный процессами трения. Это процесс повреждения и удаления материала с поверхности трения. За счет этих процессов происходит изменение массы, микроструктуры и физических свойств изнашиваемых элементов. Абразивный износ преобладает при сухом трении образца, что напрямую связано с

объемными свойствами материала. Износостойкость сильно зависит от условий работы (экспериментальных условий) и типа трибологической пары. Морфология, объемная доля упрочняющих фаз, вид и распределение фаз наряду с их свойствами оказывают влияние на износ композиционных материалов [78, 79]. Важную информацию о механизме разрушения дает анализ строения бороздки износа (на образце) и пятна износа (на контртеле – шарике). Комплексное трибологическое исследование включает непрерывную запись значений коэффициента трения при испытании по схеме «неподвижный шарик – вращающийся диск», а также фрактографическое исследование, в том числе измерения профиля бороздки и пятна износа, по результатам которого проводят расчет износа образца и контртела [80].

Количественно потерю объема при изнашивании определяют по следующим формулам:

- потеря объема образца, (мм^3)

$$\Delta V = S \cdot l \quad (1)$$

Приведенные в диссертационной работе износ I рассчитывали используя потерю объема при испытании ΔV на величины пробега N и приложенной нагрузки P :

$$I = \Delta V / N \cdot P \quad (2)$$

Износ всех покрытий рассчитывали с помощью формулы (2) при трибологических испытаниях. Для этого с помощью профилометра марки 130 (Протон, Зеленоград, Россия) измеряли площадь поперечного сечения дорожки износа. Для измерения трибологических характеристик покрытий TiCN, TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN, TiTaCN осаждались на поверхности подложки из титана VT1-0 и стали AISI 304 диаметром $\varnothing 58$ мм.

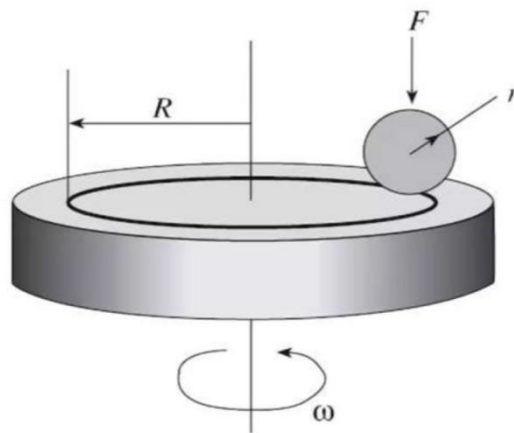


Рисунок 15 – Схематическое изображения схемы «шар-на-диск»

Измерение трибологических характеристик покрытий проводилось в режиме трения скольжения по схеме «шар-на-диске» (рисунок 15) на трибометре TRB³ (CSM Instruments, Пезе, Швейцария) при комнатной температуре в сухой среде. Параметры испытания: скорость перемещения поверхности образца относительно контртела – 1 см/с, нагрузка – 1 и 2 Н, радиус дорожки износа – 4 и 7 мм, путь трения – 100 м, скорость сбора данных: 50 Hz, в качестве контртела использовался шар из Si₃N₄ диаметром 6 мм. Условия испытаний соответствовали международным стандартам ASTM G99-959, DIN50324 и ISO 20808.

2.4.7 Испытание на износ упорных подшипников с покрытиями

В качестве детали машины выбран однорядный упорный подшипник (УП) используемый в автомобильном транспорте, сельскохозяйственных машинах, в основном и вспомогательном оборудовании металлургического производства, и др. видах оборудованиях. Основные его характеристики и внешний вид приведены в таблице 4 и на рисунке 16. В качестве подложки использовали верхние и нижние кольца упорного подшипника (рисунок 15, справа), так как они были контактными и изнашиваемыми поверхностями подшипника. Напыляемая поверхность на рисунке изображена стрелками.

Таблица 4 – Характеристики подшипника 51203 [81]

Международное обозначение	51203
Внутренний диаметр	17 мм
Наружный диаметр	35 мм
Ширина	12 мм
Класс точности	0
Сепаратор	стальной
Страна происхождения	Малайзия или Китай
Вес 1 шт.	0,053 кг



Рисунок 16 – Внешний вид однорядного упорного подшипника марки 51203 [81]

На базе сверлильного станка модели 2A112 разработана установка для проведения натуральных испытаний на износ выбранных подшипников. Общий вид этой установки изображен на рисунке 17. Во всех испытаниях число оборотов было фиксировано и составляло 200 000 оборотов, частота вращения - 750 об/мин. Скорость оборотов было определена механическим тахометром ХХ. Для определения нагрузка использовали тензодатчик модели МИЦ 003. Нормальная нагрузка для износа подшипников была 980 Н. Натурные испытания на износ УП проводилась в течении 4 часов в условиях трения под слоем масла. Для этого использовали трансмиссионное масло марки ТМ-5-18 API GL-5.



Рисунок 17 – Установка для натурального испытания УП

2.5 Выводы по разделу 2

Во втором разделе настоящей диссертационной работы описаны материалы мишени и подложки, их подготовка к осаждению покрытий. Описана процедура изготовления композиционных мишеней титан+хром, титан+цирконий, титан+алюминий, титан+тантал для осаждения в вакууме методом МР. Описана установка МР с технологическими параметрами экспериментов.

Для достижения поставленных задач в диссертационной работе произведен выбор методов исследований и анализа. Примененные методы дали комплексную информацию о характеристиках получаемых покрытий. Комплексный анализ результатов, полученных этими методами помогли понять глубокие связи между структурными, механическими и трибологическими свойствами покрытий.

3 ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ И УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ TiCN

3.1 Установления оптимальных режимов распыления титановой мишени

Целью работ, описанных в настоящей главе, была оценка влияния основных параметров таких как давление газа и величина потенциала отрицательного смещения на подложку, на формирование покрытий из TiCN применительно к подложкам из нержавеющей стали и титана. Нанесение покрытий TiCN на подложки из AISI 304 и титана ВТ6, ВТ1-0 осуществляли на установке магнетронного распыления с использованием мишеней из титана марки ВТ1-0. Обработка режимов нанесения покрытий карбонитрида титана проводилась в условиях асимметричного электропитания магнетронной распылительной системы. Смещение потенциала на подложку подавалось при постоянном напряжении смещения от -65 до -120 В. Общий расход газа $Ar / C_2H_2+N_2$ был установлен на уровне до 2 л/час, чтобы поддерживать рабочее давление в камере на уровне до 0,45-0,5 Па. При осаждении покрытий TiCN изменяли поток рабочих газов азота и ацетилена, которые были в районе 0,08-0,45 и 0,2-0,47 л/час, соответственно. После достижения рабочего давления газов $Ar / C_2H_2+N_2$ зажигалась плазма. Ток плазмы фиксировали во всех экспериментах на уровне 2А, напряжение автоматически варьировалась в пределах 500-800 В. Время осаждения покрытий в зависимости от задачи было 30 мин, 1 и 2 часа. При продолжительности напыления 2 часа толщина покрытий TiCN была на уровне до 2,5 мкм, что было установлено с помощью СЭМ. Подложки до осаждения проходили подготовку, методика которой детально описана в разделах 2.2 и 2.3 настоящей диссертаций.

Для установления оптимальных режимов распыления титановой мишени проведены эксперименты по определению влияния давления аргона в камере установки магнетронного распыления и напряжения на соленоиде магнетрона на скорость осаждения Ti пленки на поверхности подложки из алюминиевой фольги. Скорость осаждения (СО) чистого титана определяли весовым методом путем взвешивания алюминиевой фольги площадью 36 см² до и после напыления на микровесах Sartorius Cubis MSA3.6P (Sartorius, Геттинген, Германия) с точностью до 1 мкг.

Установлено, что с повышением давления распыляющего газа от 0,46 до 0,66 Па СО снижается от 3,3 до 2,3 мкм/час (рисунок 18). Меньшая скорость осаждения при большем расходе аргона, по-видимому, связана с уменьшением концентрации титана в газовом потоке, что приводит к меньшей доле активированных частиц. С увеличением расхода аргона рассеяние первичного пучка электронов происходит в большей степени на молекулах аргона, нежели титана.

На рисунке 19 показана зависимость СО от напряжения на соленоиде магнетрона. СО растет от 2,3 до 2,9 мкм/час с повышением напряжения от 0 до

10 В, при дальнейшем увеличении напряжения от 10 до 40 В СО снижается до 2,24 мкм/час. Однако, микрондовый элементный анализ осажденных покрытий показал, что при напряжении тока на соленоиде менее 25 В происходит сораспыление кольца из нержавеющей стали, которое фиксирует мишень, что загрязняет осаждаемые покрытия железом, никелем и хромом. Таким образом, оптимальными режимами для распыления титановой мишени является давление в камере 0,4-0,5 Па, что соответствует высокой СО титана, и напряжение на соленоиде магнетрона 25-30 В, при котором формируется покрытие без примесных элементов [82].

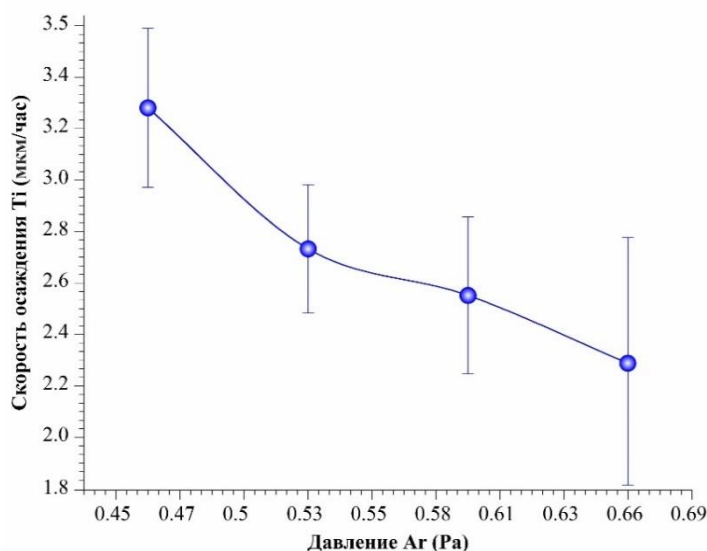


Рисунок 18 – Влияние давления аргона в камере на СО титана на подложку при токе распыления 2 А [82]

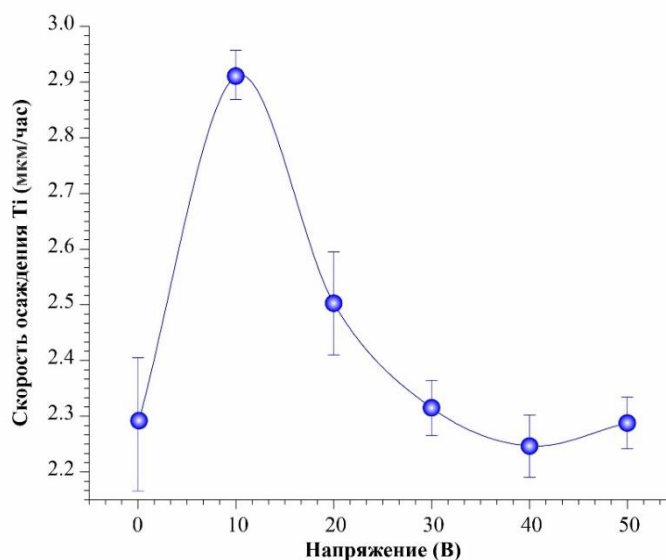


Рисунок 19 – Влияние напряжения на соленоиде магнетрона на СО титана на подложку при давлении Ar 0,5 Па и токе распыления 2 А [82]

По методике, описанной выше, изучено влияние скорости потока азота и ацетилена в камеру установки МР на СО пленки TiN и TiC (не стехиометрического соотношения) на подложку из алюминиевой фольги. Определено, что при увеличении потока азота от 0,11 до 0,45 л/ч наблюдается быстрое снижение СО от 1,5 до 1 мкм/ч, а при 0,9 л/ч СО составляет 0,9 мкм/ч (рисунок 20) [82]. Наиболее вероятно, что увеличение доли азота и ацетилена в смеси с распыляющим газом приводит к снижению скорости распыления титановой мишени. Это можно объяснить тем, что азот или ацетилен на поверхности мишени создают тонкую пленку нитрида титана и карбида титана или сажи, что препятствует ее распылению. Низкая СО означает, что меньшее количество атомов Ti достигает подложки и тем самым увеличивает отношение N/Ti [83].

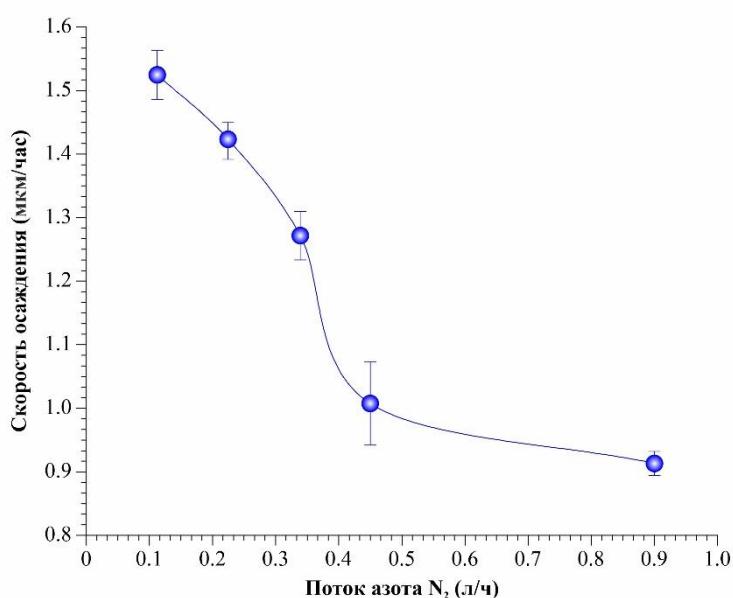


Рисунок 20 – Влияние скорости подачи азота на скорость осаждения пленки TiN при давлении Ar 0,5 Па, токе распыления 2 А и напряжении соленоида 25 В [82]

При увеличении скорости потока ацетилена от 0,06 до 0,235 л/ч наблюдается плавное снижение скорости осаждения пленки TiC с 1,7 до 1,33 мкм/ч, дальнейшее увеличение скорости потока до 0,35- 0,47 л/ч резко снижает скорость напыления пленки до 0,61-0,63 мкм/час (рисунок 21). При этом на поверхности титановой мишени и патрубке для установки магнетрона осаждается рыхлый слой сажи, это позволяет заключить, что при скорости потока свыше 0,235 л/ч возникает термическое разложение ацетилена в плазме, образующийся при этом углерод, осаждающийся на поверхность мишени приводит к ее загрязнению и существенному снижению скорости распыления титана. Примесные элементы накапливаются на границе зерен Ti и могут препятствовать диффузии атомов [84]. Следовательно, чем выше чистота поверхности Ti-мишени, тем выше скорость осаждения покрытий [85].

Таким образом, добавление реактивного газа при магнетронном распылении с использованием аргона приводит к покрытию мишени (хемосорбции) и/или имплантации реактивных частиц в ее подповерхностные слои [86]. Это вызывает снижение скорости осаждения по мере увеличения содержания реактивного газа в камере. В итоге, на основании полученных данных можно заключить, что при осаждении покрытий TiCN скорость потока азота не должна превышать 0,45 л/ч, а скорость потока ацетилена должна быть менее 0,3 л/ч [82].

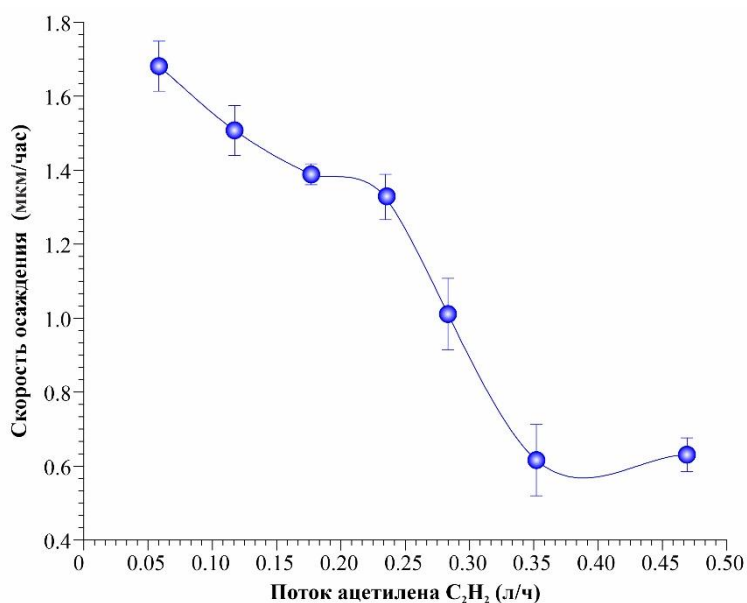


Рисунок 21 – Влияние скорости подачи ацетилена на скорость осаждения пленки TiC при давлении Ar 0,5 Па, токе распыления 2 А и напряжении соленоида 25 В [82]

Сопоставление результатов анализов состава получаемых покрытий в зависимости от соотношения, распыляющего (Ar 1,35 л/ч) и реактивных газов (при соотношении N₂/C₂H₂ = 0,9) позволяет заключить, что с увеличением потока реактивных газов, концентрация C в осаждаемых покрытиях TiCN растет, а содержание титана и азота снижается, как это видно на рисунке 22. Стехиометрическое соотношение (C+N)/Ti является важным показателем. Известно, что это отношение должно стремиться к 1. В покрытиях TiCN соотношение (C+N)/Ti растет с повышением суммы реакционных газов, то есть, при 0,285 л/ч (C+N)/Ti = 1,9, а при 0,525 оно равно 3,5. Повышение суммы потоков реакционных газов от 0,38 л/ч и выше негативно влияет на стехиометрический состав TiCN. Также, оценено влияние TiCN скорости потока аргона на содержание титана, углерода и азота покрытий TiCN при скорости потока азота 0,08 л/ч и ацетилена 0,17 л/ч, и идентичных параметрах распыления. Установлено, что с повышением потока аргона от 1,35 до 1,885 л/ч в составе осаждаемых покрытий снижается концентрация азота, а углерода и титана повышается, как заметно на рисунке 23. Ввиду того, что сумма потоков

реакционных газов не должна превышать 0,38 л/ч и рабочее давление в камере не более 0,5 Па, поток аргона ограничивается до 1,35 л/ч для поддержки рабочего давления [82].

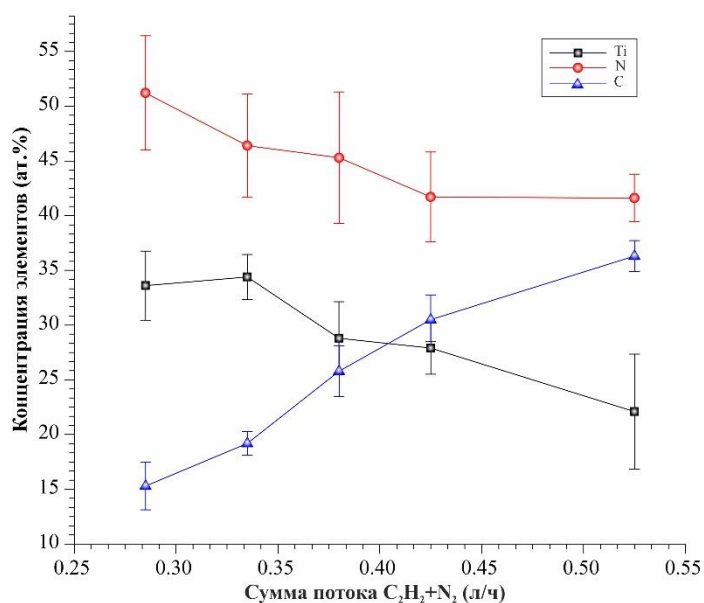


Рисунок 22 – Влияние скорости потока суммы реактивных газов на содержание Ti, C и N при скорости потока распыляющего газа 1,35 л/ч (ток распыления 2А, напряжение соленоида магнетрона 25В) [82]

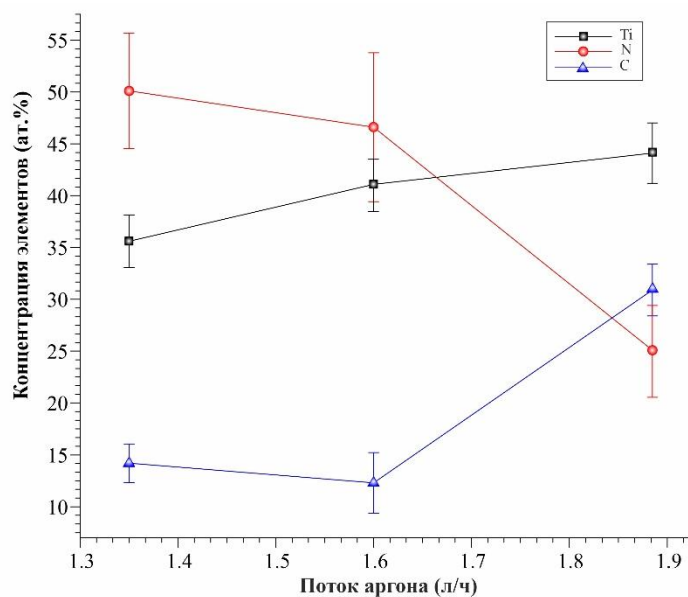


Рисунок 23 – Влияние скорости потока аргона на содержание титана, углерода и азота в пленке TiCN при скорости потока азота 0,08 л/ч и ацетилена 0,17 л/ч (ток распыления 2А, напряжение соленоида магнетрона 25В) [82]

Изменение содержания ацетилена C_2H_2 в смеси реакционных газов существенно сказывается на трибологических и механических свойствах TiCN

покрытий. Рисунок 24 отображает измеренную твердость и скорость износа (СИ) нанесенных покрытий с помощью наноиндентирования и трибоиспытаний. Изменение содержания ацетилена (от 0,21 л/ч до 0,47 л/ч) приводит к линейному увеличению нанотвердости. Это означает, что углерод в соответствующей структуре способствует повышению твердости в покрытиях. Такое увеличение нанотвердости описывается в ряде работ [87-89]. Величина СИ покрытий в зависимости от потока C_2H_2 характеризуется нестабильностью. При повышении потока от 0,21 л/ч до 0,28 л/ч СИ покрытий снижается, дальнейшее увеличение ведет к увеличению СИ до $1,57 \times 10^{-5}$ мм³/мН. Такое немонотонное изменение СИ связано со структурными изменениями покрытия. Причиной этого может быть количество и состав фаз в этих материалах покрытия. Как сообщалось ранее авторами исследований [88-89], существуют и другие факторы, которые могут значительно влиять на трибологические характеристики покрытий, такие как условия термического отжига и кристаллографические фазовые составляющие покрытий [82].

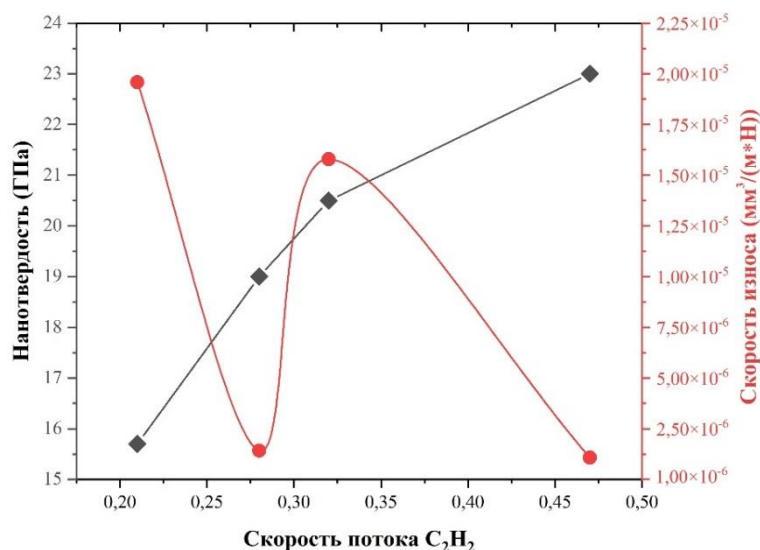


Рисунок 24 – График нанотвердости и СИ покрытий TiCN на подложках титана ВТ6 в зависимости от потока C_2H_2 [82]

После трибоиспытания покрытия были исследованы оптической микроскопией и профилометрической микроскопией. В качестве примера на рисунке 25 показаны результаты исследования покрытия TiCN (поток аргона 1,35 л/ч, ацетилена 0,225 л/ч, азота 0,225 л/ч) с использованием 3D-профилометра после испытания. Красным отмечена изношенная область покрытия TiCN после 20000 циклов испытания с нагрузкой на индентор 2 Н. В профиле поперечного сечения канавки (дорожки трения) на краях канавки можно наблюдать вздутия материала подложки и покрытия. Это указывает на возникновение деформационного износа в дополнение к другим видам износа, таким как абразивный износ, усталостный износ (разрушение) или адгезионный износ [90].

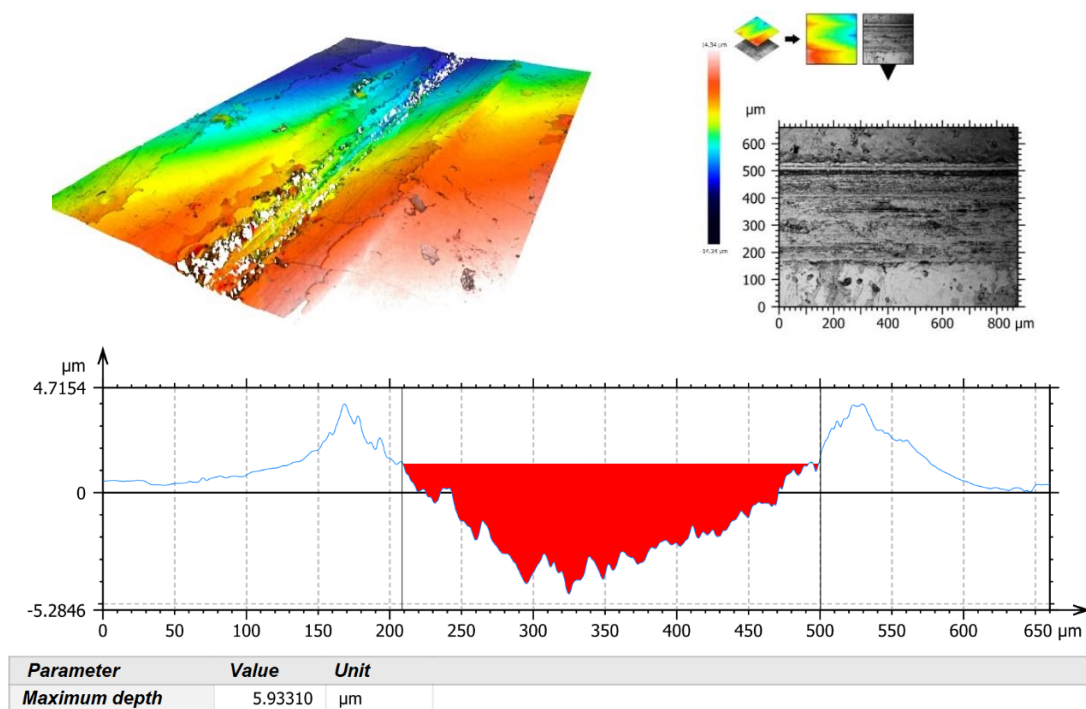


Рисунок 25 – Пример результатов испытаний на износ (канавка) на поверхности покрытия TiCN с использованием 3D-метрологического микроскопа поверхности [90]

Таким образом, к основным факторам, влияющим на физико-механические свойства покрытий, определяющие их функциональные характеристики, относятся: давление инертного газа в рабочей камере, поток реакционных газов, скорость осаждения покрытий и другие. Исходя из полученных результатов более подходящими параметрами осаждения для нанесения покрытий TiCN являются следующие:

- Давление в камере 0,4-0,5 Па
- Напряжения на соленоиде магнетрона 25-30 В
- Поток азота не более 0,45 л/ч
- Поток ацетилена не более 0,3 л/ч
- Сумма потоков реакционных газов не более 0,38 л/ч

3.2 Исследование осаждения покрытий на подложку со смещением потенциала

В зависимости от условий магнетронного распыления (давление и состав реактивного газа, рабочее давление, температура, материал и состав мишени, подложки, смещение потенциала на подложке и другие) свойства осаждаемых покрытий TiCN варьируются в широком диапазоне. Из этих различных параметров, влияющих на свойства покрытия при МР, исследования в рамках проведенных исследований ограничиваются смещением потенциала на подложке ($U_{\text{п}}$), сохраняя при этом остальные параметры осаждения [67, 91]. Для этого осаждение покрытий TiCN происходило при $U_{\text{п}} = 0, -65, -70, -80, -90, -100$

В. Поток Ar был на уровне 1,1 л/ч, для C_2H_2 – 0.28 л/ч, для N_2 – 0.1 л/ч. Рабочее давление в камере на уровне 0,4 Па. Остальные параметры такие же, как описаны в подтеме 2.3 настоящей диссертаций.

Покрывать TiCN были проанализированы на предмет морфологии, элементного и фазового состава, трибологических характеристик и нанотвердости. CO определялась как отношение толщины покрытия к времени осаждения. Толщина покрытий измерялась весовым методом с помощью аналитических весов марки Sartorius Cubis MSA3.6P с точностью до 1 мкг и проверялась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Измерение трибологических характеристик покрытий проводилось в режиме трения скольжения по схеме «шар-диск» на трибометре TRB³. Скорость вращения образца – 1 см/с, нагрузка – 1 Н, радиус дорожки износа – 7 мм, путь трения – 100 м, скорость сбора данных: 50 Hz, в качестве контртела использовался шар из Si_3N_4 диаметром 6 мм.

На рисунке 26 представлена зависимость скорости осаждения и толщины покрытия TiCN от приложенного к подложке отрицательного смещения потенциала. Как видно из графика, толщина покрытия TiCN (рисунок 26, черная линия) на подложке без смещения составляет 1,45 мкм. С повышением величины напряжения смещения на подложке она уменьшается до 0,87 мкм (-100 В). Соответственно скорость осаждения (рисунок 26, красная линия) снижается по мере увеличения напряжения смещения от 0 до -100 В с 0,73 до 0,45 мкм/час, соответственно. Такая тенденция снижения толщины покрытия отмечалась в работах [10, 92, 93]. Как отмечено в этих работах, причиной этому, вероятно, является эффект повторного распыления покрытия из-за ионной бомбардировки. Приложенный к подложке отрицательный потенциал смещения обеспечивает непрерывную ионную бомбардировку подложки. Это называется повторным распылением, которое приводит к снижению CO покрытий TiCN [10, 67].

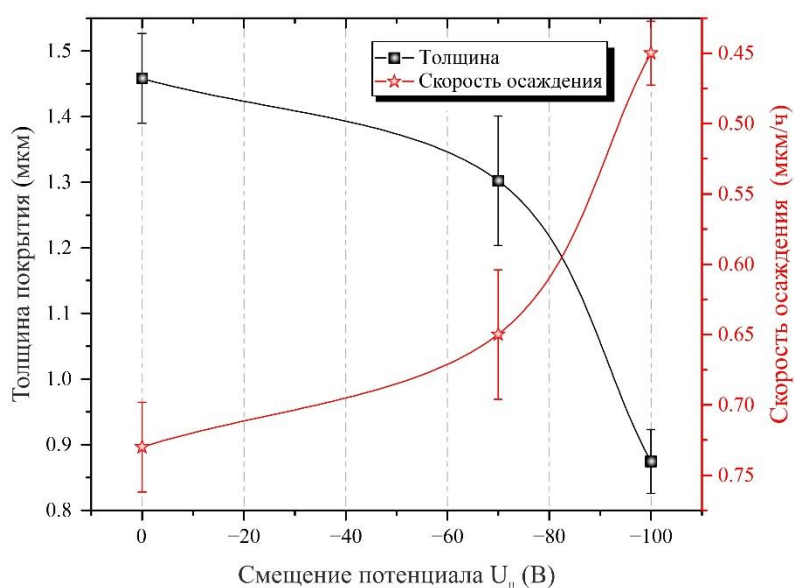


Рисунок 26 – Зависимость CO и толщины покрытия TiCN от U_n [67]

На рисунке 27 представлены поверхность и сечение образцов с покрытием TiCN после МР в исследуемом диапазоне напряжений смещения подложки. На СЭМ-изображении видно, что морфология нанесенных покрытий не отличается друг от друга. Из анализа изображения следует, что поверхность покрытия имеет однородную и плотную структуру без пор, сколов и трещин. Наплавленное покрытие повторяет рельеф поверхности титановой подложки ВТ6. При всех режимах осаждения микроструктура покрытий имеет сходный вид с линиями от микроцарапин подложки, которые остались после шлифовки при подготовке подложки. Заявленная толщина покрытия при 0 В составляет 1,45 мкм на стеклянной подложке [67].

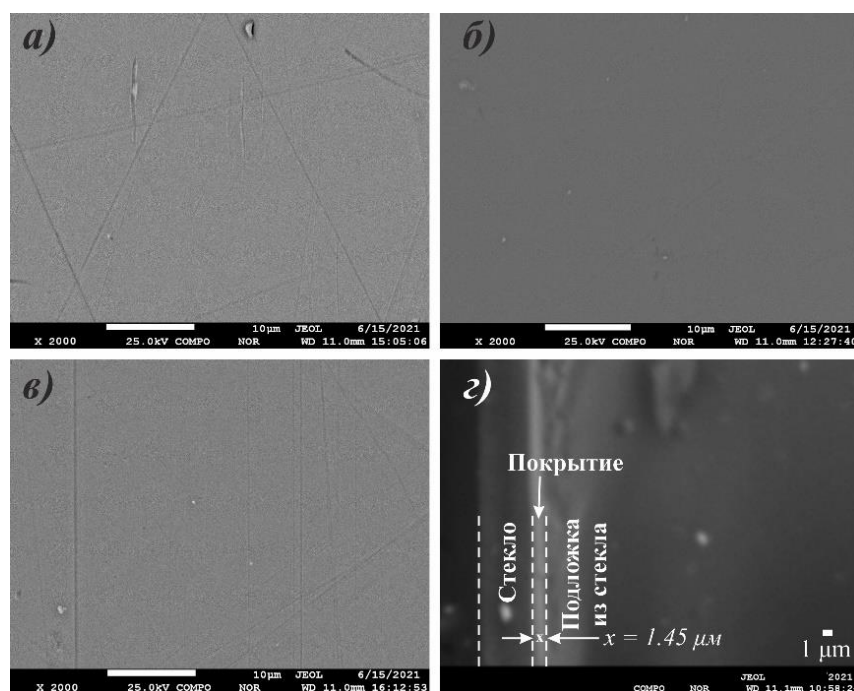


Рисунок 27 – СЭМ изображения морфологии и толщины покрытий TiCN, нанесенных при различных $U_{\text{п}}$: (а) 0, (б) -70 В, (в) -100 В, (г) толщина покрытий без смещения [67]

Влияние приложенного отрицательного напряжения смещения на химический состав покрытий TiCN, нанесенных при различных $U_{\text{п}}$ представлено в таблице 5. Элементный состав несмещенного покрытия состоит из титана 47,6 ат.%, углерода 19,0 ат.% и азота 33,5 ат.%. По мере увеличения смещения до -100 В отмечается некоторое изменение химического состава, а именно увеличения количество углерода до 34 ат.% и приблизительно стабильное количество азота в районе 33-35 ат.%. Титан снижается от 47,6 до 30 ат.%. Увеличение количества углерода и снижения титана, по видимому, связано с науглероживанием поверхности титановой мишени с продолжением времени напыления, что создает в плазме благоприятные условия образования TiC, нежели TiN [67].

Таблица 5 – Зависимость элементного состава покрытий TiCN от $U_{\text{п}}$ [67]

Покрытие	Химический состав, ат.%		
	Ti	C	N
0	47.6	19.0	33.5
-70 В	30.0	34.4	35.6
-100 В	32.2	33.1	34.7

На рисунке 28 показан рентгенофазовый анализ покрытий TiCN, осажденных при различных отрицательных смещениях потенциала подложки. Дифрактограммы показывают, что во всех покрытиях обнаружены три основные фазы: TiCN, TiN и TiC. Как видно из картинки, структура покрытий TiCN изменяется от аморфной до кристаллической. Образцы, полученные при смещении подложки показывают более узкие пики, присущие TiCN, TiN и TiC по сравнению с несмещенным покрытием. В таблице 6 приведены данные в процентном соотношении о фазовом составе покрытий, полученных при 0, -70 В, -100 В. Основной фазой, образующей покрытия при магнетронном распылении является карбонитрид титана. Максимальное его содержание обнаруживается в покрытии, формирующимся при смещении потенциала -70 В (58.2%) [67].

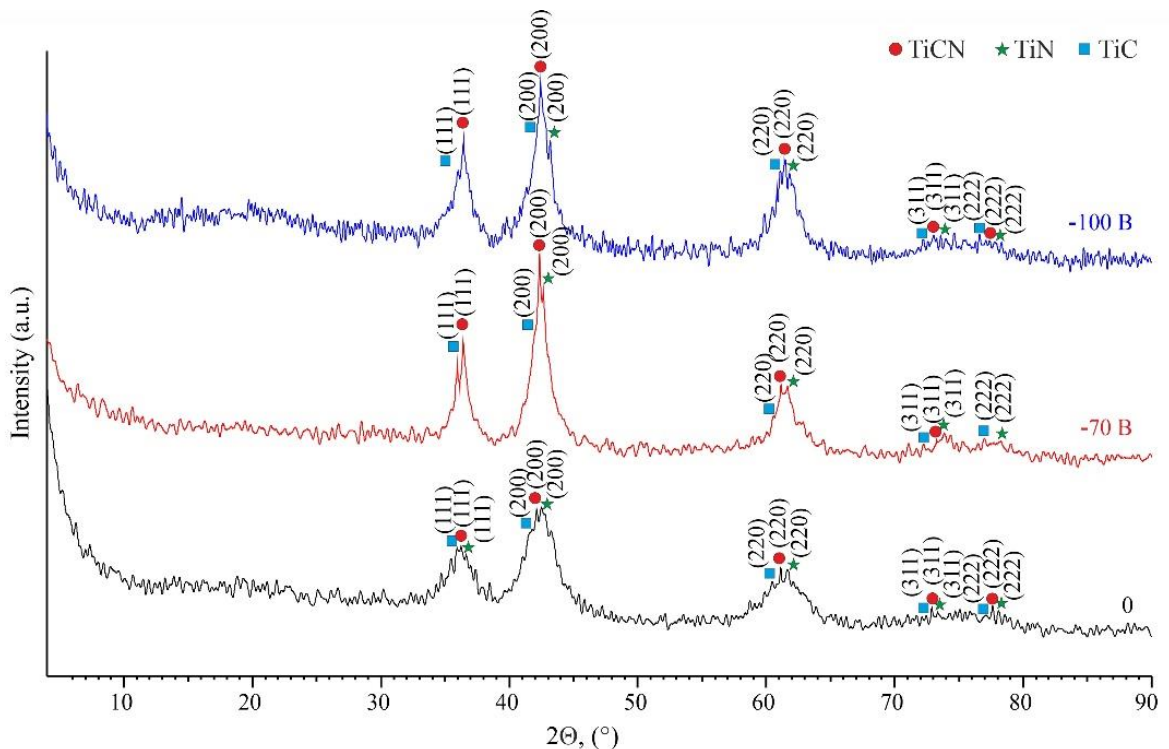


Рисунок 28 – Влияние напряжения подложки при напылении покрытия TiCN на дифрактограммы [67]

Таблица 6 – Процентные доли фаз покрытий TiCN в зависимости от $U_{\text{п}}$ [67]

Покрытие	Фазовый состав, процентная доля		
	TiCN	TiC	TiN
0	41.8	25.2	32.9
-70 В	58.2	15.7	26.1
-100 В	44.6	20.9	34.5

Износостойкость TiCN покрытий в основном зависит от микроструктуры, твердости и адгезии, которые обычно характеризуются с точки зрения коэффициента трения и потери массы при износе [94]. Коэффициент трения (КТ) всех покрытий измеряли относительно шариков из Si_3N_4 . Как правило, TiCN покрытие имеет низкое значение КТ. График КТ с усредненным значением осажденных покрытий при $U_{\text{п}} = 0, -70, -100$ В и титановой подложки представлены на рисунке 29. Полученные покрытия демонстрировали среднее значение КТ от 0,06 до 0,19. Как видно из рисунка, низкий КТ имеет образец, осажденный на подложку со смещением потенциала -70 В. В других случаях КТ близки, и примерно равны 0,18. Результаты КТ хорошо согласуются с результатами, полученными для покрытий TiCN Saoula N. и др. [10, 94], однако, КТ для образца -70 В намного ниже чем в этих работах. Что касается изменения КТ, следует учитывать состав переходного слоя и границы раздела трения [95]. Возникновение низкого КТ объясняется образованием третьих тел (дебрис) на контактной поверхности и последующим образованием смазывающего переходного слоя, в основном, это связано с увеличением углерода sp^2 [96]. К тому же, элементный и фазовый анализ этого покрытия доказывает повышенное содержание углерода [67].

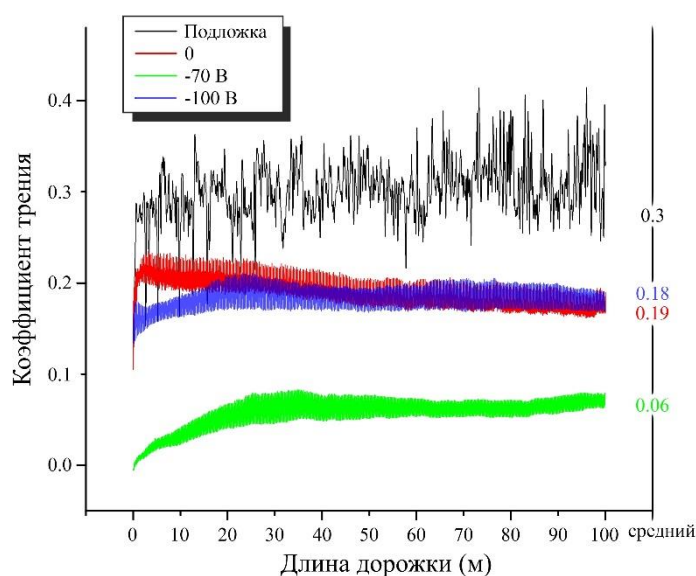


Рисунок 29 – КТ для подложки ВТ6 и TiCN покрытий, полученных при $U_{\text{п}} = 0, -70, -100$ В [Ошибка! Источник ссылки не найден.]

Трибологические испытания показали снижения износа в TiCN покрытиях, полученных со смещением потенциала подложки по сравнению с покрытием, осажденным на подложку при $U_{\text{п}} = 0$. На рисунке 30 представлен средний КТ и скорость износа (СИ) для подложки ВТ6 и TiCN покрытий, полученных при $U_{\text{п}} = 0, -70, -100$ В. Покрытия TiCN, нанесенное без смещения и при -100 В, показали более схожие КТ, но СИ для них значительно отличаются. СИ образца, полученного при $U_{\text{п}} = -100$ В почти на два порядка меньше от СИ образца без смещения. Среди полученных покрытий наилучшими характеристиками обладало покрытие, осажденное при -70 В, у которого СИ равна $1,4 \times 10^{-6}$ мм³/Нм. Это связано с более высокой твердостью, более высоким содержанием углерода sp^2 и большим отношением объемной доли TiN к TiCN, что согласуется с результатами работ [32, 97]. Несмотря на значительное различие средних значений КТ для покрытий, осажденных при $U_{\text{п}} = -70$ и -100 В, покрытия изнашивались с близкими параметрами. Следовательно, можно сказать, что КТ и СИ напрямую не зависят друг от друга. С другой стороны, осажденный при $U_{\text{п}} = -70$ В образец продемонстрировал сильное снижение КТ, безусловно, из-за более высокого содержания углерода в его структуре (34,4 ат.%), способствующего росту аморфных межзеренных фаз [63, 67].

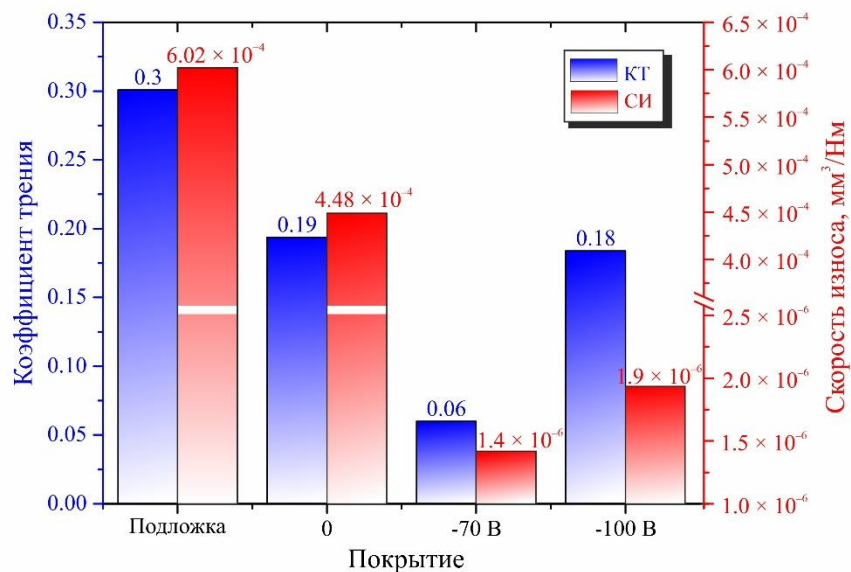


Рисунок 30 – Усредненный КТ и СИ для подложки ВТ6 и TiCN покрытий, полученных при $U_{\text{п}} = 0, -70, -100$ В [67]

На рисунке 31 показаны изменения нанотвердости (Н) и модуля Юнга (Е) покрытий, также расчетные показатели H/E и H^3/E^2 . Как видно из рисунка 31а, нанотвердость увеличивается до максимального значения $H = 19$ ГПа для покрытия, нанесенного с напряжением смещения $U_{\text{п}} = -70$ В. Модуль Юнга подложки показал высокое значение $E = 174$ ГПа, далее начинается от 145 ГПа ($U_{\text{п}} = 0$ В) повышаясь до $179,2$ ГПа для $U_{\text{п}} = -100$ В. Если сравнивать полученные покрытия, то самая низкая нанотвердость $13,5$ ГПа и модуль Юнга 145 ГПа имеет

несмещенное TiCN покрытие. Приведенные выше данные нанотвердости и коэффициента трения, недостаточны для демонстрации трибологических свойств покрытий. Такие параметры, как отношение нанотвердости покрытий к модулю Юнга, H/E и H^3/E^2 , можно рассматривать как показатель хорошей стойкости к механической деградации и разрушению [98, 99]. Более высокие значения H/E и H^3/E^2 могут привести к снижению скорости износа/потерь [9797]. Хотя эти значения не являются трибологическими параметрами. Рисунок 31б показывает значения H/E и H^3/E^2 для материала подложки и TiCN покрытий, полученных при $U_{\text{п}} = 0, -70, -100$ В. Смещение подложки приводит к увеличению H/E на 10%, H^3/E^2 почти в 2 раза. Наилучшем соотношением H/E и H^3/E^2 обладает покрытие, полученное при $U_{\text{п}} = -70$ В. Этот образец имеет высокое соотношение $H/E > 0,1$ и это указывает на то, что покрытие обладает хорошей стойкостью к разрушению, как сообщалось в исследованиях [98, 99]. Этот результат подтверждается испытаниями на износ, который показал низкую скорость износа из всех полученных покрытий магнетронным распылением [67].

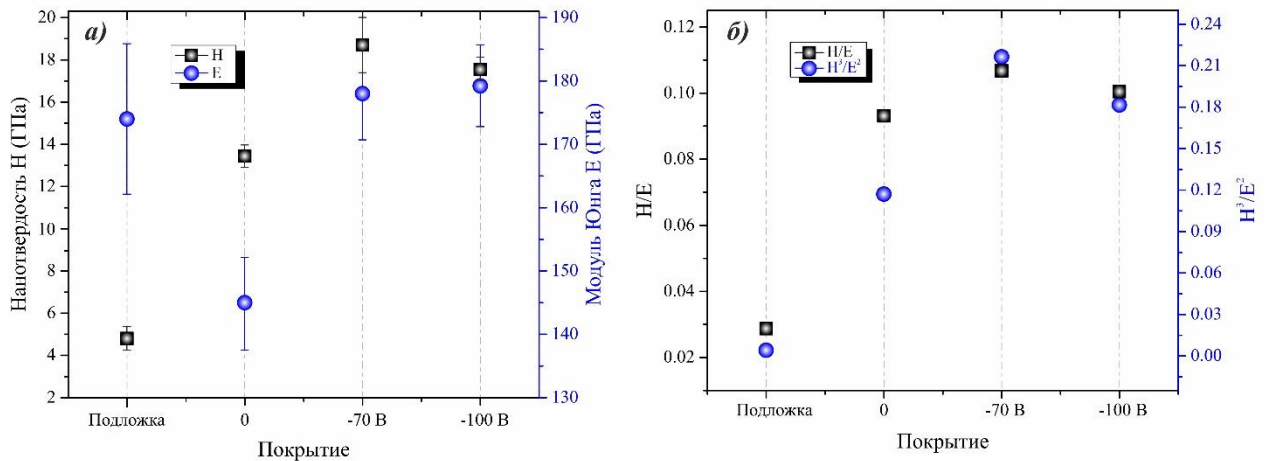


Рисунок 31 – Нанотвердость подложки ВТ6 и TiCN покрытий, полученных при $U_{\text{п}} = 0, -70, -100$ В [67]

На рисунке 32 представлены оптические микрофотографии дорожки износа покрытий TiCN после испытания на изнашивание шариком на диске при нормальной нагрузке 1 Н и длине дорожки 100 м при радиусе 7 мм. Все покрытия имеют следы истирания. Покрытие, полученное при -70 В, обладает более высокой износостойкостью, что подтверждается наименьшей шириной дорожки износа и повреждениями поверхности покрытия. Это связано с более высокой твердостью, более высоким содержанием углерода и низким средним коэффициентом трения. Остальные покрытия имеют примерно одинаковую ширину дорожки, хотя интенсивность их износа существенно различается. В месте образования канавки на поверхности покрытия, нанесенного при смещении 0 В, видны локальные участки с измененным цветом. Это указывает на развитие трибохимических реакций между покрытием и шариком Si₃N₄. Возможно, это связано с более значительным повышением температуры при

трении по сравнению с другими образцами. В случае покрытия, полученного при $U_{\text{п}} = 100 \text{ В}$, в центре дорожки износа, параллельно направлению скольжения, наблюдается множество царапин, что свидетельствует об образовании продуктов износа. Следует отметить, что в случае покрытия, осажденного при $U_{\text{п}} = -70 \text{ В}$, поверхность дорожки износа была покрыта меньшим количеством порошков продуктов износа, вероятно, образовавшихся при износе материала шара. Таким образом, анализ структуры поверхности трения свидетельствует о том, что покрытие, полученное в условиях напыления при смещении -70 В , обладает наилучшей износостойкостью среди рассмотренных покрытий [67].

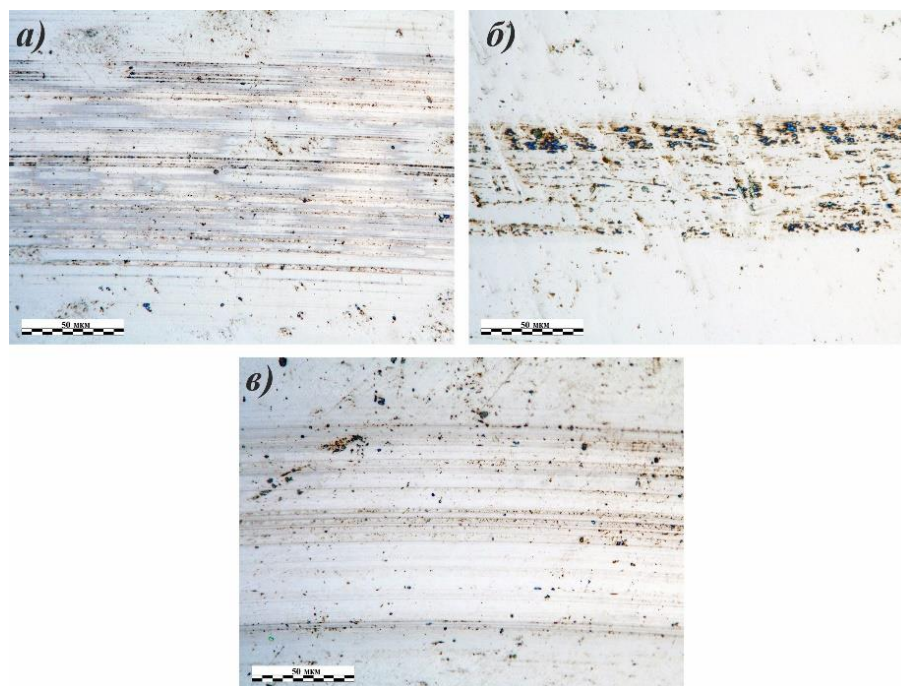


Рисунок 32 – Оптические микрофотографии дорожек износа покрытий TiCN, нанесенных при различных $U_{\text{п}}$: (а) 0, (б) -70 В , (в) -100 В [67]

Таким образом, TiCN покрытия были осаждены методом реактивного МР на подложку со смещением в атмосфере аргон–ацетилен–азот. Исследовано влияние смещения потенциала подложки на скорость осаждения, элементный и фазовый состав покрытий, также изучены нанотвердость и трибологические свойства покрытий. Скорость осаждения покрытий TiCN снижается с повышением напряжения на подложке от 0 до -120 В . С увеличением напряжения повышается концентрация углерода наряду с понижением концентрации титана. Кристалличность полученных покрытий повышается с увеличением смещения до -100 В . При $U_{\text{п}} = -70 \text{ В}$ формируется наибольшая доля фазы TiCN в покрытиях. Низкий коэффициент трения зафиксирован у покрытий TiCN, полученных при -70 В . По итогам трибологических испытаний определено, что смещение потенциала подложки снижает скорость износа TiCN покрытий повышая нанотвердость. Результаты нанотвердости показывают, что

смещение подложки при осаждении покрытия приводит к повышению значения нанотвердости и Модуля Юнга, а также их соотношение [67].

В результате комплексных исследований, определен оптимальный режим напыления при смещении потенциала -70 В, где формируется TiCN покрытия с низким коэффициентом трения, скоростью износа, высокой нанотвердостью и формируется приемлемый состав.

3.3 Определение соответствующих параметров осаждения для износостойкого покрытия TiCN

Принимая во внимание выше выбранные параметры осаждения, предложено два режима для сравнения трибологических свойств, которые указаны в таблице 7.

Таблица 7 – Режимы осаждения износостойких покрытий TiCN [100]

Параметры осаждения	TiCN-1	TiCN-2
Давление в камере	0,45 Па	0,45 Па
Поток инертного газа	Ar = 1,1 л/ч	Ar = 1,1 л/ч
Поток реакционных газов	C ₂ H ₂ = 0,21 л/ч; N ₂ = 0,1 л/ч	C ₂ H ₂ = 0,28 л/ч; N ₂ = 0,1 л/ч
Сумма потоков реакционных газов	C ₂ H ₂ + N ₂ = 0,31 л/ч	C ₂ H ₂ + N ₂ = 0,38 л/ч
Смещение потенциала на подложке	-70 В	-70 В
Напряжения на соленоиде магнетрона	25 В	25 В
Время осаждения	120 мин	120 мин
Ток плазмы	2 А	2 А
Расстояние между подложкой и мишенью	30 см	30 см

Элементный и фазовый состав двух покрытий TiCN показали схожие результаты (таблица 8 и рисунок 33). В зависимости от потока ацетилен покрытия показывают не значительные изменения в элементном составе при микронзондовом анализе. В таблице 8 представлен элементный состав покрытий TiCN-1 и TiCN-2. Отличие между ними повышение углерода в составе TiCN-2 приводит к повышению стехиометрического соотношения до 2,33. Увеличенное содержание С и N в TiCN-2 по сравнению TiCN-1 приводит к формированию дополнительных фаз в виде TiN и TiC. Однако, основной фазой, образующей покрытия, является карбонитрид титана, содержание которого составляет 58.2%. Дифрактограмма TiCN-1 показывает наличие фаз TiC_{0.2}N_{0.8} и Ti₂CN [100].

Таблица 8 – Элементный состав и (C+N)/Ti осажденных покрытий TiCN-1 и TiCN-2 [100]

Покрытие	Элементный состав осажденных покрытий, ат.%			(C+N)/Ti	Толщина покрытия, мкм
	Ti	C	N		
TiCN-1	53.6	16.0	30.4	0.87	1,4
TiCN-2	30.0	34.4	35.6	2.33	1,3

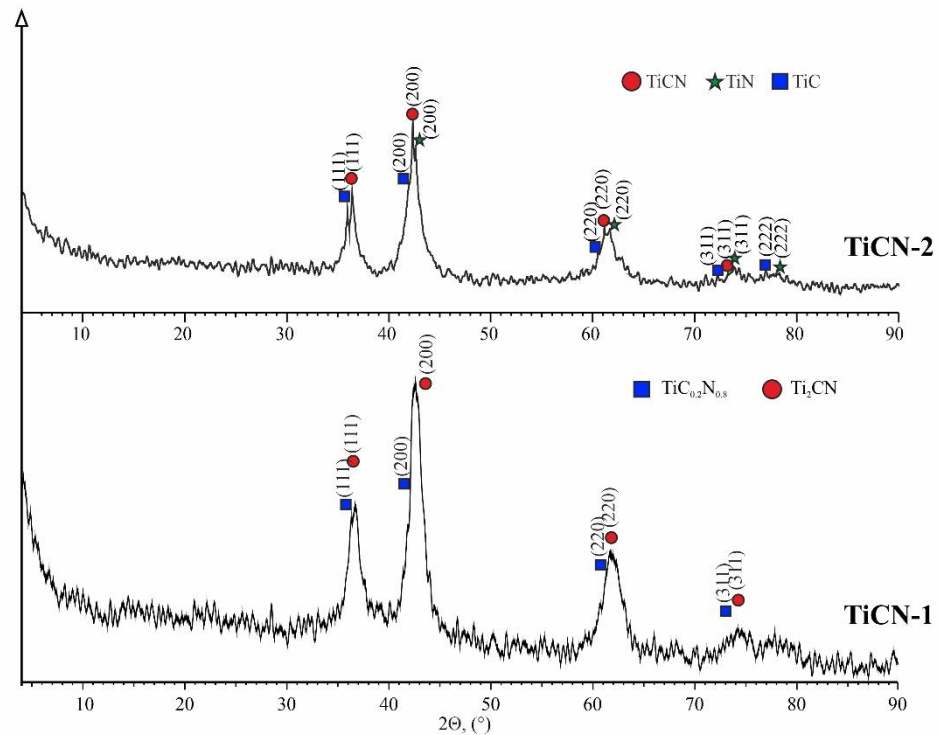


Рисунок 33 – Дифрактограммы покрытий TiCN-1 и TiCN-2 [100]

Сопоставление результатов трибологических характеристик покрытий TiCN-1 и TiCN-2 позволило установить оптимальный режим МР для осаждения износостойкого покрытия с низким КТ и СИ. Испытание на износ проводилось по схеме шар на диске на трибометре. Коэффициент трения (КТ) всех покрытий измеряли относительно шариков из Si₃N₄. Среднее значение КТ было рассчитано после прохождения дорожки длиной 100 м. Как правило, TiCN покрытие имеет низкое значение КТ. На рисунке 34 представлены результаты КТ покрытий TiCN-1 и TiCN-2. Полученные покрытия демонстрировали среднее значение КТ 0,06 и 0,2. Как следует из графика, TiCN-2 имеет очень низкий средний КТ, наименьший из рассмотренных в этой работе. Возникновение низкого КТ объясняется образованием третьих тел в контакте и последующим образованием смазывающего переходного слоя, в основном, это связано с увеличением углерода sp^2 [96]. К тому же, элементный и фазовый анализ этого покрытия доказывает повышенное состояние углерода [66,67].

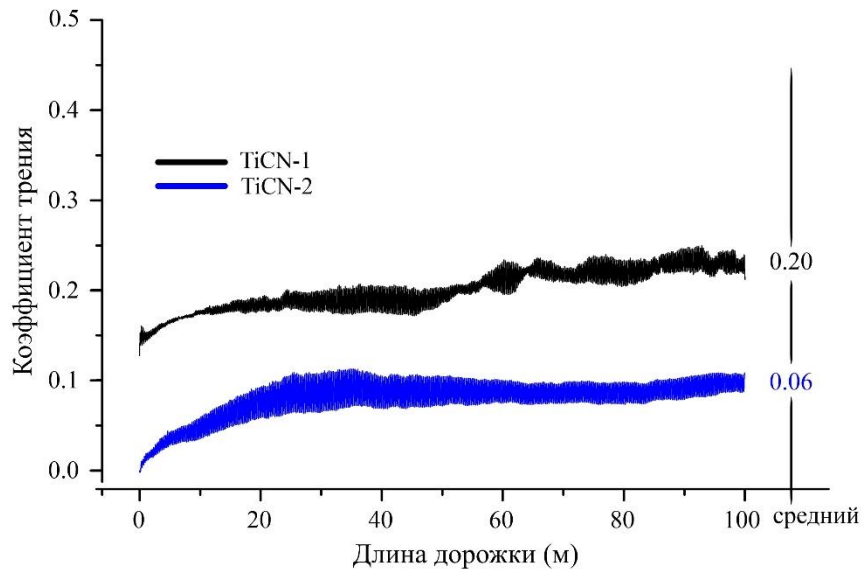


Рисунок 34 – КТ с усредненным значением для покрытий TiCN-1 и TiCN-2 на подложке из титана [100]

Из экспериментальных данных по трибоиспытанию следует, что повышение потока углерода до 0,28 л/ч приводит к формированию TiCN-2 покрытий с более низкой скоростью износа, нежели TiCN-1. На рисунке 35 приведены СИ обоих покрытий. Как видно из результатов скорость износа покрытия TiCN-2 почти на один порядок ниже измеренной у TiCN-1.

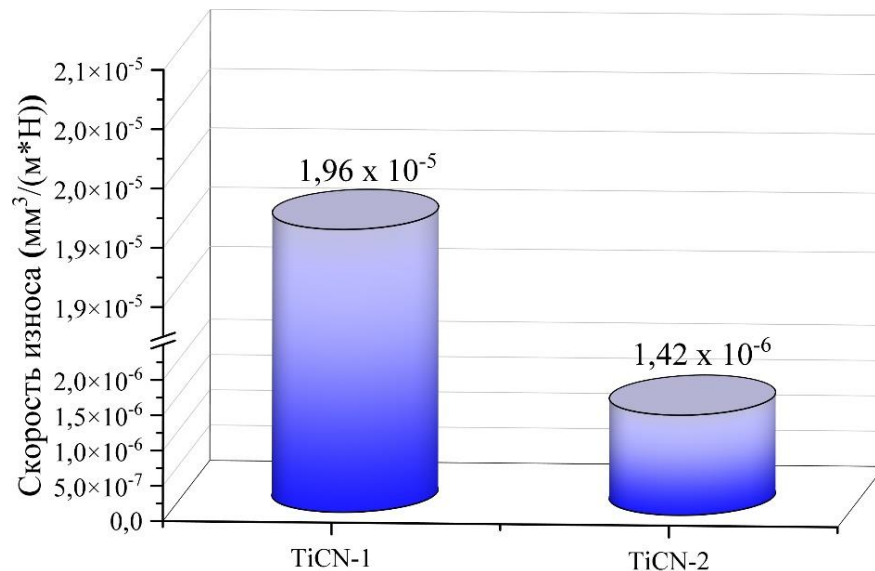


Рисунок 35 – СИ для покрытий TiCN-1 и TiCN-2 на подложке из титана [100]

3.4 Выводы по разделу 3

В этом разделе отработаны все параметры осаждения покрытия TiCN при МР, влияющие на их физико-механические свойства, определяющие их функциональные характеристики (давление инертного газа в рабочей камере, поток реакционных газов, скорость осаждения покрытий и другие). На основании полученных результатов выбраны наиболее подходящие параметры осаждения для нанесения износостойких покрытий TiCN. Определен оптимальный режим распыления при наложении на подложку потенциала смещения -70 В. При этом режиме формируется TiCN покрытие с низким коэффициентом трения, скоростью износа, высокой нанотвердостью и приемлемым составом.

Таким образом, из результатов исследования состава и структур, параметров износа сделан вывод, что наиболее оптимальным условием для осаждения износостойкого покрытия с низким КТ и СИ является параметр осаждения покрытий TiCN-2. Основываясь на этих результатах предложено дальнейшее легирование покрытий хромом, цирконием, алюминием и танталом.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ И СОПОСТАВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ TiCN ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ИХ Cr, Zr, Al, Ta

По результатам исследований, описанных в разделе 3 диссертационной работы установлен оптимальный режим осаждения износостойкого покрытия на основе TiCN методом реактивного магнетронного распыления. По этому режиму нанесения (таблица 9) были получены покрытия TiCN легированные элементами Cr, Zr, Al, Ta, чтобы достичь поставленной цели работы. Исходя из этого, в этом разделе обсуждается результаты исследования и сопоставления структур и свойств покрытий TiCN, TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN, TiTaCN. Схема МР с процессом легирования покрытий TiCN с использованием композиционной металлической мишени показана на рисунке 36.

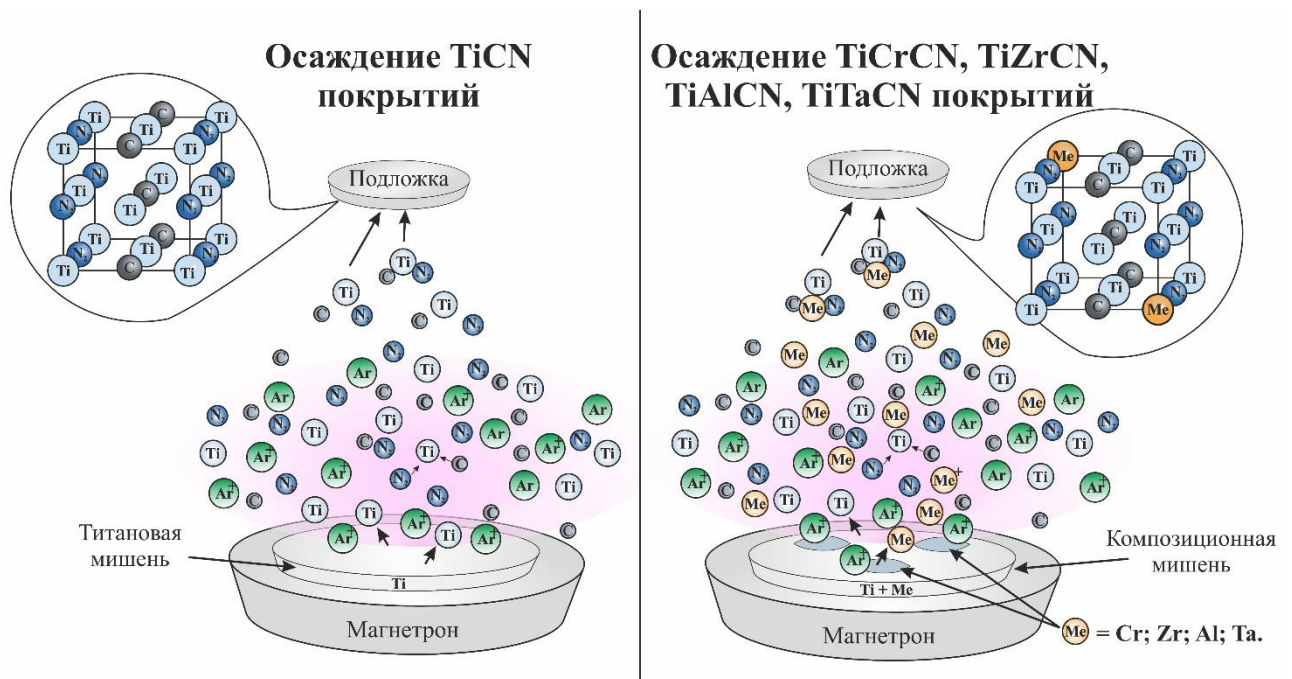


Рисунок 36 – Схема реактивного МР в процессе осаждения покрытий на основе TiCN

Слева на рисунке показана схема осаждения покрытий TiCN без легирования. Справа представлена осаждение TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN, TiTaCN покрытий. Легирование покрытий TiCN элементами Cr, Zr, Al, Ta происходило за счет распыления композиционных металлических мишеней, изготовление которого подробно описано в главе 2.1. В процессе бомбардировки атомами аргона на поверхности мишени распыляются титан и легирующие атомы (обозначено как Me), которые осаждаются на подложке, формируя методом замещения ГЦК кристаллическую структуру карбонитрида титана.

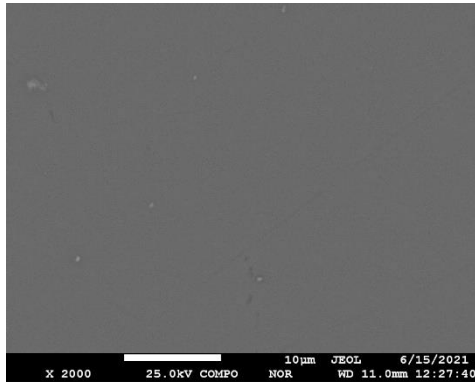
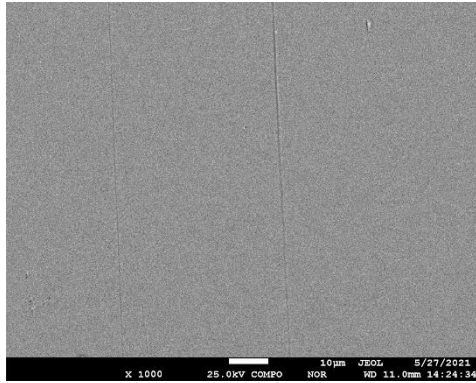
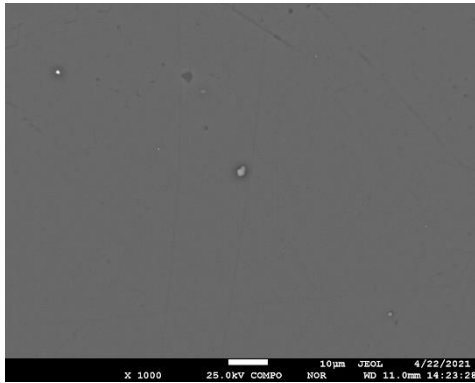
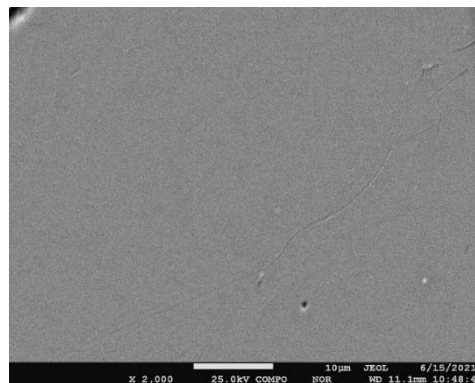
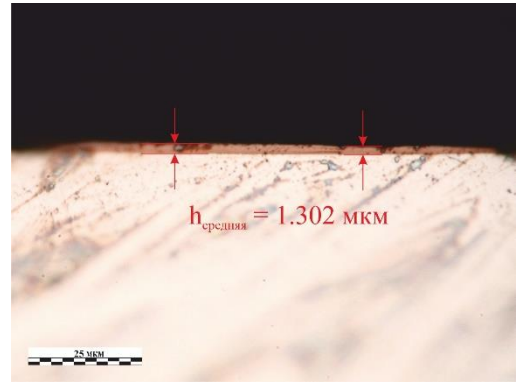
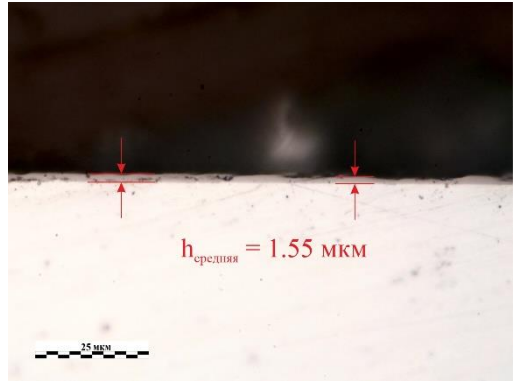
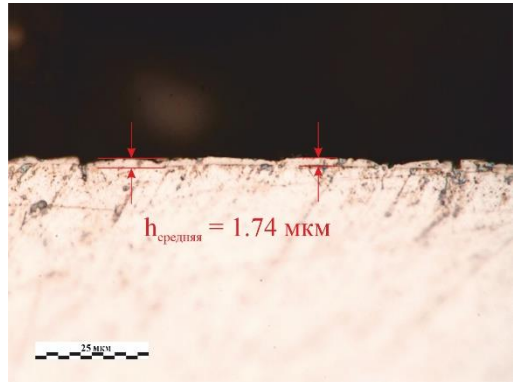
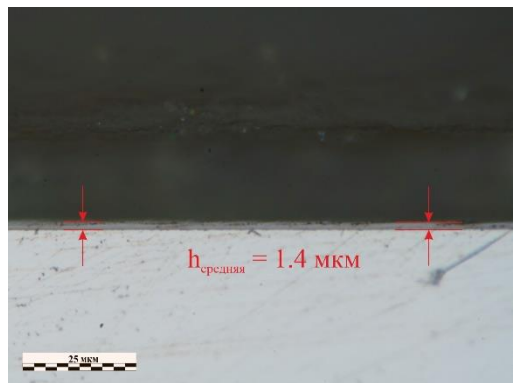
Таблица 9. Параметры МР для полученных покрытий TiCN, TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN, TiTaCN

Покрытие	Параметры нанесения покрытий				
	Давление в камере, Па	Поток инертного и реакционного газа, л/ч	Ток плазмы, А	Смещение потенциала на подложке, В	Время осаждения, мин
TiCN	0.45	Ar = 1,1 л/ч C ₂ H ₂ = 0,28 л/ч; N ₂ = 0,1 л/ч	2	-70	120
TiCrCN	0.45	Ar = 1,1 л/ч C ₂ H ₂ = 0,28 л/ч; N ₂ = 0,1 л/ч	2	-70	120
TiZrCN	0.45	Ar = 1,1 л/ч C ₂ H ₂ = 0,28 л/ч; N ₂ = 0,1 л/ч	2	-70	120
TiAlCN	0.45	Ar = 1,1 л/ч C ₂ H ₂ = 0,28 л/ч; N ₂ = 0,1 л/ч	2	-70	120
TiTaCN	0.45	Ar = 1,1 л/ч C ₂ H ₂ = 0,28 л/ч; N ₂ = 0,1 л/ч	2	-70	120

4.1 Исследование морфологии покрытий на основе TiCN

Морфология поверхности покрытия и толщина покрытий были измерены с помощью СЭМ и оптической микроскопии, соответственно. На рисунке 37 показано, что материалы покрытия были равномерно распределены по поверхности титановой и стальной подложки. Поверхность покрытий имеет гладкую и плотную структуру без видимых дефектов. На изображении видно, что на поверхности образцов местами имеются зародыши с куполообразной формой, это особенно заметно на покрытиях TiZrCN и TiTaCN (рисунок 37д, з). Существенных изменений в морфологии поверхности покрытия после легирования металлами не наблюдается. По результатам оптической микроскопии (ОМ) определено, что покрытия TiCN, TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN, TiTaCN имеют среднюю толщину равной значениям 1,302, 1,55, 1,74, 1,40 и 2,23 мкм, соответственно. Одной из причин этих изменений в толщине является коэффициенты распыления легирующих элементов под действием ионов рабочего газа и расположение подложки в подложко-держателе [66, 67, 101].

По результатам измерений толщины покрытий были рассчитаны скорости осаждения каждого покрытия, они представлены на рисунке 38. Скорости осаждения покрытий TiCN, TiCrCN, TiZrCN и TiAlCN находятся в пределах 0,65-0,87 мкм/час, тогда как у покрытия TiTaCN она превысила 1,1 мкм/час.

*a**б**в**г**б**в**г**ж*

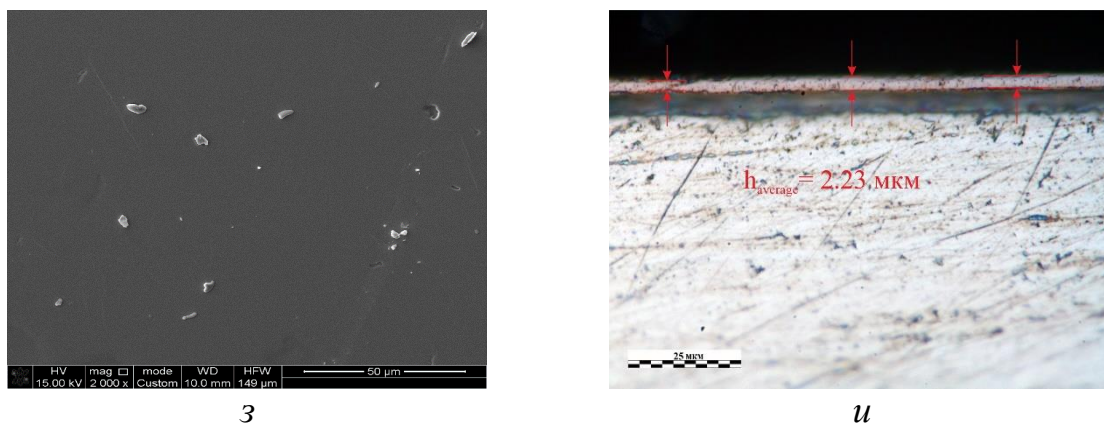


Рисунок 37 – СЭМ изображения морфологии осажденных покрытий на титане BT1-0 и толщина покрытия на стальной подложке AISI 304: (а и б) TiCN, (в и г) TiCrCN, (д и е) TiZrCN, (ё и ж) TiAlCN и (з и и) TiTaCN [66, 67, 101]

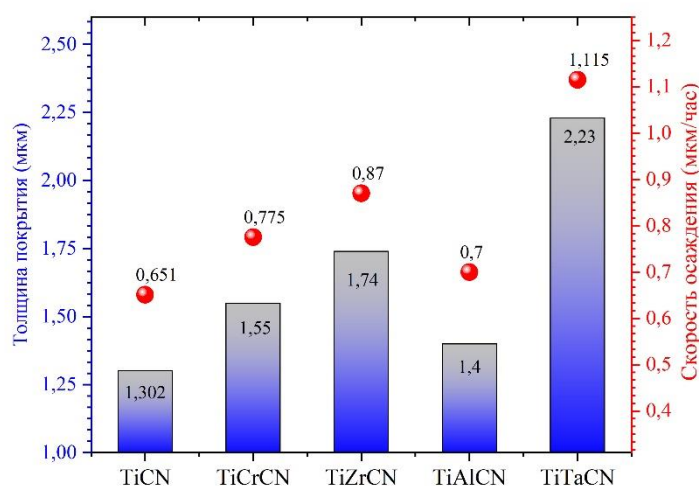


Рисунок 38 – Скорость осаждение и толщина всех покрытий

В таблице 10 представлен состав всех осажденных покрытий на основе TiCN, нанесенных при использовании композиционных мишеней с легирующими элементами. Элементный состав чистого покрытия TiCN состоит из титана 30,0 ат.%, углерода 34,4 ат.% и азота 35,6 ат.%. При легировании Cr, Zr, Al, Ta составы покрытий претерпевают изменения. Легирование приводит к изменению концентрации углерода и азота в элементном составе покрытий. Концентрация легирующих металлов в осажденных покрытиях различается и изменяется в пределах от 5,5 до 17,5 ат. % при одинаковых условиях напыления. Это объясняется различием коэффициентов распыления этих металлов. Интересно отметить, что содержание углерода только в покрытиях TiCN и TiZrCN близко к 35 ат. %, в остальных покрытиях его содержание не превышает

30 ат. %, в свою очередь влияние легирования на содержание азота противоположно углероду.

Соотношению $(C+N)/(\text{сумма металлов})$ является не мало важным значением. Известно, что это соотношение должно стремиться к 1, однако результаты некоторых работ показывают хорошие трибологические результаты с соотношением больше единицы: $(C+N)/(Ti+Al)$ до 1.75 [102], $(C+N)/(Ti+Zr)$ до 2.63 [58] и $(C+N)/(Zr+Hf)$ [103] до 3.1. В наших покрытиях стехиометрическое соотношение колебалось от 0,94 до 2,33. Самый высокий показатель у чистого TiCN. При легировании хромом и алюминием соотношение уменьшилось до 0.96 и 1.37, соответственно. Такое поведение явно связано с повышением металлической составляющей. В случае с покрытием TiZrCN и TiTaCN, соотношение $(C+N)/(\text{сумма металлов})$ ближе к значению 2. Как выяснилось по трибоиспытаниям (раздел 4.3), более высокую износостойкость показали те покрытия, в которых соотношение $(C+N)/(\text{сумма металлов})$ отклонилось от 1.

Таблица 10 – Элементный состав и соотношение $(C+N)/(\text{сумма металлов})$ осажденных покрытий [66, 67, 101]

Покрытие	Элементный состав осажденных покрытий, ат.%							$(C+N)/(\text{сумма металлов})$
	Ti	C	N	Cr	Zr	Al	Ta	
TiCN	30,0	34,4	35,6	–	–	–	–	2.33
TiCrCN	34.1	28.7	19.7	17.5	–	–	–	0.94
TiZrCN	20.8	34.7	32.4	–	12.1	–	–	2.04
TiAlCN	36.7	29.9	27.9	–	–	5.5	–	1.37
TiTaCN	31.5	24.5	37.6	–	–	–	6.4	1.97

На рисунке 39 представлены два изображения топографии поверхности ($6 \times 6 \text{ мкм}^2$ и $100 \times 100 \text{ мкм}^2$) осажденных покрытий, полученных с применением СЗМ и АСМ. Как видно из этих рисунков, поверхность покрытия имеет плотные и гладкие куполообразные зерна. При сравнении полученных покрытий можно заметить, что TiZrCN демонстрирует более мелкие кристаллические зерна. Высота неровностей достигает до 32 нм для покрытий TiCrCN, и 24 нм для покрытий TiZrCN. По результатам измерения с помощью СЗМ шероховатость покрытия TiCrCN составила 4,3 нм, а для покрытия TiZrCN 2,5 нм. Шероховатость поверхности имеет большое влияние на трибологические характеристики покрытий, особенно на начальной стадии, которая называется периодом приработки. В покрытиях TiAlCN и TiTaCN местами наблюдается зародыши, что хорошо согласуется с результатами СЭМ анализа. Из-за тонкой толщины топография поверхности покрытия TiAlCN повторяет рельеф поверхности титановой подложки.

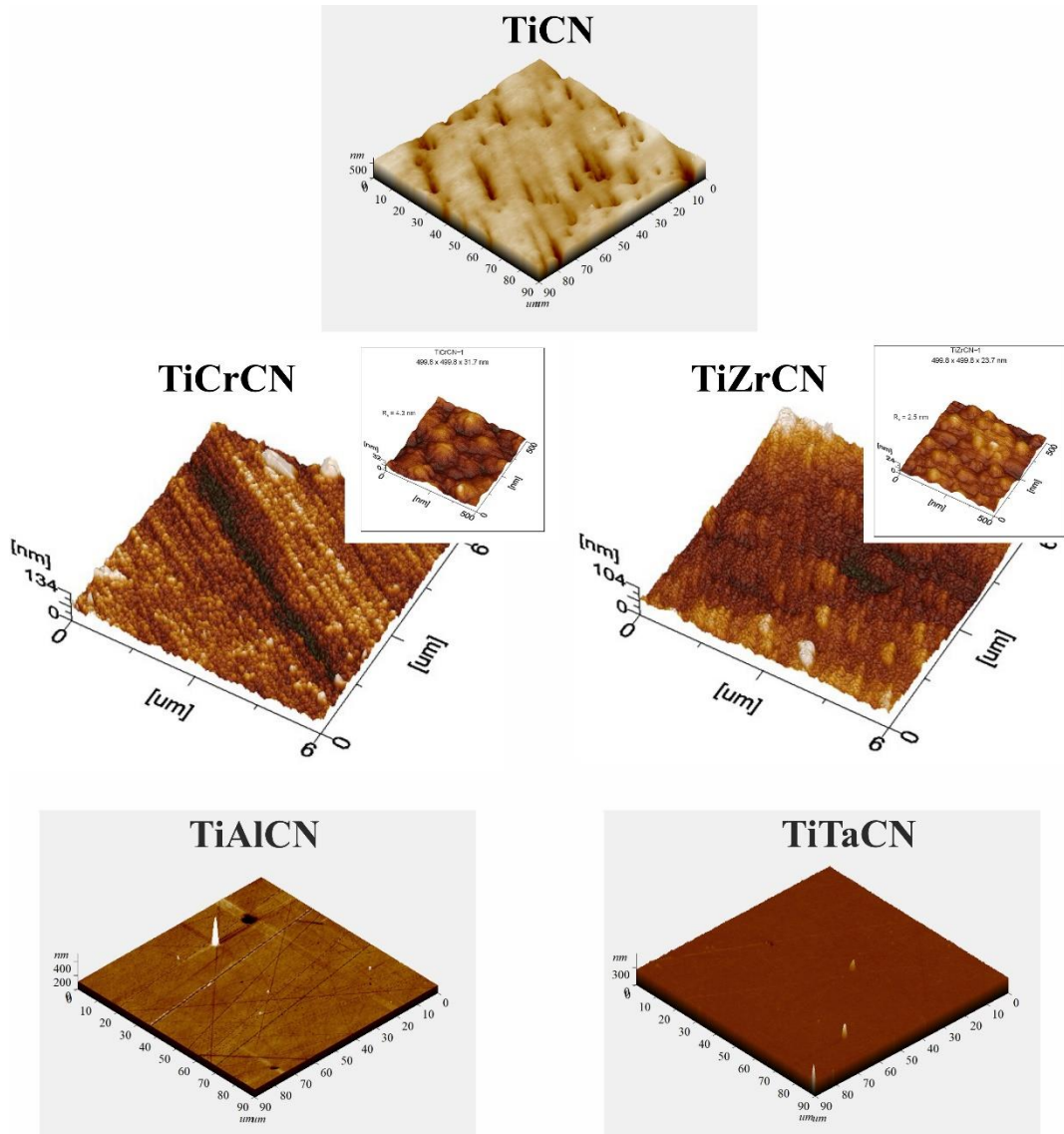


Рисунок 39 – СЗМ изображения топографии осажденных покрытий на титане BT1-0 TiCrCN и TiZrCN [66]

4.2 Исследование структуры и состава покрытий на TiCN

Кристаллическая структура и фазовый состав всех осажденных покрытий исследована методом рентгенофазового анализа. Результаты представлены на рисунке 40 и в таблице 11. Дифрактограмма нелегированного покрытия TiCN показывает пики трех фаз $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, TiN и TiC. Основной фазой среди них, образующей покрытия при магнетронном распылении является карбонитрид титана. Его содержание составляет 58,2 % (таблица 11). Дифрактограммы следующих образцов показывают, что в покрытиях обнаружены следующие основные фазы для TiCrCN: $\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{C}$, $\text{TiC}_{0.25}\text{N}_{0.75}$, Ti_2CN , для TiZrCN: $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, Ti_2ZrC_2 , для TiAlCN: Ti_2CN , $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.12}$, $(\text{TiN})_{0.96}$, $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{N}_{0.5}\text{C}_{0.5})$, для TiTaCN: $\text{Ta}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}\text{N}_{0.47}\text{C}_{0.53}$, $\text{TiC}_{0.496}\text{N}_{0.502}$, TaTiN_2 , $(\text{TaTi})\text{C}_2$. Покрытие TiZrCN показывает преимущественную ориентацию (111), это вероятнее всего указывает на то, что в этом слое энергия деформации является доминирующей

над поверхностной энергией [104]. Дифракционные пики, относящиеся к TiZrCN, проявляются более интенсивными по сравнению с другими покрытиями. Покрытия TiCN и TiCrCN, характеризуются доминирующей кристаллографической ориентацией (200). В покрытиях TiCrCN слегка заметно аморфное гало. Одной из причин образования аморфной фазы является большие различия в атомных радиусах ($Ti = 0,147$ нм, $Cr = 0,130$ нм, $Zr = 0,160$ нм), которые создают сильное искажение решетки [105]. Как показано на дифрактограммах, в покрытиях TiAlCN состоят несколько фаз с предпочтительной ориентацией в направлении (100) и (200), а в случае TiTaCN покрытиях (111) и (200). По РФА было определено, что полученные покрытия имели кубическую кристаллическую решетку с пространственной группой симметрии $Fm-3m$ (225). В каждом случае легирование происходит замещением введенных атомов в кристаллическую структуру TiCN. Также, по РФА высокую процентность кристалличности среди осажденных атомов имеет покрытие TiZrCN, соотношение кристалличности к аморфности равно 71,7/28,3 %.

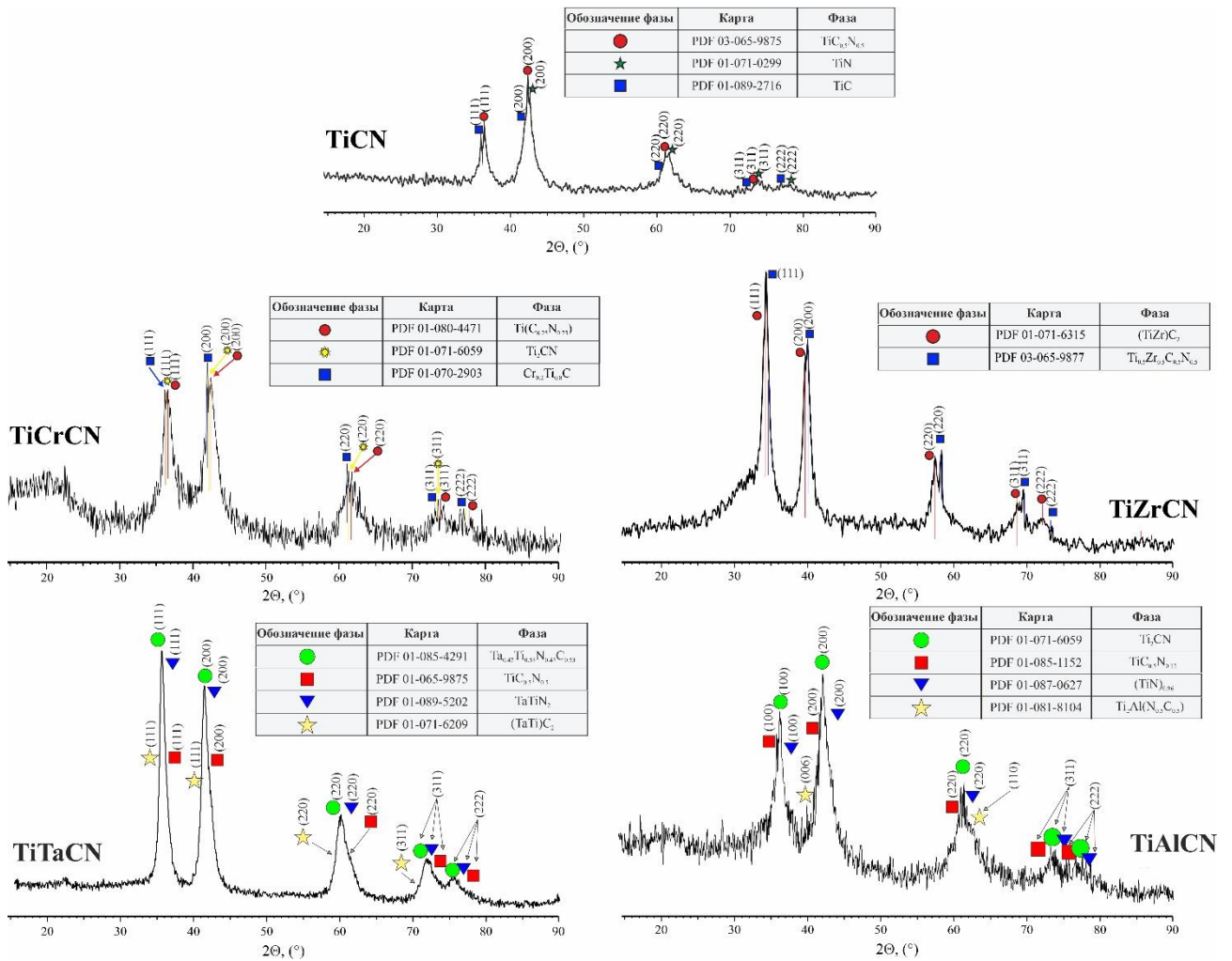


Рисунок 40 – Дифрактограммы всех исследуемых покрытий карбонитрида титана [66, 67, 101]

Таблица 11 – Фазовый состав осажденных покрытий [66, 67, 101]

Покрытие	Процентные доли фаз, %			
	TiCN	TiC _{0,5} N _{0,5}	TiN	
58,2		26,1		15,7
TiCrCN	Процентные доли фаз, %			
	Cr _{0,2} Ti _{0,8} C	TiC _{0,25} N _{0,75}		Ti ₂ CN
	69,3	17,1		13,5
TiZrCN	Процентные доли фаз, %			
	Ti _{0,5} Zr _{0,5} C _{0,5} N _{0,5}	Ti ₂ ZrC ₂		
	78	22		
TiAlCN	Процентные доли фаз, %			
	Ti ₂ Al(N _{0,5} C _{0,5})	Ti ₂ CN	(TiN) _{0,96}	TiC _{0,5} N _{0,12}
	17,2	37,6	17,2	24,1
TiTaCN	Процентные доли фаз, %			
	Ta _{0,47} Ti _{0,53} N _{0,47} C _{0,53}	TiC _{0,5} N _{0,5}	TaTiN ₂	(TaTi)C ₂
	52,8	24,3	14,6	8,3

4.3 Исследование нанотвердости покрытий на основе TiCN

На рисунке 41 графически отображены изменения нанотвердости (Н) и модуля Юнга (Е) всех покрытий и титановой подложки, также расчетные показатели Н/Е и Н³/Е², измеренные с использованием наноиндентирования. Как видно из рисунка 41, легирование покрытия карбонитрида титана с Cr, Zr, Al и Ta приводит к повышению нанотвердости. Высокие значения демонстрируют TiCrCN и TiZrCN покрытия, которые имеют Н = 25 ГПа и Н = 26 ГПа, соответственно. Модуль Юнга этих покрытий показал высокое значение около Е = 250-260 ГПа. Это может быть связано с низким КТ и формирующим составом покрытия. Если сравнивать полученные покрытия, то самая низкая нанотвердость 18,7 ГПа отмечается у покрытие TiCN с модулем Юнга 178 ГПа.

На рисунке 42 представлены расчетные соотношения нанотвердости к модулю Юнга, которые можно рассматривать как показатель хорошей стойкости к механической деградации и разрушению [99]. Более высокие значения (Н/Е>0.1) могут привести к снижению скорости износа/потерь [97]. С этой точки зрения, самым высоким значением Н/Е среди осажденных покрытий обладают покрытия TiCN и TiZrCN, которые имеют Н/Е>0.1, что указывает на хорошую стойкость к разрушению. Значение Н/Е=0.1 отмечено на рисунке красными штриховыми линиями. Самым низким показателем Н/Е и Н³/Е² характеризуется покрытие TiTaCN. Интересно отметить, что нанотвердость TiCN ниже чем TiTaCN, но соотношения Н/Е и Н³/Е² выше чем у TiTaCN. Приведенные выше данные нанотвердости и коэффициента трения всех исследуемых покрытий недостаточны для демонстрации трибологических свойств. Однако, результаты значений Н/Е и Н³/Е² всех покрытий коррелируются и подтверждается испытаниями на износ по схеме шар-на-диске, которые более подробно представлены в следующем подразделе.

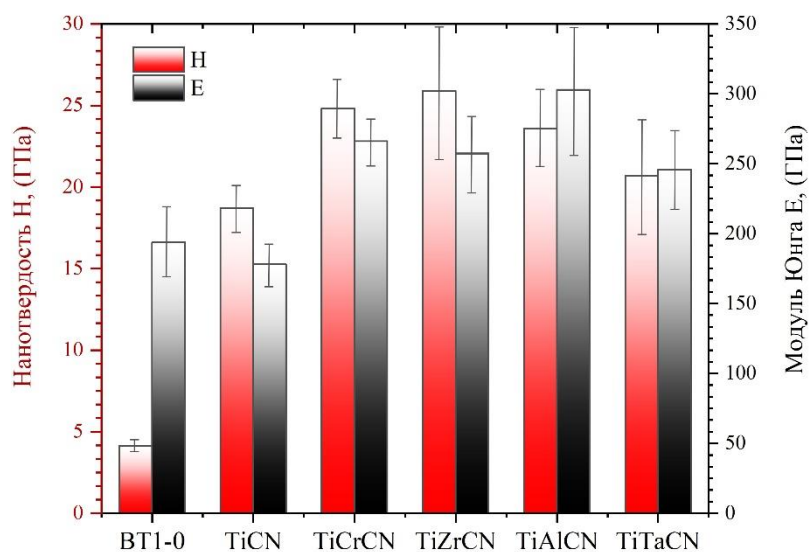


Рисунок 41 – Нанотвердости и модуль Юнга покрытий TiCN, TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN и TiTaCN и титановой подложки [66, 67, 101]

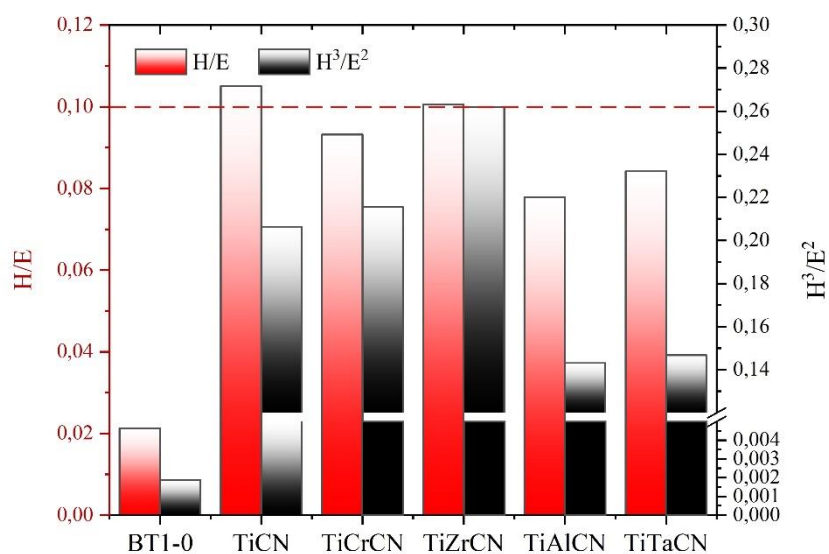


Рисунок 42 – Расчетные показатели H/E и H^3/E^2 покрытий TiCN, TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN и TiTaCN и титановой подложки [66, 67, 101]

4.4 Исследование трибологических характеристик покрытий на основе TiCN

Износостойкость TiCN покрытий в основном зависит от микроструктуры, твердости и адгезии покрытия к подложке. Для оценки трибологических характеристик обычно определяются коэффициент трения и потеря массы при износе [94].

КТ всех покрытий измеряли относительно шариков из Si_3N_4 . Как правило, TiCN покрытие имеет низкое значение КТ. Кривые изменения КТ с увеличением пути трения и усредненные значения КТ покрытий и титановой подложки представлены на рисунке 43. Полученные покрытия TiCN, TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN и TiTaCN имеют среднее значение КТ от 0,06 до 0,33. Среди них самый низкий КТ имеет образец покрытия TiCN. При низком КТ следует учитывать состав переходного слоя и границы раздела трения [95]. Возникновение низкого КТ объясняется образованием дебриса на поверхности трения и последующим образованием смазывающего переходного слоя. В основном, это связано с увеличением углерода sp^2 [96]. К тому же, элементный и фазовый анализ этого покрытия доказывает повышенное содержание углерода. Данное утверждение касается также покрытия TiAlCN, которое также имело низкий КТ $\sim 0,13$. Низкий КТ покрытий TiCN и TiAlCN не говорит о их превосходной износостойкости. Из приведенных выше анализов было понятно, что КТ напрямую не связан с износостойкостью, в том числе со СИ покрытия.

Самый высокий КТ имеет покрытие TiTaCN, величина которого даже выше чем у титановой подложки 0,33. Подложка из титана имеет средний КТ 0,3, но высокую амплитуду колебаний и шумов. Высокий КТ покрытия TiTaCN может быть связан с изменением состава на границе раздела трения между контртелом Si_3N_4 и поверхностью испытываемого образца. Также увеличение может свидетельствовать о развитии процесса деструкции покрытия, но после испытания не было выявлено серьезного повреждения покрытия.

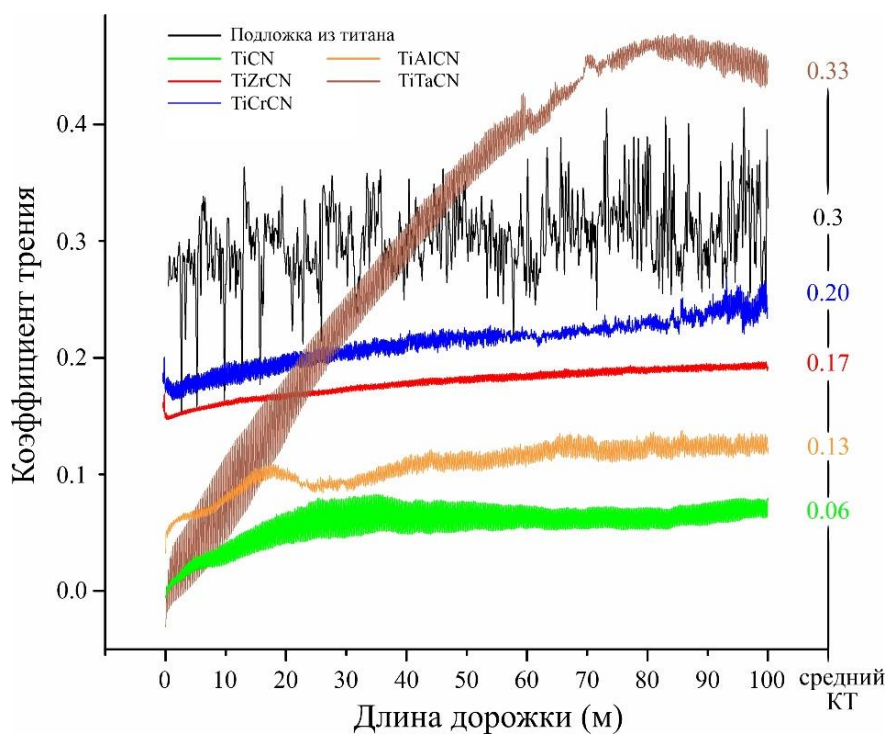


Рисунок 43 – КТ подложки и всех исследованных покрытий на основе TiCN [66, 67, 101]

Остальные покрытия характеризуются низким КТ, что говорит о большой когезионной и адгезионной прочности сформированных покрытий методом МР [106]. КТ покрытий TiCrCN и TiZrCN имеют более стабильную динамику изменений с усредненными значениями 0,2 и 0,17, соответственно. КТ покрытий TiCN и TiAlCN повышается при начальном контакте, до длины дорожки 40 м и 15 м, и затем стабилизируется. Это связано с периодом приработки. Период приработки может характеризоваться растрескиванием вершин шероховатости на поверхностях покрытия [71, 107].

Обобщая результаты, можно заключить, что величина КТ может зависеть от трибохимических процессов развивающихся на поверхности трения при истирании материала контртела и покрытия, при контакте со смазочной средой и другое [45]. Тем не менее, легирование покрытия TiCN элементами Cr, Zr и Al приводит к незначительному повышению КТ до 0,2. Легирование Ta значительно повышает КТ TiCN, до значений больше чем у титановой подложки.

Для сравнения результатов испытание на износ покрытий проводилось при одинаковых условиях в системе «шар-диск» с использованием контртела из Si₃N₄. Каждое покрытие испытывалось более три раза на трибометре. Полученные результаты усреднялись. Эти результаты подробно показаны на рисунке 44 и в таблице 12.

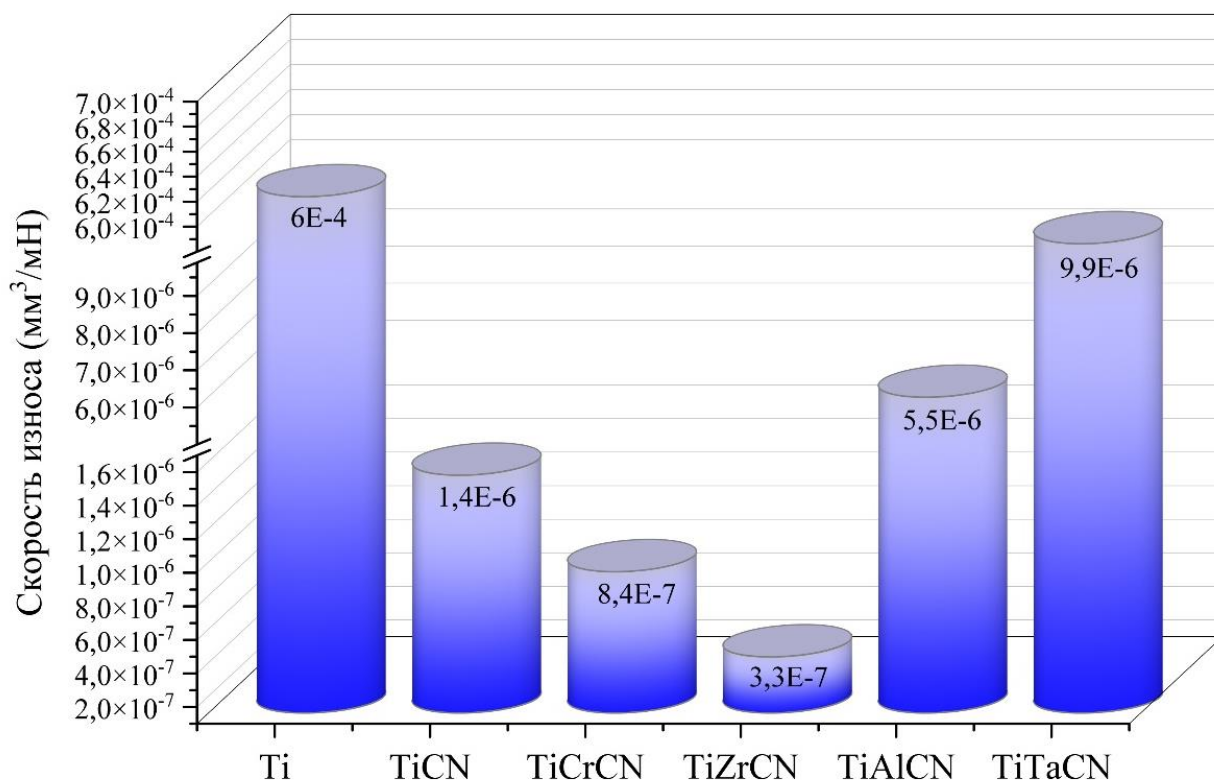


Рисунок 44 – СИ титановой подложки и покрытий на основе TiCN [66, 67, 101]

Трибологические испытания показали, что в зависимости от легирующего элемента скорость износа TiCN покрытий может снижаться и повышаться. Снижение СИ зарегистрировано в покрытиях TiZrCN и TiCrCN в сравнении с TiCN, а повышение в покрытиях TiAlCN и TiTaCN.

Покрытие TiZrCN характеризуется наиболее высокой износостойкостью среди полученных покрытий, у которого СИ равна $3,3 \times 10^{-7}$ мм³/(м·Н). Это связано с низким КТ, высокой нанотвердостью и значениями показателей Н/Е и Н³/Е². Следует отметить, что TiCrCN покрытие тоже имеет хорошую износостойкость, величина которого равна $8,4 \times 10^{-7}$ мм³/(м·Н). Одной из причин снижения СИ этих покрытий может быть формирование тонкого смазывающего трибослоя, образовавшегося на границе контакта тел трения. Это связано с увеличением углерода sp² [96] и меньшей шероховатостью [108].

Несмотря на низкое значение КТ для покрытия TiAlCN, оно изнашивалась быстрее TiCN покрытия. Следовательно, можно сказать, что КТ и СИ напрямую не зависят друг от друга. Самую высокую СИ (низкая износостойкость) среди рассмотренных покрытий показало покрытие TiTaCN, величина которой равна $9,9 \times 10^{-6}$ мм³/(м·Н). Одной из причин является наибольшая толщина данного покрытия. Поскольку известно, что с увеличением толщины покрытия, полученного МР снижается адгезионная прочность к основе, что негативно влияет на трибологические характеристики.

Суммируя результаты трибоиспытания, можно сказать, что по окончании испытаний явного разрушения осажденных покрытий не наблюдалось. Явным фаворитом среди всех полученных покрытий является TiZrCN покрытие. Помимо влияния легирующих элементов различие результатов скорости износа может быть связано с толщиной и шероховатостью покрытия. Но также может иметь большое значение остаточное напряжение полученных покрытий, даже если его невозможно количественно определить для приведенных исследований.

В таблице 12 подробно представлены сравнительные результаты исследования структуры и свойств полученных покрытий. С помощью РФА определено кубическая кристаллическая структура с пространственной группой симметрии Fm-3m (225) и соотношение кристалличности к аморфности осажденных покрытий. Также, в таблицу для сопоставления внесены механические и трибологические характеристики покрытий на основе TiCN. Из результатов заметно, что замещение Zr в кристаллическую структуру TiCN методом реактивного МР композиционной мишени приводит к высокому износостойкости и нанотвердости за счет повышения кристалличности покрытия.

Таблица 12 – Сопоставление структуры и свойств осажденных покрытий на основе TiCN [66, 67, 101]

Покрытие	Кристаллическая структура	Кристалличность/аморфности (%)	(C+N)/(сумма металлов)	Нанотвердость (ГПа)	Средний КТ	Площадь сечения бороздки износа (мм ²)	СИ покрытия (мм ³ /МН)
TiCN		69,1/30,9	2,33	18,7	0,06	$1,41 \pm 0,8 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-6}$
TiCrCN		65,9/34,1	0,94	24,81	0,2	$13,15 \pm 0,6 \times 10^{-5}$	$8,4 \times 10^{-7}$
TiZrCN		71,7/28,3	2,04	25,89	0,17	$3,3 \pm 1,5 \times 10^{-5}$	$3,35 \times 10^{-7}$
TiAlCN		57,4/42,6	1,37	23,59	0,13	$2,64 \pm 1,2 \times 10^{-4}$	$5,55 \times 10^{-6}$
TiTaN		43,2/56,8	1,97	20,7	0,33	$2,3 \pm 2,2 \times 10^{-4}$	$9,67 \times 10^{-6}$

После трибологических испытаний все покрытия были исследованы методом оптической микроскопии и частично сканирующей зондовой микроскопией. Как видно из рисунка 45, на всех образцах с покрытием видны следы износа с разной шириной бороздки с характерными канавками. Наличие канавок, параллельных направлению скольжения, указывает на абразивный характер износа. На поверхности всех покрытий в месте трения наблюдается дебрис и местами неравномерный износ. Анализ ширины и текстуры поверхности дорожек износа свидетельствует, что на покрытии TiZrCN, при трении возникла мало заметная дорожка износа с наименьшей шириной. Это указывает на стойкость к износу и низкую скорость изнашивания такого покрытия. Покрытие TiCrCN также имеет малую площадь сечения бороздки износа не значительно превышающую площадь сечения бороздки на поверхности TiZrCN, что подтверждено профилометрией (Таблица 12). Поэтому это покрытие также характеризуется износостойкостью. Остальные покрытия показывают признаки большего износа по сравнению с TiCN. Например, в случае покрытий TiAlCN и TiTaCN в следах износа местами заметны частичные отслоения покрытий от подложки. Эти результаты коррелируются с результатами испытания на износ, в соответствии с которыми покрытия TiAlCN и TiTaCN имеют высокие скорости износа по сравнению с чистым TiCN.

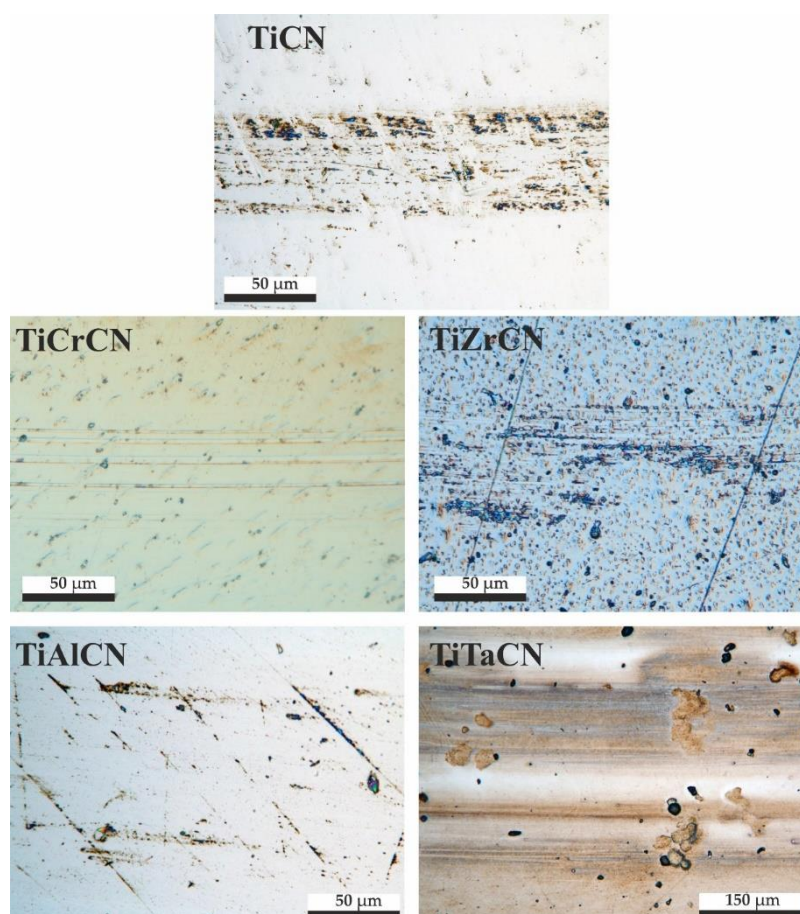


Рисунок 45 – Оптические микрофотография дорожки износа покрытий после трибологических испытаний [66, 67, 101]

На рисунке 46 приведены топографии поверхности осажденных покрытий после трибологических испытаний, снятые методом СЗМ. Результаты изображений, полученных при помощи СЗМ, показывают топографию дорожки износа, то есть участок внутри дорожки износа или край дорожки. Сравнение глубины дорожки износа по СЗМ изображениям представленных покрытий подтверждает наиболее высокую износостойкость TiZrCN. Поскольку, во-первых, на поверхности покрытия TiZrCN плохо заметна дорожка износа, во-вторых, по величине неровностей заметно небольшая высота с 35 нм по сравнению с 74 нм. У покрытий TiAlCN и TiTaCN величина неровностей высокая, что говорит о большой площади износа по сравнению остальными покрытиями.

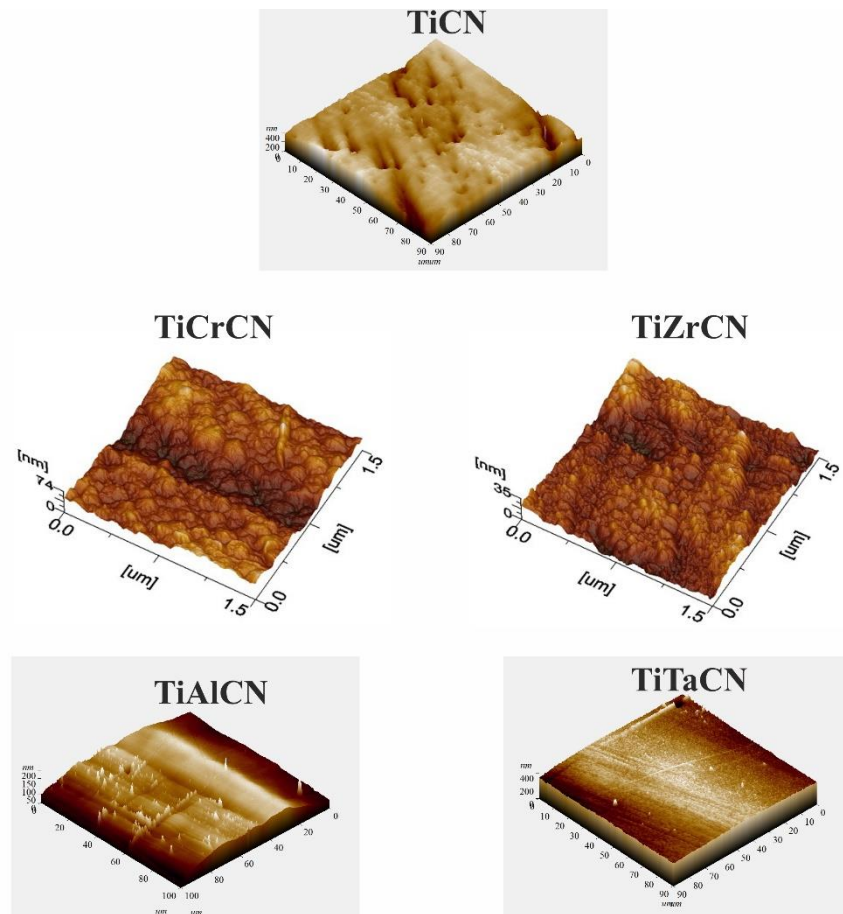


Рисунок 46 – Оптические микрофотография дорожки износа покрытий после трибологических испытаний [66]

В итоге, легирование цирконием покрытия карбонитрида титана приводит к повышению износостойкости в установленном режиме напыления. Результаты измерения СИ покрытия TiCN показывают ее снижение при легировании элементами Cr, Zr, и повышения СИ в случае добавления Al, Ta. Для дальнейшего исследования всех покрытий в условиях реального износа было предложено натурное испытание каждого покрытия в разработанном стенде, который представлен на рисунке 17.

4.5 Натурные испытания упорных подшипников с износостойкими покрытиями на основе TiCN

Все покрытия на основе TiCN были осаждены на поверхности упорного подшипника с целью испытания износостойких покрытий в условиях близких к реальному износу деталей машин. Для этого на разработанном стенде были испытаны 5 упорных подшипников с покрытиями TiCN, TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN и TiTaCN. В таблице 13 приведены режимы осаждения всех нанесенных покрытий на УП. Натурные испытания на износ УП проводилась в течении 4 часов в присутствии масла марки TM-5-18 API GL-5 при фиксированной частоте вращения вала 750 об/мин.

На основании предварительно проведенных испытаний подшипников без покрытия при нагрузках 100, 250 и 500 кг, по результатам исследований поверхности износа с использованием оптической микроскопии была выбрана нагрузка 100 кг, при которой были проведены натурные испытания подшипников с покрытием. При более высоких нагрузках поверхность дорожек УП подвергалась разрушению и большому износу, что вызвано усталостными нагрузками и смещением шариков с оси симметрии под действием центробежных сил. Структура рабочей поверхности подшипников до и после натурального испытания на износ представлена в таблице 14.

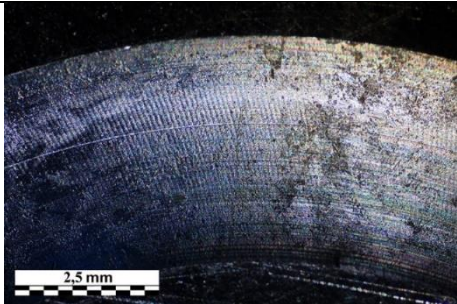
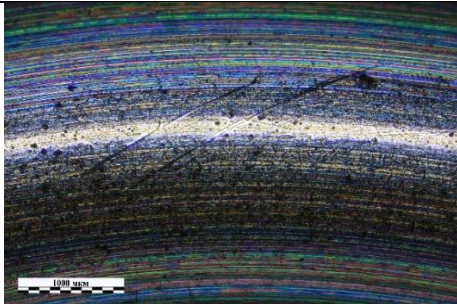
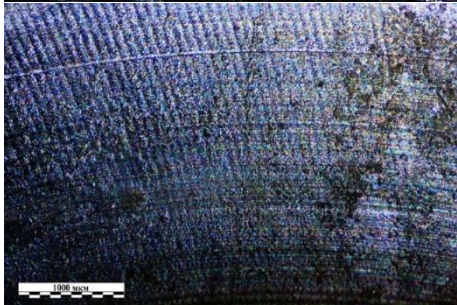
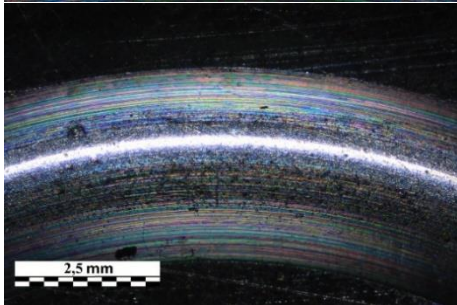
Таблица 13 – Параметры осаждения покрытий

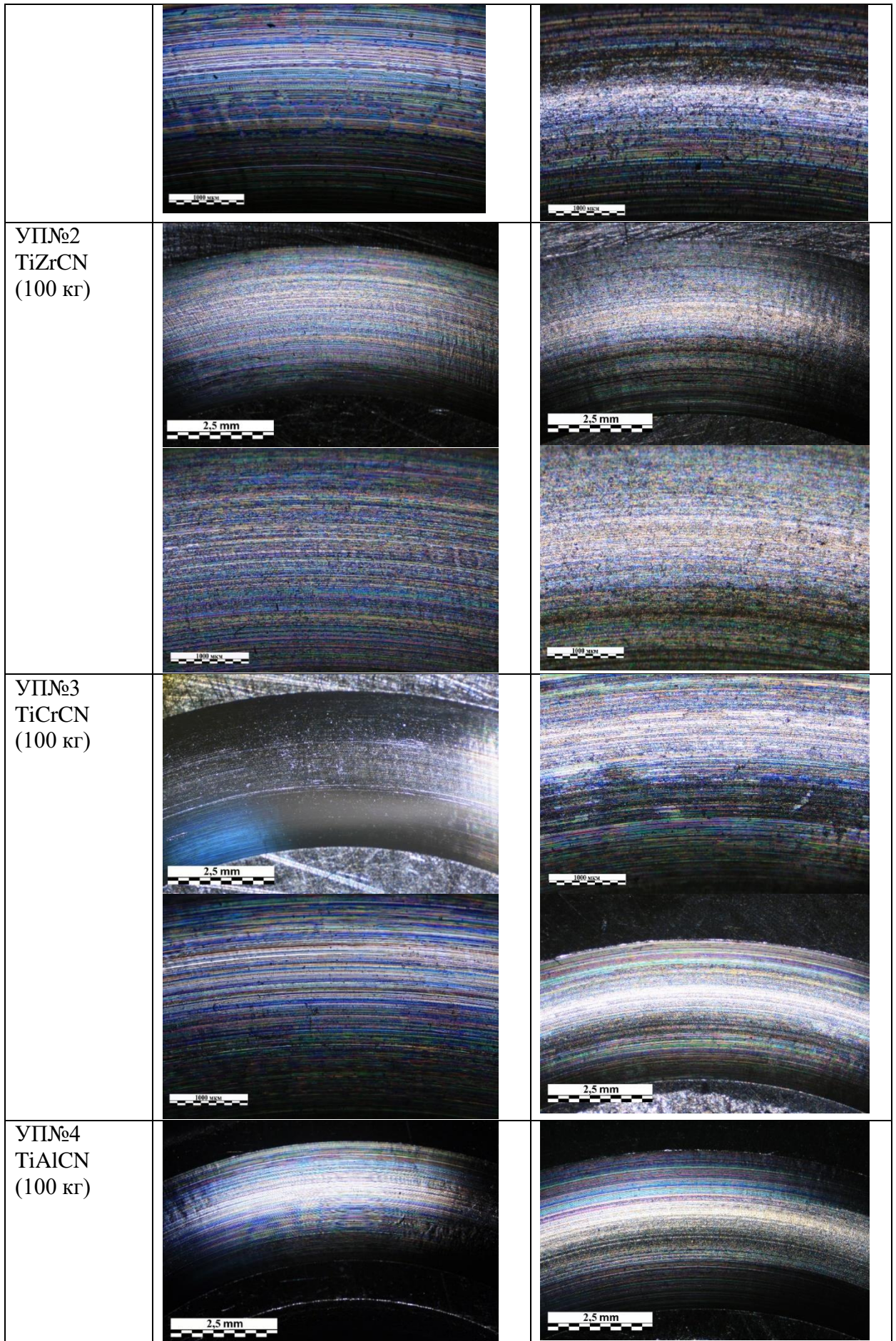
Подшипник	Тип мишени	Нанесенное покрытие	Напряжение и ток плазмы	Давление в камере	Потоки газов	Время нанесения покрытия
УП№1	Ti	TiCN	590В, 2А	$4,3 \times 10^{-4}$ Торр	Ar = 1,35 л/ч C ₂ H ₂ = 0,2 л/ч N ₂ = 0,44 л/ч	120 мин
УП№2	Ti+Zr	TiZrCN	647В, 2А	$4,4 \times 10^{-4}$ Торр	Ar = 1,1 л/ч C ₂ H ₂ = 0,28 л/ч N ₂ = 0,09 л/ч	120 мин
УП№3	Ti+Cr	TiCrCN	568В, 2А	$4,3 \times 10^{-4}$ Торр	Ar = 1,1 л/ч C ₂ H ₂ = 0,28 л/ч N ₂ = 0,09 л/ч	120 мин
УП№4	Ti+Al	TiAlCN	598В, 2А	$4,5 \times 10^{-4}$ Торр	Ar = 1,1 л/ч C ₂ H ₂ = 0,28 л/ч N ₂ = 0,09 л/ч	120 мин
УП№5	Ti+Ta	TiTaCN	709В, 2А	$4,4 \times 10^{-4}$ Торр	Ar = 1,1 л/ч C ₂ H ₂ = 0,28 л/ч N ₂ = 0,09 л/ч	120 мин

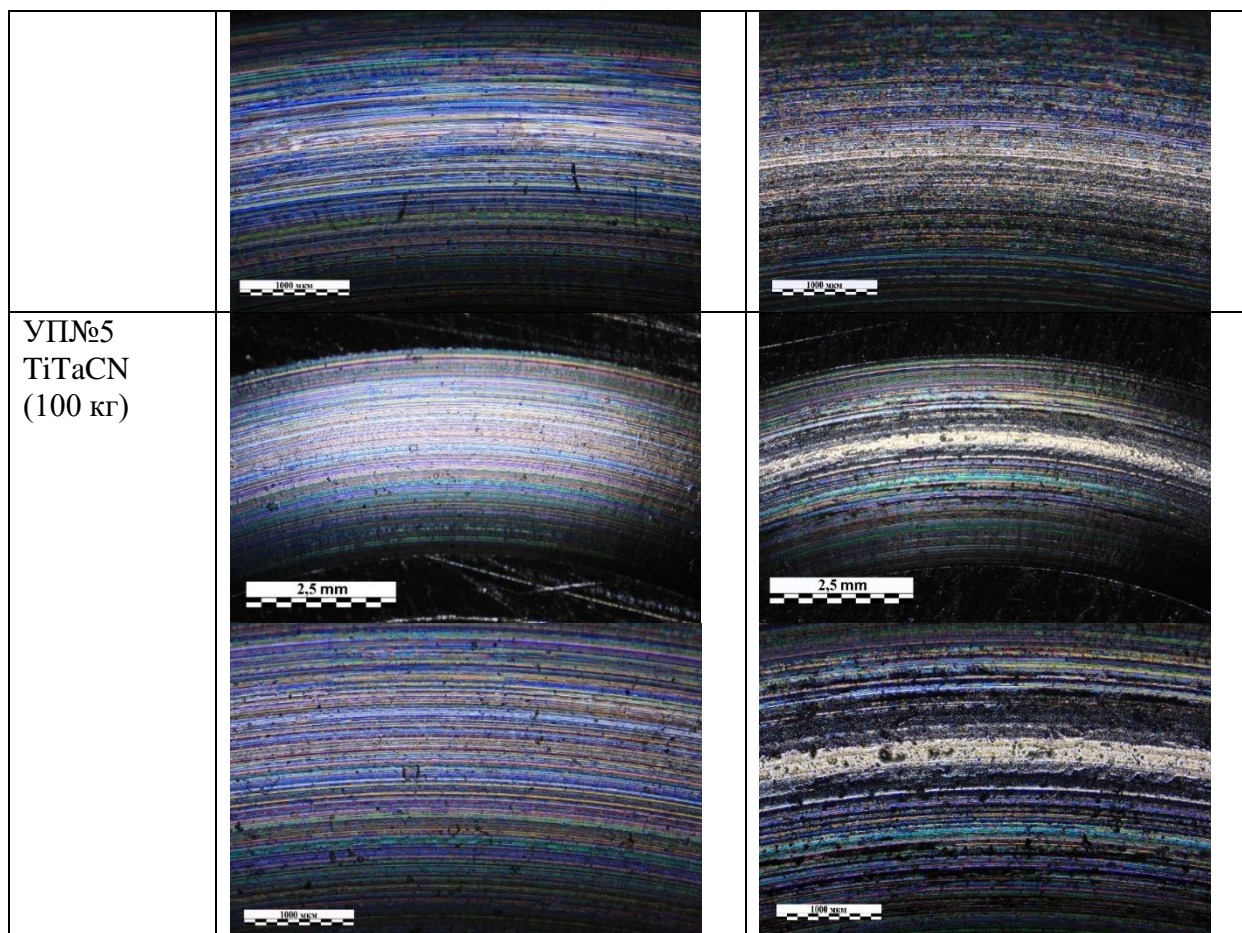
На исходном подшипнике после испытания на поверхности в центральной части дорожки качения появляется износ. В середине дорожки качения вследствие износа поверхность полируется. Образец УП№1 с покрытием TiCN характеризуется наименьшим износом в сравнении с

исходным подшипником, что доказывается меньшей шириной дорожки износа. Анализ ширины и поверхности дорожки износа покрытий TiCN, легированных Zr, Cr, Al, показывает аналогичные величины износа с УП№1. Однако в образцах с такими покрытиями возникают местами локальные отслаивания покрытия. Среди исследованных подшипников наиболее высокой износостойкостью обладал образец УП№2 с покрытием TiZrCN. В этом подшипнике не выявлено следов износа на дорожке качения. На поверхности покрытия TiZrCN не сформировались трещины или отслаивания, как в иных случаях. Такой результат объясняется наименьшей скоростью износа и высокой нанотвердостью карбонитридного покрытия, легированного цирконием. Как отмечено в работе Табакова В.П. [109], повышение твердости происходит из-за механизма твердорастворного упрочнения за счет легирования материала покрытия цирконием, а также механизма упрочнения микроструктурными барьерами. Напротив, худшей износостойкостью среди всех испытанных покрытий обладал УП№5 с покрытием TiTaCN, чем связано с разрушением покрытия на поверхности подшипника, что проявляется в виде ямок и отслаиваний покрытия.

Таблица 14 – Оптические снимки УП до и после натурального испытания на износ

Наименование	До испытания	После испытания
Исходник (100 кг)		
УП№1 TiCN (100 кг)		





Таким образом, принимая во внимание результаты оптической микроскопии контактных площадок подшипника, можно заключить, что осаждение покрытия TiZrCN на поверхность упорных подшипников методом магнетронного распыления приводит к снижению износа в приведенных выше условиях (нормальная нагрузка 100 кг, 200 000 оборотов со скоростью 750 об/мин) по сравнению с подшипником без покрытия. Начало разрушения покрытий в виде отслаивания происходило в образцах УП№1, УП№3 и УП№4, с большим износом в УП№5. Судить о скорости износа в исследованных подшипниках количественно крайне сложно. Для определения объема износа нужен высокоточный профилометр высокого разрешения.

4.6 Выводы по результатам раздела 4

С целью исследования структуры и свойств покрытий на основе TiCN были осаждены МР покрытия TiCN, TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN и TiTaCN с толщинами 1,302, 1,55, 1,74, 1,40 и 2,23 мкм, соответственно. Легирование покрытия TiCN не придает существенных изменений в морфологии поверхности. Введение Cr, Zr, Al, Ta в кристаллическую структуру TiCN покрытий приводит к увеличению нанотвердости. По трибологическим испытаниям установлено, что покрытия с высоким содержанием углерода и аморфной фазой показывают низкие КТ и СИ. Также, по анализу трибологических испытаний выявлено, что покрытия, имеющие высокие

соотношения $(C+N)/(\text{сумма металлов})$ могут иметь высокие показатели износостойкости в условиях трения.

Легирование Cr и Zr TiCN в установленном оптимальном режиме МР приводит к повышению износостойкости покрытий вследствие повышения нанотвердости и низкого КТ. Результаты натурального испытания упорных подшипников с осажденными покрытиями также показали коррелирующие результаты износа, где наилучшей износостойкостью обладало покрытие TiZrCN. Таким образом, легирование Zr и Cr покрытий из карбонитрида титана при напылении их на детали машин и механизмов может увеличить их срок службы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

1. Определены оптимальные условия осаждение покрытий карбонитрида титана методом реактивного магнетронного распыления титана посредством отработки параметров осаждения (давление вакуума в рабочей камере, поток реакционных газов, скорость осаждения покрытий, смещение потенциала на подложке и другие), влияющие на физико-механические свойства покрытий. По итогам трибологических и механических испытаний определено, что наложение смещение потенциала подложки -70 В и увеличение скорости потока ацетилен до $0,28$ л/ч в процессе осаждения приводит к снижению скорости износа, коэффициента трения и повышению нанотвердости TiCN покрытий. Из результатов исследования состава и структур, параметров износа установлен наиболее оптимальный режим под названием TiCN-2. Основываясь на этом режиме предложено дальнейшее легирование покрытий Cr; Zr; Al; Ta.

2. Исследованы особенности влияния легирующих элементов, таких как Cr; Zr; Al; Ta на морфологию и топографию поверхности, структуру, элементный и фазовый состав осажденных покрытий на основе карбонитрида титана на подложках из стали AISI 304 и титана VT1-0. Получены покрытия TiCN, TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN и TiTaCN с толщинами $1,302$, $1,55$, $1,74$, $1,40$ и $2,23$ мкм с кристаллической ГЦК структурой. По результатам морфологических и топографических исследований поверхности легирование покрытия TiCN не придает существенных изменений. Из-за различия коэффициентов распыления легирующих металлов их концентрация в осажденных покрытиях изменяется в пределах от $5,5$ до $17,5$ ат. % при одинаковых условиях напыления. Легирование приводит к изменению концентрации углерода и азота в элементном составе покрытий, что привело к колебанию соотношения $(C+N)/(\text{сумма металлов})$ от $0,94$ до $2,33$. Магнетронное распыление композиционных мишеней Ti/(Cr; Zr; Al; Ta) формирует покрытие из двух или более фаз с предпочтительной ориентацией в основном в направлении (111) и (200), кроме TiTaCN покрытия, где (111) и (200).

3. Установлены влияние легирующих элементов, таких как Cr, Zr, Al, Ta на структуру, механические и трибологические свойства покрытий из карбонитрида титана. Введение элементов Cr; Zr; Al; Ta в кристаллическую структуру TiCN покрытий способствует повышению нанотвердости покрытий от $18,7$ до 26 ГПа. С точки зрения соотношения нанотвердости к модулю Юнга H/E , самым высоким значением среди осажденных покрытий обладают покрытия TiCN и TiZrCN, которые имеют $H/E > 0,1$, что указывает на хорошую стойкость к разрушению. По трибологическим испытаниям установлено, что покрытия с высоким содержанием углерода и аморфной фазой показывают низкие коэффициентом трения и скоростью износа. Выявлено, что покрытия, имеющие высокие соотношения $(C+N)/(\text{сумма металлов})$ могут иметь высокие показатели износостойкости в условиях трения. Оценка влияния легирующих элементов на коэффициент трения покрытий показала не существенное повышение до $0,2$,

кроме Ta, который превысил отметки подложки 0,33. Легирование TiCN покрытия Cr и Zr в установленном оптимальном режиме магнетронного распыления приводит к снижению скорости износа до 10^{-7} мм³/м × Н вследствие повышения нанотвердости и снижения коэффициента трения.

4. Проведена оценка эффективности применения оптимизированных покрытий на контактной поверхности упорного подшипника при натуральных испытаниях в разработанном стенде. Результаты натурального испытания при нагрузке 100 кг со скоростью 750 об/мин упорных подшипников с покрытиями TiCN, TiCrCN, TiZrCN, TiAlCN и TiTaCN, осажденными на дорожку качения показали коррелирующие результаты износа, где по результатам оптической микроскопии наилучшей износостойкостью обладал подшипник с покрытием TiZrCN. Это позволяет рекомендовать данное покрытие на поверхностях трения деталей машин и механизмов для увеличения их функциональных характеристик, что способствует увеличению срока службы деталей.

Оценка полноты решения поставленных задач.

Таким образом, решены все задачи, поставленные в работе:

- ✓ определены оптимальные условия осаждение покрытий карбонитрида титана методом реактивного магнетронного распыления титана;
- ✓ исследованы морфология и топография поверхности, структура, элементный и фазовый состав осажденных покрытий на основе карбонитрида титана на подложках из стали AISI 304 и титана BT1-0;
- ✓ установлены влияние легирующих элементов, таких как Cr, Zr, Al, Ta на структуру, механические и трибологические свойства покрытий из карбонитрида титана;
- ✓ проведена оценка эффективности оптимизированных покрытий на контактной поверхности упорного подшипника при натуральных испытаниях.
- ✓ оптимизировано покрытие на основе TiCN для трибологических применений с повышенной износостойкостью по результатам исследования структуры и свойств покрытия.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов.

Полученные в диссертационной работе покрытия на основе TiCN были испытаны в разработанном стенде для натурального испытания упорных подшипников с нагрузкой 100 кг. По результатам оценки эффективности применения было доказано, что наилучшей износостойкостью обладает покрытие TiZrCN на упорных подшипниках, что указывает на то, что это покрытие может рекомендовано в качестве защитных покрытий деталей в реальных эксплуатационных условиях.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области.

Научный уровень выполненной работы оценивается высоко, что подтверждено публикациями в зарубежных журналах с высокими рейтингами и обсуждением результатов в журналах, рекомендованных КОКСОН и на международных конференциях.

В результате проведенных исследовательских работ получены покрытия с высокой износостойкостью. Покрытия из карбонитрида титана легированные хромом или цирконием, полученные при установленных режимах характеризуются повышенной на порядок износостойкостью по сравнению с аналогичными покрытиями, полученными ранее. Износостойкость покрытий TiCrCN и TiZrCN достигает 10^{-7} мм³/м × Н. Предложенные условия осаждения покрытий имеют экономическое преимущество перед ранее разработанными режимами за счет использования не дорогостоящих газов и применения одного магнетрона с композиционной мишенью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ceschini L., Lanzoni E., Palombarini G., Sambogna G. Frictional behaviour and wear resistance of TiN-based PVD coatings dry sliding against a TiN coated tool steel. *J. Metall Ital* 1999; 91: 45-51.
2. Rodriguez R.J., Garcia J.A., Medrano A., Rico M., Sanchez R., Martinez R., Labrugère C., Lahaye M., Guette A. Tribological behaviour of hard coatings deposited by arc-evaporation PVD. *J. Vacuum* 2002; 67: 559-566.
3. Arndt M., Westphal H. Influence of residual stresses and nanostructure on the properties and applications of PVD coatings. *Proceedings of the 7th International Conference of Coatings in Manufacturing Processes, Kallithea of Chalkidiki*. 2008; 151-155.
4. Pelleg J., Zevin L.Z., Lungo S., Coritoru N. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrate. *J. Thin Solid Films* 1991; 197: 117-128.
5. Zhang G.J., Li B., Jiang B.L., Chen D.C., Yan F.X. Microstructure and mechanical properties of multilayer Ti(C,N) films by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating. *J. Mater Sci Technol* 2010; 26: 119-124.
6. Martinez-Martinez D., Sanchez-Lopez J.C., Rojas T.C., Fernandez A., Eaton P., Belin M. Structural and microtribological studies of Ti-C-N based nanocomposite coatings prepared by reactive sputtering. *J. Thin Solid Films* 2005; 472: 64-70.
7. Sedira S., Achour S., Avci A., Eskizeybek V. Physical deposition of carbon doped titanium nitride film by DC magnetron sputtering for metallic implant coating use. *J. Applied Surface Science* 2014; 29515: 81-85.
8. Anusha Thampi V.V., Subramanian B. Enhancement of bioactivity of pulsed magnetron sputtered TiC_xN_y with bioactive glass (BAG) incorporated polycaprolactone (PCL) composite scaffold. *J. Journal of Alloys and Compounds* 2015; 649: 1210-1219.
9. Bunshah R.F. *Handbook of Hard Coatings Deposition Technologies, Properties and Applications*. Norwich: Noyes Publications / William Andrew Publishing LLC; 2001. 249 p.
10. Saoula N., Madaoui N., Tadjine R., Erasmus R.M., Shrivastava S., Comins J.D. Influence of substrate bias on the structure and properties of TiCN films deposited by radio-frequency magnetron sputtering. *J. Thin Solid Films* 2016; 616: 521-529.
11. Auciello O., Engemann J. *Multicomponent and multilayered thin films for advanced microtechnologies: techniques, fundamentals and devices*, NATO ASI Series, Bad Windsheim: Springer; 1993. 663 p.
12. Bull, S., Bhat, D. & Staia, M. Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 2: tribological performance. *Surface and Coatings Technology* 163-164, 507–514 (2003).
13. W. Jiang, A. Kobayashi. *Research of TiN Coatings by Means of Gas Tunnel Type Plasma Reactive Spraying. Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources*, 2005

14. Günen A., Soylu B., Karakaş Ö. Titanium carbide coating to improve surface characteristic, wear and corrosion resistance of spheroidal graphite cast irons // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – T. 437. – C. 128280.

15. Grigoletto S. Synthesis and characterization of titanium carbon nitride films by High Power Impulse Magnetron Sputtering. – 2014.

16. Polcar T. R. Novak, P. Siroky P. The tribological characteristics of TiCN coating at elevated temperatures. *J. Wear* 2006; 260: 40-49.

17. Qi, W., Fu, S., Li, T., Ye, F., Guan, S., & Chen, S. Investigation of preparation and properties of TiCN coatings by reactive plasma spraying. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1983, No. 1, p. 012103). (2021, July). IOP Publishing.

18. Интернет ресурс:
https://mipt.ru/upload/medialibrary/444/skol_andreysh2.pdf

19. A.A. Matei, I. Pencea, S.G. Stanciu, R. Hristu, I. Antoniac, E. Ciovica (Coman), C.E. Sfat & G.A. Stanciu (2015) Structural characterization and adhesion appraisal of TiN and TiCN coatings deposited by CAE-PVD technique on a new carbide composite cutting tool, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29:23, 2576-2589, DOI: 10.1080/01694243.2015.1075857

20. Bakalova T. et al. The effect of the process gas mixture ratio on the structure and composition of TiC and TiCN thin layers prepared by cathodic arc deposition on tool steel // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2023. – V. 93. – P. 90-100

21. Dobrzanski, L. A., Zukowska, L. W., Mikula, J., Golombek, K., Pakula, D., & Pancielejko, M. (2008). Structure and mechanical properties of gradient PVD coatings // *Journal of Materials Processing Technology*, 201(1-3), 310-314.

22. ООО "Сабарос", Процесс плазменного напыления
<http://www.flamespraytech.ru/processes/plasma-spray> 11.11.2017

23. Zhu, L., He, J., Yan, D., Dong, Y., & Xiao, L. (2007). Titanium carbonitride coatings prepared by reactive plasma spraying Ti powders. *Surface Review and Letters*, 14(02), 171–177. doi:10.1142/s0218625x07009220

24. He, J., Zhang, F., Mi, P., Qin, Y., Chen, K., Yang, Y., ... Yin, F. (2016). Microstructure and wear behavior of nano C-rich TiCN coatings fabricated by reactive plasma spraying with Ti-graphite powders. *Surface and Coatings Technology*, 305, 215–222. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.08.04

25. Qin, Y., Zheng, G., Zhu, L., He, J., Zhang, F., Dong, Y., & Yin, F. (2018). Structure and wear characteristics of TiCN nanocomposite coatings fabricated by reactive plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 342, 137–145. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.02.10

26. Zhang Q., Sando D., Nagarajan V. Chemical route derived bismuth ferrite thin films and nanomaterials // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – T. 4. – №. 19. – C. 4092-4124.

27. Pierson, H. O. Titanium carbonitrides obtained by chemical vapor deposition. (1977). *Thin Solid Films*, 40, 41–47. doi:10.1016/0040-6090(77)90101-8

28. Von Fieandt, L., Johansson, K., Larsson, T., Boman, M., & Lindahl, E. (2018). On the growth, orientation and hardness of chemical vapor deposited Ti(C,N). *Thin Solid Films*, 645, 19–26. doi:10.1016/j.tsf.2017.10.037
29. Konig, U., Tabersky, R., & van den Berg, H. (1991). Research, development and performance of cemented carbide tools coated by plasma-activated chemical vapour deposition. *Surface and Coatings Technology*, 50(1), 57–62. doi:10.1016/0257-8972(91)90193-z
30. Abedi, M., Abdollah-zadeh, A., Vincenzo, A., Bestetti, M., Movassagh-Alanagh, F., & Damerchi, E. (2019). A comparative study of the mechanical and tribological properties of PECVD single layer and compositionally graded TiSiCN coatings. *Ceramics International*. doi:10.1016/j.ceramint.2019.07.10
31. Mamaeva AA, Kenzhegulov AK, Panichkin AV, Kshibekova BB., Bakhytuly N. Deposition of carbonitride titanium coatings by magnetron sputtering and its effect on tribo-mechanical properties. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources 2021*;319(4):5-12. <https://doi.org/10.31643/2021/6445.34>
32. Chen R. Tu J.P. et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of TiCN nanocomposite films deposited by DC magnetron sputtering. *J. Surface & Coatings Technology* 2011; 205: 5228-5234.
33. Polcar T., Kubart T., Novak R., Kopecky L., Siroky P. Comparison of tribological behaviour of TiN, TiCN and CrN at elevated temperatures. *J. Surf Coat Technol* 2005; 193: 192- 199.
34. Schneider J.M. et al. X-Ray diffraction investigations of magnetron sputtered TiCN coatings. *J. Surface and Coatings Technology* 1995; 74: 312-319.
35. Senna L.F. et al. Structural, chemical, mechanical and corrosion resistance characterization of TiCN coatings prepared by magnetron sputtering. *J. Surface and Coatings Technology* 1997; 94-95: 390-397.
36. Zheng X.H., Tu J.P., Gu B., Hu S.B. Preparation and tribological behavior of TiN/a-C composite films deposited by DC magnetron sputtering. *J. Wear* 2008; 26: 261-265.
37. Saoula N., Madaoui N., Ait Djafer A.Z., Annou K., Tadjine R., Shrivastava S., Erasmus R.M., Comins J. D. Mechanical proprieties of TiN, TiC and TiCN coatings deposited by magnetron sputtering deposition technique. *Surface Modification Technologies XXVIII*, Tampere, Finland 2014: 521-530.
38. Alfonso E., Olaya J., Cubillos G.. *Crystallization – Science and Technology*. Rijeka: InTech; 2012. 432 p.
39. Sarakinos K., Alami J., Konstantinidis S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *J. Surf Coat Technol* 2010; 204: 1661-1684.
40. Zhang G.J., Li B., Jiang B.L., Yan F.X., Chen D.C. Microstructure and tribological properties of TiN, TiC and Ti (C, N) thin films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating. *J. Appl Surf Sci* 2009; 255: 8788-8793.

41. Martinez-Martinez D., Lopez-Cartes C., Justo A., Fernandez A., Sanchez-Lopez J.C., Garcia-Luis A., Brizuela M., Onate J.I. Tailored synthesis of TiC/a-CTiC/a-C nanocomposite tribological coatings. *J. Vac Sci Technol A* 2005; 23: 1732-1736.
42. Sanchez-Lopez J.C., Martinez-Martinez D., Abad M.D., Fernandez A. Metal carbide/amorphous C-based nanocomposite coatings for tribological applications. *J. Surf Coat Technol* 2009; 204: 947-954.
43. Saoula N.; Henda K., Kesri R., Shrivastava S., Erasmus R.M., Comins J.D. Effect of the plasma deposition parameters on the properties of Ti/TiC multilayers for hard coatings applications. *J. Acta Physica Polonica A* 2012; 121: 172-174.
44. Saoula N., Djerourou S., Yahiaoui K., Henda K., Kesri R., Erasmus R.M., Comins J.D. Study of the deposition of Ti/TiN multilayers by magnetron sputtering. *J. Surf. Interface Anal.* 2010; 42: 1176-1179.
45. Wang Q., Zhou F., Chen K., Wang M., Qian T. Friction and wear properties of TiCN coatings sliding against SiC and steel balls in air and water. *J. Thin Solid Films* 2011; 519: 4830-4841.
46. Santecchia E., Zalnezhad E., Hamouda A.M.S., Musharavati F., Cabibbo M., Spigarelli S. Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings. *J. Ceramics International* 2015; 41: 10349-10379.
47. Shi Y., Peng H., Xie Y., Xie G., Zhao Ch., Li Sh. Plasma CVD of hard coatings Ti(CNO) using metallo-organic compound $Ti(OC_3H_7)_4$. *J. Surface and Coatings Technology* 2000; 132: 26-30.
48. Endler I., Hohn M., Herrmann M., Holzschuh H., Pitonak R., Rupp S., van den Berg H., Westphal H., Wilde L. Aluminium-rich TiAlCN coatings by low pressure CVD. *J. Surf Coat Technol* 2010; 205: 1307-1312.
49. Behrens B.A., Huskic A. Reduction of wear on dies for precision forging of gears through multi-layer hard material coating (TiN-TiCN-TiC). *J. Materialwiss Werkst* 2005; 36: 218-225.
50. Agudelo L.C., Ospina R., Castillo H.A., Devia A. Synthesis of Ti/TiN/TiCN coatings grown in graded form by sputtering DC. *J. Phys Scr.* 2008; T131: 014006.
51. Su Y.L., Kao W.H. Tribological behavior and wear mechanisms of TiN/TiCN/TiN multilayer coatings. *J. Mater Eng Perform* 1998; 7: 601-612.
52. A. Razmi; R. Yeşildal, Microstructure and mechanical properties of TiN/TiCN/TiC multilayer thin films deposited by magnetron sputtering. Preprints. 2018. DOI: 10.20944/preprints201807.0127.v1.
53. Zheng J., Hao J., Liu X., Gong Q., Liu W. A thick TiN/TiCN multilayer film by DC magnetron sputtering. *J. Surface & Coatings Technology* 2012; 209: 110-116.
54. Stanishevsky A., Lappalainen R. Tribological properties of composite Ti(N,O,C) coatings containing hard amorphous carbon layers. *J. Surf Coat Technol* 2000; 123: 101-105.
55. Hsieh J.H., Wu W., Li C., Yu C.H., Tan B.H. Deposition and characterization of Ti(C,N,O) coatings by unbalanced magnetron sputtering. *J. Surface and Coatings Technology* 2003; 163: 233-237.
56. Hsieh J.H., Tan A.L.K., Zeng X.T. Oxidation and wear behaviors of Ti-based thin films. *J. Surf Coat Technol* 2006; 201: 4094-4098.

57. Olteanu C., Munteanu D., Ionescu C., Munteanu A. Tribological characterisation of magnetron sputtered Ti(C, O, N) thin films. *J. Int J Materials and Product Technology* 2010; 39: 186-194.
58. Braic V., Braic M., Balaceanu M., Vladescu A., Zoita C.N., Titorencu I., Jinga V. (Zr,Ti)CN coatings as potential candidates for biomedical applications. *J. Surface & Coatings Technology* 2011; 206: 604-609.
59. Abd El-Rahman A.M., Wei R. A comparative study of conventional magnetron sputter deposited and plasma enhanced magnetron sputter deposited Ti–Si–C–N nanocomposite coatings // *Surface & Coatings Technology* 2014; 241: 74-79.
60. Hatem A., Lin J., Wei R., Torres R.D., Laurindo C., Biscaia de Souza G., Soares P. Tribocorrosion behavior of low friction TiSiCN nanocomposite coatings deposited on titanium alloy for biomedical applications. *J. Surface & Coatings Technology* 2018; 347: 1-12.
61. Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveiko A.N., Fernandez A., Petrzhik M.I. Comparative investigation of Al- and Cr-doped TiSiCN coatings. *J. Surface & Coatings Technology* 2011; 205: 4640-4648.
62. Tillmann W., Grisales D., Stangier D., et al. Residual stresses and tribomechanical behaviour of TiAlN and TiAlCN monolayer and multilayer coatings by DCMS and HiPIMS. *J. Surface & Coatings Technology* 2020; 406: 126664.
63. Tillmann W., Grisales D., Tovar C.M., Contreras E., Apel D., Nienhaus A., Stangier D., Lopes Dias N.F. Tribological behaviour of low carbon-containing TiAlCN coatings deposited by hybrid (DCMS/HiPIMS) technique. *J. Tribology International* 2020; 151: 106528.
64. Sanchez-Lopez J.C., Abad M.D., Carvalho I., Escobar Galindo et R. et. all. Influence of silver content on the tribomechanical behavior on Ag-TiCN bioactive coatings. *J. Surface & Coatings Technology* 2012; 206: 2192-2198.
65. Thampi V.V.A, Dhandapani P., Manivasagam G., Subramanian B. Enhancement of bioactivity of titanium carbonitride nanocomposite thin films on steels with biosynthesized hydroxyapatite. *J. International Journal of Nanomedicine* 2015; 10: 107-118.
66. Kenzhegulov, A.; Mamaeva, A.; Panichkin, A.; Alibekov, Z.; Kshibekova, B.; Bakhytuly, N.; Wieleba, W. Comparative Study of Tribological and Corrosion Characteristics of TiCN, TiCrCN, and TiZrCN Coatings. *Coatings* 2022, 12, 564. <https://doi.org/10.3390/coatings12050564>
67. Mamaeva, A.; Kenzhegulov, A.; Panichkin, A.; Alibekov, Z.; Wieleba, W. Effect of Magnetron Sputtering Deposition Conditions on the Mechanical and Tribological Properties of Wear-Resistant Titanium Carbonitride Coatings. *Coatings* 2022, 12(2), 193. doi:10.3390/coatings12020193.
68. Lin J., Moore J.J., Mishra B., Pinkas M., Sproul W.D. The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings. *J. Acta Materialia* 2010; 58: 1554-1564.
69. Ataie S.A., Soltanieh M., Naghizadeh R., Ahmadi M., Ghanaatshoar M. Effects of substrate temperature and reactive gas flow rate on the crystalline ceramic

phases formation and tribological properties of W–Ti–Co–C–N thin films produced by co-sputtering. *J. Ceramics International* 2020; 46: 29137-29149.

70. Onoprienko A.A., Ivashchenko V.I., Dub S.N., Khyzhun O.Yu., Timofeeva I.I. Microstructure and mechanical properties of hard Ti–Si–C–N films deposited by dc magnetron sputtering of multicomponent Ti/C/Si target. *J. Surface & Coatings Technology* 2011; 205: 5068-5072.

71. Zhang X., Qiu Y., Tan Zh., Lin J., Xu A., Zeng Y., Moore J.J., Jiang J. Effect of Al content on structure and properties of TiAlCN coatings prepared by magnetron sputtering. *J. Journal of Alloys and Compounds* 2014; 617: 81-85.

72. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Kuptsov K.A., Sheveiko A.N., Levashov E.A., Shtansky D.V. Wear Resistant Ti–Al–Si–C–N coatings produced by magnetron sputtering of shs targets. *J. Izvestiya VUZ. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsionalnye Pokrytiya* 2011; 3: 22-27.

73. ГОСТ 19807-91 Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки. ГОСТ № 19807-91 от 17 июля 1991 года. Источник: <http://vsegost.com/Catalog/28/28149.shtml>

74. ASTM A276-10 Standart specification for stainless steel bars and shapes ASTM A276-10 от 16 апреля 2011 года. Источник: <https://cmcmmi.com/wp-content/uploads/ASTM-A276.pdf>

75. Kumar T. S. S. Physical and chemical characterization of biomaterials // *Characterization of Biomaterials*. – Academic press, 2013. – С. 11-47.

76. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // *Journal of materials research*. – 2004. – Т. 19. – №. 1. – С. 3-20.

77. Kohli R. Methods for monitoring and measuring cleanliness of surfaces // *Developments in Surface Contamination and Cleaning*. – William Andrew Publishing, 2012. – С. 107-178.

78. Sulima I., Hyjek P. Effect of test conditions on wear properties of steel-matrix composites // *Metallurgy and Foundry Engineering*. – 2017. – Т. 43. – №. 4. – С. 269-269.

79. Niranjana K., Lakshminarayanan P. R. Dry sliding wear behaviour of in situ Al–TiB₂ composites // *Materials & Design*. – 2013. – Т. 47. – С. 167-173.

80. Петржик М.И., Филонов М.Р., Печёркин К.А., Левашов Е.А., Олесова В.Н., Поздеев А.И. Износостойкость и механические свойства сплавов медицинского назначения. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2005, №6, с. 62-69.

81. Интернет ресурс: https://www.kirelis.ru/catalog/podshipniki/sharikovie-ypornie/id_30270/#group-4

82. Бахытулы Н., Мамаева А.А., Кенжегулов А.К., Паничкин А.В. Effect of magnetron sputtering modes on the formation and composition of TiCN coatings // *Интернаука: электрон. научн. журн.* 2022. № 37(260). DOI:10.32743/26870142.2022.37.260.345662

83. Huang, J.-H., Lau, K.-W., & Yu, G.-P. (2005). Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of nanocrystalline TiN thin films produced by unbalanced

magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 191(1), 17–24. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.07.066

84. Yang, W.-H.; Tang, B.; Bao, M.-D.; Chang, Y.-Q.; Wang, Y.-P.; Zhao, G.-H.; Zhang, L.-J. Surface Morphology and Sputtering Mechanism of Etched Areas of a Metallic Target by Magnetron Sputtering. *J. Electron. Mater.* 2021, 50, 2409–2416.

85. Liu, L.; Li, W.; Sun, H.; Wang, G. Effects of Ti Target Purity and Microstructure on Deposition Rate, Microstructure and Properties of Ti Films. *Materials* 2022, 15, 2661. <https://doi.org/10.3390/ma15072661>

86. Berg S., Nyberg T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes // *Thin solid films*. – 2005. – T. 476. – №. 2. – C. 215-230.

87. Tillmann W., Momeni S. Tribological development of TiCN coatings by adjusting the flowing rate of reactive gases // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2016. – T. 90. – C. 45-53.

88. W. Tillmann, S. Momeni, Tribological performance of near equiatomic and Ti-rich NiTi shape memory alloy thin films, *Acta Mater.* 92 (15) (2015) 189–196.

89. W. Tillmann, S. Momeni, Comparison of NiTi thin films sputtered from separate elemental targets and Ti-rich alloy targets, *J. Mater. Process. Technol.* 220 (2015) 184–190.

90. Mamaeva A.A., Kenzhegulov A.K., Panichkin A.V., Alibekov Zh.Zh., Kshibekova B.B., Wieleba W., Leśniewski T., Bakhytuly N. The study of the tribological properties under high contact pressure conditions of TiN, TiC and TiCN coatings deposited by the magnetron sputtering method on the AISI 304 stainless steel substrate. *Materials Science-Poland*

91. Mamaeva A. A., Panichkin, A. V., Kenzhegulov, A. K., et al. Deposition of a titanium carbonitride coating by magnetron sputtering on a substrate with a potential voltage // *Challenges of science*. – 2021. – C. 103-108.

92. H.Wang, S.Zhang, Y. Li, D.Sun, Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5419–5423

93. Z.Wang, D.Zhang, P.Ke, X. Liu, A.Wang, Influence of substrate negative bias on structure and properties of TiN coatings prepared by hybrid HIPIMS method, *J. Mater. Sci. and Technol.*, 2015, 31(1), 37- 42.

94. Mechri H, Saoula N, Madaoui N. Friction and wear behaviors of TiCN coating treated by R.F magnetron sputtering, 7th African Conference on Non Destructive Testing ACNDT 2016 & the 5th International Conference on NDT and Materials Industry and Alloys (IC-WNDT-MI): July 31 2016, Research Center in Industrial Technologies CRTI: Algiers, Algeria 2016.

95. Y.H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman, E.I. Meletis, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 4024.

96. M. Mahdipoor, F. Mahboubi, S. Ahangarani, M. Raoufi, H. Elmkhah, *J. Mater. Eng. Perform.* 20 (2011) 1-7.

97. A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior, *Wear* 246 (2000) 1-11.

98. Musil, J. & Vlcek, J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties. 557–566 (2001).
99. Musil, J. & Jirout, M. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films. *Surface and Coatings Technology* 201, 5148–5152 (2007).
100. Бахытулы Н., Кенжегулов А.К., Мамаева А.А., Паничкин А.В. Влияние содержания углерода на состав и трибологические характеристики покрытия карбонитрида титана при магнетронном распылении // «Қазақстан өнеркәсібінің инновациялық дамуы: мәселелері мен шешімдері» Жоғары мектептің Халықаралық Ғылым академиясының академигі, техника ғылымдарының докторы, профессор Нариман Қалыбекұлы Давильбековтің туғанына 85 жыл толуына арналған халықаралық ғылыми-практикалық конференция еңбектері. – 2022. – С. 48.
101. Bakhytuly N., Kenzhegulov A.K., Nurtanto M., Aliev A.E., Kuldeev E.I. Microstructure and tribological study of TiAlCN and TiTaCN coatings. *Complex Use of Mineral Resources*. 2023; 327(4):99-110. <https://doi.org/10.31643/2023/6445.45>
102. Stueber, M.; Barna, P.B.; Simmonds, M.C.; Albers, U.; Leiste, H.; Ziebert, C.; Holleck, H.; Kovács, A.; Hovsepian, P.; Gee, I. Constitution and microstructure of magnetron sputtered nanocomposite coatings in the system Ti–Al–N–C. *Thin Solid Films* 2005, 493, 104-112.
103. Braic, M.; Balaceanu, M.; Vladescu, A.; Zoita, C.N.; Braic, V. Study of (Zr,Ti)CN, (Zr,Hf)CN and (Zr,Nb)CN films prepared by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 2011, 519, 4092–4096.
104. Gall, D.; Kodambaka, S.; Wall, M.A.; Petrov, I.; Greene, J.E. Pathways of atomistic processes on TiN(001) and (111) surfaces during film growth: An ab initio study *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 9086–9094.
105. Cahn, R.W.; Haasen, P. *Physical metallurgy*. *Phys. Metall.* **1996**, 1, 1042–1048.
106. Kenzhegulov, A.K.; Mamayeva, A.A.; Panichkin, A.V. Adhesion properties of calcium phosphate coatings on titanium. *Complex Use Miner. Resour.* 2017, 3, 35–41.
107. J.M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, J. Keckes, T. Schoberl, Room temperature deposition of (Ti, Al)N and (Ti, Al)(C, N) coatings by pulsed laser deposition for tribological applications, *Surf. Coat. Technol.* V. 177-178 (2004) 447–452.
108. Siow, P.C.; Ghani, J.A.; Ghazali, M.J.; Jaafar, T.R.; Selamat, M.A.; Haron, C.H.C. Characterization of TiCN and TiCN/ZrN coatings for cutting tool application. *Ceram. Int.* 2013, 39, 1293–1298.
109. Табаков, В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. – М.: Машиностроение, 2008. – 311 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список публикаций по теме исследования

1. Mamaeva A.A., Kenzhegulov A.K., Panichkin A.V., Kshibekova B.B., Bakhytuly N. Deposition of carbonitride titanium coatings by magnetron sputtering and its effect on tribo-mechanical properties //Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources. – 2022. – V. 321. – №. 2. – С. 65-78. <https://doi.org/10.31643/2022/6445.19>
2. Kenzhegulov A., Mamaeva A., Panichkin A., Alibekov Z., Kshibekova B., Bakhytuly N., Wieleba W. Comparative Study of Tribological and Corrosion Characteristics of TiCN, TiCrCN, and TiZrCN Coatings //Coatings. – 2022. – V. 12. – P. 564. <https://doi.org/10.3390/coatings12050564>
3. Бахытулы Н., Мамаева А.А., Кенжегулов А.К., Паничкин А.В. Effect of magnetron sputtering modes on the formation and composition of TiCN coatings //Интернаука: электрон. научн. журн. – 2022. – Т. 37. – №. 260. <https://doi.org/10.32743/26870142.2022.37.260.345662>
4. Бахытулы Н., Кенжегулов А.К., Мамаева А.А., Паничкин А.В. Влияние содержания углерода на состав и трибологические характеристики покрытия карбонитрида титана при магнетронном распылении //«Қазақстан өнеркәсібінің инновациялық дамуы: мәселелері мен шешімдері» Жоғары мектептің Халықаралық Ғылым академиясының академигі, техника ғылымдарының докторы, профессор Нариман Қалыбекұлы Давильбековтің туғанына 85 жыл толуына арналған халықаралық ғылыми-практикалық конференция еңбектері. – 2022. – С. 48.
5. Bakhytuly N., Kenzhegulov A.K., Nurtanto M., Aliev A.E., Kuldeev E.I. Microstructure and tribological study of TiAlCN and TiTaCN coatings //Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources. – 2023. – V. 327. – №. 4. – P. 99-110. <https://doi.org/10.31643/2023/6445.45>
6. Mamaeva A.A., Kenzhegulov A.K., Panichkin A.V., Alibekov Zh.Zh., Kshibekova B.B., Wieleba W., Leśniewski T., Bakhytuly N. The study of the tribological properties under high contact pressure conditions of TiN, TiC and TiCN coatings deposited by the magnetron sputtering method on the AISI 304 stainless steel substrate //Materials Science-Poland. – 2023. – Т. 41. – №. 1. – С. 1-14.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



Утверждаю

Директор ТОО «PlasmaScience»

Рахадилев Б.К.

Начало испытаний 04.07.2022г

Окончание испытаний 15.07.2022г

Объект испытаний:

Опорные подшипники марки 51203

Ход проведения испытаний:

- 1 Внешний осмотр и контроль опорных подшипников марки 51203 без смазки и со смазкой трансмиссионным маслом ТВД-17.
- 2 Взвешивание подшипников до испытаний
- 3 Проведение испытаний
- 4 Контроль характеристик подшипников после испытний
- 5 Взвешивание подшипников после испытания
- 6 Оценка результатов испытаний

Проведение испытаний:

Испытывались опорные подшипники марки 51203 в условиях смазки трансмиссионным маслом ТАД-17 при наложении осевой нагрузки 100кг. Испытания опорных подшипников проводились на испытательном стенде 2A112 с устанавливаемой частотой вращения. Направление воспринимаемых нагрузок - осевое.

Испытаны всего 6 подшипников на износ:

- 2 подшипника исходных (без покрытия)
- 2 подшипника после нанесения покрытия TiCN толщиной 4,5 мкм на рабочую поверхность колец;
- 2 подшипника после нанесения покрытия TiZrCN толщиной 14 мкм на рабочую поверхность колец.

Основные режимы и условия испытания подшипников

- Осевая нагрузка F - 980.66Н
- Частота вращения ν - 258 об/мин
- Заданная наработка L- 750 час
- смазка - трансмиссионное масло ТАД-17

При возникновении шумов производилась остановка испытания.

Смазочным материалом заполнялась ванна, в процессе испытания смазка не добавлялась и не заменялась.

Результаты испытаний

Подшипник №1 (без покрытия)

Количество оборотов до остановки испытаний -

масса кольца 1 до испытаний 17,037 г, после испытаний 16,94 г.

масса кольца 2 до испытаний 17,959 г, после испытаний 17,875 г.

Суммарный износ 18 г

Подшипник №2 (без покрытия)

Количество оборотов до остановки испытаний -

масса кольца 1 до испытаний 16,576 г, после испытаний 16,449 г.

масса кольца 2 до испытаний 16,959 г, после испытаний 18,854 г.

Суммарный износ 0,23 г

Подшипник №3 (покрытие TiCN)

Количество оборотов до остановки испытаний -

масса кольца 1 до испытаний 17,102 г, после испытаний 17,041 г.

масса кольца 2 до испытаний 16,712 г, после испытаний 16,659 г.

Суммарный износ 0,11 г

Подшипник №4 (покрытие TiCN)

Количество оборотов до остановки испытаний -

масса кольца 1 до испытаний 17,04 г, после испытаний 16,961 г.

масса кольца 2 до испытаний 17,318 г, после испытаний 17,252 г.

Суммарный износ 0,14 г

Подшипник №5 (покрытие TiZrCN)

Количество оборотов до остановки испытаний -

масса кольца 1 до испытаний 16,233 г, после испытаний 16,221 г.

масса кольца 2 до испытаний 17,972 г, после испытаний 17,966 г.

Суммарный износ 0,017 г

Подшипник №6 (покрытие TiZrCN)

Количество оборотов до остановки испытаний -

масса кольца 1 до испытаний 16,265 г, после испытаний 16,254 г.

масса кольца 2 до испытаний 17,871 г, после испытаний 17,864 г.

Суммарный износ 0,018 г

Выводы:

Результаты проведенных испытаний свидетельствуют о том, что износ подшипников с покрытием TiCN TiZrCN ниже аналогичных подшипников без покрытия. Результаты измерения массы до и после испытаний подшипников свидетельствуют о том, что покрытие упрочнило рабочие поверхности подшипников, что способствовало снижению интенсивности износа на 37 % при нанесении слоя TiCN и на 30 % при нанесении слоя TiZrCN, что повысило ресурс работы подшипника на 50-70 %. Легирование покрытий TiCN цирконием приводит к увеличению показателей долговечности подшипников в среднем в 1,2 - 1,5 раза при тех же нагрузках.

Подписи сторон

Директор ТОО «PlasmaScience»

Рахадилев Б.К.

НС ТОО «PlasmaScience»

Сатбаева З.А.

Зав.лаб. металловедения АО «ИМИС»

Мамаева А.А.

