



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»**

На правах рукописи

Жуков Евгений Юрьевич

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ
МЕТАЛЛОВ**

Специальность 2.6.5.

Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

Лозован Александр Александрович

Москва, 2026

Содержание

	Стр
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР МЕТОДОВ СИНТЕЗА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ	10
1.1. Многослойные покрытия	10
1.1.1. Материалы многослойных покрытий	11
1.1.2. Нитридные покрытия на основе переходных металлов	12
1.2. Архитектура многослойных покрытий.....	18
1.3. Характеристики трения и износа.....	22
1.4. Методы осаждения многослойных твердосмазочных покрытий	23
1.4.1. Методы нанесения многослойных твердосмазочных покрытий осаждением из паровой фазы	24
1.4.2. Нанесение покрытий импульсным магнетронным распылением на постоянном токе	28
1.5. Многослойные покрытия на основе Ti	38
1.6. Выводы по главе 1. Постановка цели и задач работы.....	46
ГЛАВА 2. Материалы, оборудование и методики исследования	49
2.1. Материалы напыляемых покрытий	49
2.2. Установка магнетронного напыления с замкнутым полем	49
2.3. Элементные составы покрытий и очистка поверхности подложек	52
2.4. Методики исследования состава, структуры и свойств покрытий...	54
ГЛАВА 3. Исследование многослойных покрытий TiN—InSn—Cu и TiN—Pb—InSn—Cu	56
3.1. Напыление многослойных покрытий.....	56
3.2 Шероховатость поверхности покрытий	57
3.3. Структура покрытий	59

3.4. Элементный и фазовый составы покрытий.....	61
3.5. Микротвердость покрытий	63
3.6. Триботехнические характеристики покрытий	64
3.7. Выводы по главе 3	69
ГЛАВА 4. Исследование твердосмазочных многослойных покрытий TiAlN-InSn и TiAlN-InSn-Pb	71
4.1. Напыление многослойных нитридных покрытий.....	71
4.2. Элементный состав и структура поверхности покрытий	72
4.3. Структурно-фазовое состояние покрытий	73
4.4. Микротвердость покрытий	77
4.5. Трибологические характеристики.....	77
4.6. Выводы по главе 4	81
ГЛАВА 5. Исследование твердосмазочных многослойных нитридных покрытий на базе системы TiAlZrN	82
5.1. Напыление многослойных нитридных покрытий TiAlZrN и TiAlZrN-InSn	82
5.2. Структура и состав покрытий.....	82
5.3. Фазовый состав покрытий	85
5.4. Трибологические характеристики и микротвердость	88
5.5. Выводы по главе 5	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	92
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	95
ПРИЛОЖЕНИЕ	114

Список сокращений

μ – коэффициент трения

ТСП – твердосмазочные покрытия

DLC – алмазоподобное покрытие

ТМ – переходный металл

ASPN-V – технология плазменного азотирования с активным экраном

CVD – химическое осаждение из паровой фазы

PVD – физическое осаждение из паровой фазы

HIPIMS – импульсное магнетронное распыление с высокой мощностью

ВЧ – высокочастотный

РЭМ – растровый электронный микроскоп

EDS – энергодисперсионный рентгеновский анализ

ОПФ – обратная полюсная фигура

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно растущий спрос на качество, гибкость, производительность и экологические характеристики привел к появлению новых технологий обработки и формовки, включая производство почти чистой формы, высокоскоростную обработку, твердое точение, микропроизводство, сухую обработку и экологически безопасную обработку. Успешная реализация многих из этих процессов требует высокой производительности формующих инструментов. Инструменты должны противостоять суровым условиям, таким как циклический контакт с быстро нагретыми материалами при температурах выше 1000°C, абразивный износ твердыми частицами, такими как окалина и оксиды, в сочетании с адгезионным износом при нагрузке под высоким давлением. В некоторых процессах формования сильная адгезия между формой и рабочими материалами становится серьезной проблемой при извлечении из формы без применения разделительных агентов или смазок. Поэтому производство материалов с низкой скоростью износа и низким коэффициентом трения (μ) в более широком диапазоне рабочих условий является большой проблемой в современных промышленных трибологических системах. Решение этой технической проблемы важно для многих промышленных процессов, включая оснастку, аэрокосмические детали и узлы, такие как опоры и крепежные детали двигателя, а также подвижные узлы для гиперзвуковых самолетов, ракет и ядерной промышленности.

Чтобы улучшить характеристики инструментов, идеальный инструментальный материал должен сочетать в себе такие свойства, как высокая твердость, хорошая вязкость и химическая стабильность. Более того, материал должен выдерживать тепловую нагрузку, будучи более тугоплавким, или за счет меньшего тепловыделения во время обработки (т.е. за счет уменьшения энергии сдвига и трения) и / или за счет быстрого отвода выделяемого тепла. Решение этих задач может быть обеспечено разработкой эффективных твердосмазочных покрытий (ТСП) для повышения их производительности, образующих барьер между инструментом и заготовкой и предотвращая обнажение материала

инструмента, что снижает скорость диффузии и химический и термический износ инструмента. В этом направлении значительные перспективы связаны с разработкой новых эффективных композитных многослойных ТСП, состоящими из твердой матрицы и мягких смазывающих металлов.

Поэтому тема данной работы, посвященной исследованиям перспективных многослойных ТСП безусловно актуальна.

Объект исследования – Твердосмазочные покрытия системы (Ti-Me)N-MM, где Me – Al, Zr и MM– мягкие металлы Cu, In, Sn, Pb.

Предмет исследования – Изучение структуры, химического и фазового состава и свойств твердосмазочных покрытий (ТСП) системы (Ti-Me)N-MM.

Цель работы заключается в установлении закономерностей влияния параметров процесса нанесения многослойных ТСП системы (Ti-Me)N-MM на их структуру, морфологию, состав, свойства и трибологические характеристики.

Для достижения указанной цели решали следующие **задачи**:

1. Сформировать ТСП TiN-Cu-InSn, TiN-Pb-Cu-InSn, (TiAl)N-InSn, (TiAl)N-Pb-InSn и (TiAlZr)N-InSn с помощью применения схем магнетронного напыления различной геометрии.
2. Провести модернизацию установки напыления для реализации вышеуказанных схем.
3. Изучить влияние вращения подложки на состав и структуру (Ti-Me)N-MM покрытий.
4. Определить влияние параметров процесса напыления 3-х типов нитридных многокомпонентных многослойных ТСП (Ti-Me)N-MM на их структуру, морфологию, химический и фазовый состав и свойства покрытий.
5. Провести трибологические испытания разработанных ТСП при комнатной температуре и в условиях ступенчатого нагрева.
6. Провести оценку влияния параметров импульсного среднечастотного питания постоянного тока магнетронов на формирование покрытий.

Методология и методы исследований. Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых в области создания ТСП. Для решения поставленных задач в работе применялись современные экспериментальные методы исследования и оборудование: оптическая и электронная микроскопия, локальный рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ, бесконтактная профилометрия и механические и трибологические испытания.

Научная новизна работы:

1. Показано, что толщина и микротвердость многокомпонентных покрытий TiN-Cu/In-Sn зависит от последовательности осаждения элементов – 0,7 мкм и HV_{0,50} 275 для TiN-Cu-InSn и 0,85 мкм и HV_{0,50} 239 для TiN-InSn-Cu, соответственно.

2. Показано, что микротвердость многокомпонентных покрытий TiAlZrN-InSn зависит от параметров структуры (количества фаз, периодов кристаллических решеток, шероховатости поверхности) и химического состава и варьируется от 122 до 1056 HV_{0,05}. Наибольшие значения микротвердости получены для двухфазной (TiAlZrN) нитридной структуры.

3. Установлено, что положительный наклон кривой зависимости периода кристаллической решетки $Ti_xZr_{1-x}N$ от содержания Ti и Zr составляет 0,0034 Å/ат.%, а для $Ti_xAl_{1-x}N$ отрицательный – 0,0195 Å/ат.%, т.е. цирконий увеличивает период решетки TiN в 1,7 раз интенсивнее, чем алюминий снижает величину периода. Показано, что если отношение содержаний Al/Zr меньше этой величины, то период решетки нитрида будет повышаться, а если больше, то снижать величину периода решетки TiN (4,24 Å).

4. Установлено, что повышение температуры испытаний до 100 и 200 °C приводит к повышению износостойкости покрытия TiAlN—InSn, что обусловлено формированием структуры вюрцита с низкой прочностью на сдвиг, а также оксидов и оксинитридов компонентов системы.

Практическая значимость работы:

1. Разработан способ и установка получения твердосмазочных многослойных многокомпонентных покрытий на основе магнетронного распыления мишеней Ti, Pb, Cu, In-Sn отдельных магнетронов в замкнутом магнитном поле.
2. Получено опытное экологичное (отсутствие свинца) твердосмазочное покрытие TiN-In-Sn/Cu с повышенной износостойкостью.
3. Установлены режимы напыления ТСП, обеспечивающие формирование различных структурно-фазовых состояний многослойных конструкций системы (Ti-Me)N-MM.
4. Показано, что при распылении в среднечастотном режиме существенное влияние на структуру и состав формируемых покрытий TiAlZrN-InSn оказал коэффициент заполнения, снижение которого с 80% до 60% (для Ti), 30% (для Al) и 30% (для Zr) привело к значительному увеличению отношения содержаний Al/Zr относительно остальных образцов.
5. Результаты работы использованы при нанесении износостойких покрытий на режущий инструмент для применения в процессах изготовления вакуумного технологического оборудования в ООО «НТЦ «СИЛАТЕ», что подтверждено соответствующим актом.

Положения, выносимые на защиту:

1. Сравнительные исследования влияния параметров напыления на структуру, состав, морфологию и свойства покрытий системы (Ti-Me)N-MM, где Me – Al, Zr и MM – мягкие металлы Cu, In, Sn, Pb, полученных на стали AISI 304 распылением мишеней Ti, Al, Zr, Cu, In-Sn, Pb отдельных магнетронов на вращающейся подложке.
3. Результаты экспериментальных исследований влияния направления подложек на структуру и состав покрытий системы TiN-Cu-In-Sn.
4. Результаты трибологических испытаний покрытий TiN-Cu/In-Sn, TiN-Cu-InSn-Pb, TiAlN-InSn, TiAlN-InSn-Pb, TiAlZrN и TiAlZrN-InSn.

Достоверность полученных результатов обеспечивается необходимым объемом экспериментальных исследований, применением комплекса современных методов исследования, использованием сертифицированного оборудования, воспроизводимостью результатов измерений.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 9 печатных изданиях, из которых 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 2 статьи, индексируемые в международной системе цитирования Scopus.

Личный вклад автора. Все вошедшие в диссертационную работу результаты получены лично автором, либо при его непосредственном участии, анализе и обобщении экспериментальных результатов, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Апробация результатов работы.

Основные результаты диссертации докладывались на 8-ми Международных и Всероссийских конференциях: XLVII Международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения» (г. 2021), XX Международной научно-практической конференции «Управление качеством» (г. Москва, 2021 г.), XVII, XX-XXIII Международных научно-технических конференциях «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (г. Москва, 2020 г., 2023 г., 2024 г., 2025 г., 2026 г.), 11-ая молодежная научно-практическая конференция «Колачёвские чтения» (г. Ступино, 2026 г.).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 152 наименований и приложения. Работа содержит 115 страниц машинописного текста, 35 рисунков, 11 таблиц, 1 приложение.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР МЕТОДОВ СИНТЕЗА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

1.1. Многослойные покрытия

Трение и износ происходят во всех механических системах с движущимися компонентами, которые находятся в контакте друг с другом. Эти явления в значительной степени ответственны за ухудшение надежности и производительности системы из-за чрезмерного потребления энергии и постепенной потери материала. В этой связи значительные усилия были направлены на разработку эффективных методов минимизации и контроля трения и износа [1-3]. Одним из способов является использование материалов, которые обладают низкими трениями и свойствами износа в виде покрытия на скользящих компонентах. Эта стратегия является очень предпочтительной, поскольку изготовление скользящих компонентов с использованием этих материалов в объемной форме не является экономически эффективным или практичным вариантом для промышленного применения. Кроме того, покрытия могут обеспечивать уникальные свойства и многофункциональность и, следовательно, обеспечивают превосходные трибологические свойства путем включения различных материалов, которые в противном случае были бы невозможны при использовании таких материалов в их объемной форме [4].

Покрытия могут быть изготовлены в различных формах и структурах с использованием различных материалов. Что касается количества слоев, покрытия могут быть однослойными, двухслойными или многослойными (более двух слоев) [5]. Что касается микроструктуры покрытий, то он может варьироваться от простой однородной структуры до более сложных систем, таких как легированные, композитные и градиентные структуры. Среди концепций дизайна покрытия многослойные покрытия особенно привлекательны, поскольку они обеспечивают средства для адаптации свойств поверхности с большей свободой. Например, способность контролировать остаточное напряжение, отношение твердости к

коэффициенту упругости и адгезию к субстрату посредством стратегической укладки слоев покрытия выгодно для улучшения трибологических характеристик [6]. В связи с этим интерес к многослойным покрытиям как эффективному решению для снижения трения и износа быстро растет.

1.1.1. Материалы многослойных покрытий

В последние годы многие новые материалы с превосходными механическими свойствами были синтезированы и использованы для трибологических применений. Эти материалы были эффективно включены в изготовление функциональных покрытий для уменьшения трения и износа.

В частности, материалы, используемые для многослойных покрытий, могут быть классифицированы как керамика, металлы, твердые смазки и алмазоподобный углерод (DLC) [7]. Керамика (оксиды, карбиды и нитриды переходных металлов) вводится в многослойные структуры для обеспечения достаточной твердости и износостойкости благодаря их сильному межатомному связыванию. Кроме того, они обладают отличной адгезией к металлическим подложкам и твердым сплавам. Классификация твердых керамических покрытий для защиты от износа в соответствии с их характеристиками сцепления представлена на рисунке 1.1. Недостатком твердых керамических покрытий является их хрупкость и относительно высокий коэффициент трения (CoF) (от 0,3 до 0,8) [8]. Поэтому у них есть ограничения в трибологических приложениях, которые требуют изначально низких CoF . Для преодоления этой проблемы в качестве верхнего слоя [9, 10] предпочтительнее использовать материалы с, по существу, низким μ (ниже 0,1), также известные как твердые смазочные материалы (например, MoS_2 , WS_2 , PbO и графит). Однако такие покрытия имеют относительно низкую твердость и износостойкость. С другой стороны, DLC является уникальным материалом, который предлагает выдающиеся свойства, такие как высокая твердость, высокая пластичность, химическая инертность, высокая износостойкость и низкий коэффициент μ (от 0,1 до 0,2). Эти свойства вместе с

оптической прозрачностью и биосовместимостью делают DLC отличным кандидатом для широкого спектра трибологических применений в различных отраслях промышленности [11-14]. Структура, состав и функциональность покрытий DLC варьируются в зависимости от метода осаждения и состояния. Когда структура DLC является sp^3 -доминантной, обычно можно ожидать более высокую твердость и более низкую. Однако более высокий процент sp^3 также увеличивает внутренние уровни напряжения, которые оказывают отрицательное влияние на износостойкость покрытия и ограничивают толщину покрытия. Основными факторами, которые ограничивают применение DLC в некоторых случаях, являются высокий уровень внутреннего напряжения, который ограничивает его максимальную толщину и относительно низкую адгезию к металлическим подложкам.

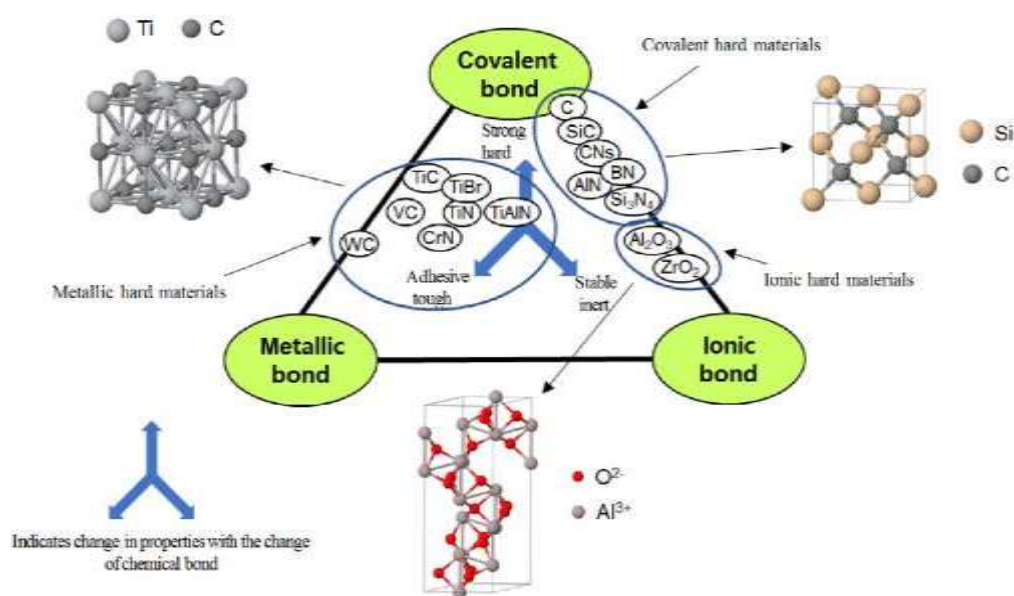


Рисунок 1.1 – Классификация различных групп твердых керамических материалов на их тип склеивания и кристаллическую структуру.

Адаптировано из [6].

1.1.2. Нитридные покрытия на основе переходных металлов

Нитриды переходных металлов (ТМ) представляют собой тугоплавкую керамику, которая демонстрирует высокую твердость и модули, хорошую электрическую и теплопроводность, высокую температуру плавления и отличную

износостойкость, абляционную и коррозионную стойкость [15-30]. Благодаря сочетанию ионной, ковалентной и металлической связи эта твердая огнеупорная керамика широко использовалась в качестве защитных покрытий на режущих инструментах и конструктивных элементах, работающих в экстремальных условиях [31-33].

Разработка керамических материалов с улучшенными механическими свойствами для широкого спектра применений была основной целью материаловедения [34-37]. Исторически сложилось так, что легирование было очень распространенным подходом к изменению механических свойств материалов. За последние десятилетия огромные усилия были направлены на повышение твердости керамических материалов [38-46]. Понимание, полученное от металлических сплавов, перенесено на керамику, в которой введение легирующего элемента в замещающие участки кристаллической решетки изменяет связь, приводя, в некоторых случаях, к улучшенной механической прочности [47,48]. Особенно успешные примеры в семействе нитридов ТМ включают TiCN и TiAlN , которые показывают значительное увеличение твердости по сравнению с исходным соединением TiN [49,50]. Однако, в отличие от чистых металлов, смешанная природа связывания (ковалентная, ионная и металлическая) керамики создала проблему для прогнозирования и конструирования нитридных сплавов ТМ с желаемыми механическими свойствами. Другие механизмы упрочнения, при которых дефекты действуют как препятствия для скольжения дислокаций, повышая таким образом твердость, включают настройку фазовой стабильности в политипных смесях [51,52], упрочнение за счет роста искусственных сверхрешеток [53], нанокомпозиты [38,41] и упрочнение, вызванное вакансиями [37,54-56]. Каждый из этих подходов, разработанный для повышения твердости путем предотвращения движения дислокаций и скольжения по границам зерен, обычно приводит к соответствующей потере пластичности, что приводит к образованию, распространению трещин и, в конечном итоге, к снижению характеристик покрытия [57]. Чтобы избежать хрупкого разрушения из-за растрескивания, пленки

должны не только обладать высокой прочностью, но и быть пластичными, т.е. необходимо одновременно сосредоточить внимание на повышении твердости и пластичности. Эта комбинация свойств называется ударной вязкостью, которая является мерой сопротивления материала образованию трещин.

Нитриды ТМ, как и большинство керамических материалов, обычно обладают низкой пластичностью и, следовательно, низкой вязкостью. Повышенная ударная вязкость требует предотвращения образования и распространения трещин. В поликристаллических нитридах, используемых в приложениях, трещины с большей вероятностью распространяются по границам зерен. Поэтому большинство подходов к упрочнению керамики сосредоточено на укреплении границ зерен [58,59]. Это привело к развитию наноразмерных композитов [38,60,61]. Существующая литература, основанная на этом подходе, включает включение пластичных фаз в керамическую матрицу для предотвращения распространения трещин [40,62-64], пластичных фаз на границах нанокколонок [65], многослойных и нанокомпозитных структур для контроля распространения трещин при прогибе [57, 66-70], фазовые превращения [71-73] и углеродные нанотрубки. Другие методы упрочнения включают введение сжимающих напряжений для предотвращения роста трещин [57,74-76], иерархические нано / микроструктуры [77], упрочнение трещин при прогибе с использованием наклонных поверхностей раздела [78] и зернограницное скольжение [79,80]. Однако большинство этих подходов были разработаны для объемных материалов и не оптимальны для использования в покрытиях, что часто приводит к отслаиванию пленки или снижению твердости [81].

В целом, фундаментальный прогресс в этой области был медленным, поскольку большинство этих подходов к упрочнению основаны на эмпирических методах проб и ошибок, которые направлены на увеличение прочности и пластичности извне, но с ограниченным вниманием к пониманию вязкости тонких пленок как неотъемлемой физической характеристики свойства материала. Ясно, что исследования электронной структуры, посвященные определению

происхождения пластичности и хрупкости, необходимы для понимания физики, стоящей за давней проблемой реализации как высокой прочности, так и высокой пластичности / пластической деформации, т.е. прочность в керамических пленках.

Кроме того, интересно отметить, что материалы, обеспечивающие смазку при температуре окружающей среды, окисляются при повышенных температурах, в то время как твердые высокотемпературные смазочные материалы обычно демонстрируют высокое трение при комнатной температуре. Недостатком использования твердых смазочных материалов в качестве монокристаллических слоев является то, что они мягкие и, следовательно, не обладают достаточной износостойкостью. Кроме того, ни один однофазный твердый смазочный материал не демонстрирует низкий коэффициент трения в широком диапазоне условий окружающей среды [82].

Следовательно, существует постоянная движущая сила для разработки лучших покрытий или решений для модификации поверхности, чтобы снизить как скорость износа, так и коэффициент трения при высоких температурах и / или в широком диапазоне рабочих условий. Сообщалось о различных подходах, и эти покрытия можно разделить на следующие категории:

- Нанокompозитные покрытия на основе нитридов, оксидов переходных металлов и смеси твердых смазочных материалов, таких как благородный металл;
- Многослойные структурированные покрытия и дуплексные системы с различными комбинациями твердых и / или смазывающих покрытий.

Бинарные твердые покрытия на основе нитридов переходных металлов, таких как CrN или TiN, широко используются в различных отраслях промышленности. Эти покрытия демонстрируют хорошее сцепление с подложкой и обладают умеренными механическими и термическими свойствами с адекватной скоростью осаждения, и они широко используются в различных отраслях промышленности. Добавляя в базовую композицию другие элементы, например, формируются алюминиевые, тройные и четвертичные покрытия (TiAlN, CrAlN и CrAlTiN) с повышенной твердостью и значительным улучшением термостойкости

[83]. Покрyтия из TiAlN обладают высокой твердостью и эластичностью, а также высокой стойкостью к окислению, что позволяет использовать такие покрyтия при более высоких температурах, таких как фрезерные и металлообрабатывающие инструменты. Однако коэффициент трения TiAlN составляет от 0,7 до 1,0, что делает использование смазочных материалов неизбежным в большинстве промышленных приложений. Кроме того, μ большинства покрyтий из нитридов переходных металлов достаточно высок (0,6-0,8), а их трибологическая эффективность недостаточна, особенно при повышенных температурах [23]. Поэтому, было исследовано больше добавок элементов, таких как Si, Hf, Nb, Zr, V, W, Y или O, для корректировки трибологических характеристик путем изменения содержания кристаллических и аморфных фаз [83, 84]. Наноструктурированные твердые покрyтия на основе нитридов и карбидов могут содержать до восьми различных элементов [85]. При воздействии воздуха при повышенной температуре некоторые нитриды в покрyтии могут легко окисляться. Во многих случаях окисленные продукты представляют собой рутил, анатаз и оксиды железа, иногда аморфные, а иногда и наноразмерные кристаллические, что может снизить трение в зависимости от компонента, контактной нагрузки и различных условий окружающей среды.

Ванадий привлек особое внимание, потому что пластинки V_2O_5 , образовавшиеся в результате термического окисления при высокой температуре (т.е. 500°C), пластически деформируются, образуя участки контакта со смазкой между покрyтием и аналогами [86]. В проведенных исследованиях ванадий был успешно нанесен на поверхность из суперсплава на основе никеля (CM247) с помощью нового процесса плазменного азотирования с активным экраном (ASPN-V), а коэффициент μ обработанной поверхности относительно шарика из Al_2O_3 был снижен с более чем 0,9 при комнатной температуре до менее 0,4 при 600°C, как показано на рисунке 1.2. По сравнению с TiN, покрyтие VN, нанесенное несбалансированным магнетронным распылением, имеет более низкий коэффициент μ по сравнению с поверхностью оксида алюминия ($\sim 0,45$) при

комнатной температуре, что дополнительно снижает при температуре выше 400°C, достигая значения 0,25-0,27 при 700°C. Это явление связано с образованием V_2O_5 , который действует как твердый смазочный материал, и последующим плавлением этой фазы при температурах выше 600°C, что приводит к жидкой смазке (рисунок 1.2) [87]. Ванадий также был включен в покрытия на основе TiN посредством катодной дуговой ионной осаждения, и μ покрытий (V, Ti)N на поверхности из оксида алюминия снизился с 1,08 при комнатной температуре до 0,53 при температурах выше 500°C [86]. Включение V в покрытия TiAlN, образующего либо твердый раствор (Ti-Al-VN) [88], либо сверхрешеточную структуру из твердых и смазывающих слоев (TiAlN / VN или TiAlN / TiAlVN) [89], уменьшило μ , особенно при повышенных температурах (700°C) до значений всего 0,18 [90].

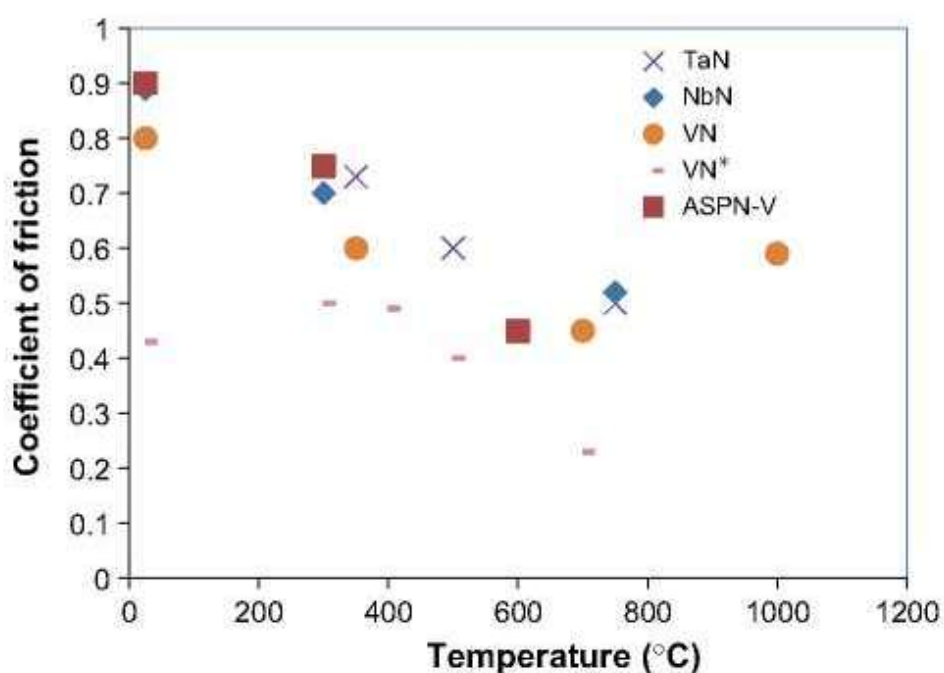


Рисунок 1.2 – Зарегистрированный коэффициент трения нескольких нитридов при разных температурах: NbN [24], TaN [25], VN* [18] / VN [26] и ASPN-V.

Основываясь на термодинамической оценке, Беккер предположил, что метастабильный твердый раствор будет легче синтезировать как в системах

VN-AlN, так и в системах VC-AlN, чем в установленной системе TiN-AlN [91]. Однако реакция покрытий на температуру не обсуждалась. Ванадий также использовался для улучшения трибологических свойств CrAlN-покрытий. μ покрытия CrAlVN (20 ат.% V), нанесенного с помощью магнетронного распыления большой мощности на постоянном токе (HPPMS), уменьшилось с 0,6 при комнатной температуре до 0,4 при 800°C [92].

Однако низкий коэффициент трения сильно зависит от наличия жидкого оксида фазы Магнели (V_2O_5) на поверхности. Оксид с дефицитом кислорода образуется только при температуре от 500 до 700°C. Следовательно, смазывающий эффект ослабевает и уменьшается, когда оксид превращается в другую форму оксидной фазы. При температуре ниже 500°C μ постоянно высокий (0,55-0,95).

Подобно VN, твердые покрытия, содержащие WN и MoN, обладают способностью образовывать смазывающие оксиды фазы Магнели при повышенной температуре. Покрытия MoN и Mo₂N показали высокую твердость и относительно низкий μ при низких температурах, но образование летучего MoO₃ при 500°C существенно ограничивало его применение при высоких температурах. С другой стороны, покрытия WN продемонстрировали более высокий порог окисления за счет более высокого μ . В случае NbN, μ против поверхности Si₃N₄ неуклонно снижается с 0,9 при комнатной температуре до 0,52 при 750°C, и XRD показал, что покрытие NbN полностью окислилось до моноклинного Nb₂O₅, который имеет фазы Магнели [93]. μ TaN против Si₃N₄ показывает аналогичную тенденцию, как показано на рисунке 1.2 [94]. Смешанная фаза орторомбических Ta₂O₅ и TaN была идентифицирована методом XRD после триботеста при 750°C.

1.2. Архитектура многослойных покрытий

Материалы покрытия, рассмотренные выше, безусловно, заслуживают внимания для конкретных трибологических применений. Тем не менее, их производительность может быть дополнительно усилена за счет объединения более одного материала для создания композитной или многослойной структуры.

В процессе отбора материалов и проектирования многослойных покрытий основная идея заключается в том, что прочность одного материала должна покрывать слабое свойство другого, так что превосходные трибологические свойства могут быть достигнуты благодаря синергетическому эффекту этих материалов. Например, предпочтительная многослойная конструкция покрытия может быть комбинацией керамики с хорошей адгезией, твердой смазкой с низким μ и DLC с высокой твердостью.

Конструкция многослойного покрытия по своей функции и структуре с учетом выбора материала отдельных слоев, межфазных слоев и структуры слоя в отношении последовательности и толщины позволяет гибко адаптировать свойства поверхности (например, отношение твердости к коэффициенту упругости) и производительность (рисунок 1.3) [12]. Фундаментальные исследования показали, что правильное отношение твердости к модулю упругости является основным критерием, влияющим на характеристики абразивного износа покрытия [12]. Помимо твердости следует также обеспечить высокую ударную вязкость, чтобы предотвратить раннее разрушение покрытия из-за распространения трещин и трещин. Покрытия с высокой твердостью и вязкостью могут быть реализованы с помощью комбинаций металлических/металлических, металлических/ковалентных или металлических/ионных твердых материалов. Достижение высокой стабильности на границах раздела покрытия путем образования нанокристаллических или многослойных пленок может помочь преодолеть эти проблемы, поскольку интерфейсы в многослойных покрытиях служат местами диссипации энергии и деформации трещины, что приводит к более высокой общей вязкости покрытия.

Когда дело доходит до правильного выбора материала, следует учитывать множество параметров, таких как твердость, модуль упругости, коэффициент теплового расширения, кристаллическая структура, разрыв напряжения между слоями и химическая совместимость между покрытием и подложкой. Чтобы оптимизировать эти параметры, один или несколько прослоек (также называемых

подслоями или слоями адгезии) должны быть осаждены на подложку перед нанесением фактического покрытия. Осаждение промежуточного слоя значительно улучшает совместимость между подложкой и покрытием, что, в свою очередь, приводит к улучшению трибологических характеристик [95].



Рисунок 1.3 – Принципы проектирования многослойных покрытий [12].

Исследования показали, что плохая совместимость, в основном в отношении химического связывания, часто приводит к плохой адгезии между покрытием и подложкой, что приводит к расслаиванию покрытия при увеличении толщины покрытия [96, 97]. В этом отношении прослойки для улучшения адгезии к подложке являются важным компонентом многослойных покрытий. На рисунке 1.4 (а) представлена схема опорных слоев вместе с их ролью и функциональностью в типичной многослойной системе покрытия. Преимущества, полученные путем включения промежуточного слоя при проектировании многослойных покрытий, были продемонстрированы Денгом и Брауном [96]. В их работе было разработано многослойное покрытие на основе DLC в градуированной последовательности для оптимизации адгезии и пластичности, которые имеют решающее значение для достижения хорошей трибологической эффективности покрытий DLC. Сначала слой Ti был нанесен на стальную подложку AISI 420. После этого TiN, TiCN и TiC

осаждали последовательно, чтобы обеспечить достаточную адгезию DLC к подложке и обеспечить плавные граничные переходы. TiN и TiC («бинарные» твердые материалы) представляют собой твердые покрытия с хорошо известными вариациями стехиометрии и свойств в зависимости от параметров осаждения [98]. Аналогичная стратегия в отношении материалов и последовательности осаждения была предложена многими другими исследователями (например, на рисунке 1.4 (b)) [99-104]. Воеводин и др. [104] продемонстрировали, что недостатки DLC были более выраженными при применении к относительно мягким субстратам, таким как сталь. Они описали роль слоев Ti и TiC перед осаждением DLC следующим образом: (i) образование подложки нагрузки и адгезии, способствующей подстилку, с механическими характеристиками, которые постепенно меняются от подложки к слою DLC; (ii) разделение твердых слоев DLC с прослойками более мягкого материала для уменьшения напряжений и трещин; и (iii) использование кристаллических прослоек, которые позволяют работать с дислокационными источниками для релаксации напряжений и отклонения поперечных трещин. Кроме того, путем осаждения периодически уложенных слоев Ti и TiN Vemporad et al. [105] преодолел проблему высоких внутренних напряжений в покрытиях TiN, ответственных за ограничение их максимальной толщины. Учитывая, что толщина играет важную роль в трибологических системах, получение покрытий большой толщины без ущерба для адгезии и вязкости является весьма желательным.

Преимущества трибологических свойств были также обнаружены при легировании бинарных компонентов металлическими / металлоидными компонентами (например, Ti (C, N)). Су и Као [100] провели исследование оптимизации износа по толщине и последовательности осаждения многослойных покрытий на основе Ti, TiN- и TiCN. Было обнаружено, что покрытие с общей толщиной 7 мкм и последовательностью слоев TiN / TiCN / TiN имеет оптимальную износостойкость. Однако было обнаружено, что поведение износа сильно зависит от количества легирующего элемента [98]. Такие исследования были распространены на широкий спектр элементов, таких как Cr, Zr, Al, Si и т. д. [106-

109]. В частности, покрытия на основе Cr показали, что они могут быть хорошим кандидатом для трибологических применений, а в некоторых случаях демонстрируют лучшую износостойкость, чем покрытия на основе Ti [98, 99].

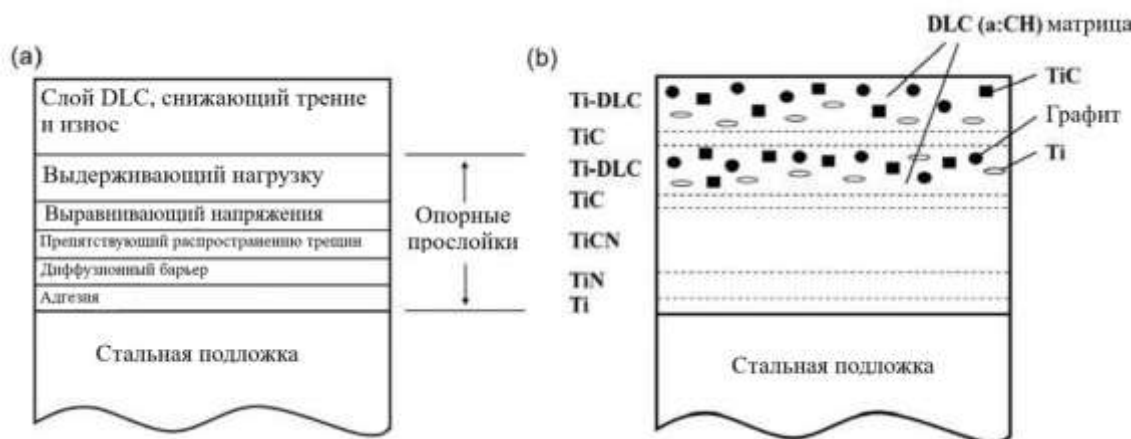


Рисунок 1.4 – (а) Схематическое изображение отдельных слоев и их функциональность в многослойной системе покрытия. (б) Пример функционального многослойного покрытия, разработанного для защиты поверхности от износа.

1.3. Характеристики трения и износа

Были исследованы характеристики трения и износа, а также механические свойства многослойных покрытий, изготовленных с использованием широкого спектра материалов. Рассматривая типы многослойных покрытий по отношению к основному элементу, используемому в покрытиях, покрытия были разделены на три группы: на основе Ti, Cr и другие материалы. Ti и Cr обычно используют прослойки, используемые в качестве адгезионных слоев перед нанесением основного многослойного покрытия на металлические подложки. Ti и Cr являются отличными адгезионными слоями из-за их высокой энергии связи, которая может легко образовывать оксиды, нитриды или карбиды с соседними слоями. Однако их влияние на характеристики и трибологические характеристики многослойных покрытий сильно зависит от их структуры (например, поликристаллической или аморфной). Каждая структура может иметь свои преимущества или недостатки и

поэтому должна быть тщательно определена в зависимости от стратегии проектирования многослойного покрытия. Например, в предыдущем исследовании, где желательна конструкция многослойного покрытия с высокой степенью эластичности, было обнаружено, что аморфные материалы проявляют более высокую эластичность по сравнению с их поликристаллическими аналогами.

Несмотря на большое количество материалов, описанных в литературе для многослойных покрытий, они в основном следуют логическому и установленному принципу, который накладывает низкое трение и твердый материал в качестве верхнего поверхностного слоя (например, DLC, WS_2 и т. д.). В то время как нижние слои должны обеспечивать достаточную опору с точки зрения адгезии, твердости, пластичности и эластичности для повышения общей стабильности покрытия, верхний слой должен обладать низкими фрикционными свойствами, чтобы свести к минимуму генерацию энергии трения, которая может быть использована для повреждения поверхностного слоя. Однако даже после удаления верхних слоев многослойное покрытие может сохранять свои противоизносные свойства, поскольку периодическое чередование таких материалов позволяет эффективно предотвращать прогиб и распространение трещин, что является одним из основных режимов разрушения покрытий [100]. Учитывая эти факторы, желательной многослойной структурой будет покрытие, которое обеспечивает низкое трение на поверхности с высокой прочностью на сдвиг и достаточной эластичностью в слоях покрытия.

1.4. Методы осаждения многослойных твердосмазочных покрытий

В этом разделе обсуждается обзор способов осаждения, используемых для изготовления многослойных твердосмазочных покрытий, а также их преимущества и недостатки.

1.4.1. Методы нанесения многослойных твердосмазочных покрытий осаждением из паровой фазы

В последнее десятилетие для нанесения многослойных покрытий были использованы различные методы. Методы осаждения, которые широко используются для изготовления многослойных покрытий, можно разделить на две широкие категории: химическое осаждение из паровой фазы (CVD) и физическое осаждение из паровой фазы (PVD). Чтобы определить наиболее подходящий метод осаждения для изготовления многослойного покрытия для данного материала, следует рассмотреть влияние метода осаждения на механические и трибологические свойства каждого отдельного слоя. Хотя для многослойного нанесения покрытия использовались как методы PVD, так и CVD, предпочтение, по-видимому, относится к методам PVD. Для получения многослойных покрытий с хорошей адгезией, механическими и трибологическими свойствами с использованием процесса CVD обычно требуется относительно высокая температура подложки ($> 200^{\circ}\text{C}$). Поэтому материалы, которые могут быть использованы в качестве субстрата в процессе CVD, ограничены, поскольку их свойства могут быть изменены при повышенных температурах в некоторых случаях (например, полимеры и некоторые металлы). Также в некоторых исследованиях сообщалось об использовании комбинации процессов CVD и PVD для изготовления многослойных покрытий.

DLC, который является одним из наиболее распространенных материалов, используемых в многослойных системах покрытия, может быть осажден с использованием как методов CVD, так и PVD. В процессе CVD в качестве источника углерода обычно используют газ метана (CH_4), который приводит к включению атомов водорода в структуру DLC во время роста (известный как гидрированный DLC). Гидрированные DLC богаты sp^2 -гибридами с относительно низким процентом sp^3 -гибридов (менее 40%), что, в свою очередь, приводит к более низкой твердости (ниже 20 ГПа). Более того, осаждение покрытий DLC с использованием метода CVD может приводить к образованию грубой

поликристаллической структуры, которая снижает прозрачность по сравнению с прозрачностью DLC с аморфной структурой. Поэтому покрытия DLC, изготовленные методом CVD, часто непригодны для применения в оптических устройствах.

Недостатки, упомянутые выше в отношении метода CVD, можно преодолеть, используя методы осаждения на основе PVD. В процессах PVD покрытие осаждается конденсацией из потока нейтральных или ионизованных атомов металла в вакуумной среде [107]. Для осаждения твердых покрытий можно использовать несколько методов PVD. Среди них процессы ионного осаждения и распыления являются наиболее распространенными процессами PVD для осаждения DLC (или многослойных в общем случае). Каждый из этих процессов PVD имеет свои уникальные особенности в отношении типа испарения металлических компонентов и условий плазмы в процессе осаждения. В случае ионного покрытия испарение происходит высокоэнергетической дугой, которая быстро перемещается по пятну на поверхности металла, подлежащей выпариванию. Генерация плазмы состоит из высокоионизированного пара металла. В случае распыления атомы выбрасываются из мишени под воздействием ионов инертного газа или энергетически нейтральных атомов. Ионное покрытие обычно требует более высокой энергии, чем процесс распыления PVD. В таблице 1.1 приведены характеристики и параметры методов осаждения на основе PVD [107].

Методы на основе ионного покрытия обычно используются для осаждения твердых покрытий из-за высокой энергии ионов и высокой скорости ионизации. Однако относительно большие частицы, образовавшиеся во время испарения дуги, могут приводить к разрушению свойств покрытия. Принимая во внимание все характеристики различных процессов PVD, методы PVD, основанные на распылении, считаются подходящей технологией изготовления многослойных покрытий.

Таблица 1.1 – Типичные характеристики и параметры методов осаждения на основе PVD. [107].

Параметры	Процессы			
	Магнетронное распыление	Анодирование	Электронно-лучевое ионное напыление	Напыление катодной дугой
Инструмент для парообразования	Эффект распыления	Электронный луч	Электронный луч	Тепловая дуга
Фазовая трансформация	Твердый-пар	Твердый-пар	Жидкость-пар	Твердый-пар
Геометрия мишени	Гибкая	Ограниченное	Ограниченное	Гибкая
Ионизация мишени (%)	1-5	5-40	<1	50-100
Дополнительная ионизация	нацеленный	необыкновенный	нацеленный	Не обязательно
Необходимые инертные газы	да	нет	переменная	нет
Реактивное осаждение	да	да	да	да

Способы распыления позволяют точно контролировать параметры осаждения. Поэтому свойства нанесенных покрытий (например, остаточного напряжения, твердости, морфологии и т. д.) Могут быть легко скорректированы для получения оптимальных свойств для трибологических применений. Li et al. [110] изучали влияние контроля параметров осаждения на свойства многослойных покрытий. Многослойное покрытие DLC получали путем контроля отрицательного приложенного смещения во время осаждения. Было показано, что остаточное напряжение значительно увеличилось с примерно 2 до 7 ГПа, поскольку отрицательное напряжение смещения увеличилось с -70 до -200 В (рисунок 1.5 (а)). Твердость также незначительно увеличилась примерно с 19 до 21 ГПа (рисунок 1.5 (b)). Таким образом, резкое изменение остаточного напряжения и твердости может быть достигнуто путем настройки отрицательного напряжения смещения во время процесса осаждения.

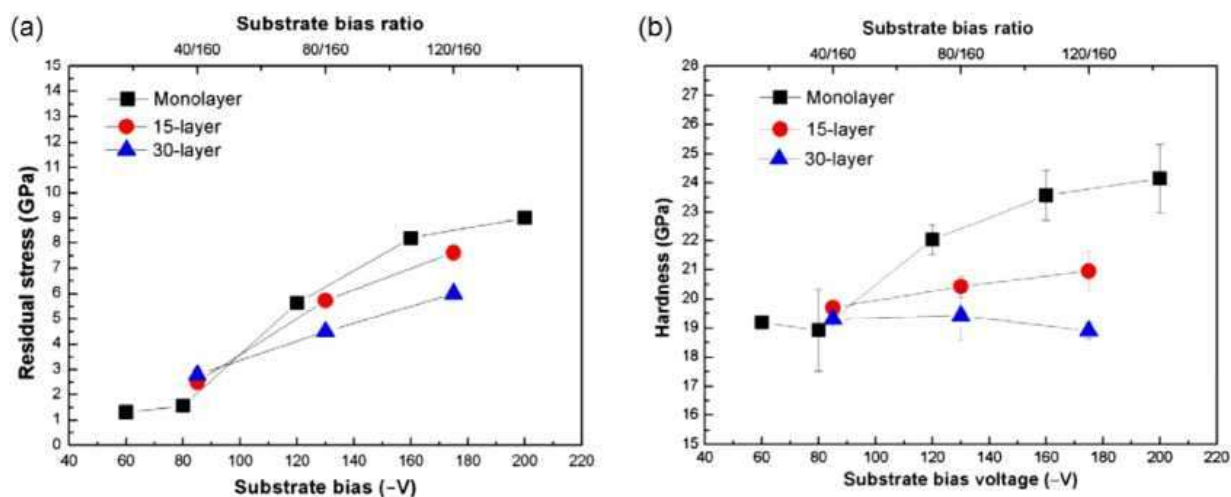


Рисунок 1.5 – (а) Остаточное напряжение и (б) твердость покрытий в зависимости от смещения субстрата и смещения субстрата.

Адаптировано из [110].

Paulitsch et al. [111] показали, что источник энергии, используемый для осаждения, может существенно влиять на трибологические свойства покрытий. Как указано в таблице 1.1, магнетронное распыление имеет низкую степень ионизации, что часто приводит к образованию пористых и ненасыщенных пленок с высокой плотностью дефектов при осаждении при комнатной температуре [112]. Для преодоления этой проблемы традиционный метод магнетронного распыления постоянного тока был объединен с импульсным магнетронным распылением с высокой мощностью (HIPIMS) для осаждения многослойного покрытия CrN / TiN. HIPIMS позволяет значительно увеличить плотность ионов металла и плазмы, и, таким образом, к мишени может доставляться более высокое отношение ионов к нейтральному распыленному виду из-за мощной диссипации (скорость ионизации выше 40%). В результате процесс HIPIMS полезен для адаптации морфологии и структуры покрытия. Экспериментальные результаты показали, что μ может быть значительно снижен с 0,25 до 0,05, когда к процессу добавляют дополнительный катод HIPIMS, снабженный материалом-мишенью Cr или Ti. Wang et al. [113] исследовали корреляции между мощностью мишени и давлением газа Ar на характеристиках многослойных покрытий W-Cu. Было показано, что более плотное покрытие может быть осаждено при низком давлении Ar и высокой мощности.

Кроме того, сильная адгезия покрытия хорошо коррелировала с плотными слоями и мелкозернистой структурой.

Все упомянутые выше исследования показали, что параметры распыления существенно влияют на структурные, механические и, следовательно, трибологические свойства покрытий. В этом отношении рассмотрение желаемых свойств материала и целевого применения является важным шагом до принятия решения о методе осаждения.

1.4.2. Нанесение покрытий импульсным магнетронным распылением на постоянном токе

За последние 20 лет большое внимание уделяется реактивному импульсно-постоянному магнетронному распылению. Основная цель данной работы - добиться воспроизводимого формирования защитных, например, оксидных, пленок с высокой скоростью осаждения, близкой к скорости осаждения пленок из чистого металла. Однако это невозможно реализовать с помощью простого реактивного распыления на постоянном токе. Это происходит из-за отравления мишени (покрытия мишени агрессивным составом), что приводит к накоплению положительного заряда на поверхности мишени и, следовательно, к образованию дуги. Это приводит к неоднородности и дефектам пленки, а также к нестабильности процесса осаждения. Однако эти проблемы, связанные с реактивным распылением на постоянном токе, могут быть устранены при получении изолирующих пленок с использованием импульсного магнетронного распыления на постоянном токе. Кроме того, при точном контроле реактивного газа можно получить изоляционные пленки с высокой скоростью осаждения.

Импульсный магнетрон постоянного тока может питаться от биполярного симметричного или асимметричного импульсного источника постоянного тока. В обоих случаях распыление происходит из мишени во время отрицательного импульса, а разрядка мишени происходит во время положительного импульса. Из-за эффекта исчезновения анода в случае, когда используется только один

магнетрон, сегодня для импульсно-постоянного магнетронного распыления обычно используются два магнетрона, часто называемые двойными магнетронами.

Импульсное магнетронное напыление на постоянном токе также применимо для других применений, где требуются очень высокие скорости осаждения пленок и ионизированных частиц покрытия. Требуемая мощность при импульсном напылении может быть значительно выше максимальной целевой мощности при напылении на постоянном токе (ограниченная охлаждением мишени). Это дает новые преимущества импульсного магнетрона на постоянном токе по сравнению с распылением на постоянном токе. Основное преимущество заключается в том, что магнетрон может работать при более высоких импульсных токах, чем при распылении на постоянном токе. Это делает возможным формирование пленок в новых физических условиях, в частности, (1) при более высоких скоростях осаждения, (2) при более высоких потоках частиц покрытия, (3) в присутствии ионизированных частиц покрытия и (4) при одновременном распылении и испарении из частично расплавленной мишени. Все эти факты указывают на то, что импульсное магнетронное напыление на постоянном токе открывает новые области применения, например, ионизированное напыление и замену экологически вредных процессов нанесения мокрых покрытий высокоскоростным напылением. Можно ожидать, что будут разработаны новые материалы с новыми свойствами.

Структура и свойства покрытий, полученных магнетронным напылением, в значительной степени зависят от скорости, с которой энергия подается на растущую пленку при одновременной ионной бомбардировке. Три наиболее значимыми параметрами являются гомологическая температура, соотношение потоков бомбардирующих ионов и осаждающихся атомов и энергия бомбардирующих ионов [114]. Известно [115,116], что подача импульсной энергии на мишень и подложку в системе магнетронного распыления существенно влияет на эти параметры и результирующие свойства покрытия. Поток и энергия заряженных бомбардирующих частиц зависят от природы плазменной оболочки на

подложке, поэтому, в конечном итоге, именно свойства плазмы определяют структуру и свойства покрытия.

Импульсная мощность прикладывается в диапазоне частот до 350 кГц к магнетронной мишени и происходит ее распыление.

Эксперименты по анализу плазмы проводились с использованием несимметричным прямоугольным магнетроном, [117] оснащенным титановой мишенью, мощностью 1 кВт в режиме регулирования мощности использовался блок Advanced Energy Pinnacle Plus + мощностью 5 кВт с двойной выходной мощностью.

Во время нанесения давление в камере составляло 0,2 Па, рабочим газом был аргон, а для покрытий, наносимых реактивным способом, поток реактивного газа контролировался с помощью оптико-эмиссионного мониторинга с использованием условий, известных для получения стехиометрических пленок. Для нанесения титановых пленок держатель подложки подключался к источнику питания Advanced Energy MDX и регистрировались напряжение и ток на подложке; для реактивного осаждения подложка перемещалась электрически.

Все эксперименты по нанесению покрытий проводились на установке Teer Coatings UDP 450, которая была описана в другом месте [118]. Были установлены два вертикально расположенных несимметричных магнетрона размером 300x100 мм, хотя приводился в действие только один, второй использовался только для создания замкнутой конфигурации магнитного поля. Система импульсного питания представляла собой двухканальный модуль Advanced Energy Pinnacle Plus, который может работать на частотах до 350 Гц. В ходе этих экспериментов в обычном режиме работы использовался канал А, выполняющий функцию возбуждения магнетрона, и канал В, выполняющий функцию источника смещения. Когда выходной сигнал Pinnacle Plus импульсный, он работает в асимметричном биполярном режиме, в котором в течение периода отключения импульса напряжение меняется примерно на 10% от номинального отрицательного напряжения при включении импульса. Для каждого канала устройство отображает

среднее напряжение и ток только в течение периодов включения импульсов, так что ток, отображаемый каналом В, является приблизительным показателем ионного тока, проходящего через подложку в течение периода включения импульсов.

Материалы подложки, включая стекло, инструментальную сталь и кремниевые пластины, использовались для различных методов измерений и анализа, включая электронную микроскопию, тестирование микротвердости, профилометрию поверхности, испытания на износ упорных шайб и адгезию к царапинам. Для сравнения были нанесены пленки с непрерывным напылением на постоянном токе.

Было исследовано влияние формы волны приложенного разрядного напряжения на параметры плазмы в зависимости от частоты импульсов и рабочего цикла, и полученные свойства пленки были напрямую связаны с этими параметрами.

Усредненные по времени измерения ленгмюровским зондом показали, что электронные температуры, ионная и электронная плотность, а также потоки ионов к подложке увеличивались с увеличением частоты.

Типичная форма сигнала напряжения для пульсации на частоте 100 кГц показана на рисунке 1.6 (а), а электронные температуры с временным разрешением, измеренные для диапазона частот и времени обратного хода, - на рисунке 1.6 (б). Можно видеть, что форма сигнала демонстрирует три пика: область А - период включения импульса; область С - большое превышение при изменении напряжения на противоположное; и область В, показывающая дополнительные пики с периодом от 0,5 до 2,0 после изменения.

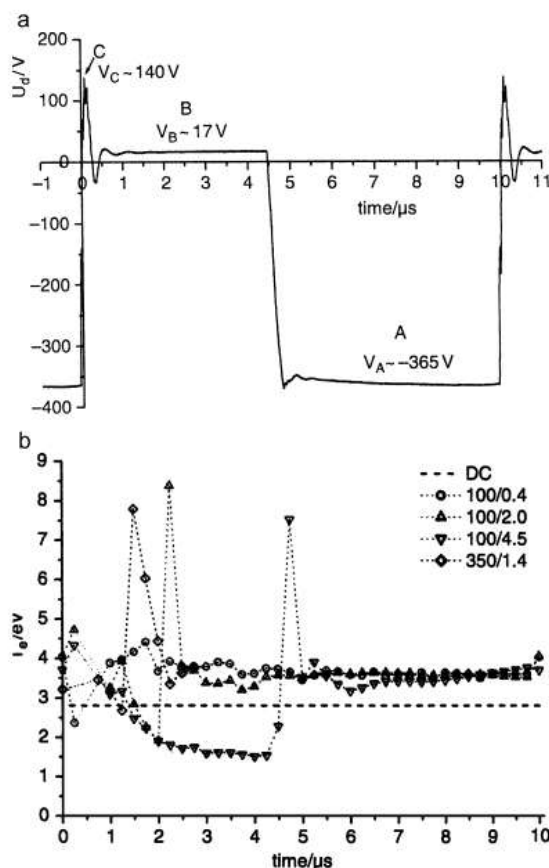


Рисунок 1.6 – (а) Форма сигнала напряжения от импульсного источника питания на частоте 100 кГц; (б) изменение температуры электронов во времени, показывающее всплеск электронов при запуске. [119]

Потенциал плазмы V_p отражает форму волны напряжения, как показано на рисунке 1.7 (а). Поскольку потенциал плазмы всегда находится выше наиболее положительной поверхности, из рисунка 1.7 (а) следует, что он может достигать нескольких сотен вольт V_+ в течение кратковременного периода превышения импульса. Однако работа Каркари и др. [118] с использованием эмиссионного датчика показала, что плавающий потенциал V_f имеет тенденцию следовать за изменениями V_p на плавающей подложке, так что энергия ионов, пропорциональная $V_p - V_f$, остается приблизительно постоянной на протяжении всего цикла.

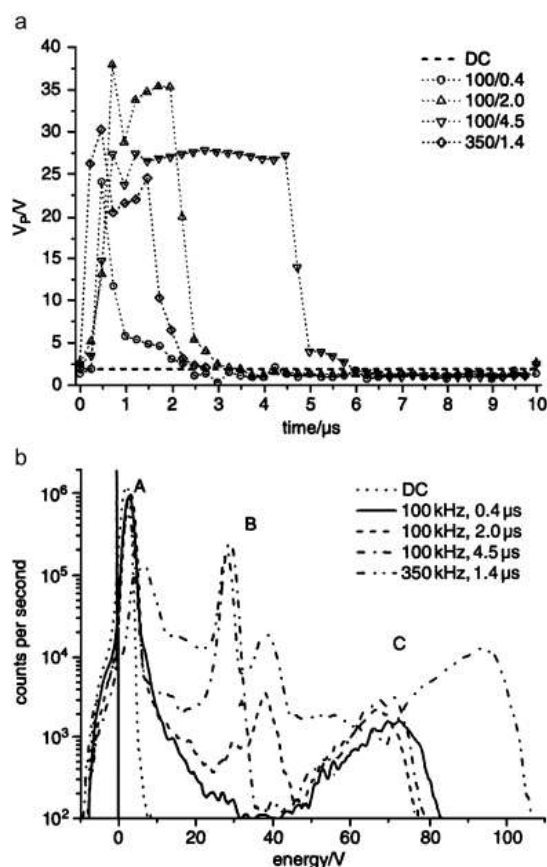


Рисунок 1.7 – (а) Потенциал плазмы за период 0-10 с начала импульсного цикла; (б) распределение энергии ионов Ar^+ в течение импульсного цикла. [119]

Масс-спектрометрические исследования с временным и энергетическим разрешением показали наличие трех различных групп ионов в ионах, отрицательных ионах и нейтральных ионах в положении подложки. Зонд Ленгмюра был подключен к скрытому блоку сбора данных в импульсном режиме с энергиями в диапазоне 150 эВ, как показано на рис. 1.7 (б). Эти энергии отражают форму сигнала целевого напряжения, показанную на рисунке 1.6 (а). Измерения с временным разрешением показывают, что ионы высокой энергии появлялись только в период превышения скорости в начале отключения импульса (область С на рисунке 1.6 (а)), ионы средней энергии возникали только во время периода выключения стационарного импульса (область В на рисунке 1.6 (а)), а ионы низкой энергии создавались во время включения импульса (область А на рисунке 1.6 (а)). Изменения частоты и интенсивности потоков энергии в трех областях показаны в

таблице 1.2. Очевидно, что на энергию ионов, попадающих на подложку, влияют как коэффициент обратного времени/интенсивности, так и частота импульсов. В частности, на самой высокой частоте, 350 кГц, большинство ионов находятся в диапазоне средних и высоких энергий с энергиями ~60 и ~100 эВ соответственно.

Таблица 1.2 – Потоки ионов в фазах с низкой (А), средней (В) и высокой (В) энергией

Частота, кГц	RT, мкс	Duty, %	FA, %	FB, %	FC, %
DC		100	100	0	0
100	0.4	96	95.2	0	4.8
100	2.0	80	92.9	2.7	4.4
100	4.5	55	35.8	59.7	4.6
350	1.4	50	28.7	47.3	24
RT - время обратного хода, FA, FB и FC - доли ионов в фазах А, В и С соответственно.					

Чтобы соотнести свойства пленок с характеристиками плазмы при импульсном напылении, были исследованы пленки как из металлического титана, так и из диоксида титана. Как правило, процесс импульсного напыления использовался только для нанесения изолирующих слоев; эффекты импульсного напыления ранее не исследовались для металлических материалов.

Для титановых пленок не было обнаружено изменений в кристаллической структуре, твердости или текстуре пленок при увеличении частоты импульсов. Наблюдались более значительные изменения в шероховатости поверхности, содержании аргона и адгезии пленок. Шероховатость поверхности была выше на низкой частоте <50 кГц ($R_a \sim 0,15$ мкм) и на частотах >300 кГц ($R_a \sim 0,12$ мкм). В диапазоне 50-300 кГц шероховатость поверхности оставалась неизменной при ~0,06 мкм. Это показано на рисунке 1.8, где сравнивается внешний вид поверхности пленок, выращенных при 100 и 350 кГц соответственно. Пленка с частотой 100 кГц очень гладкая по сравнению с пленкой с высокой частотой

350 кГц. Шероховатость пленки с частотой 350 кГц может быть обусловлена повышенным содержанием аргона в покрытии; это незаметно в пленке, напыленной постоянным током, но экспоненциально возрастает с частотой импульсов, достигая максимума в 3,5% при частоте 350 кГц.

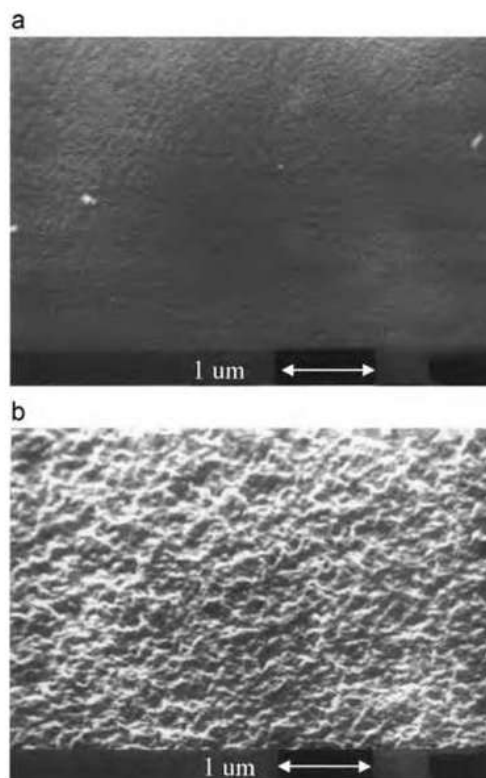


Рисунок 1.8 – СЭМ-микрофотографии верхней поверхности титана, нанесенного методом импульсного магнетронного распыления: (а) 100 кГц; (б) 350 кГц.

Все пленки TiO_2 имели твердость в диапазоне 8-10 ГПа, и все пленки были рентгеноаморфными. Шероховатость поверхности была аналогична шероховатости стеклянных подложек ($b = 0,005$ мкм) для всех частот, кроме 350 кГц, где значение R_a увеличилось в четыре раза (до 0,02 мкм). Износостойкость пленок, напыленных с использованием импульсов в диапазоне 50-250 кГц, как правило, была значительно выше, чем у пленки, напыленной постоянным током. Однако пленки, нанесенные на частотах >250 кГц, показали очень низкую износостойкость.

Показатели преломления пленок TiO_2 были улучшены за счет импульсного распыления и во всех случаях оказались выше, чем у пленок постоянного тока.

Наибольшее значение показателя преломления, равное 2,50, было получено при частоте 50 кГц, при этом с дальнейшим увеличением частоты наблюдалось общее снижение.

Импульсное напряжение постоянного тока на подложке существенно влияло на структуру, морфологию и свойства пленок TiN также было очень заметным. На рисунке 1.9 показаны поперечные сечения двух покрытий TiN, полученных при воздействии постоянного тока и 350 кГц, соответственно, при одинаковых параметрах осаждения. Изменение поперечного сечения от столбчатого к невыразительному в результате изменения соотношения ионов к атомам очень наглядно.

Импульсное магнетронное распыление сильно отличается от магнетрона постоянного тока. Его разрядные характеристики зависят от длительности импульса t_1 , частоты следования f_r , мощности импульса P_{da} , подаваемого на магнетрон, и от рабочего давления P_{ar} . Все эти параметры определяют соотношение между режимом образования плазмы и режимом стационарной плазмы в импульсе. При низких соотношениях t_1/T режим образования плазмы преобладает над режимом стационарной плазмы, особенно при низком давлении. Следовательно, при низких давлениях, высоких значениях f_r и коротких длительностях импульсов t_1 режим импульсного магнетронного разряда переходит из текущего режима работы в режим напряжения.

Время распада плазмы зависит главным образом от I_{da} . При высоких значениях $I_{da} > 15$ А время является относительно большим ($t_0 > 30$ мс при $p = 1$ Па). Это делает возможным квазинепрерывный режим работы при соотношении $t_1/T > 0,8$.

В течение основной части рабочего цикла T_{eff} остается примерно постоянной, однако выше значения, полученного в условиях эквивалентного постоянного тока (наблюдается увеличение усредненного по времени значения T_{eff} на 25 % при частоте 50 кГц и на 33 % при частоте 100 кГц).

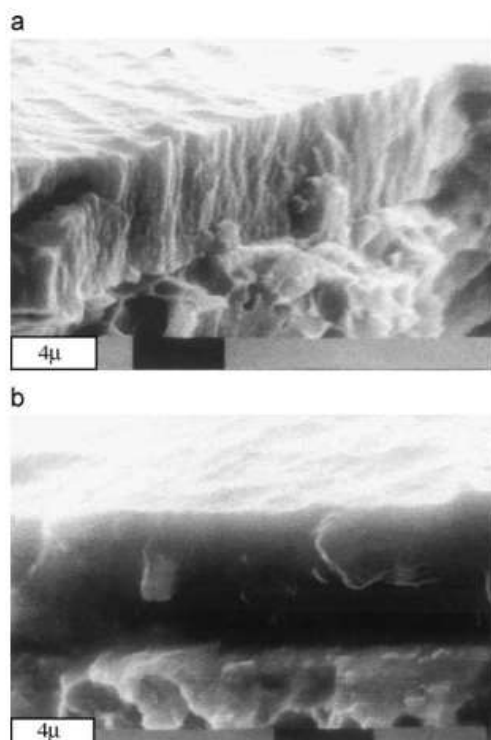


Рисунок 1.9 – Поперечные сечения покрытий TiN, нанесенных с (а) смещением по постоянному току и (б) смещением с частотой 350 кГц при неизменных всех остальных параметрах осаждения.

Вследствие увеличения T_{eff} и N_e усредненные по времени поток и мощность ионов, поступающих на электрически изолированную подложку, также будут увеличены по сравнению с эквивалентным случаем постоянного тока. Эти параметры также будут сильно меняться в течение цикла. Учитывая, что плотность потока ионов составляет $\Gamma_i = 0,61 N_e (kT / M_i)^{1/2}$, где M_i - масса ионов, при частотах 50 и 100 кГц, это приводит к увеличению Γ_i на подложке на 35% и 37%.

Скорость осаждения пленки Cu на подложки, расположенные при $d_{s-t} = 100$ мм для $p_{Ar} = 0,5$ Па и $f_r = 1$ и $f_r = 10$ кГц, достигнутая в работе, приближается к 1 мм/мин. Дальнейшее увеличение скорости осаждения требует оптимизации технологических параметров и/или усовершенствованного процесса импульсного распыления.

Таким образом, во время импульсного магнетронного распыления растущая пленка подвергается бомбардировке ионами соответствующей энергии, что приводит к изменению ее структуры и свойств, а скорость поступления ионов и,

следовательно, степень структурной модификации можно регулировать путем изменения частоты импульсов.

Импульсное магнетронное распыление сильно отличается от магнетрона постоянного тока. Его разрядные характеристики зависят от длительности импульса t_1 , частоты следования f_r , мощности импульса P_{da} , подаваемого на магнетрон, и от рабочего давления P_{ar} . Все эти параметры определяют соотношение между режимом образования плазмы и режимом стационарной плазмы в импульсе. При низких соотношениях t_1/T режим образования плазмы преобладает над режимом стационарной плазмы, особенно при низком давлении. Следовательно, при низких давлениях, высоких значениях f_r и коротких длительностях импульсов t_1 режим импульсного магнетронного разряда переходит из текущего режима работы в режим напряжения.

Время распада плазмы зависит главным образом от I_{da} . При высоких значениях $I_{da} > 15$ А время является относительно большим ($t_0 > 30$ мс при $p = 1$ Па). Это делает возможным квазинепрерывный режим работы при соотношении $t_1/T > 0,8$.

Скорость осаждения пленки Cu на подложки, расположенные при $d_{s-t} = 100$ мм для $p_{Ar} = 0,5$ Па и $f_r = 1$ и $f_r = 10$ кГц, приближается к 1 мм/мин. Дальнейшее увеличение скорости осаждения требует оптимизации технологических параметров и/или усовершенствованного процесса импульсного распыления.

1.5. Многослойные покрытия на основе Ti

Как упоминалось ранее, огромное внимание было уделено Ti и Ti-сплавам в качестве потенциальных кандидатов для использования в многослойных покрытиях для трибологических применений. В одной из ранних работ Дэн и Браун [96] изготовили многослойную систему с последовательностью Ti/TiN/TiCN/TiC/DLC с использованием магнетронного распыления для улучшения трения и износостойкости стали AISI 420. Может быть достигнута максимальная твердость 39 ГПа и минимальный стабильный $\mu \sim 0,25$ (аналог: 6 мм керамический шарик

Al_2O_3 , нагрузка: 100 гф). Вскоре после этого Воеводин и др. [104] предпринял попытку более сложной многослойной структуры: $(\text{Ti} / \text{TiC} / \text{DLC} / (\text{Ti} / \text{DLC}) \cdot 20)$ и $(\text{Ti} / \text{TiC} / \text{DLC} / (\text{TiC} / \text{DLC}) \cdot 20)$. Комбинация TiC / DLC показала более высокую твердость (30 ГПа), чем Ti / DLC (20 ГПа), и может быть получена скорость изнашивания около $10^{-10} \text{ мм}^3 / (\text{Н} \cdot \text{мм})$. Минимальные значения μ для сапфировых и стальных коллекторов (10 мм, нагрузка: 10 Н) составляли примерно 0,09 и 0,2 соответственно. Су и Као [100] провели оптимизационное исследование на многослойных пленках с последовательностями $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{TiN}$ и $\text{TiN}/\text{TiCN}/\text{TiN}$. Экспериментальные результаты показали, что покрытие с общей толщиной 7 мкм и последовательностью слоев $\text{TiN}/\text{TiCN}/\text{TiN}$ обладает хорошей износостойкостью. Последовательность $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{TiN}$, несмотря на более высокую твердость, показала более низкую износостойкость. Достигнут минимальный $\mu = 0,1$ в состоянии смазки (аналог: стальной шарик). Потенциал последовательности TiN / TiCN для снижения трения и износа был дополнительно исследован Zheng с сотр. [120]. Были получены максимальная твердость и минимальная скорость износа 34 ГПа и $1,15 \cdot 10^{-9} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{мм})$. Покрытие показало различные значения μ 0,12 и 0,65 при скольжении против 3 мм керамических шариков Si_3N_4 и стальных шариков (нагрузка: 1 Н) соответственно. При повышенной температуре (550°C) Bao с сотр. [102] изучали трибологическое поведение многослойных покрытий $\text{TiCN}/\text{TiC}/\text{TiN}$, осажденных CVD на высокоскоростных стальных подложках. Покрытие показало относительно высокий μ (0,6) и скорость изнашивания ($7,3 \cdot 10^{-9} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{мм})$) при 550°C против 5 мм WC керамического шарика под 20 Н по сравнению с μ и скоростью износа при комнатной температуре (0,5 и $5,3 \cdot 10^{-10} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{мм})$, соответственно).

Cheng с сотр. [121] провели всестороннее исследование механического и трибологического поведения многослойных покрытий TiN/Ti . Многослойные слои с фиксированной толщиной слоя TiN и различными толщинами слоя Ti осаждались с использованием метода отфильтрованного дугового осаждения. Результаты показали, что увеличение толщины слоя Ti от 0 до 150 нм значительно снижает

твердость (от 32 до 16 ГПа) и износостойкость. Достигнуты минимальная скорость износа и $\mu \sim 2 \cdot 10^{-9}$ мм³/(Н·мм) и $\sim 0,6$ (аналог: 6 мм керамический шарик Al₂O₃, нагрузка: 1 Н). Добавляя слой DLC сверху и изменяя последовательность осаждения TiN и Ti (Ti / TiN / DLC), Kot с сотр. [122] попытался улучшить трение и поведение износа стальных подложек. Была получена минимальная скорость изнашивания приблизительно $1,2 \cdot 10^{-9}$ мм³/(Н·мм) при 5 Н [122]. Многослойные покрытия показали максимальную твердость 32 ГПа и 20 ГПа и минимальные значения μ 0,25 и 0,15 соответственно (аналоги: 4 мм стальной шарик и 6 мм керамический шарик Al₂O₃). Al-Bukhaiti с сотр. [123] оценили влияние нормальной нагрузки и скорости скольжения на поведение трения и износа многослойных покрытий [Ti/TiAlN/TiAlCN] с добавлением Al, нанесенного на сталь AISI H11 с использованием магнетронного распыления. Покрытия показали максимальную твердость 20 ГПа. Наименьший коэффициент μ и износ составляли 0,25 и $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ мм³/(Н·мм) соответственно (аналог: 6 мм керамический шарик Al₂O₃, нагрузка: 2-10 Н). Чу и Шен [124] исследовали трибологическое поведение многослойных пленок TiN / TiBN с различной толщиной бислоя (от 1,4 до 9,7 нм), нанесенных на инструментальную сталь Si и AISI M42. Установлено, что механические и трибологические свойства многослойных покрытий тесно связаны с толщиной бислоя. Для двухслойной толщины 1,8 нм была достигнута максимальная твердость $\sim 29,5$ ГПа и был получен минимальный $\mu = 0,5$. (Аналог: керамический шар WC, нагрузка: 5 Н).

Zhang с сотр. провели [125] исследования осажденных магнетронным распылением Ti (C, N) многослойных покрытий на Si и оценивали их твердость и μ по отношению к току, подаваемому через графитовую мишень. По мере увеличения тока от 0,3 до 1,8 А твердость сначала возрастала (максимальная твердость ~ 45 ГПа при 0,9 А), а затем постепенно снижалась. В результате μ монотонно уменьшался до постоянного значения приблизительно 0,2 (аналог: керамический шар WC, нагрузка: 6 Н). Liu с сотр. исследовали [126] трибологические и механические свойства многослойных покрытий TiN/CN_x,

нанесенных магнетронным распылением. Твердость покрытий варьировала от 12,5 до 31 ГПа по отношению к толщине бислоя (от 4,2 до 40,3 нм). Многослойное покрытие с двухслойной толщиной 4,2 нм показало самую высокую твердость и самый низкий коэффициент μ и износ ($0,12$ и $7 \cdot 10^{-11}$ мм³/(Н-мм) соответственно) против 3 мм шарикоподшипника Si₃N₄ при давлении 5 Н нагрузки. Kumar с сотр. [127] изготовил и сравнил различные многослойные сплавы на основе карбида TiC (ZrC, CrC и WC), нанесенные на сталь 316LN магнетронным распылением. Экспериментальные результаты показали низкую кристаллическую природу многослойного TiC / CrC, что было постулировано как причина относительно низкой твердости и износостойкости. Многослойный TiC / ZrC показал наивысшую твердость (~ 30 ГПа) и лучшие трибологические характеристики покрытий с минимальным $\mu = 0,43$ и скоростью изнашивания $2,1 \cdot 10^{-11}$ мм³/(Н-мм) (аналог: 6 мм стальной шарик, нагрузка: 1 Н).

Также были разработаны многослойные покрытия, состоящие как из нитридов на основе Ti, так и на основе Cr [111]. Это исследование показало, что многослойные покрытия CrN/TiN эффективны для уменьшения μ голых сталей от 0,7 до 0,35 (Н-25 ГПа, модуль 375 ГПа) за счет уменьшения толщины двухслойного слоя от 7,8 до 6,4 нм при сохранении толщины слоя CrN 3,2 нм. В таблице 1.3 представлены фрикционные и износостойкие свойства отдельных многослойных покрытий на основе титана.

Было установлено, что модификация поверхности путем легирования TiN Al улучшает стойкость к окислению, а также механические и трибологические свойства покрытий TiN при высоких температурах. Твердый раствор покрытия TiAlN с замещением может образовываться, когда атомы Al с меньшим атомным радиусом замещают атомы Ti в решетке олова. Содержание алюминия в значительной степени влияет на кристаллическую структуру, стойкость к окислению, механические и трибологические свойства TiAlN. Было обнаружено, что добавление Al к олову в пределах предела растворимости (<70 ат.% Al) эффективно повышает твердость, износостойкость и стойкость к окислению

защитных покрытий. Замещение Ti атомами Al в решетке TiN (с содержанием Al 50-65 ат.%) образовало однофазный твердый раствор кубической структуры NaCl (Ti, Al)N, что значительно увеличило твердость и долговечность инструмента. Среди НТМ покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ с кубической структурой NaCl (B1) стали одним из наиболее широко используемых материалов для защитных покрытий инструментов и других применений, связанных с износостойкостью.

Таблица 1.3 – Фрикционные и износостойкие свойства отдельных многослойных покрытий.

Материал/ссылка	Метод	Толщина, мкм	Нагрузка, Н	μ	Скорость износа (мм ³ /(Н·мм))
Ti/TiC/DLC/(TiC/DLC)×20 [24]	MS	3-4	10	0,25	10^{-10}
(TiN/TiCN)×10 [40]	MS	~10	1	0,12	$1,15 \times 10^{-9}$
TiCN/TiC/TiN [22]	CVD	5-6	20	0,5	$5,3 \times 10^{-10}$
Ti/TiN/(TiN/Ti) [33]	Filtered arc	3	1	0,6	2×10^{-9}
Ti/TiN/DLC [42]	MS	Перемен.	5	0,15	$1,2 \times 10^{-9}$
[Ti/TiAlN/TiAlCN]×5 [43]	MS	2,8	2-10	0,25	3×10^{-9}
(TiN/CN _x)×12–200 [46]	MS	0,5	5	0,5	7×10^{-11}
(TiC/ZrC)×6 [47]	MS	2	1	0,43	$2,1 \times 10^{-11}$

В настоящее время многие области применения требуют покрытий, способных выдерживать все более жесткие условия эксплуатации. Необходимость улучшения характеристик этих покрытий привела к значительным усилиям по изучению факторов, контролирующих их микроструктурную эволюцию. Лучшее понимание этих систем позволило разработать широкий спектр стратегий для целенаправленного изменения их (нано)структурных характеристик и, таким образом, оптимизации их производительности.

В недавнем обзоре [128] провели сравнительный анализ монослойных и

многослойных четвертичных покрытий TiAlN, легированных разными элементами: TiAlSiN, TiAlCrN, TiAlVN, TiAlTaN, TiAlBN и TiAlCrSiN. Высшую твердость показало многослойное покрытие TiAlSiN, однако все покрытия показали повышение твердости.

В настоящее время известно, например, что многокомпонентное легирование путем добавления Cr или Zr в TMN ($Ti_{1-x-y}Al_xCr_yN$ и $Ti_{1-x-y}Al_xZr_yN$) изменяет относительную стабильность кубической и гексагональной фаз и в конечном итоге приводит к значительному улучшению характеристик [129, 130]. Ян и др. [131] исследовали влияние добавок Zr на структуру и свойства покрытий TiAlN и обнаружили, что Zr приводит к увеличению твердости и улучшению стойкости к окислению. Недавно Линд и др. теоретически показали, что фазовое превращение из кубической в вюрцитную фазу происходит при более высоких температурах по сравнению с TiAlN при добавлении Cr [132].

В работе [133] исследовали влияние легирования Ti(Al)N покрытий Cu и Zr. Толщина нанесенных покрытий находилась в диапазоне 2,05-2,35 мкм. На рисунке 1.10 показаны микроструктура и морфология поверхности напыленных тонких пленок. Во всех пленках наблюдается столбчатый рост. Поверхность покрытия Ti(Al)N имеет крупную пирамидальную структуру. Добавление Cu и Zr приводит к получению более тонких колонок. В качественном отношении кажется, что добавление Zr приводит к гораздо более гладкой поверхности с более тонкими столбиками.

Покрyтия Ti(Al,Zr)N, Ti(Al, Cu)N и TiAl(Cu, Zr)N наносились методом ВЧ-магнетронного распыления на подложки из нержавеющей стали 316L. Исследовано влияние Zr и Cu на структуру, трибомеханические свойства и биомедицинское поведение покрытий Ti(Al)N.

Предпочтительная ориентация покрытия TiAlN изменилась с (111) на (200) с добавлением Cu и Zr. Покрyтия Ti(Al, Zr)N и Ti(Al, Cu)N имели компактную столбчатую структуру глобулярной и пластинчатой формы; однако Ti(Al)N имел шероховатую столбчатую структуру пирамидальной формы.

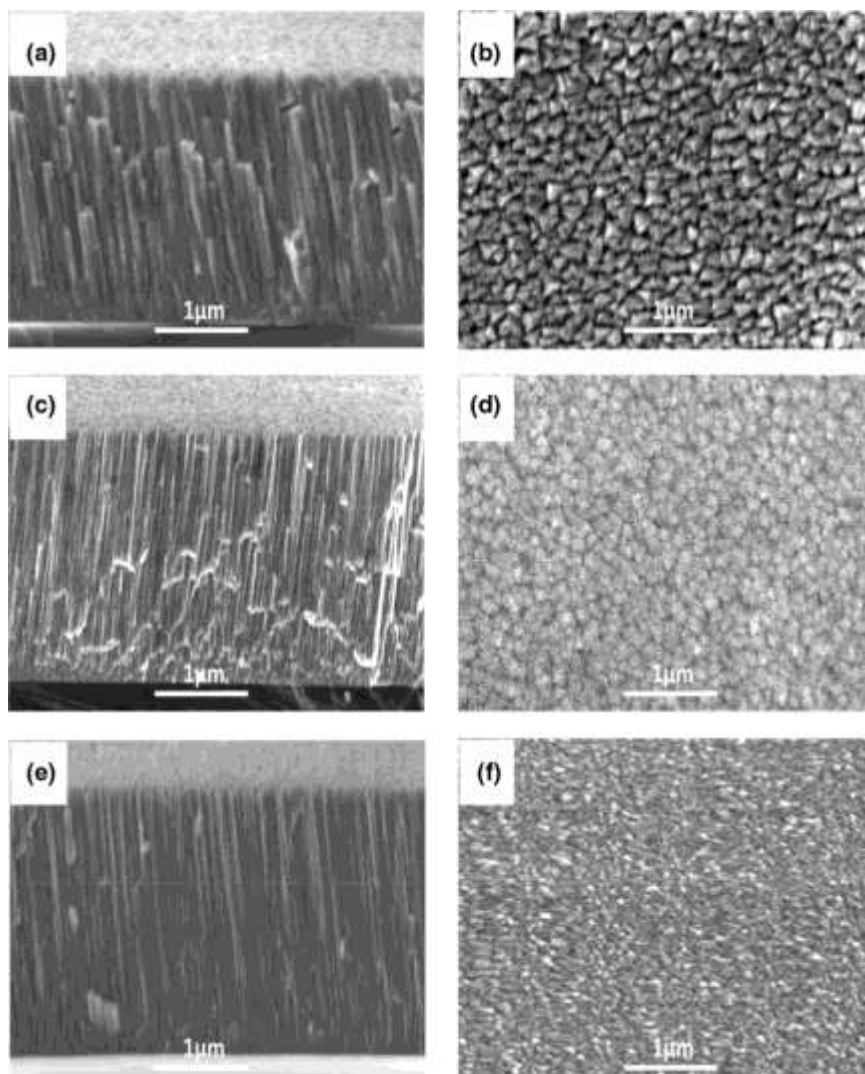


Рисунок 1.10 – Микрофотографии поперечного сечения (слева) и вида сверху (справа) методом FEG-SEM Ti(Al)N (a, b), Ti(Al, Cu)N (c, d) и Ti(Al, Zr)N (e, f) нанокompозитных покрытий.

Параметр решетки a увеличился при добавлении как Cu ($a_{\text{Ti(Al,Cu)N}} = 4,6271 \text{ \AA}$), так и Zr ($a_{\text{Ti(Al,Zr)N}} = 4,8790 \text{ \AA}$) по сравнению с покрытием Ti(Al)N ($a_{\text{TiAlN}} = 4,2529 \text{ \AA}$) на 1,09 и 1,15 % соответственно. По данным Хонгбо и др. [135] искажение решетки, вызванное растворением дополнительных атомов, может влиять на остаточные внутренние напряжения пленок. Поэтому смещение дифракционного пика в сторону большего угла, обусловленное растворением TiAlN с Zr или Cu, приводит к возникновению сжимающих внутренних напряжений. Сдвиг пика (111) в сторону меньших значений 2θ наблюдался для покрытия Ti(Al, Zr)N. Добавление Zr привело к увеличению искажений решетки и деформации покрытия с ($\epsilon = 0,042$

в Ti(Al)N до ($\varepsilon = 0,1524$ в Ti(Al, Zr)N). Это связывают с увеличением параметра решетки, связанным с внедрением атомов Zr (атомный радиус = 1,60 Å), которые больше атомов Ti и Al [134-137].

Добавление Zr оказалось более эффективным и подходящим, чем Cu, что привело к повышению твердости, модуля упругости и стойкости покрытия Ti(Al)N . Адгезионная прочность покрытий Ti(Al)N , очевидно, повышается при добавлении Zr за счет образования фазы ZrN .

В работе [138] покрытие $\text{Ti}_{1-x-z}\text{Al}_x\text{Zr}_z\text{N}$, полученное методом магнетронного распыления подтверждает предполагаемую кубическую (типа NaCl) структуру при x ниже 0,6–0,7 и $z \leq 0,4$. Увеличение содержания Zr от $z = 0$ до 0,17 при сохранении x на уровне $\sim 0,5$ приводит к увеличению твердости от ~ 33 до 37 ГПа и увеличению параметра решетки от 4,18 до 4,29 Å. Последние значения находятся в отличном согласии с данными *ab initio*. Легирование цирконием также способствует образованию кубических доменов, но замедляет образование стабильного вюрцитного AlN во время термического отжига. Это приводит к высоким значениям твердости ~ 40 ГПа в широком диапазоне температур 700–1100°C для $\text{Ti}_{0,40}\text{Al}_{0,55}\text{Zr}_{0,05}\text{N}$. Кроме того, цирконий способствует образованию плотного оксидного слоя. После 20 часов выдержки на воздухе при 950°C, где $\text{Ti}_{0,48}\text{Al}_{0,52}\text{N}$ уже полностью окислен, образуется лишь тонкий оксидный слой толщиной ~ 1 мкм поверх оставшейся неповрежденной тонкой пленки $\text{Ti}_{0,40}\text{Al}_{0,55}\text{Zr}_{0,05}\text{N}$ толщиной $\sim 2,5$ мкм.

При жестких промышленных условиях, достигающих или превышающих рабочие температуры 1000 °C, или для увеличения срока службы этих покрытий необходима дальнейшая оптимизация стойкости к окислению и термической стабильности в целом. Улучшение их свойств может быть достигнуто путем включения крупных (замещающих) атомов (например, Nb, Ta и Y) в Ti–Al–N, поскольку они эффективно замедляют диффузионно-обусловленные процессы, что приводит к повышению термической стабильности, а также улучшению механических свойств.

На основании представленных результатов авторы заключают, что покрытие $\text{Ti}_{0.40}\text{Al}_{0.55}\text{Zr}_{0.05}\text{N}$, содержащее всего 5% Zr в металлической подрешетке, демонстрирует наилучшие характеристики при измерениях твердости в исходном состоянии и после термического отжига до 1100 °C, а также в ходе испытаний на окисление в течение 20 часов при 850 и 950 °C.

В заключении следует отметить работу [139] о перспективности среднечастотного импульсного магнетронного напыления для формирования указанных выше типов покрытий и работу [140], в которой формирование многокомпонентного покрытия (TiN—Cu с добавками In и Sn) производят распылением катодов магнетронов, используя как источники постоянного тока, так и импульсного.

1.6. Выводы по главе 1. Постановка цели и задач работы

1. В главе рассмотрены современное состояние и свойства многослойных систем покрытия для трибологических применений, уделяя особое внимание материалам, конструкции, механическим свойствам, методу осаждения и характеристикам трения и износа этих типов покрытий.

2. Анализ обширной литературы показывает, что многослойные покрытия предлагают средства для адаптации механических и трибологических свойств поверхности для достижения требуемых свойств.

3. Установлено, что основными параметрами проектирования при разработке многослойных покрытий являются выбор материала, количество слоев, толщина отдельных слоев, межслойный тип и микроструктуры слоев.

4. Показано, что трение и износ зависят не только от материалов, но и от метода и параметров осаждения. Тем не менее, выбирая правильную комбинацию материалов и стратегию проектирования, многослойные покрытия могут быть адаптированы для уменьшения трения и повышения износостойкости механических компонентов во множестве трибологических применений.

5. В настоящее время доказано, что импульсное воздействие на магнетронную мишень может обеспечить контролируемое увеличение потока и энергии ионов, бомбардирующих подложку. Эти изменения находят отражение в очень значительных изменениях структуры и свойств покрытий, многие из которых зависят от частоты и могут быть оптимизированы путем выбора соответствующей частоты.

6. Важно подчеркнуть, что при импульсном напылении с подачей импульсного отрицательного напряжения смещения на подложки ионный ток не насыщается - он продолжает возрастать с увеличением напряжения смещения и частоты импульсов на подложке. Это имеет существенное значение для роста и морфологии пленки, очистки при распылении и предварительного нагрева подложки.

7. Тем не менее, нанесение покрытий на заземленные подложки с помощью импульсного напыления постоянного тока без подачи на них смещения значительно увеличивает отношение ионного тока на подложку к числу нейтральных частиц.

В соответствии с вышесказанным **цель** диссертации заключается в установлении закономерностей влияния параметров процесса нанесения многослойных ТСП системы (Ti-Me)N-MM на их структуру, морфологию, состав, свойства и трибологические характеристики.

Для достижения указанной цели решали следующие **задачи**:

1. Сформировать ТСП TiN-Cu-InSn, TiN-Pb-Cu-InSn, (TiAl)N-InSn, (TiAl)N-Pb-InSn и (TiAlZr)N-InSn с помощью применения схем магнетронного напыления различной геометрии.

2. Провести модернизацию установки напыления для реализации вышеуказанных схем.

3. Изучить влияние вращения подложки на состав и структуру (Ti-Me)N-MM покрытий.

4. Определить влияние параметров процесса напыления 3-х типов нитридных многокомпонентных многослойных ТСП (Ti-Me)N-ММ на их структуру, морфологию, химический и фазовый состав и свойства покрытий.

5. Провести трибологические испытания разработанных ТСП при комнатной температуре и в условиях ступенчатого нагрева.

6. Провести оценку влияния параметров импульсного среднечастотного питания постоянного тока магнетронов на формирование покрытий.

ГЛАВА 2. Материалы, оборудование и методики исследования

2.1. Материалы напыляемых покрытий

В настоящей работе исходя из проведенного в 1-ой главе анализа современного состояния исследований в области разработки твердосмазочных покрытий для катодов магнетронов установки напыления были выбраны следующие материалы: Ti, Al, Zr, InSn, Cu, Pb), из которых формировали многослойные тонкие композитные ТСП и исследовали их свойства и влияние структурно-фазового состояния на трибологические характеристики.

2.2. Установка магнетронного напыления с замкнутым полем

Исследования по напылению всех покрытий в рамках темы данной диссертации проводились в МАИ на установке магнетронного напыления с замкнутым полем УВМ-700-4М, оснащенной 4-мя прямоугольными магнетронами и протяженным ионным источником с анодным слоем с линейной плотностью ионного тока $i = 2 \text{ mA/cm}$ и энергией ионов $E \sim 1,2 \text{ кэВ}$, что позволяет получать широкий спектр возможностей по нанесению качественных покрытий различного типа и назначения. Наличие ионного источника позволяет проводить с его помощью подготовку поверхности подложек и ионное ассистирование процессу напыления.

Камера установки из нержавеющей стали с размер дверного проема 700x800 мм и глубиной камеры 700 мм. В центре верхней стенки камеры имеется ввод вращения, позволяющий обеспечить вращение образцов со скоростью 0,5 – 20 об/мин. Общий вид установки представлен на рисунке 2.1. Установка имеет стандартную для такого типа оборудования вакуумную систему откачки. Предварительная откачка камеры до давления $1,5 \times 10^{-1} \text{ Па}$ производится последовательно соединенными двухроторным вакуумным насосом ДВН-50 и форвакуумным насосом НВР16Д с номинальной скоростью откачки 16,6 л/сек.



Рисунок 2.1 – Установка магнетронного напыления с замкнутым полем УВМ-700-4М.

Высоковакуумная откачка камеры установки до рабочего давления 10^{-4} Па производится диффузионным насосом с охлаждением ловушки жидким азотом. Подача рабочего или реакционного газа в рабочую камеру установки осуществляется с помощью многоканального натекателя.

В работе использовали схему с 4-мя протяженными планарными магнетронами с размером мишеней 273x112x10 мм, которые были вертикально размещены в камере под углами друг к другу 90° .

Подложка вращается со скоростью до 20 об/мин в обе стороны. Внутрикамерное пространство установки представлено на рисунке 2.2. На установке имеется 4 источника питания магнетронов (рисунок 2.3) APEL-SB-650-12, позволяющие работать в режиме постоянного тока со стабилизацией по току, напряжению или мощности, или в среднечастотном режиме. Источник обеспечивает при работе в режиме постоянного тока подачу выходного среднего тока до 18 А и напряжения до 650 В, при работе в среднечастотном режиме диапазон регулирования частоты импульсов 1 – 50 кГц с шагом 1 кГц. Другой

аналогичный источник обеспечивает подачу на подложку импульсного напряжения смещения.

Управление вакуумной системой осуществляется автоматически при помощи специализированной компьютерной программы. Общий вид панели управления вакуумной системой установки УВМ-700-4М представлен на рисунке 2.4.



Рисунок 2.2 – Внутрикамерное пространство установки



Рисунок 2.3 – Общий вид источника питания магнетрона
APEL-SB-650-12 установки УВМ-700-4М.



Рисунок 2.4 – Общий вид панели управления вакуумной системой установки
УВМ-700-4М

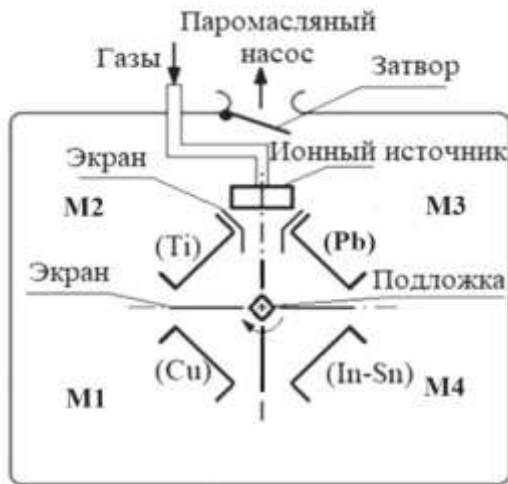
2.3. Элементные составы покрытий и очистка поверхности подложек

Покрyтия TiN—InSn—Cu , и TiN—Pb—InSn—Cu толщиной ~ 1 мкм получали методом магнетронного распыления отдельных катодов титана BT1-0, свинца чистотой 99,5%, меди чистотой 99,9%, циркония (99,5% Zr), и InSn (80% In, 20% Sn) на подложках размером 1,5x20x20 мм из стали 08X18H10 (AISI 304) и ситалла СТ-32-11.

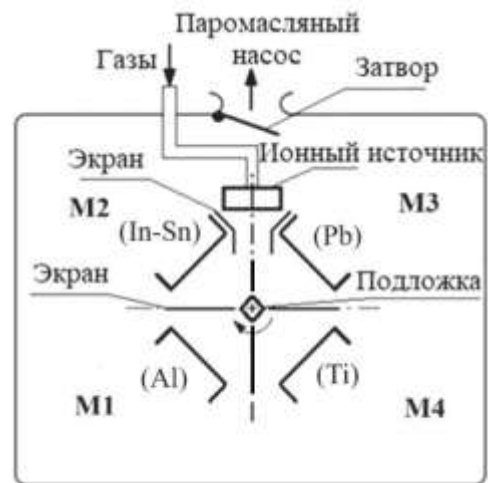
Также в тех же условиях твердые смазочные многослойные композитные нитридные покрытия TiAlN-InSn , TiAlN-InSn-Pb , TiAlZrN и TiAlZrN-InSn формировали методом реакционного магнетронного распыления.

Схемы расположения катодов магнетронов различных составов для получения указанных покрытий представлены на рисунке 2.5.

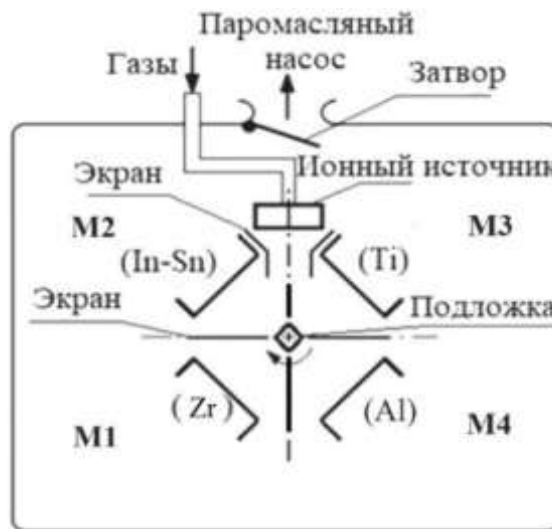
Мишени располагались вертикально на расстоянии 125 мм от подложки, расстояние ионного источника до подложки составляло 170 мм (рисунок 2.5). Для уменьшения возможного переноса распыленных атомов с одного магнетрона на другой рядом с ними установили экраны из стали 8X18H10. Газообразные аргон и азот подавали в вакуумную камеру через ионный источник.



а) Покрyтия Ti—InSn—Cu и
Ti—Pb—InSn—Cu



б) Покрyтия TiAlN-InSn и
TiAlN-InSn-Pb



в) Покрyтия TiAlZrN и TiAlZrN-InSn

Рисунок 2.5 – Схемы расположения катодов магнетронов различных составов

Предварительно поверхности подложек очищали в ультразвуковой ванне в бензине в течение 10—15 мин, затем в тлеющем разряде в течение 15 мин в течение 20 мин при давлении $p_{\text{Ar}} = 0,12$ Па и расходе аргона $Q = 7,20$ см³/мин. Затем выполняли вакуумирование с жидким азотом до $p_{\text{ост}} = 3,4 \cdot 10^{-4}$ Па, напускали аргон до $p_{\text{Ar}} = 3 \cdot 10^{-2}$ Па (расход аргона 2,55 см³/мин) и чистили подложку при включенном ИИ в течение 20 мин при ее вращении. Далее выполняли поочередное

нанесение слоев: сначала формировали переходные подслои Ti и TiN (каждый в течение 5 мин), затем в течение 50 мин напыляли основной слой.

2.4. Методики исследования состава, структуры и свойств покрытий

Морфологию и состав покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 600 с оборудованием для энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDS) TRIDENT XM4. Кроме того, для исследования элементного состава покрытий проводили на сканирующем электронном микроскопе EVO-40 Carl Zeiss с приставкой для EDS INCA Oxford Instr.

Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в фильтрованном CuK_α -излучении с длиной волны $\lambda_{\text{cp}} = 1,54178 \text{ \AA}$. Текстуру оценивали методом обратных полюсных фигур (ОПФ) на дифрактометре в CuK_α -излучении.

Шероховатость поверхности покрытия оценивали в соответствии с ISO 25178—2:2012. Шероховатость исследовали с помощью конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS.

Толщину покрытий определяли на поперечном сколе образцов с покрытиями на ситалле.

Интегральные интенсивности рефлексов TiN и Pb+PbO использовали для оценки объемной доли TiN с помощью качественной оценки, не учитывающей факторов интенсивности рефлексов фаз, однако для сравнительной оценки такое допущение представляется корректным.

Толщина покрытий измерялась интерферометрическим методом по уступу, сформированном на образце свидетеле на MicroXAM-100 3D.

Толщину покрытий определяли также на поперечном сколе образца образца-свидетеля ситалла с помощью РЭМ.

Все покрытия, сданные в ходе исследования, прошли испытание адгезии методом липкой ленты.

Микротвердость HV измерялась на микротвердомере Micromet 5101 по ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 при нагрузке 0,49 Н.

Для оценки значений коэффициента трения и сравнения трибологических свойств покрытий использовалась машина трения, представленная на рисунке 2.6. Испытания проводились при нормальной силе в контакте $F_n = 1$ Н по схеме сфера/плоскость. В качестве контртела использовался шар из стали ШХ15 (62—65 HRC) диаметром 12,7 мм. Перемещение тел $D = 5$ мкм, частота $f = 20$ Гц, количество циклов трения $n = 5 \times 10^4$, жесткость системы $k_c = 31$ МН/м.

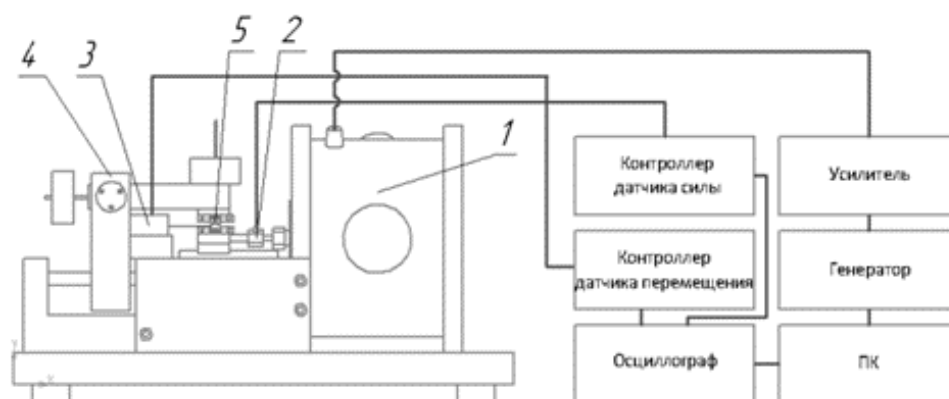


Рисунок 2.6 – Схема машины трения: 1 – электромагнитный вибратор; 2 – датчик силы; 3 – датчик перемещения; 4 – система нагружения; 5 – место контакта образцов.

Трибологические испытания по схеме сфера—диск проводили в условиях возвратно-поступательного перемещения амплитудой 15 мкм при нормальной нагрузке в контакте 1 Н, частоте перемещения 20 Гц, числе циклов $N = 50000$, температуре окружающей среды $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влажности $37 \pm 5\%$. Измерение объемного износа образцов после испытаний проводилось на интерферометрическом микроскопе-профилометре LEXT OLS 5000 (Olympus).

Влияние на триботехнические свойства направления перемещения контртела относительно главной оси образца (вдоль $\phi = 0^{\circ}$, поперек $\phi = 90^{\circ}$ и под углом 45°) исследовали при числе циклов возвратно-поступательного перемещения $N = 10000$ и 50000 .

ГЛАВА 3. Исследование многослойных покрытий TiN—InSn—Cu и TiN—Pb—InSn—Cu

Далее в работе исследуются покрытия с твердыми матрицами разного состава (варианты из перечня нитридов Ti, Al, Zr), но с постоянным применением в составе мягкой смазки сплава InSn, причем как с добавками Cu и/или Pb, так и без них.

В работе [140] изучали нанесение магнетронных покрытий TiN—Cu, но приведена весьма ограниченная информация, так, например, использовались только добавки InSn (т.е. без свинца). Кроме того, среднечастотное импульсное напряжение подавалось только на InSn магнетрон, исследование зависимости микротвердости от последовательности напыления элементов покрытий на вращающуюся подложку проведено неполно и т.д.

Поэтому в данной работе имеющийся пробел в результатах был устранен путем существенного расширения и дополнений управляющих параметров процесса напыления покрытий и проведенных экспериментов [141].

3.1. Напыление многослойных покрытий

Покрытия систем TiN—InSn—Cu и TiN—Pb—InSn—Cu получали методом реакционного магнетронного напыления в среде Ar + N₂ на подложки из стали 08X18H10 (AISI 304) и ситалла СТ-32-11.

При напылении покрытий подложки вращали по часовой стрелке или против нее со скоростью 2 об/мин. При направлении вращения подложек по часовой стрелке катоды были расположены в последовательности Ti—InSn—Cu, формируя бессвинцовое покрытие, и в последовательности Ti—Pb—InSn—Cu при добавлении свинца. Подготовка поверхности подложек для напыления описана в главе 2.

Основные параметры процесса напыления покрытий приведены в таблице 3.1. Напыление титана осуществляли в режиме постоянного тока (покрытия 1, 2, 5—7), а также в импульсном режиме с частотой следования импульсов 50 кГц и

коэффициенте заполнения 80% (покрытия 3 и 4). Напыление меди, InSn и свинца проводили при стабилизации по напряжению. Для формирования покрытий 1 и 2 напыление InSn проводили в среднечастотном режиме при 50 кГц и коэффициенте заполнения 80%. В процессе напыления значения тока и напряжения могли отклоняться от начальных.

Таблица 3.1 – Параметры процесса напыления покрытий

Покры- тие	Последователь- ность напыления	P_{Ar+N_2} , Па	P_{N_2} , Па	I_{Ti} , А	I_{InSn} , А	I_{Cu} , А	I_{Pb} , А	F_{InSn} , кГц	F_{Pb} , кГц	F_{Ti} , кГц	Направле- ние вращения
1	TiN—InSn—Cu	0,733	0,072	3,5	0,2	0,2	—	50	—	—	Ч
2	TiN—Cu—InSn	0,720	0,070	3,5	0,2	0,2	—	50	—	—	П
3	TiN—InSn—Cu	0,733	0,070	3,5	0,2	0,2	—	—	—	50	Ч
4	TiN—Cu—InSn	0,733	0,070	3,5	0,2	0,2	—	—	—	50	П
5	TiN—InSn—Cu	0,707	0,070	3,5	0,3	0,2	—	—	—	—	Ч
6	TiN—Cu—InSn	0,707	0,073	3,5	0,3	0,2	—	—	—	—	П
7	TiN—Pb— InSn—Cu	0,733	0,072	3,5	0,3	0,2	0,2	—	50	—	Ч

Примечание. I_{Ti} , I_{Pb} , I_{InSn} , I_{Cu} — токи разрядов; F — частота источника питания; Ч и П — вращение подложки в направлении и против часовой стрелки.

3.2 Шероховатость поверхности покрытий

Поверхность покрытий состоит из ровных однородных участков и микронеровностей, плотность распределения и размер которых зависит от режимов напыления. Параметры шероховатости покрытий приведены в таблице 3.2. Для покрытий системы Ti—InSn—Cu параметр шероховатости $S_a \approx 0,05$ мкм, а для покрытия со свинцом $S_a \approx 0,1$ мкм. На рисунке 3.1 для примера приведен микрорельеф поверхности покрытия 4 системы TiN—Cu—InSn и покрытия 7 системы TiN—Pb—InSn—Cu.

Таблица 3.2 – Параметры шероховатости покрытий

Покрытие	S_a , мкм	S_q , мкм	S_{sk}	S_{ku}	S_{dr} , %
1	0,05	0,14	10,2	246,0	1,14
2	0,05	0,17	11,8	194,9	1,73
3	0,05	0,15	9,7	353,7	1,21
4	0,04	0,13	13,8	304,8	1,09
5	0,05	0,14	13,3	248,3	1,22
6	0,06	0,17	10,3	154,2	2,03
7	0,10	0,26	8,23	95,1	4,11

Для всех покрытий параметр S_{sk} , характеризующий асимметрию распределения высот профиля относительно средней линии, имеет положительное значение, что свидетельствует о преимущественном расположении профиля высоты ниже средней линии и возможной остроконечности рельефа. Параметр S_{ku} характеризует геометрию точек максимума и минимума и используется для анализа контакта между двумя объектами и оценки крутизны распределения высоты. Для всех покрытий $S_{ku} > 3$, что характерно для остроконечного рельефа. При этом для покрытия 7 системы TiN—Pb—InSn—Cu значение параметра S_{ku} наименьшее, что может свидетельствовать о более гладком рельефе поверхности.

Параметр S_{dr} , характеризующий относительную развернутую площадь поверхности (прирост площади поверхности), для покрытия TiN—Pb—InSn—Cu вдвое больше, чем для покрытий без свинца.

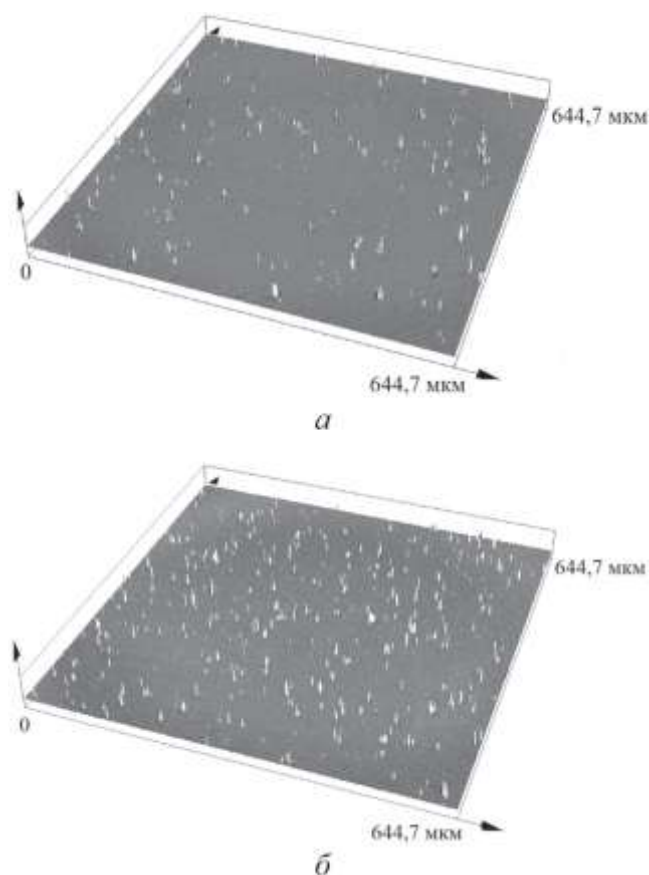


Рисунок 3.1 – Рельеф поверхности покрытий 4 (а) и 7 (б)

3.3. Структура покрытий

Согласно результатам РЭМ, структура поверхности всех покрытий нанокристаллическая (рисунок 3.2, а—в). Рост кристаллитов могли ограничить пространственное разделение нерастворимых друг в друге фаз и формирование сегрегированных слоев второй фазы поверх растущих зародышей. В структуре поверхности покрытия 6 присутствуют глобулы размером до 100 нм (см. рисунок 3.2, б). В поперечном сечении структуры покрытий отмечены прерывистые столбчатые кристаллиты (рисунок 3.2, г—е). Ярко выраженная столбчатая структура, характерная для TiN, в покрытиях отсутствует, однако заметна текстура.

Добавление свинца в систему TiN—Cu—InSn привело к возрастанию толщины покрытия. Так, толщина покрытия 5 системы TiN—Cu—InSn составляет $\approx 0,7$ мкм, а покрытия 7 системы TiN—Pb—Cu—InSn, полученного в идентичных условиях, $\approx 1,2$ мкм.

Структура покрытия 7 периодическая слоистая (см. рисунок 3.2, е): присутствуют столбчатые кристаллиты и бестектурные слои, формирование которых может быть вызвано быстрым поступлением напыляемого материала и отсутствием условий для кристаллизации. С другой стороны, такое изменение роста может быть связано и с изменением направления поступления напыляемого материала — угла напыления и, как следствие, скорости осаждения.

Важное значение имеет вращение подложки при нанесении покрытия, поскольку от этого зависит последовательность осаждения слоев. При вращении и многократном прохождении подложки перед магнетронами происходит осаждение распыленных с катодов атомов в широком диапазоне углов падения от нормали ($0—90^\circ$). Это приводит к росту покрытия, в том числе за счет атомов, направление прибытия которых на подложку обеспечивает эффект самозатенения, зависящий также от шероховатости поверхности покрытия.

Напыление покрытия 7 происходило в последовательности TiN—Pb—InSn—Cu. Поскольку свинец имеет высокий коэффициент распыления, то поступление его атомов могло тормозить рост зародышей фазы TiN, для формирования которой

в течение каждого цикла вращения подложки времени было меньше, чем в случае покрытий 1, 3 и 5, что способствовало получению слоистой структуры.

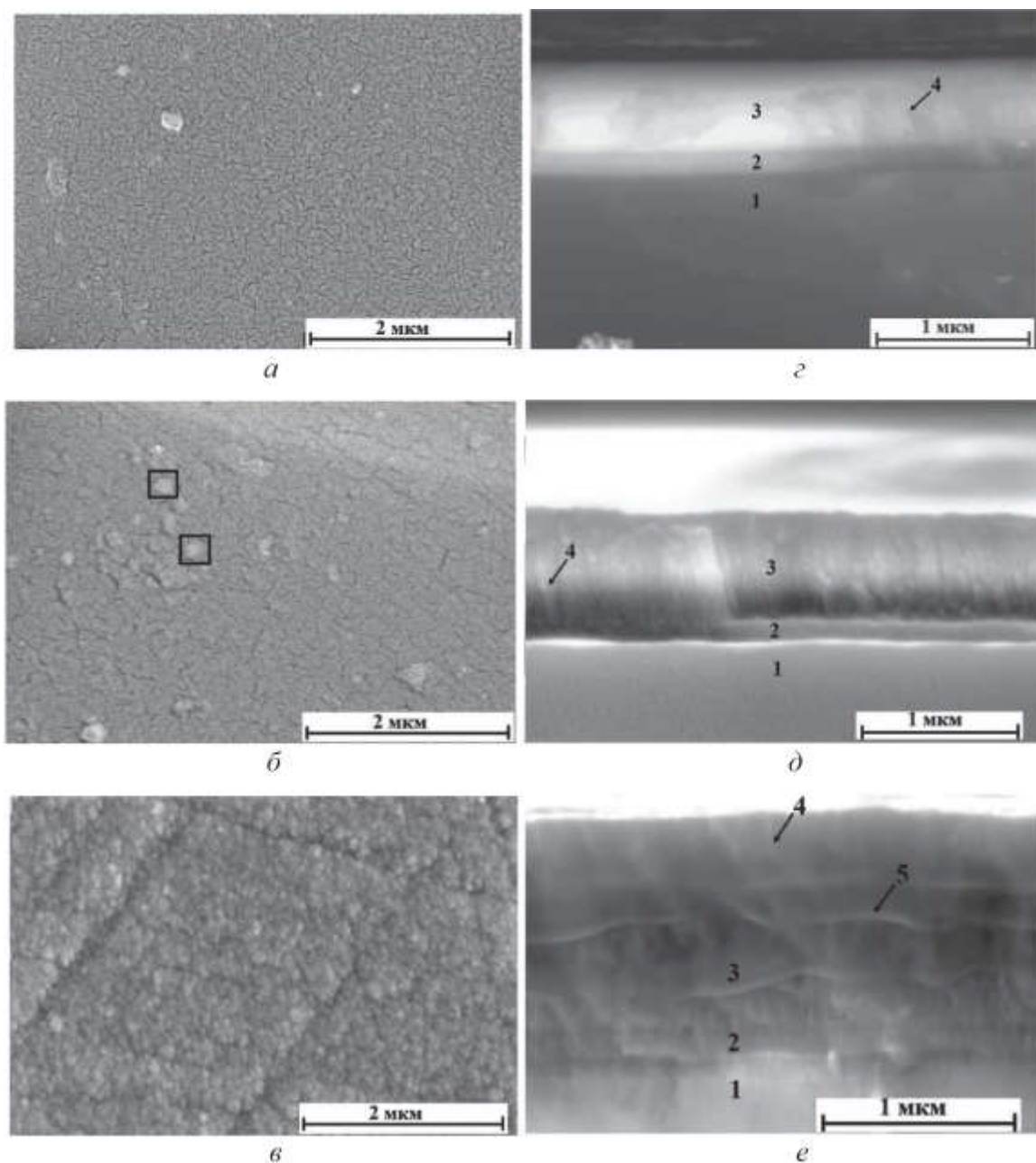


Рисунок 3.2 – РЭМ-изображения микроструктуры покрытий 5 (а, г), 6 (б, д) и 7 (в, е) во вторичных (а—д) и обратно отраженных (е) электронах: а — в — поверхность; г — е — поперечное сечение; 1 — подложка (ситалл), 2 — переходный слой $Ti + TiN$, 3 — основной слой; 4 — столбчатые кристаллиты; 6 — бестекстурный слой.

В работе [141] высокое содержание свинца (более 10%) определено как одна из причин перехода покрытия $TiN-Pb$ в бестекстурное состояние. Средняя

энергия и поток распыленных частиц увеличиваются с атомной массой материала мишени. Возможный механизм этого перехода заключается в бомбардировке покрытия отраженными от катода высокоэнергетическими атомами аргона и распыленными тяжелыми атомами свинца. В условиях вращения подложки и напылении в последовательности Ti—Pb—InSn—Cu также может формироваться покрытие, характеризующееся чередованием текстурированных и бестекстурных слоев. Слоистая периодичность может быть обусловлена и малым размером зерна, что сокращает диффузионные расстояния.

Для покрытий 2, 4, 6, полученных в условиях вращения против часовой стрелки (последовательность расположения катодов Ti—Cu—InSn), большой временной интервал за один поворот подложки приходился на формирование зародышей InSn, растущих на фазах TiN, и медьсодержащих зародышей. Зародыши этих фаз могли способствовать получению в структуре прерывистых кристаллитов TiN, что также препятствовало образованию выраженной текстуры.

3.4. Элементный и фазовый составы покрытий

Элементный состав различных покрытий приведен в таблице 3.3. Наибольшее содержание титана ($\approx 30\%$ (ат.)) получено в покрытиях 3 и 4, сформированных в условиях среднечастотного режима. Содержание индия при увеличении тока I_{InSn} до 0,3 А возрастает до 6—8% (покрытия 5—7). Для всех покрытий характерно достаточно высокое содержание кислорода — 20—33% (ат.), что свидетельствует об окислении компонентов покрытия и, возможно, о формировании оксинитридов. Наибольшее содержание кислорода ($\approx 33\%$ (ат.)) отмечено в покрытии 7 с добавками свинца.

На дифрактограммах покрытий TiN—Cu—InSn присутствуют интенсивные рефлексы подложки из стали с ГЦК-решеткой и рефлекс (111) TiN с решеткой типа NaCl, интенсивность которого зависит от режима напыления (рисунок 3.3, а, б). Другие рефлексы TiN на спектрах отсутствуют, в том числе самый интенсивный — (200) при угле отражения $2\theta \approx 42^\circ$, что свидетельствует о наличии текстуры. На

дифрактограммах покрытий 6 и 7 интенсивность рефлекса (111) TiN наиболее низкая (см. рисунок 3.3, б, в), что должно быть связано с уменьшением содержания титана и повышением содержания InSn. Рефлексы меди не обнаружены, а слабый рефлекс (101) твердого раствора In(Sn) можно различить на дифрактограмме покрытия 6 при $2\theta \approx 31^\circ$ (см. рисунок 3.3, б).

На дифрактограммах покрытия 7 Ti—Pb—InSn—Cu рефлекс при угле отражения $2\theta \approx 31^\circ$ относится к свинцу, а его уширение слева — к оксиду PbO (см. рисунок 3.3 в). Присутствует также рефлекс (220) TiN ($2\theta \approx 62^\circ$), что свидетельствует о некотором ослаблении текстуры в связи с наличием бестекстурных слоев, обнаруженных при РЭМ-исследованиях. Содержание меди в покрытии 7 составляет $\approx 15\%$ (ат.), однако рефлексы меди на спектрах отсутствуют (возможно, по причине ее рентгеноаморфного состояния).

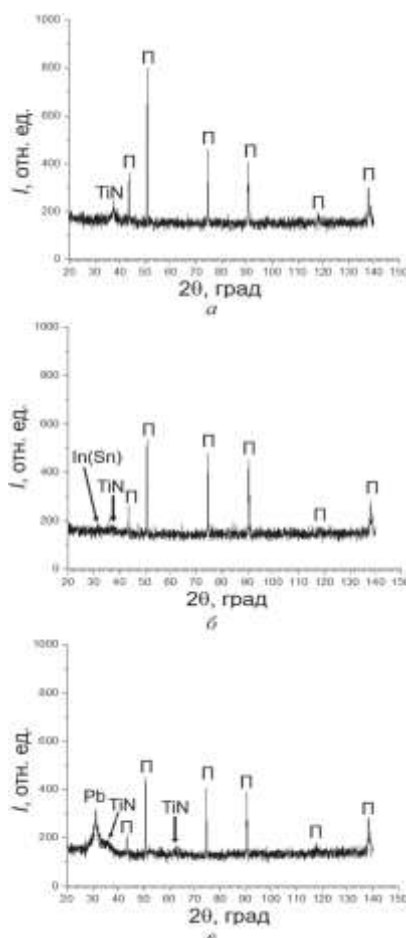


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы покрытий 2 (а), 6 (б) и 7 (в) (П — подложка из стали X18H10T)

Таблица 3.3 – Элементный состав покрытий, % (ат.)

Покрытие	Ti	N	Cu	In	Sn	O	Pb
1	29,15	53,30	13,67	3,63	0,25	26,59	—
2	27,87	31,36	11,33	3,92	0,45	25,08	—
3	30,03	31,16	13,00	3,22	0,30	22,29	—
4	29,68	32,99	12,09	3,17	0,24	21,82	—
5	21,24	31,87	11,80	5,54	0,34	29,00	—
6	27,21	28,40	16,25	8,13	0,40	19,61	—
7	22,73	12,84	9,39	7,70	0,45	32,79	13,87

3.5. Микротвердость покрытий

Наибольшую микротвердость имеют покрытия 2 и 4: 275 и 272 HV соответственно, наименьшую, равную 239 HV, — покрытие 1 (таблица 3.4). Увеличение микротвердости покрытий 2, 4 и 6, полученных при вращении подложки против часовой стрелки, обусловлено последовательностью напыления слоев TiN—Cu—InSn. Микротвердость покрытий 1, 3 и 5, полученных при идентичных режимах, но при вращении подложки по часовой стрелке (в последовательности TiN—InSn—Cu), более низкая. Наличие свинца в составе покрытия 7 несколько повысило его микротвердость по сравнению с покрытием 5 (263 и 257 HV соответственно) при идентичных параметрах нанесения, возможно, из-за увеличения толщины покрытия.

Оценка интенсивностей рефлексов подложки на дифрактограммах показала, что толщина покрытий, полученных на подложках, вращающихся против часовой стрелки, выше, чем в случае их вращения по часовой.

При вращении подложки по часовой стрелке (формирование покрытий в последовательности TiN—InSn—Cu) времени для кристаллизации TiN больше, в результате больше и размер кристаллитов, а значит, меньше твердость в соответствии с эффектом Холла—Петча. При вращении против часовой стрелки росту кристаллитов TiN могло препятствовать формирование зародышей медьсодержащей фазы.

Таблица 3.4 – Зависимость микротвердости от последовательности напыления элементов покрытий

Пок- рытие	Последователь- ность напыления	Ток, А	Направление вращения	Микротвердость, HV0, 50
1	TiN—InSn—Cu	Ti: 3,5 А Cu: 0,2 А InSn: 0,2 А (частотный режим)	Ч	239
2	TiN—Cu—InSn	Ti: 3,5 А Cu: 0,2 А InSn: 0,2 А (частотный режим)	П	275
3	TiN—InSn—Cu	Ti: 3,5 А (частотный режим) Cu: 0,2 А InSn: 0,2 А	Ч	251
4	TiN—Cu—InSn	Ti: 3,5 А (частотный режим) Cu: 0,2 А InSn: 0,2 А	П	272
5	TiN—InSn—Cu	Ti: 3,5 А Cu: 0,2 А InSn: 0,3 А	Ч	257
6	TiN—Cu—InSn	Ti: 3,5 А Cu: 0,2 А InSn: 0,3 А	П	266
7	TiN—Pb—InSn— Cu	Ti: 3,5 А Cu: 0,2 А InSn: 0,3 А Pb: 0,2 А	Ч	263

3.6. Триботехнические характеристики покрытий

Наименьший коэффициент трения ($\mu \approx 0,20$) имеет покрытие 2, и он практически не изменяется в течение 50000 циклов испытаний. У покрытия 1 коэффициент трения сначала резко возрастает, а затем устанавливается на значении $\mu \approx 0,22$. Схожие данные получены для покрытия 5. Чуть выше коэффициент трения для покрытий 3, 4 и 6: $\mu \approx 0,23$, для покрытия 7 $\mu \approx 0,30$.

Полученные значения коэффициента трения существенно ниже, чем для нитрида титана: $\mu = 0,75 - 0,9$, что связано с наличием мягких металлов в покрытиях.

Зависимость коэффициента трения μ и объемного износа W_v от направления возвратно-поступательного перемещения контртела (φ) исследовали для пар покрытий, полученных при различном направлении вращения подложек: 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6, а также для покрытия 7.

Для покрытия 1 графики зависимости $\mu = f(\varphi, N)$ практически совпадают при установившемся коэффициенте трения $\mu \approx 0,23$ (рисунок 3.4, а).

Наименьший износ покрытия получен при перемещении контртела поперек главной оси образца — при $\varphi = 90^\circ$ (рисунок 3.4, в).

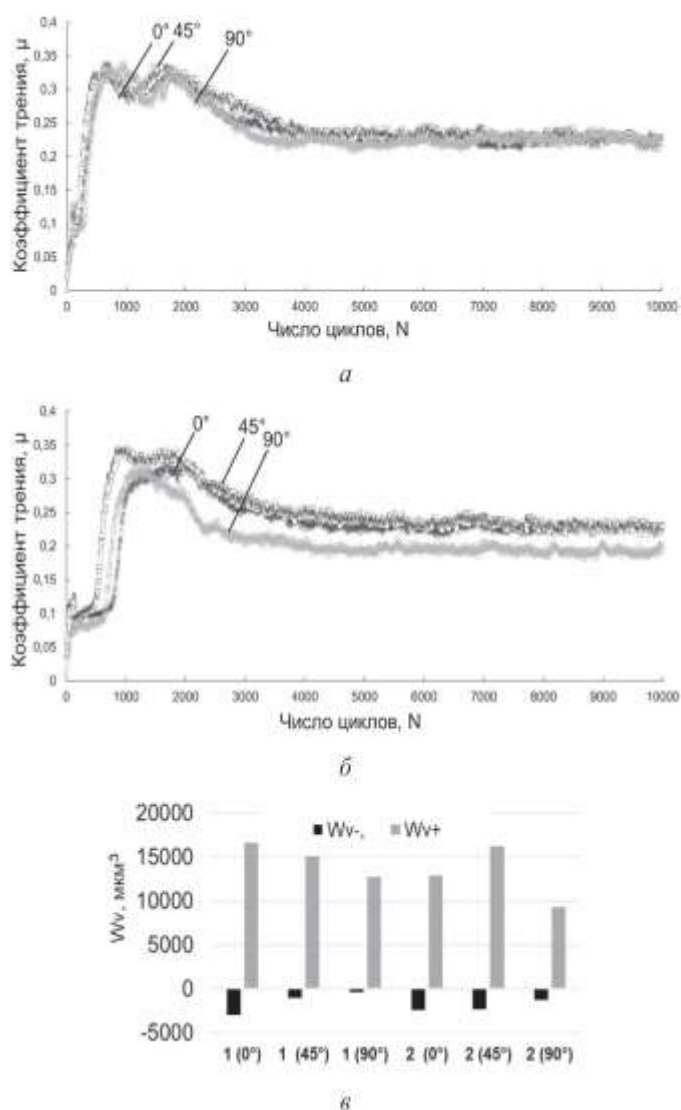


Рисунок 3.4 – Влияние направления перемещения контртела на коэффициент трения покрытий 1 (а) и 2 (б) и их объемный износ (в)

Для покрытия 2 графики $\mu = f(\varphi, N)$ практически совпадают при $\varphi = 0^\circ$ и $\varphi = 45^\circ$, коэффициент трения при установившемся режиме $\mu \approx 0,23$ (рисунок 3.4, б). При $\varphi = 90^\circ$ коэффициент трения снижается до $\mu \approx 0,20$. При этом отмечен и меньший износ (см. рисунок 3.4, в).

Для покрытия 3 при $\varphi = 0^\circ$ и $\varphi = 45^\circ$ графики $\mu = f(\varphi, N)$ практически совпадают (рисунок 3.5, а), в этом случае $\mu \approx 0,21$. При $\varphi = 90^\circ$ наблюдается резкое увеличение коэффициента трения до $N = 5000$, при этом отмечен и наибольший износ (рисунок 3.5, в). Для покрытия 4 направление перемещения контртела практически не влияет на ход графиков $\mu = f(\varphi, N)$, при этом $\mu \approx 0,22$ (рисунок 3.5, б).

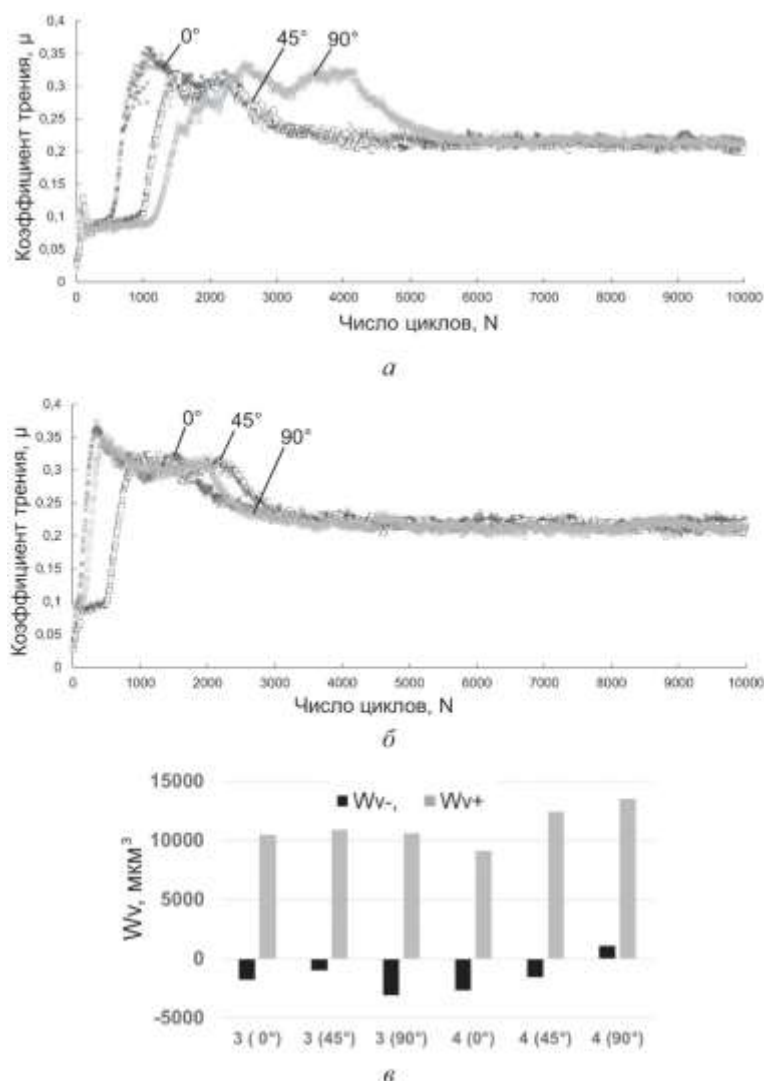


Рисунок 3.5 – Влияние направления перемещения контртела на коэффициент трения покрытий 3 (а) и 4 (б) и их объемный износ (в)

Для покрытия 5 ход графиков $\mu = f(\varphi, N)$ в зависимости от направления возвратно-поступательного перемещения φ различается (рисунок 3.6, а). Наименьший коэффициент трения ($\mu \approx 0,1$) получен при $\varphi = 45^\circ$, при $\varphi = 0^\circ$ $\mu \approx 0,31$ и $\approx 0,22$ при $\varphi = 90^\circ$. Объемный износ заметно выше при перемещении контртела вдоль главной оси образца — при $\varphi = 0^\circ$. Для покрытия 6, полученного по идентичному режиму, но при вращении подложки против часовой стрелки, после числа циклов $N = 4000$ графики практически совпадают при установившемся значении $\mu \approx 0,21$ (рисунок 3.6, б). Наименьший объемный износ покрытий 5 и 6 получен при $\varphi = 45^\circ$.

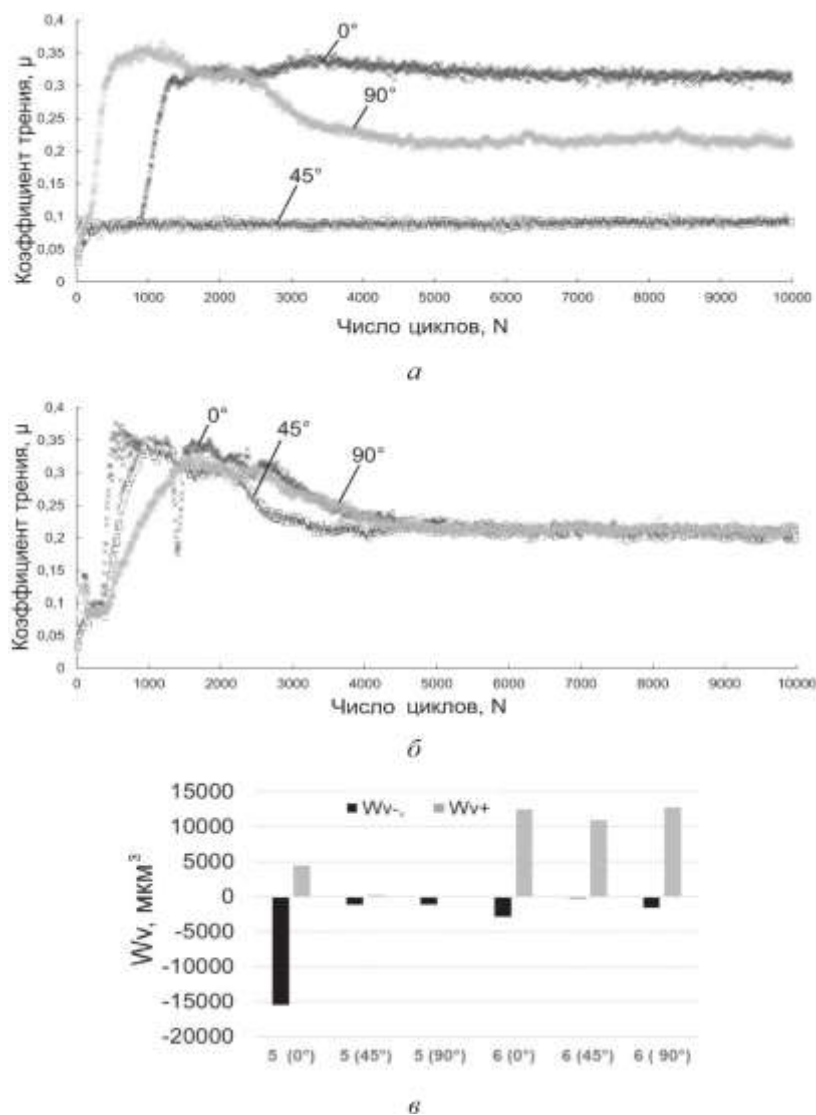


Рисунок 3.6 – Влияние направления перемещения контртела на коэффициент трения покрытий 5 (а) и 6 (б) и их объемный износ (в)

Для покрытия 7 наименьшие коэффициент трения и объемный износ получены при $\varphi = 45^\circ$, а при $\varphi = 0^\circ$ и $\varphi = 90^\circ$ износ значительно возрастает (рисунок 3.7).

Согласно полученным данным, влияние направления перемещения контртела на триботехнические характеристики наиболее выражено для покрытия 5.

Микроструктурные исследования поверхности этого покрытия выявили микронеровности неправильной формы (аналогичная морфология установлена и для покрытия 6). Скольжение вдоль микронеровностей при определенных направлениях перемещения контртела может обеспечивать меньший коэффициент трения. В большинстве случаев различие в коэффициенте трения и объемном износе в зависимости от направления перемещения контртела наблюдалось для покрытий, полученных в условиях вращения подложки по часовой стрелке (покрытия 3, 5, 7). Это свидетельствует о наклонном росте столбчатых кристаллитов.

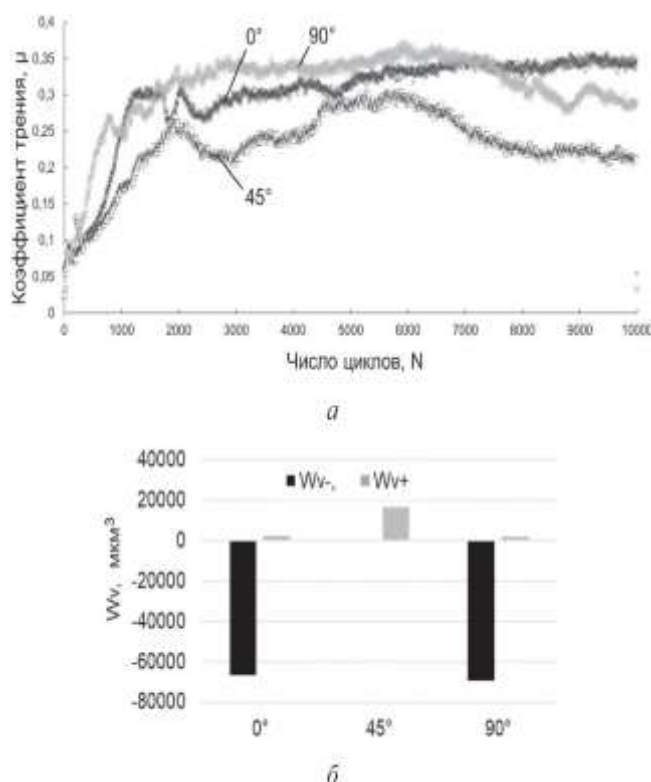


Рисунок 3.7 – Влияние направления перемещения контртела на коэффициент трения покрытия 7 (а) и его объемный износ (в).

В пятнах износа покрытий получен характерный сдвиговый рельеф вдоль направления движения контртела, что связано с присутствием в покрытиях меди, InSn и свинца. Для большинства покрытий отмечен существенный перенос материала контртела (стали) — рост величины W_{V+} , что проявлялось в увеличении высоты пятен износа относительно основного покрытия. При этом для покрытий 5 и 7 наблюдался наименьший «положительный износ». Массоперенос может связан как с разрушением покрытия, так и химическим взаимодействием контртела с материалом покрытия и подложкой.

3.7. Выводы по главе 3

1. Макроструктурные исследования твердосмазочных покрытий систем TiN—InSn—Cu и TiN—Pb—InSn—Cu толщиной ≈ 1 мкм, полученных распылением катодов различных магнетронов в условиях вращения подложки по часовой стрелке и против нее, показали, что добавление свинца приводит к увеличению толщины покрытия на $\approx 60\%$ и удвоению его шероховатости (по параметру S_a).

2. Покрытия имеют нанокристаллическую структуру, при этом у покрытий TiN—InSn—Cu она прерывистая столбчатая, а у покрытия TiN—Pb—InSn—Cu слоисто-столбчатая.

3. Толщина покрытий, полученных на подложках, вращающихся против часовой стрелки, выше, чем в случае их вращения по часовой стрелке.

4. Микротвердость покрытий TiN—InSn—Cu составляет 239—275 HV и зависит от режима напыления и направления вращения подложки: она на 8—15% выше у покрытий, полученных в идентичных условиях, но при вращении подложки против часовой стрелки (при напылении слоев в последовательности TiN—Cu—InSn).

5. Микротвердость покрытия TiN—Pb—InSn—Cu несколько выше, чем покрытия TiN—InSn—Cu, полученного при идентичных параметрах нанесения: 263 и 257 HV соответственно (возможно, из-за увеличения толщины

покрытия TiN—Pb—InSn—Cu).

6. Коэффициент трения покрытий TiN—InSn—Cu на базе 50000 циклов возвратно-поступательного перемещения $\mu \approx 0,20—0,23$ в зависимости от режима напыления и направления вращения подложки, наименьшее значение ($\mu \approx 0,20$) отмечено у покрытия TiN—Cu—InSn, полученного на подложке, вращаемой против часовой стрелки.

7. Коэффициент трения покрытия TiN—Pb —InSn—Cu $\mu \approx 0,30$.

8. Коэффициент трения и объемный износ покрытия зависят от направления возвратно-поступательного перемещения контртела: вдоль, поперек и под углом 45° относительно главной оси образца: коэффициент трения изменяется от 0,1 до 0,35. Различие в коэффициенте трения и объемном износе в зависимости от направления перемещения контртела отмечено в основном у покрытий, осажденных при вращении подложки по часовой стрелке.

ГЛАВА 4. Исследование твердосмазочных многослойных покрытий TiAlN-InSn и TiAlN-InSn-Pb

4.1. Напыление многослойных нитридных покрытий

В данной главе представлены результаты исследований твердосмазочных многослойных нитридных покрытий TiAlN-InSn и TiAlN-InSn-Pb, сформированных методом реакционного магнетронного распыления, на те же что и ранее подложки [142]. Также проводилась подготовка поверхности подложек для напыления, которая описана в главе 2.

Схема расположения катодов магнетронов для получения указанных покрытий представлена на рисунок 2.6 б (глава 2). Помимо аргона в вакуумную камеру через ионный источник подавали и азот. Параметры процесса напыления покрытий указаны в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры процесса напыления покрытий на основе TiAlN

Режим	Покрытие	p_{Ar+N_2} , Па	p_{N_2} , Па	I_{Ti} , А	I_{InSn} , А	I_{Al} , А	I_{Pb} , А	F_{Pb} , кГц	F_{Al} , кГц
1	TiAlN—InSn	0,590	0,032	3	0,3	4	—	—	50
2	TiAlN—InSn	0,560	0,032	3	0,3	3,5	—	—	50
3	TiAlN—InSn	0,560	0,033	3,5	0,3	3,5	—	—	50
4	TiAlN—InSn	0,560	0,033	3,5	0,5	5	—	—	50
5	TiAlN—InSn—Pb	0,560	0,032	3,2—3,6	0,5	5	0,1	50	50
6	TiAlN—InSn—Pb	0,560	0,030	4,5	0,5	5	0,1	50	50
Принятые обозначения: I_{Ti} , I_{Pb} , I_{InSn} , I_{Al} — токи разрядов; F — частота источника питания.									

Основные параметры процесса напыления покрытий приведены в таблице 4.1. Расходы аргона и азота составляли $Q_{Ar} = 10 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $Q_N = 3 \text{ см}^3/\text{мин}$. Нанесение покрытий проводили при вращении подложки со скоростью 2 об/мин по часовой стрелке. Распыление мишеней Al и Pb происходило в импульсном режиме с частотой следования импульсов 50 кГц и коэффициентом заполнения 80%, а Ti и

InSn — в режиме постоянного тока. При распылении Al и Ti использована стабилизация по току, при распылении InSn и Pb — стабилизация по напряжению.

4.2. Элементный состав и структура поверхности покрытий

Толщина всех покрытий составила $\approx 1,1$ мкм. Регулированием режимов напыления получали покрытия систем TiAlN—InSn и TiAlN—InSn—Pb с различным атомным содержанием компонентов. По данным PCA наибольшее содержание титана — 15% (ат.) — установлено в покрытии 3 (здесь и далее номер покрытий соответствует номеру режима его нанесения, см. таблицу 4.1). Изменение тока разряда I_{Al} с 3,5 до 4 А позволило повысить содержание алюминия в покрытиях на 1—2%, а при увеличении тока до 5 А — на 4—5%. Атомные соотношения титана и алюминия в полученных по шести режимам покрытиях приведены ниже:

Покрытие	1	2	3	4	5	6
Al/(Al+Ti)	0,58	0,53	0,51	0,72	0,73	0,57

Количество In в покрытиях при токе $I_{InSn} = 0,3$ А составило 7—8% (ат.), а при увеличении I_{InSn} до 0,5 А возросло до 14% (ат.). В покрытии 5 (TiAlN—InSn—Pb) получено наименьшее содержание титана — 8% (ат.) и высокое содержание алюминия — примерно 22% (ат.). Количество свинца в покрытиях 5 и 6 (TiAlN—InSn—Pb) составило приблизительно 5 и 2% (ат.) соответственно.

Поверхностный слой покрытий сформирован кристаллитами нанометрового размера (рисунок 4.1). Ограничению размера зерна могло способствовать пространственное разделение нерастворимых друг в друге фаз в процессе роста пленок. Сегрегированные слои второй фазы поверх растущих зародышей могли препятствовать коалесценции и повторному зародышеобразованию.

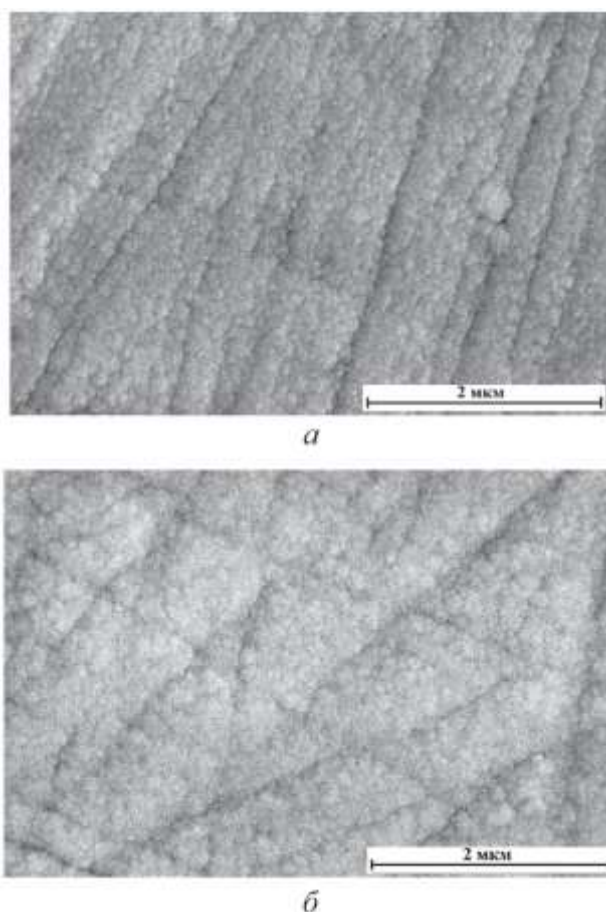


Рисунок 4.1 – Микроструктура поверхности покрытий 2 (а) и 3 (б) системы TiAlN—InSn (РЭМ)

4.3. Структурно-фазовое состояние покрытий

Исследование поперечных шлифов покрытий показало, что в поверхностном слое сформирована в основном плотная столбчатая микроструктура (рисунок 4.2). При этом во внутренних слоях покрытия 2 вдоль границ столбчатых кристаллитов отмечены полости (см. рисунок 4.2, а), образование которых, возможно, связано с кинетическими ограничениями в процессе осаждения.

Из-за ограниченной скорости кристаллизации в процессе осаждения, недостаточной энергии для активации диффузионных процессов (например, при невысокой температуре подложки) в тонких покрытиях могли формироваться дефекты, а также метастабильные фазы. Так, твердый раствор $Ti_{1-x}Al_xN$ является метастабильной фазой, поскольку растворимость алюминия

в TiN-матрице существенно ограничена. В то же время потоки высокоэнергетических частиц, более высокое содержание алюминия по сравнению с титаном способствовали распаду метастабильного твердого раствора и получению более равновесных фаз. В работе [21] показано, что более высокое обогащение AlN происходит на предпочтительных путях диффузии, таких как граница столбчатого кристаллита или зерна.

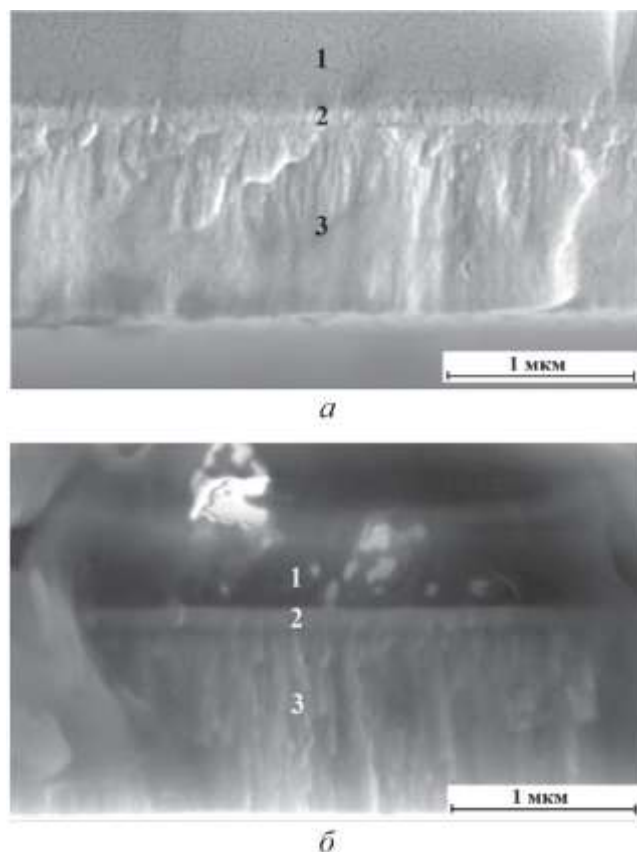


Рисунок 4.2 – Микроструктура покрытий 2 (а) и 3 (б) системы TiAlN—InSn (поперечное сечение, РЭМ): 1 — подложка (ситалл); 2 — подслой Ti + TiN; 3 — основной слой.

Структура покрытий не перешла в бестектурное состояние и является, скорее, столбчато-нанокристаллической. Так, исходные границы столбчатых кристаллов могли растворяться и формировать мелкотекстурированную структуру, состоящую из субзерен размером 30—100 нм, в которых происходило разложение метастабильного твердого раствора [33]. Индий, свинец и олово имеют слабую склонность к нитридации. По этой причине в

исследуемых покрытиях наиболее вероятно формирование многофазной структуры в результате образования сегрегированных слоев других фаз поверх растущих зародышей основной фазы.

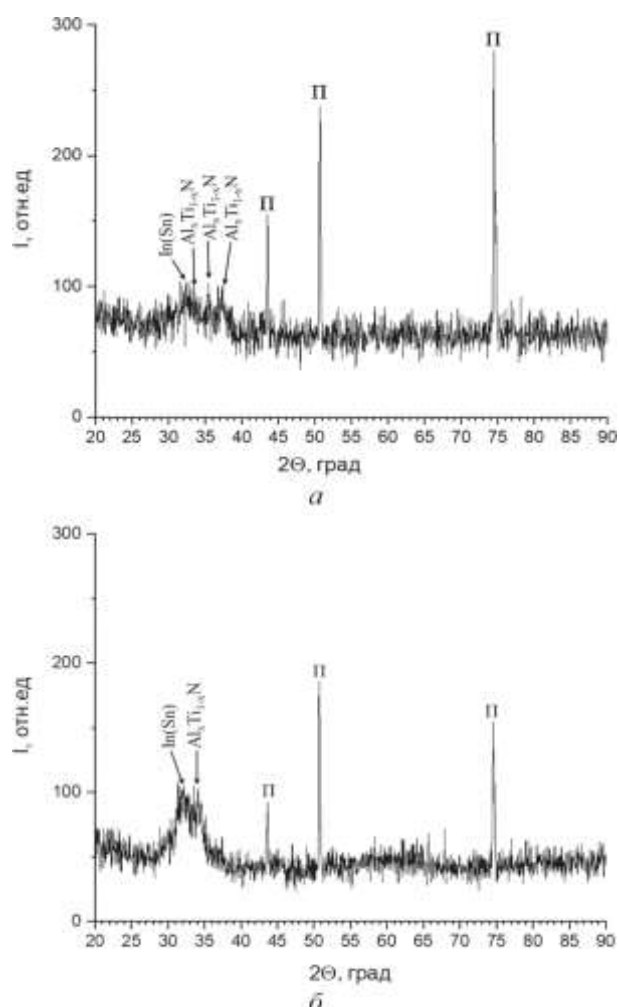


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы покрытий 2 (а) и 4 (б) системы TiAlN—InSn (Π — подложка из стали X18H10T).

На рентгенограммах покрытий 2 и 4 (TiAlN—InSn) присутствуют интенсивные рефлексы подложки из стали X18H10T, а также рефлексы $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ и твердого раствора $\text{In}(\text{Sn})$ с решеткой А6 (рисунок 4.3). Нитрид $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ имеет кристаллическую решетку вюрцита (В4), как AlN , а не решетку типа NaCl (В1), как TiN . В работе [144] показано, что при низком содержании алюминия обычно формируется однофазная кубическая NaCl-структура, а при соотношении $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Ti})$ более 0,67 появляется фаза с решеткой вюрцита.

Обычно при соотношении $Al/Al + Ti = 0,45—0,7$ формируется двухфазная структура [145], а при $Al/Al + Ti = 0,76$ — однофазная структура вюрцита. В исследуемых покрытиях обнаружена однофазная структура вюрцита $Al_xTi_{1-x}N$ при отношении $Al/Al + Ti = 0,51—0,73$. Рефлексы характеризуются малым отношением интенсивностей сигнал/фон и значительным уширением, что связано с нанокристаллической структурой и малой толщиной покрытий.

При осаждении покрытия 4 по сравнению с покрытием 2 ток разряда I_{Al} был увеличен с 3,5 до 5 А, что привело к повышению в нем содержания алюминия и, возможно, явилось причиной образования в нитриде $Al_xTi_{1-x}N$ призматической текстуры (100), о чем свидетельствует относительно высокая интенсивность этого рефлекса ($2\theta \approx 33^\circ$), а также отсутствие рефлексов (002), $2\theta \approx 36^\circ$ и (101), $2\theta \approx 38^\circ$ (см. рисунок 4.3, б). При этом рефлексы (002) и (101) присутствуют на рентгенограмме покрытия 2 (см. рисунок 4.3, а), в котором нитрид $Al_xTi_{1-x}N$ характеризуется бестекстурным состоянием. Более высокий ток разряда I_{InSn} при осаждении покрытия 4 привел к повышению интенсивности рефлекса (101) InSn (см. рисунок 4.3, б) по сравнению с аналогичным рефлексом для покрытия 2 (см. рисунок 4.3, а).

На рентгенограмме покрытия 6 (TiAlN—InSn—Pb) присутствуют рефлексы Pb и его оксида PbO (рисунок 4.4). Пик In не удалось идентифицировать, возможно, по причине его совмещения с рефлексами Pb и PbO.

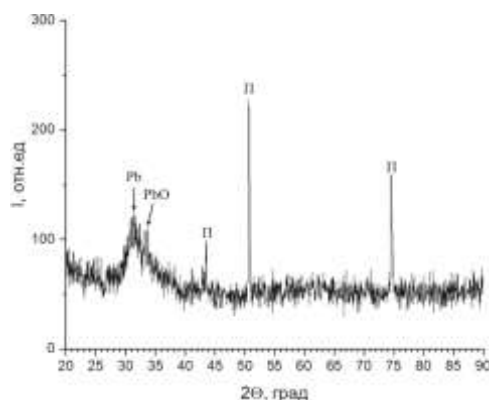


Рисунок 4.4 – Рентгенограмма покрытия 6 системы TiAlN—InSn—Pb (П — подложка из стали X18H10T)

4.4. Микротвердость покрытий

Микротвердость покрытий составила 280—382 HV. Наибольшая микротвердость (382 HV) отмечена у покрытия 4, в котором произошло формирование в нитриде $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ призматической текстуры (100), о чем свидетельствует относительно высокая интенсивность этого рефлекса на дифрактограмме ($2\theta \approx 33^\circ$). Покрытия 5 и 6 (TiAlN—InSn—Pb) характеризуются меньшей, чем покрытие 4, микротвердостью (320 HV) из-за наличия свинца и его оксидов. Микротвердость покрытий 1, 2 и 3 составила 287, 280 и 300 HV соответственно.

Следует отметить, что нанокристаллическая структура не обеспечила высокую микротвердость покрытий, хотя обычно нанометровые зерна способствуют упрочнению в соответствии с соотношением Холла—Петча. Прежде всего, это можно связать с низким содержанием кристаллического TiN по сравнению с содержанием мягких компонентов покрытия и их соединений, в том числе с кислородом. Кроме этого, твердость покрытий на основе TiAlN обычно уменьшается с увеличением содержания алюминия из-за формирования фазы со структурой вюрцита. Одной из причин невысокой твердости может быть также малый диаметр столбчатых кристаллитов, способствующий зернограничному скольжению [5].

4.5. Трибологические характеристики

Полученные покрытия с добавками мягких металлов продемонстрировали достаточно низкие коэффициенты трения по сравнению с обычно получаемыми значениями для покрытий на основе TiN и TiAlN, для которых $\mu \approx 0,8—1,1$. Наименьший коэффициент трения ($\mu \approx 0,20$) и высокая стабильность трибологических характеристик отмечены у покрытия 2 (рисунок 4.5). Причем на начальном этапе ($n = 5000$ циклов) коэффициент трения сначала возрос до 0,30, а затем снизился до 0,20. На рост коэффициента трения могло повлиять наличие на

поверхности покрытий достаточно острых микронеровностей. После их разрушения и сглаживания коэффициент трения уменьшился.

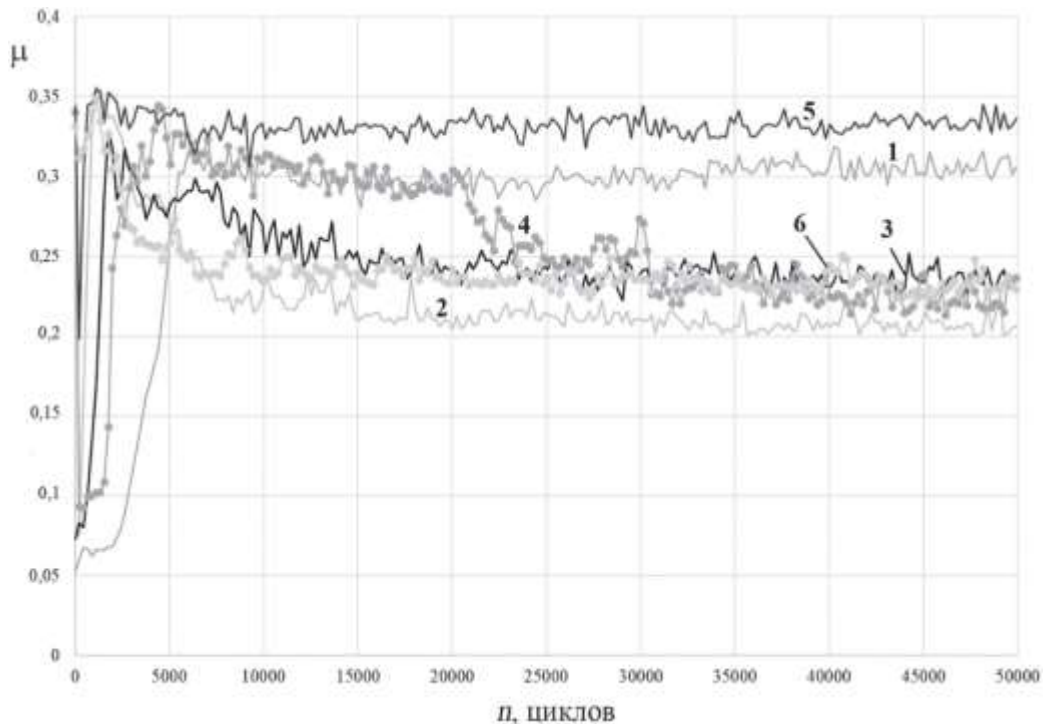


Рисунок 4.5 – Изменение коэффициента трения покрытий систем TiAlN—InSn (1-4) и TiAlN—InSn—Pb (5, 6) в процессе трибологических испытаний.

Для покрытия 3 отмечено постоянство трибологических характеристик при установившемся коэффициенте трения $\mu \approx 0,25$. Для покрытия 4 с заметной текстурой коэффициент трения в процессе испытаний постепенно снижался до $\mu \approx 0,20$. Для покрытия 1 коэффициент трения при установившемся процессе составил $\mu \approx 0,30$. Для покрытий 5 и 6 (TiAlN—InSn—Pb) с содержанием свинца ≈ 5 и 2% (ат.) соответственно $\mu \approx 0,34$ и $0,24$.

Диаграммы объемного износа покрытий и переноса материала с контртела приведены на рисунке 4.6. Следует отметить, что в экспериментах наблюдали существенный перенос материала с контртела (стали) на пятно износа, что, однако, не отразилось на поведении коэффициента трения (см. рисунок 4.5). Наименьшим объемным износом характеризовалось покрытие 2, а наибольшим — покрытие 5,

что, скорее всего, обусловлено низким содержанием в нем кристаллического TiN ($Al/(Al + Ti) = 0,7$).

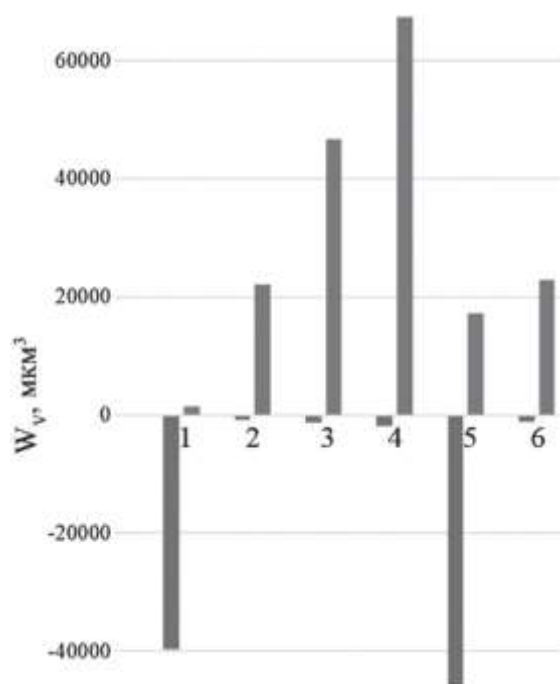


Рисунок 4.6 – Объемный износ (W_{v-}) и объем перенесенного материала (W_{v+}) для исследованных покрытий систем TiAlN—InSn (1—4) и TiAlN—InSn—Pb (5, 6).

В покрытиях обнаружена В4-структура вюрцита $Al_xTi_{1-x}N$ с малой прочностью на сдвиг, которая обуславливает низкую скорость износа. При увеличении содержания алюминия фаза со структурой вюрцита, располагаясь на границах столбчатых кристаллитов, приводит к лучшему скольжению. При взаимодействии этих областей и стального контртела в процессе испытаний возможен перенос железа с формированием обогащенного железом слоя на поверхности покрытия, который защищает покрытие от истирания. Так, в [21] установлено, что при использовании контртела из коррозионностойкой стали скорость износа покрытия TiAlN со структурой вюрцита ниже, чем TiAlN с решеткой типа NaCl. При этом высокий «положительный износ» W_{v+} (т.е. перенесенный на основу слой) при комнатной температуре обнаружен при соотношениях $Al/(Al + Ti) = 0,67$ и $0,69$ по сравнению с более низким содержанием алюминия в покрытиях с однофазной NaCl-решеткой.

Для анализа работоспособности твердосмазочных покрытий важным этапом испытаний являются исследования их трибологических свойств при нагреве, поскольку повышенное размягчение при высоких температурах может приводить к вытягиванию мягкого компонента из поверхностного слоя покрытия, что снижает его смазочный эффект. Покрытие 2 продемонстрировало стабильность трибологических характеристик после нагрева как до 100 °С, так и до 200 °С (рисунок 4.7). В течение $n = 2000$ циклов коэффициент трения снижался с $\mu \approx 0,30$ до 0,20 и затем сохранялся в течение последующих циклов испытаний. С увеличением температуры испытаний уменьшился и перенос материала с контртела (рисунок 4.8).

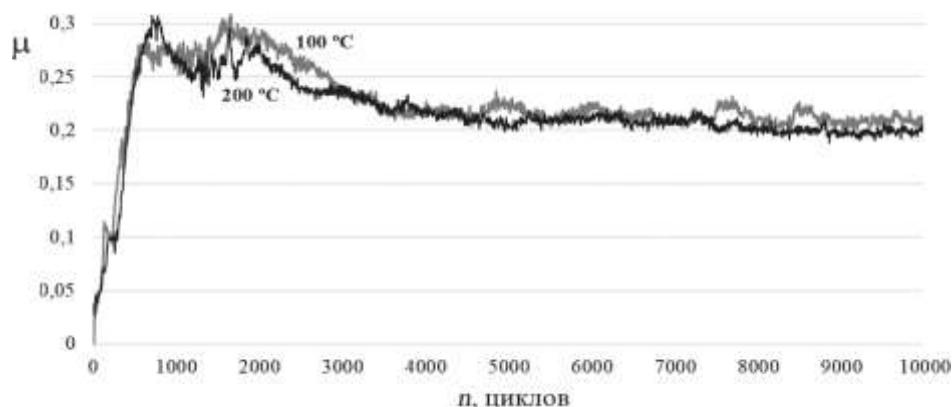


Рисунок 4.7 – Зависимость коэффициента трения от числа циклов возвратно-поступательного перемещения для покрытия 2 системы TiAlN—InSn после нагрева до 100 и 200 °С

Отмеченное незначительное улучшение трибологических свойств покрытий при нагреве до 200°С могло быть обусловлено образованием оксидов и оксинитридов компонентов системы. Так, после нагрева возможно образование тонкого оксидного слоя на основе алюминия, что обеспечивает лучшую защиту покрытия от истирания. В [146] показано, что нитрид $Al_xTi_{1-x}N$ с решеткой вюрцита снижает стойкость к окислению покрытий. Также можно предположить реакции между покрытием и контртелом, приводящие к образованию защитного слоя на основе Fe—Ti—Al—O—N.

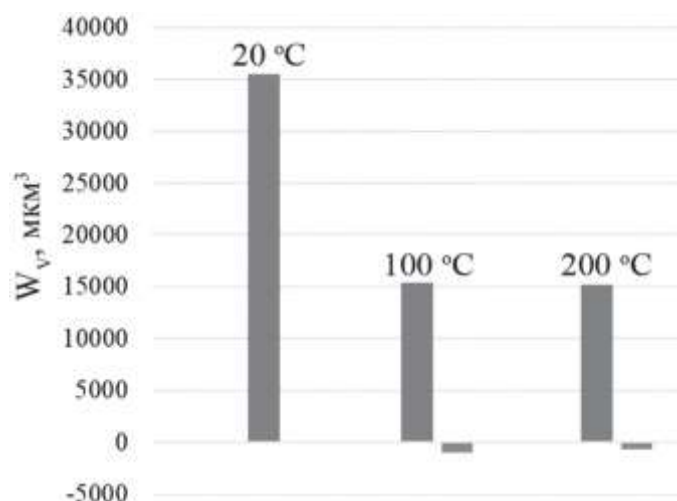


Рисунок 4.8 – Объемный износ (W_{v-}) и объем перенесенного материала (W_{v+}) при различных температурах для покрытия 2 системы TiAlN—InSn

4.6. Выводы по главе 4

1. При комплексном распылении катодов из Ti, Al, InSn, Pb сформированы твердые смазочные покрытия TiAlN—InSn и TiAlN—InSn—Pb толщиной ≈ 1 мкм со столбчато-нанокристаллической композитной структурой.
2. В покрытиях найдены фазы $Al_xTi_{1-x}N$, твердого раствора In(Sn), Pb и PbO. Рефлексы $Al_xTi_{1-x}N$ соответствуют структуре вюрцита.
3. Наименьший коэффициент трения ($\mu \approx 0,20$) и высокая стабильность трибологических характеристик получены у покрытия TiAlN—InSn при атомном соотношении в нем $Al/(Al+Ti) \approx 0,53$.
4. С увеличением температуры испытаний до 100 и 200 °C износ покрытия TiAlN—InSn уменьшался, чему могли способствовать структура вюрцита с низкой прочностью на сдвиг и формирование оксидов и оксинитридов компонентов системы.

ГЛАВА 5. Исследование твердосмазочных многослойных нитридных покрытий на базе системы TiAlZrN

5.1. Напыление многослойных нитридных покрытий TiAlZrN и TiAZrIn-InSn

Распыление катодов Ti, Al, Zr и InSn проводили в среднечастотном режиме при 50 кГц (см. гл. 2) [143]. При напылении титана, алюминия и циркония для образцов 2, 4 – 7 коэффициенты заполнения составляли 80%, а для образцов 1 и 3 – 60% (Ti), 30% (Al) и 30% (Zr); при напылении InSn коэффициент заполнения для образцов 3 и 5 – 30%, а для остальных – 80%. В процессе напыления значения силы токов и напряжений могли отклоняться от начальных величин. Напыление образца 7 проводили при включенном ИИ.

При напылении покрытий подложки вращали по часовой стрелке со скоростью 2 об/мин. Схема расположения катодов магнетронов различных составов, которая показывает последовательность напыления элементов для формирования указанных выше покрытий, приведена на рисунок 2.6 в. Параметры процесса напыления покрытий приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Параметры процесса напыления покрытий.

Образец	p_{Ar+N_2}	p_{N_2}	Q_{Ar}	Q_{N_2}	I_{Ti}	I_{Al}	I_{Zr}	I_{InSn}
	Па		см ³ /мин		А			
1	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	9,36	1,99	6	1	1	—
2	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	9,36	1,99	6	1	1,5	—
3	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	9,77	1,97	6	1	1	0,5
4	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	8,55	1,70	6	1	1	0,5
5	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	9,71	1,72	6	1	2	0,3
6	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	9,71	1,72	6	1	2	0,5
7	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	9,74	1,63	6	1,5	2	0,5

5.2. Структура и состав покрытий

Структура поверхности и элементный состав полученных покрытий сильно различались в зависимости от режима нанесения. Поверхность образцов 1 и 2

покрытий TiAlZrN без добавления индия характеризовалась достаточно однородной структурой (рисунок 5.1, а).

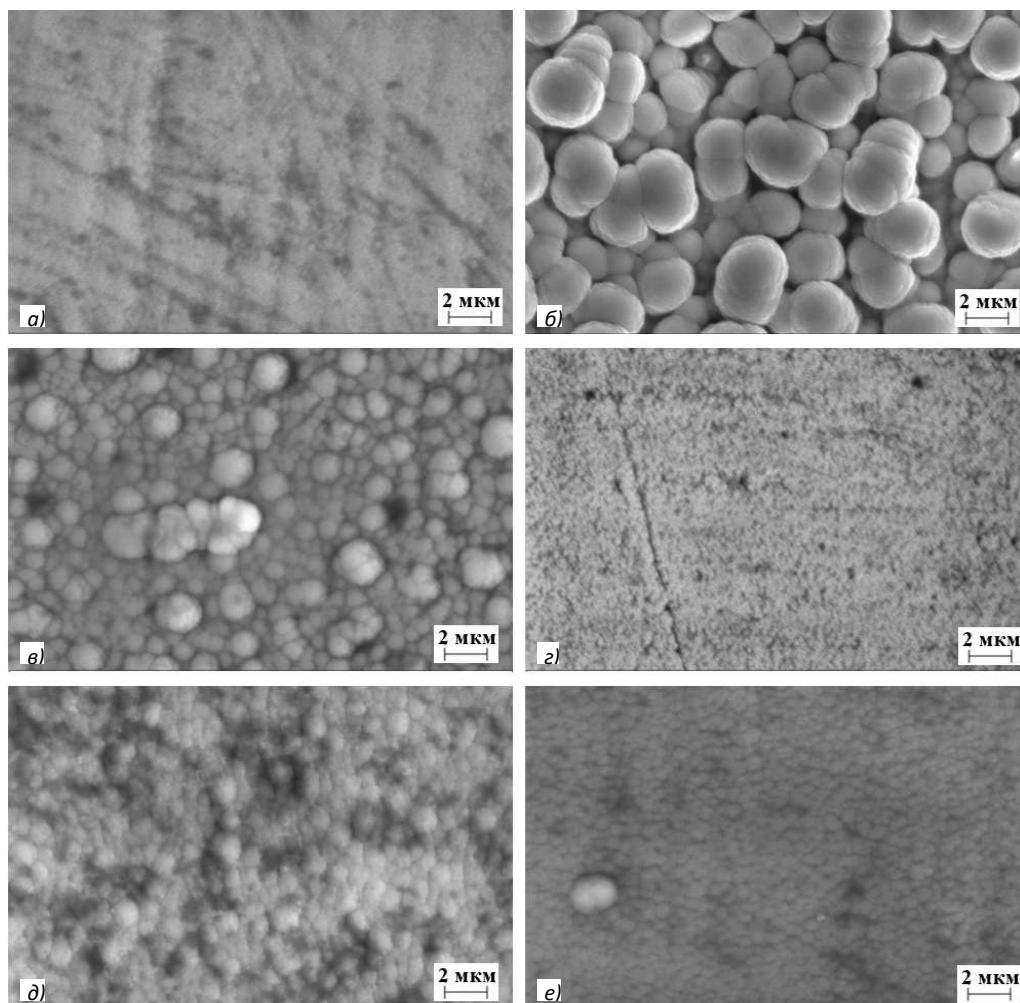


Рисунок 5.1 – Изображения РЭМ во вторичных электронах поверхности покрытий 2(а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д), 7 (е)

На поверхности образцов видны следы дорожек после механической обработки стали. Параметр шероховатости R_a составлял $\sim 0,03$ мкм, что соответствовало шероховатости подложки. По данным РСА для образцов 1 и 2 отношение содержаний Al/Zr в атомных процентах почти в 2 раза меньше в образце 2 (таблица 5.2), для которого I_{Zr} был увеличен до 1,5 А (см. таблицу 5.1). Элементный состав покрытий TiAlZrN и TiAZrIn-InSn показан в таблице 5.2.

Для образца 3 покрытия TiAlZrN-InSn сила тока разряда I_{Zr} была уменьшена до 1 А, что привело к увеличению отношения содержаний Al/Zr до 2,5.

Использование индия в количестве ~ 5 ат.% значительно изменило структуру покрытия. Для нее характерны крупные глобулы размером до 3 мкм, между которыми присутствуют пустоты, делающие структуру достаточно «рыхлой» (рисунок 5.1, б). Шероховатость поверхности тоже значительно возросла ($Ra = 1,19$ мкм).

Таблица 5.2 – Элементный состав покрытий TiAlZrN и TiAZrIn-InSn

Образец	Содержание элемента, ат.%						Al/Zr	Al/Ti
	Ti	N	Al	Zr	In	Sn		
1	32,5	48,1	14,2	5,2	–	–	2,7	0,4
2	33,4	46,5	11,5	8,6	–	–	1,3	0,3
3	38,0	38,3	12,6	5,1	5,2	0,8	2,5	0,3
4	34,5	43,6	10,9	6,2	4,6	0,2	1,8	0,3
5	25,9	45,5	12,1	14,4	1,9	0,2	0,8	0,5
6	25,9	46,5	10,9	11,6	4,9	0,2	0,9	0,4
7	19,7	46,5	18,2	11,6	3,7	0,3	1,6	0,9

Для образца 4 размер глобул уменьшился до среднего размера ~ 1 мкм, а плотность их упаковки возросла. Параметр Ra составил 0,33 мкм. Структура покрытия стала плотнее. Величина отношения содержаний Al/Zr уменьшилась до 1,8. Содержание индия снизилось до 4,6 ат.%.

Для образца 5 содержание циркония превысило содержание алюминия, $Al/Zr \approx 0,8$, а количество индия снизилось приблизительно до 2 ат.% при увеличении силы тока разряда I_{Zr} до 2А и уменьшении I_{InSn} с 0,5 до 0,3 А по сравнению с образцами 3 и 4. Параметр шероховатости поверхности уменьшился до $Ra = 0,03$ мкм. На изображениях РЭМ видно, что поверхность стала глаже (рисунок 5.1, г). Размер кристаллитов на поверхности $< 0,2$ мкм.

При напылении образца 6 увеличили силу тока разряда I_{InSn} до 0,5 А. Содержание индия возросло почти до 5 ат.%, отношение $Al/Zr \approx 0,9$. Шероховатость немного увеличилась ($Ra = 0,17$ мкм). При этом опять более четко проявилась «глобулярность» поверхности, средний размер глобул $\sim 0,7$ мкм (рисунок 5.1, д).

Напыление образца 7 проводили при включенном ИИ, сила тока I_{Al} увеличена до 1,5 А. Это привело к уменьшению содержаний титана, индия и увеличению содержания алюминия до 18 ат.%, $Al/Zr \approx 1,6$. Размер глобул уменьшился до $\sim 0,4$ мкм, шероховатость снизилась до $Ra = 0,07$ мкм.

При распылении в среднечастотном режиме существенное влияние на структуру формируемых покрытий оказывал коэффициент заполнения. При формировании покрытий 2, 4 – 7 распыление титана, алюминия и циркония проводили при коэффициентах заполнения 80%, а для образцов 1 и 3 они составляли 60% (Ti), 30% (Al) и 30% (Zr), что привело к значительному увеличению отношения содержаний Al/Zr относительно остальных образцов.

Для покрытий без добавления индия «глобулярность» поверхности отсутствовала и шероховатость пленки соответствовала исходной шероховатости подложки. На полученных изображениях микроструктуры видно, что увеличение отношения содержаний Al/Ti , уменьшение Al/Zr , с одной стороны, и увеличение содержания $InSn$, с другой, способствовали формированию более развитой поверхности, причем размер глобул возрастал при увеличении содержания индия.

Формированию глобулярной поверхности осажденного покрытия может способствовать наличие сжимающих напряжений в поверхностном слое [147]. При увеличении содержания $InSn$ в пленке могла происходить его фазовая миграция в поверхностный слой, что приводило к возрастанию термических напряжений, как это было выявлено для покрытий $TiN-Cu$ в работе [148].

5.3. Фазовый состав покрытий

На рисунке 5.2 приведены рентгенограммы покрытий, на которых помимо рефлексов от подложки присутствуют рефлексы нитридных фаз с решеткой $NaCl$; фазы различаются периодами решетки, свидетельствующими о разных составах нитридов. Известно, что нитрид циркония изоморфен нитриду титана, но его период решетки $NaCl$ (4,58 Å) значительно превышает период решетки TiN (4,24

Å). Зависимость периодов решетки нитридов от соотношения содержаний металлических компонентов отличается от закона Вегарда (линейная зависимость) [149]. Нитрид алюминия имеет гексагональную решетку, но совместно с титаном алюминий образует нитрид $Ti_xAl_{1-x}N$ с решеткой NaCl, но при этом по мере увеличения доли алюминия период решетки уменьшается. В работе [150] оценивали периоды решеток нитридов $Ti_xAl_{1-x}N$ на основе линейной зависимости периода решетки от состава, приняв за период кубической решетки нитрида алюминия величину 4,045 Å. В нашем случае положительный наклон зависимости периода решетки $Ti_xZr_{1-x}N$ составляет 0,0034 Å/ат.%, а для $Ti_xAl_{1-x}N$ отрицательный наклон – 0,0195 Å/ат.%, т.е. цирконий увеличивает период решетки TiN в 1,7 раз интенсивнее, чем алюминий снижает величину периода. Исходя из этого, если отношение содержаний Al/Zr меньше этой величины, то период решетки нитрида будет повышать, а если больше, то снижать величину периода решетки TiN (4,24 Å).

На рисунке 5.2, а приведена рентгенограмма однофазного нитридного покрытия TiAlZrN (образец 1) с периодом решетки, близким к 4,24 Å (при этом отношение содержаний Al/Zr $\approx$ 2,7, т.е. больше 1,7). Здесь увеличение периода решетки за счет замещения атомов титана атомами циркония компенсируется уменьшением периода в результате замещения титана атомами алюминия.

На рисунке 5.2, б, в приведены рентгенограммы двухфазных покрытий TiAlZrN и TiAlZrN-InSn (образцы 2 и 5 соответственно), включающих нитриды, из которых один обозначен как TiAlZrN (его период решетки такой же, как у TiN, а $\approx$ 4,24 Å), а в другом – ZrTiAlN ($a = 4,29\text{--}4,58$ Å) увеличение периода в результате замещения атомов титана атомами циркония доминирует над замещением атомов титана атомами алюминия. Для этих покрытий отношение содержаний Al/Zr составляет 1,3 и 0,8 соответственно, т.е. величина $<1,7$, и в этих покрытиях превалирует влияние циркония. При этом образуются два нитрида: один с периодом решетки, близким к периоду решетки TiN ($\sim 4,24$ Å), а другой с периодом

решетки, промежуточным между периодами TiN ($\sim 4,24$ Å) и ZrN ($\sim 4,58$ Å). Рефлексы In при его содержании ~ 2 ат.% в покрытии 5 отсутствуют.

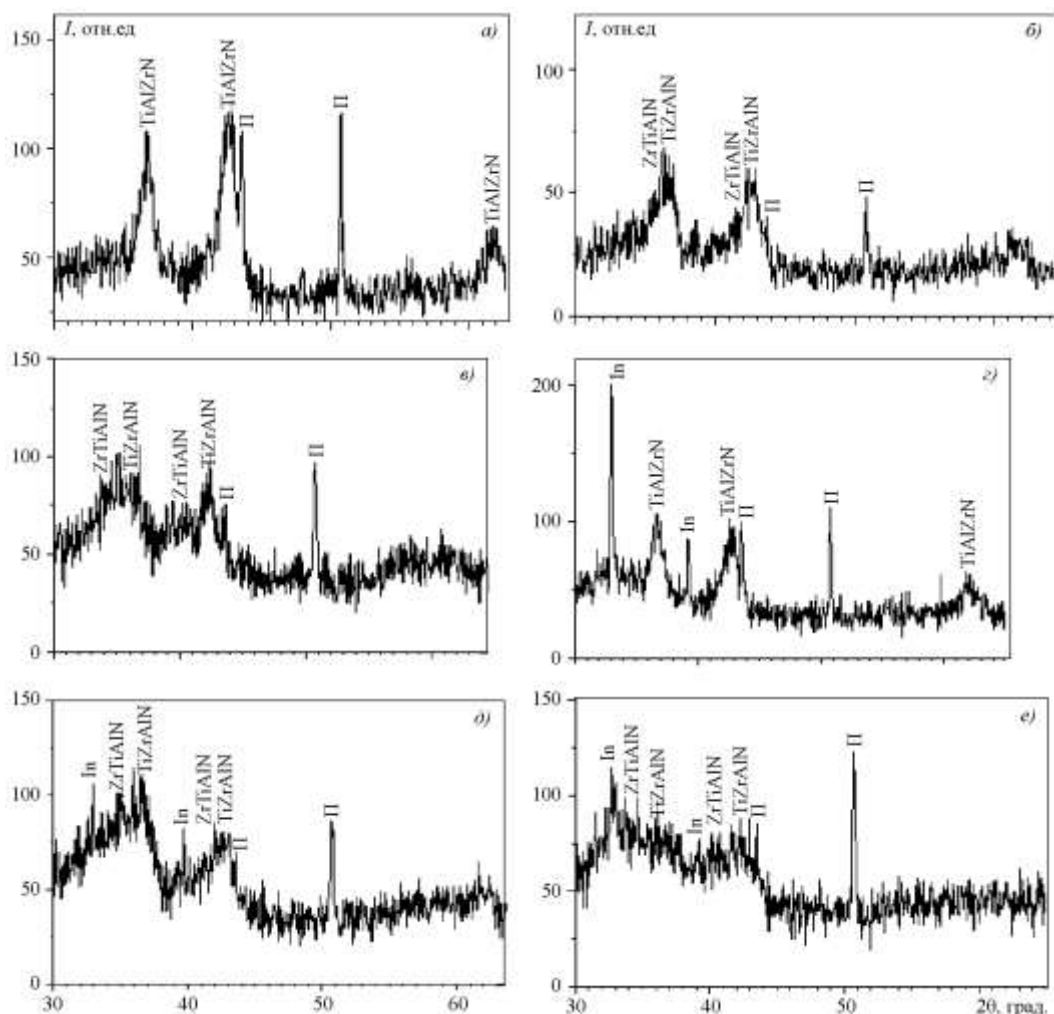


Рисунок 5.2 – Рентгенограммы покрытий TiAlZrN (а, б – образцы 1 и 2 соответственно) и TiAlZrN-InSn (в, г, д, е – образцы 5, 4, 6, 7 соответственно); П – подложка из стали X18H10T

На рисунке 5.2, г приведена рентгенограмма покрытия 4, на которой присутствуют рефлексы In. На рентгенограмме покрытия 3 выявлены идентичные рефлексы (на рисунке 5.2 не приведена). Это двухфазные покрытия, в которых кроме индия присутствует нитрид с периодом решетки, близким к периоду TiN ($\sim 4,24$ Å), и для которых отношение содержаний Al/Zr соответствует 1,8 (образец 4) и 2,5 (образец 3). На рисунке 5.2, д, е приведены рентгенограммы трехфазных покрытий TiAlZrN-InSn (образцы 6 и 7), для которых отношение содержаний Al/Zr соответствует значениям 0,9 и 1,6. В составе этих покрытий, как и в покрытии 5,

присутствуют два нитрида, один из которых TiAlZrN с периодом решетки, совпадающим с периодом для TiN ($\sim 4,24 \text{ \AA}$), а другой – ZrTiAlN с периодом $a = 4,32\text{--}4,58 \text{ \AA}$, а также рефлексy фазы InSn.

5.4. Трибологические характеристики и микротвердость

В результате трибологических испытаний наименьший коэффициент трения ($\mu \approx 0,20$) получен для покрытий TiAlZrN-InSn (рисунок 5.3, образцы 5 и 7). Коэффициент трения практически не изменяется в течение 50 000 циклов испытаний. Для покрытия 3 значение коэффициента трения сначала составило $\sim 0,25$, а затем в ходе притирки и процесса устранения выступов коэффициент трения снизился до $\sim 0,21$. Для покрытия 1 (TiAlZrN) коэффициент трения составил $\sim 0,24$, однако на графике заметны более значительные его флуктуации, чем у покрытий 5 и 7, вероятно связанные с накоплением продуктов износа в зоне контакта и выносом их за пределы пятна контакта.

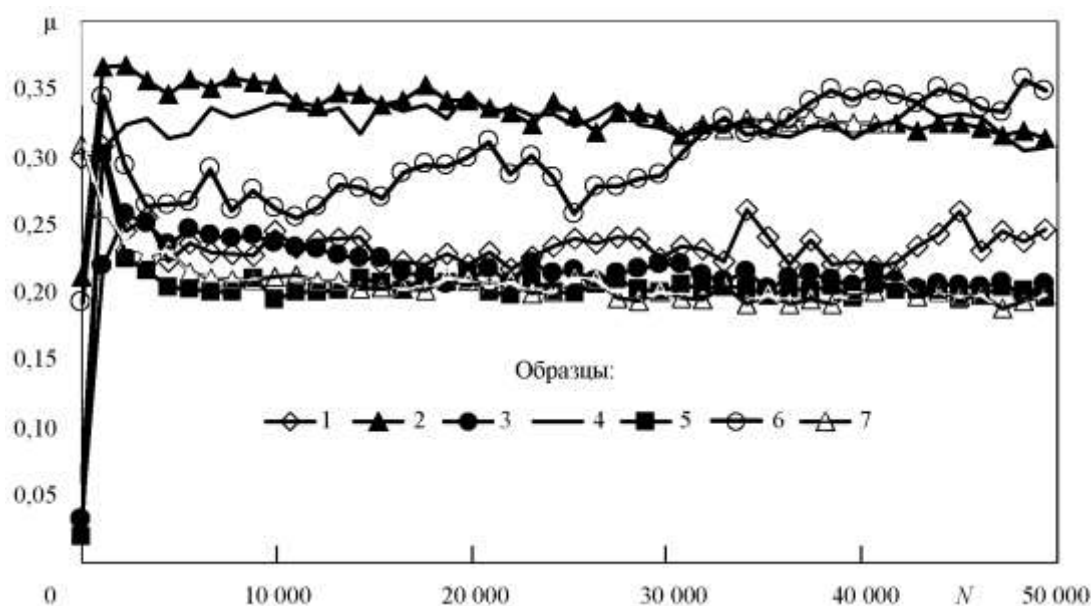


Рисунок 5.3 – Изменения коэффициента трения μ покрытий в зависимости от числа циклов испытания N

Для покрытий 4 и 6 коэффициент трения возрастает до 0,32 и до 0,33 для покрытия 2 (таблица 5.3). Из данных на рисунке 5.4 видно, что наименьший объемный износ имеют покрытия 5 и 7 (TiAlZrN-InSn), наибольший объемный

износ – покрытие 6, для которого получена также наибольшая глубина пятна износа (см. таблицу 5.3).

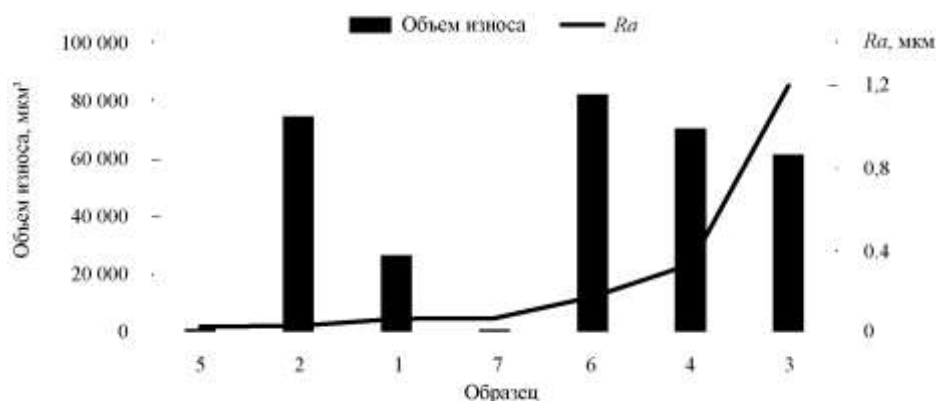


Рисунок 5.4 – Объемный износ покрытий и параметр шероховатости Ra

Выявлена сильная зависимость микротвердости покрытий от параметров структуры и состава, и ее значения варьировались в пределах 122–1056 HV_{0,05} (таблица 5.3). Наиболее высокая микротвердость получена для покрытия TiAlZrN (образец 2), а наименьшее значение у покрытия TiAlZrN-InSn (образец 3). Для покрытия 1 с однофазной структурой TiAlZrN микротвердость немного ниже, чем у двухфазного покрытия 2. Отмечено, что структура покрытий, отношение содержаний Al/Zr в которых варьируется в интервале 0,8–1,4 и в структуре которых содержатся два нитрида (один с периодом решетки, близким к периоду TiN (~4,24 Å), а период решетки другого имеет промежуточное значение между периодами TiN (~4,24 Å) и ZrN (~4,58 Å)), приводит к возрастанию микротвердости (см. образцы 2, 5). Для покрытия 5 в связи с наличием InSn отмечается ее небольшое снижение относительно значения для покрытия 2.

Микротвердость трехфазного покрытия 6 с отношением содержаний Al/Zr ≈ 0,94 и большим содержанием InSn уменьшилась до 500 HV_{0,05}. В то же время микротвердость трехфазного покрытия TiAlZrN-InSn (образец 7) при отношении содержаний Al/Zr ≈ 1,5, но при меньшем содержании индия, возросла.

Таблица 5.3 – Параметры объемного износа, коэффициенты трения μ , параметр шероховатости R_a , микротвердость $HV_{0,05}$ по Виккерсу и рассчитанные значения конфигурационной энтропии матриц покрытий S_{config}

Образец	Объём износа, мкм ³	Глубина пятна, мкм	μ	R_a , мкм	$HV_{0,05}$	S_{config}
1	26 832	2,5	0,24	0,07	916	1,15R
2	74 716	2,0	0,33	0,03	1056	1,18R
3	61 483	0,9	0,21	1,19	122	1,16R
4	70 527	2,1	0,32	0,33	813	1,15R
5	1 356	0	0,20	0,03	1013	1,25R
6	82 245	3,3	0,32	0,17	500	1,21R
7	1 057	0	0,20	0,07	821	1,25R

R – газовая постоянная.

Полученные значения микротвердости во многом коррелируют с данными по трению и износу. Так, образцы 5 и 7, для которых получены наименьшие величины коэффициента трения и износа, характеризуются и достаточно высоким уровнем твердости. При этом значения немного ниже, чем для покрытий без индия (образцы 1 и 2). Более высокая твердость образцов 2 и 5 может быть связана с двухфазной структурой этих покрытий, в которой алюминий присутствует, возможно, только в первом нитриде, а состав второго $Ti_xZr_{1-x}N$.

Улучшение трибологических характеристик трехфазного покрытия 7 может быть также связано с высоким содержанием алюминия, $Al/(Al+Ti) \approx 0,5$. Обычно при отношении содержаний $Al/(Al+Ti) = 0,45-0,7$ для покрытия $TiAlN$ характерна двухфазная структура – типа NaCl и вюрцита [145], в которой последняя фаза является «легко сдвигаемой» структурой и может способствовать улучшению трибологических характеристик.

В покрытиях $TiAlZrN-InSn$ получены достаточно высокие значения микротвердости, несмотря на наличие фазы $InSn$ в структуре. Это может быть связано с формированием среднеэнтропийной нитридной системы как во всем покрытии, так и локально. Обычно к среднеэнтропийным относятся материалы с $1,5R > S_{\text{config}} \geq 1R$, где R – универсальная газовая постоянная [151, 152]. Оценка

конфигурационной энтропии по данным РСА (см. таблицу 5.3) показала, что в полученных твердых нитридных матрицах могла сформироваться среднеэнтропийная система типа «коктейля». При этом наибольшие значения, равные $1,25R$, получены как раз для покрытий, характеризующихся значениями наименьшего износа и высокой микротвердости.

5.5. Выводы по главе 5

1. Распылением катодов ряда магнетронов (Ti, Al, Zr, InSn) получены тонкие композитные твердые смазочные покрытия (ТСП) TiAlZrN-InSn разных состава и структуры. Размер глобул и шероховатость структуры поверхности покрытий значительно возрастали при увеличении содержания индия и уменьшении отношения содержаний Al/Zr.

2. В зависимости от отношения содержаний основных компонентов получены следующие структуры покрытия: однофазная TiAlZrN с периодом решетки, близким к $a = 4,24 \text{ \AA}$, двухфазная с InSn и двухфазная, включающая нитриды с периодом решетки $a \approx 4,24 \text{ \AA}$ (TiAlZrN) и $a = 4,29\text{--}4,58 \text{ \AA}$ (ZrTiAlN), а также трехфазная с InSn.

3. Микротвердость покрытий сильно зависела от параметров структуры и состава и варьировалась в интервале от 122 до $1056 \text{ HV}_{0,05}$. Наибольшие значения получены для двухфазной нитридной структуры.

4. Значения коэффициента трения покрытий варьировались от 0,20 до 0,33. Наименьший износ получен для покрытий, содержащих две нитридные фазы и индий в количестве $<3,7 \text{ ат.}\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам сделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. В работе методом средне-частотного импульсного магнетронного распыления получены и исследованы наноструктурные твердосмазочные покрытия различных составов системы $(\text{Ti-Me})\text{N-MM}$, где Me – Al, Zr и MM – мягкие металлы Cu, In, Sn, Pb, получаемых комбинациями элементов покрытий: TiN—InSn—Cu , TiN—Pb—InSn—Cu , TiAlN—InSn , TiAlN—Pb—InSn , TiAlZrN и TiAlZrN—InSn .
2. Нанесение указанных покрытий толщиной ≈ 1 мкм на вращающиеся подложки размером $1,5 \times 20 \times 20$ мм из стали 08X18H10 (AISI 304) и ситалла СТ-32-11 проводили на установке магнетронного напыления с замкнутым полем УВМ-700-4М, оснащенной 4-мя прямоугольными магнетронами и протяженным ионным источником.
3. Варьированием режимов напыления получены столбчатые, столбчато-наноструктурные, прерывисто- и слоисто-столбчатые безтекстурные и композитные наноструктурные покрытия системы $(\text{Ti-Me})\text{N-MM}$ с различным элементным содержанием твердой матрицы и твердой смазки.
4. В покрытиях найдены фазы $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$, твердого раствора $\text{In}(\text{Sn})$, Pb и PbO. Рефлексы $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ соответствуют структуре вюрцита.
5. В зависимости от отношения содержаний основных компонентов получены следующие структуры TiAlZrN—InSn покрытия: однофазная TiAlZrN с периодом решетки, близким к $a = 4,24 \text{ \AA}$, двухфазная с InSn и двухфазная, включающая нитриды с периодом решетки $a \approx 4,24 \text{ \AA}$ (TiAlZrN) и $a = 4,29\text{--}4,58 \text{ \AA}$ (ZrTiAlN), а также трехфазная с InSn .
6. Показано, что при распылении в среднечастотном режиме существенное влияние на структуру и состав формируемых покрытий TiAlZrN-InSn оказал коэффициент заполнения, снижение которого с 80% до 60% (для Ti), 30% (для Al) и 30% (для Zr) привело к значительному увеличению отношения содержаний Al/Zr относительно остальных образцов.

7. Толщина покрытий, полученных на подложках, вращающихся против часовой стрелки, выше, чем в случае их вращения по часовой стрелке, при этом добавление свинца приводит к увеличению толщины покрытия на $\geq 60\%$ и его шероховатости в ≈ 2 раза (по параметру S_a).

8. Размер глобул и шероховатость структуры поверхности покрытий TiAlZrN—InSn значительно возрастали при увеличении содержания индия и уменьшении отношения содержаний Al/Zr. Для покрытий без добавления индия «глобулярность» поверхности отсутствовала и шероховатость пленки соответствовала исходной шероховатости подложки.

9. Микротвердость покрытий TiN—InSn—Cu составила 239-275 HV_{0,05}, покрытий - TiAlN—InSn 280-382 HV_{0,05}, а для покрытий TiAlZrN—InSn выявлена сильная зависимость их микротвердости от параметров структуры и состава, и ее значения варьировались в пределах 122-1056 HV_{0,05}, что указывает на то, что нанокристаллическая структура не обеспечила высокую микротвердость покрытий, и зависит от режима напыления и направления вращения подложки, которая на $\approx 10—15\%$ выше у покрытий, полученных при вращении подложки против часовой стрелки.

10. Микротвердость покрытия TiN—Pb—InSn—Cu несколько выше, чем покрытия TiN—InSn—Cu, полученного при идентичных параметрах нанесения: 263 и 257 HV соответственно (возможно, из-за увеличения толщины покрытия TiN—Pb—InSn—Cu).

11. Коэффициент трения покрытий TiN—InSn—Cu на базе 50000 циклов возвратно-поступательного перемещения $\mu \approx 0,20—0,23$ в зависимости от режима напыления и направления вращения подложки, наименьшее значение ($\mu \approx 0,20$) отмечено у покрытия TiN—Cu—InSn, полученного на подложке, вращаемой против часовой стрелки, а коэффициент трения покрытия TiN—Pb—InSn—Cu $\mu \approx 0,30$.

12. Наименьший коэффициент трения ($\mu \approx 0,20$) и высокая стабильность трибологических характеристик получены у покрытия TiAlN—InSn при атомном

соотношении в нем $Al/(Al+Ti) \approx 0,53$.

13. Значения коэффициента трения TiAlZrN-InSn покрытий варьировались от 0,20 до 0,33. Наименьший износ получен для покрытий, содержащих две нитридные фазы и индий в количестве $<3,7$ ат. %.

14. Коэффициент трения и объемный износ покрытия зависят от направления возвратно-поступательного перемещения контртела: вдоль, поперек и под углом 45° относительно главной оси образца: коэффициент трения изменяется от 0,1 до 0,35. Различие в зависимости коэффициента трения и объемного износа от направления перемещения контртела отмечено в основном у покрытий, осажденных при вращении подложки по часовой стрелке.

15. С увеличением температуры испытаний до 100 и 200 $^\circ\text{C}$ износ покрытия TiAlN—InSn уменьшался, чему могли способствовать структура вюрцита с низкой прочностью на сдвиг и формирование оксидов и оксинитридов компонентов системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin L., Kim D.E., Kim W.K., Jun S.C. Friction and wear characteristics of multi-layer graphene films investigated by atomic force microscopy // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205(20). – P. 4864-4869. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.092
2. Penkov O.V., Kim H.J., Kim D.E. Tribology of grapheme: A review // *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing (IJPEM)*. – 2014. – Vol. 15. – P. 577-585. DOI: 10.1007/s12541-014-0373-2
3. Penkov O.V., Devizenko A.Y., Khadem M., Zubarev E.N., Kondratenko V. V., Kim D.E. Toward zero micro/macro- scale wear using periodic nano-layered coatings // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2015. – Vol. 7(32). – P. 18136-18144. DOI: 10.1021/acsami.5b05599
4. Kot M., Major L., Lackner J., Rakowski W. Carbon based coatings with improved fracture and wear resistance // *Innovations in Biomedical Engineering*. – 2017. – Vol. 526. P. 40-48. DOI: 10.1007/978-3-319-47154-9_6
5. Penkov O.V., Bugayev Y.A., Zhuravel I., Kondratenko V.V., Amanov A., Kim D. E. Friction and wear characteristics of C/Si Bi-layer coatings deposited on silicon substrate by dc magnetron sputtering // *Tribology Letter*. – 2012. – Vol. 48. P. 123–131. DOI: 10.1007/s11249-012-0008-7
6. Holleck H., Schier V. Multilayer PVD coatings for wear protection // *Surface and Coating Technology*. – 1995. – Vol. 76-77. – P. 328–336. DOI: 10.1016/0257-8972(95)02555-3
7. Voevodin A.A., Schneider J.M., Rebholz C., Matthews A. Multilayer composite ceramic-metal-DLC coatings for sliding wear applications // *Tribology International*. – 1996. – Vol. 29. – P. 559–570. DOI: 10.1016/0301-679X(95)00121-J
8. Habing K.H., Meier G. Possibilities of model wear testing for preselection of hard coatings for cutting tools // *Surface and Coating Technology*. – 1993. – Vol. 62. – P. 428–437. DOI: 10.1016/0257-8972(93)90279-W
9. Watanabe S., Noshiro J., Miyake S. Tribological characteristics of

WS₂/MoS₂ solid lubricating multilayer films // Surface and Coating Technology. – 2024. – Vol. 183. – P. 347–351. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.063

10. Kim H.J., Shin D.G., Kim D.E. Frictional behavior between silicon and steel coated with graphene oxide in dry sliding and water lubrication conditions // International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology (IJPEM-GT). – 2016. – Vol. 3. – P. 91–97. DOI: 10.1007/s40684-016-0012-8

11. Penkov O.V., Pukha V.E., Starikova S.L., Khadem M., Starikov V.V., Maleev M.V., Kim D.E. Highly wear-resistant and biocompatible carbon nanocomposite coatings for dental implants // Biomaterials. – 2016. – Vol. 102. – P. 130–136. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2016.06.029

12. Khadem M., Penkov O.V., Pukha V.E., Maleev M.V., Kim D.E. Ultra-thin nano-patterned wear-protective diamond-like carbon coatings deposited on glass using a C60 ion beam // Carbon. – 2014. – Vol. 80. – P. 534–543. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.08.093

13. Fan X., Xue Q., Wang L. Carbon-based solid-liquid lubricating coatings for space applications—A review // Friction. – 2015. – Vol. 3. – P. 191–207. DOI: 10.1007/s40544-015-0079-1

14. Khun N.W., Liu E. Tribological properties of platinum/ruthenium/nitrogen doped diamond-like carbon thin films deposited with different negative substrate biases // Friction. – 2014. – Vol. 2. – P. 317–329. DOI: 10.1007/s40544-014-0059-x

15. Munz W.D. Titanium aluminum nitride films: a new alternative to TiN coatings // Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films. – 1986. – Vol. 4. – P. 2717–2725. DOI: 10.1116/1.573713

16. Sundgren J.-E., Birch J., Håkansson G., Hultman L., Helmersson U. Growth, structural characterization and properties of hard and wear-protective layered materials // Thin Solid Films. – 1990. – Vol. 193. – P. 818–831. DOI: 10.1016/0040-6090(90)90235-6

17. Hedenqvist P., Bromark M., Olsson M., Hogmark S., Bergmann E. Mechanical and tribological characterization of low-temperature deposited PVD TiN

coatings // Surface and Coatings Technology. – 1994. – Vol. 63. – P. 115–122. DOI: 10.1016/S0257-8972(05)80015-5

18. Santhanam A.T., Application of transition metal carbides and nitrides in industrial tools // The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. – 1996. – P. 28–52. DOI: 10.1007/978-94-009-1565-7_2

19. Kral C., Lengauer W., Rafaja D., Ettmayer P. Critical review on the elastic properties of transition metal carbides, nitrides and carbonitrides // ChemInform. – 1998. – Vol. 265. P. 215–233. DOI: 10.1002/chin.199820275

20. Hultman L. Thermal stability of nitride thin films // Vacuum. – 2000. – Vol. 57. P. 1–30. DOI: 10.1016/S0042-207X(00)00143-3

21. Kutschej K., Mayrhofer P., Kathrein M., Polcik P., Mitterer C. A new low-friction concept for $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ based coatings in high-temperature applications // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 188. – P. 358–363. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.022

22. Polcar T., Kubart T., Novak R., Kopecky L., Šíroky P. Comparison of tribological behaviour of TiN, TiCN and CrN at elevated temperatures // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 193. – P. 192–199(2005). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.098

23. Kutschej K., Mitterer C., Mulligan C.P., Gall D. High-temperature tribological behavior of CrN-Ag self-lubricating coatings // Advanced Engineering Materials. – 2006. – Vol. 8. – P. 1125–1129. DOI: 10.1002/adem.200600131

24. Mei A., Howe B., Zhang C., Sardela M., Eckstein J., Hultman L., Rockett A., Petrov I., Greene J. Physical properties of epitaxial ZrN/MgO (001) layers grown by reactive magnetron sputtering // Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films. – 2013. – Vol. 31. – P. 061516. DOI: 10.1116/1.4825349

25. Mei A., Rockett A., Hultman L., Petrov I., Greene J. Electron/phonon coupling in group-IV transition-metal and rare-earth nitrides // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – P. 193708. DOI: 10.1063/1.4832778

26. Mei A., Hellman O., Schlepütz C., Rockett A., Chiang T.-C., Hultman L., Petrov I., Greene J.E. Reflection thermal diffuse x-ray scattering for quantitative determination of phonon dispersion relations // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 92. – P. 174301. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.174301
27. Mikula M., Plasienka D., Sangiovanni D.G., Sahul M., Roch T., Truchly M., Gregor M., Caplovic L., Plecenik A., Kus P., et al. Toughness enhancement in highly NbN-alloyed Ti-Al-N hard coatings // *Acta Materials*. – 2016. – Vol. 121. P. 59–67. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.084
28. Zheng Q., Mei A.B., Tuteja M., Sangiovanni D.G., Hultman L., Petrov I., Greene J.E., Cahill D.G. Phonon and electron contributions to the thermal conductivity of VN_x epitaxial layers // *Physical Review Materials*. – 2017. – Vol. 1. – P. 065002. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.065002
29. Tareen A.K., Priyanga G.S., Behara S., Thomas T., Yang M. Mixed ternary transition metal nitrides: a comprehensive review of synthesis, electronic structure, and properties of engineering relevance // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2018. – Vol. 53. – P. 1–26. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2018.11.001
30. Villamayor M.M.S., Keraudy J., Shimizu T., Viloan R.P.B., Boyd R., Lundin D., Greene J.E., Petrov I., Helmersson U. Low temperature ($T_s/T_m < 0.1$) epitaxial growth of HfN/MgO(001) via reactive HiPIMS with metal-ion synchronized substrate bias // *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*. – 2018. – Vol. 36. – P. 061511. DOI: 10.1116/1.5052702
31. Löffler F.H. Systematic approach to improve the performance of PVD coatings for tool applications // *Surface and Coatings Technology*. – 1994. – Vol. 68. – P. 729–740. DOI: 10.1016/0257-8972(94)90246-1
32. Holleck H. Material selection for hard coatings // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1986. – Vol. 4. – P. 2661–2669. DOI: 10.1116/1.573700
33. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings // *Progress in Materials Science*. – 2006. – Vol. 51. – P. 1032–1114. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2006.02.002

34. Vepřek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 268. – P. 64–71. DOI: 10.1016/0040-6090(95)06695-0
35. Jehn H.A. Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 131. – P. 433–440. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00783-0
36. Donnet C., Erdemir A. Solid lubricant coatings: recent developments and future trends // *Tribology Letters*. – 2004. – Vol. 17. – P. 389–397. DOI: 10.1023/B:TRIL.0000044487.32514.1d
37. Shin C.S., Rudenja S., Gall D., Hellgren N., Lee T.Y., Petrov I., Greene J.E., Growth, surface morphology, and electrical resistivity of fully strained substoichiometric epitaxial TiN_x ($0.67 \leq x < 1.0$) layers on $\text{MgO}(001)$ // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol. 95. – P. 356–362. DOI: 10.1063/1.1629155
38. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 476. – P. 1–29. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.10.053
39. Hauert R., Patscheider J. From alloying to nanocomposites—improved performance of hard coatings // *Advanced Engineering Materials*. – 2000. – Vol. 2. – P. 247–259. DOI: 10.1002/(SICI)1527-2648(200005)2:53.0.CO;2-U
40. Hultman L. Synthesis, structure, and properties of super-hard superlattices coatings // *Nanostructured Coatings*. – 2006. – P. 539–554. DOI: 10.1007/0-387-48756-5_13
41. Hultman L., Bareno J., Flink A., Soderberg H., Larsson K., Petrova V., Oden M., Greene J.E., Petrov I. Interface structure in superhard TiN-SiN nanolaminates and nanocomposites: Film growth experiments and ab initio calculations // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 75. – P. 155437. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.155437
42. Raveh A., Zukerman I., Shneck R., Avni R., Fried I. Thermal stability of nanostructured superhard coatings: a review // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – P. 6136–6142. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.131

43. Steyer P., Mege A., Pech D., Mendibide C., Fontaine J., Pierson J.F., Esnouf C., Goudeau R. Influence of the nanostructuration of PVD hard TiN-based films on the durability of coated steel // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 2268–2277. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.073
44. Zhang R., Sheng S., Veprek S. Stability of Ti–B–N solid solutions and the formation of nc-TiN/a-BN nanocomposites studied by combined ab initio and thermodynamic calculations // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56. – P. 4440–4449. DOI: 10.1016/j.actamat.2008.04.066
45. Stueber M., Holleck H., Leiste H., Seemann K., Ulrich S., Ziebert C. Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 483. – P. 321–333. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.08.133
46. Li Z., Munroe P., Jiang Z.-T., Zhao X., Xu J., Zhou Z.-F., Jiang J.-Q., Fang F., Xie Z.-H. Designing superhard, self-toughening CrAlN coatings through grain boundary engineering // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60. – P. 5735–5744. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.06.049
47. Grossman J.C., Mizel A., Côté M., Cohen M.L., Louie S.G. Transition metals and their carbides and nitrides: trends in electronic and structural properties // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 60. – P. 6343–6347. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.6343
48. Jhi S.-H., Ihm J., Louie S.G., Cohen M.L. Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides // *Nature*. – 1999. – Vol. 399. – P. 132–134. DOI: 10.1038/20148
49. Knotek O., Löffler F., Barimani C., Kraemer G. Hard coatings for cutting and forming tools by PVD arc processes // *Materials Science Forum*. – 1997. – Vol. 246. – P. 29–60. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.246.29
50. Jindal P., Santhanam A., Schleinkofer U., Shuster A., et al., Performance of PVD TiN, TiCN, and TiAlN coated cemented carbide tools in turning // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 1999. – Vol. 17. – P. 163–170. DOI: 10.1016/S0263-4368(99)00008-6

51. Hugosson H.W., Jansson U., Johansson B., Eriksson O. Restricting dislocation movement in transition metal carbides by phase stability tuning // *Science*. – 2001. – Vol. 293. – P. 2434–2437. DOI: 10.1126/science.1060512
52. Joelsson T., Hultman L., Hugosson H.W., Molina-Aldareguia J.M. Phase stability tuning in the NbZrN thin-film system for large stacking fault density and enhanced mechanical strength // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 86. – P. 131922. DOI: 10.1063/1.1884743
53. Mirkarimi P., Hultman L., Barnett S. Enhanced hardness in lattice-matched singlecrystal TiN/V_{0.6}Nb_{0.4}N superlattices // *Applied Physics Letters*. – 1990. – Vol. 57. – P. 2654–2656. DOI: 10.1063/1.104189
54. Jhi S.H., Louie S.G., Cohen M.L., Ihm J. Vacancy hardening and softening in transition metal carbides and nitrides // *Physical Review Letters*. – 2001. – Vol. 86. – P. 3348–3351. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.3348
55. Shin C.S., Gall D., Hellgren N., Patscheider J., Petrov I., Greene J.E. Vacancy hardening in single-crystal TiN_x(001) layers // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93. – P. 6025–6028. DOI: 10.1063/1.1568521
56. Lee T., Ohmori K., Shin C.S., Cahill D.G., Petrov I., Greene J.E. Elastic constants of single-crystal TiN_x(001) ($0.67 \leq x \leq 1.0$) determined as a function of x by picosecond ultrasonic measurements // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71. – P. 144106. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.144106
57. Clegg W.J. Materials science - controlling cracks in ceramics // *Science*. – 1999. – Vol. 286. – P. 1097–1099. DOI: 10.1126/science.286.5442.1097
58. Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H. Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 198. – P. 2–8. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.10.020
59. Wang Y.X., Zhang S. Toward hard yet tough ceramic coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 258. – P. 1–16. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.07.007

60. Vepřek S., Reiprich S., Shizhi L. Superhard nanocrystalline composite materials: the TiN/Si₃N₄ system // *Applied Physics Letters*. – 1995. – Vol. 66. – P. 2640–2642. DOI: 10.1063/1.113110
61. Veprek S., Niederhofer A., Moto K., Bolom T., Männling H.-D., Nesladek P., Dollinger G., Bergmaier A. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ nanocomposites with $H_V=80$ to ≥ 105 GPa // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 133. – P. 152–159. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00957-9
62. Zhang S., Bui X.L., Fu Y.Q. Magnetron-sputtered nc-TiC/a-C(Al) tough nanocomposite coatings // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 467. – P. 261–266. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.04.007
63. Zhou Q., Qian L., Tan J., Meng J., Zhang F. Inconsistent effects of mechanical stability of retained austenite on ductility and toughness of transformation-induced plasticity steels // *Materials Science and Engineering A*. – 2013. – Vol. 578. – P. 370–376. DOI: 10.1016/j.msea.2013.04.096
64. Silvestroni L., Pienti L., Guicciardi S., Sciti D. Strength and toughness: the challenging case of TaC-based composites // *Composites Part B Engineering*. – 2015. – Vol. 72. – P. 10–20. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.11.043
65. Bakhit B., Engberg D.L., Lu J., Rosen J., Högberg H., Hultman L., Petrov I., Greene J., Greczynski G. Strategy for simultaneously increasing both hardness and toughness in ZrB₂-rich Zr_{1-x}Ta_xB_y thin films // *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*. – 2019. – Vol. 37. – P. 031506. DOI: 10.1116/1.5093170
66. Hogmark S., Jacobson S., Larsson M. Design and evaluation of tribological coatings // *Wear*. – 2000. – Vol. 246. – P. 20–33. DOI: 10.1016/S0043-1648(00)00505-6
67. Cheng Y.H., Browne T., Heckerman B., Bowman C., Gorokhovskiy V., Meletis E.I. Mechanical and tribological properties of TiN/Ti multilayer coating // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 205. – P. 146–151. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.06.023

68. Zhang S., Byon E., Li M., He Y., Cai F., Wang L., Li H., Si S. Realization of superhard nanocomposites with sufficient toughness: Superlattice nanocrystal-TiN/amorphous-(W, Ti)C_{0.83} films // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519. – P. 1901–1906. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.10.024
69. Daniel R., Meindlhumer M., Zalesak J., Sartory B., Zeilinger A., Mittererv, Keckes J. Fracture toughness enhancement of brittle nanostructured materials by spatial heterogeneity: a micromechanical proof for CrN/Cr and TiN/SiO_x multilayers // *Materials & Design*. – 2016. – Vol. 104. – P. 227–234. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.05.029
70. Hahn R., Bartosik M., Soler R., Kirchlechner C., Dehm G., Mayrhofer P.H. Superlattice effect for enhanced fracture toughness of hard coatings // *Scripta Materialia*. – 2016. – Vol. 124. – P. 67–70. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.06.030
71. Ji Z., Haynes J.A., Ferber M.K., Rigsbee J.M. Metastable tetragonal zirconia formation and transformation in reactively sputter deposited zirconia coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 135. – P. 109–117. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00910-5
72. Bartosik M., Rumeau C., Hahn R., Zhang Z., Mayrhofer P. Fracture toughness and structural evolution in the TiAlN system upon annealing // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – P. 16476. DOI: 10.1038/s41598-017-16751-1
73. Buchinger J., Koutná N., Chen Z., Zhang Z., Mayrhofer P.H., Holec D., Bartosik M. Toughness enhancement in TiN/WN superlattice thin films // *Acta Materialia*. – 2019. – Vol. 172. – P. 18–29. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.04.028
74. Kobrin P., Harker A.B. The effects of thin compressive films on indentation fracture toughness measurements // *Journal of Materials Science*. – 1989. – Vol. 24. – P. 1363–1367. DOI: 10.1007/BF02397072
75. Abe O., Ohwa Y. Oxidation of NiAl/Al₂O₃ composites for controlled development of surface layers and toughening // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 172. – P. 553–556. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.02.062
76. Beake B.D., Vishnyakov V.M., Harris A.J. Relationship between mechanical properties of thin nitride-based films and their behaviour in nano-scratch tests

// Tribology International. – 2011. – Vol. 44. – P. 468–475. DOI: 10.1016/j.triboint.2010.12.002

77. Meindlhumer M., Zalesak J., Pitonak R., Todt J., Sartory B., Burghammer M., Stark A., Schell N., Daniel R., Keckes J.F. Biomimetic hard and tough nanoceramic Ti–Al–N film with self-assembled six-level hierarchy // Nanoscale. – 2019. – Vol. 11. – P. 7986–7995. DOI: 10.1039/C8NR10339A

78. Daniel R., Meindlhumer M., Baumegeger W., Zalesak J., Sartory B., Burghammer M., Mitterer C., Keckes J. Grain boundary design of thin films: using tilted brittle interfaces for multiple crack deflection toughening // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 122. – P. 130–137. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.09.027

79. Zhou H., Qu S., Yang W. Toughening by nano-scaled twin boundaries in nanocrystals // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – Vol. 18. – P. 065002. DOI: 10.1088/0965-0393/18/6/065002

80. Watanabe T., Tsurekawa S. Toughening of brittle materials by grain boundary engineering // Materials Science and Engineering A. – 2004. – Vol. 387. – P. 447–455(2004). DOI: 10.1016/j.msea.2004.01.140

81. Zhang S., Wang H.L., Ong S.E., Sun D., Bui X.L. Hard yet tough nanocomposite coatings - present status and future trends // Plasma Processes and Polymers. – 2007. – Vol. 4. – P. 219–228. DOI: 10.1002/ppap.200600179

82. Aouadi S.M., Luster B., Kohli P., Muratore C., Voevodin A.A. Progress in the development of adaptive nitride-based coatings for high temperature tribological applications // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol. 204. – P. 962–968. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.04.010

83. Bouzakis K.-D., Michailidis N., Skordaris G., Bouzakis E., Biermann D., M'Saoubi R. Cutting with coated tools: Coating technologies, characterization methods and performance optimization // CIRP Annals — Manufacturing Technology. – 2012. – Vol. 61. – P. 703–723. DOI: 10.1016/j.cirp.2012.05.006

84. Kutschej K., Fateh N., Mayrhofer P.H., Kathrein M., Polcik P., Mitterer C. Comparative study of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings alloyed with Hf, Nb, and B // Surface and

Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 113-117. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.072

85. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M., Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 211. – P. 117-121. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.033

86. Ouyang J.H., Murakami T., Sasaki S. High-temperature tribological properties of a cathodic arc ion-plated (V, Ti)N coating // Wear. – 2007. – Vol. 263. – P. 1347-1353. DOI: 10.1016/j.wear.2006.12.031

87. Fateh N., Fontalvo G.A., Gassner G., Mitterer C. The beneficial effect of high-temperature oxidation on the tribological behaviour of V and VN coatings // Tribology Letters. – 2007. – Vol. 28. – P. 1-7. DOI: 10.1007/s11249-007-9241-x

88. Kutschej K., Mayrhofer P.H., Kathrein M., Polcik P., Mitterer C. Influence of oxide phase formation on the tribological behaviour of Ti-Al-V-N coatings // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 1731-1737. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.044

89. Mayrhofer P.H., Hovsepian P.E., Mitterer C., Munz W.D. Calorimetric evidence for frictional self-adaptation of TiAlN/ VN superlattice coatings // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 177-178. – P. 341-347. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.024

90. Tillmann W., Momeni S., Hoffmann F. A study of mechanical and tribological properties of self-lubricating TiAlVN coatings at elevated temperatures // Tribology International. – 2013. – Vol. 66. – P. 324-329. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.012

91. Becker D. Wear of nanostructured composite tool coatings // Wear. – 2013. – Vol. 304. – P. 88-95. DOI: 10.1016/j.wear.2013.04.019

92. Bobzin K., Bagcivan N., Ewering M., Brugnara R.H. Vanadium alloyed PVD CrAlN coatings for friction reduction in metal forming applications // Tribology in Industry. – 2012. – Vol. 34. – P. 101-107.

93. Stone D.S., Migas J., Martini A., Smith T.M., et al. Adaptive NbN/Ag coatings for high temperature tribological applications // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206. – P. 4316-4321. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.04.054
94. Stone D.S., Harbin S., Mohseni H., Mogonye J.-E., et al. Lubricious silver tantalate films for extreme temperature applications // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 217. – P. 140-146. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.12.004
95. Subramanian C., Strafford K. Review of multicomponent and multilayer coatings for tribological applications // Wear. – 1993. – Vol. 165. – P. 85–95. DOI: 10.1016/0043-1648(93)90376-W
96. Deng J., Braun M. DLC multilayer coatings for wear protection // Diamond and Related Materials. – 1995. – Vol. 4. – P. 936–943. DOI: 10.1016/0925-9635(94)00256-8
97. Wiklund U., Gunnars J., Hogmark S. Influence of residual stresses on fracture and delamination of thin hard coatings // Wear. – 1999. – Vol. 232. – P. 262–269. DOI: 10.1016/S0043-1648(99)00155-6
98. Yang S., Teer D. Investigation of sputtered carbon and carbon/chromium multi-layered coatings // Surface and Coating Technology. – 2000. – Vol. 131. – P. 412–416. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00859-8
99. Su Y.L., Yao S.H., Leu Z.L., Wei C.S., Wu C.T. Comparison of tribological behavior of three films-TiN, TiCN and CrN-grown by physical vapor deposition // Wear. – 1997. – Vol. 213. – P. 165–174. DOI: 10.1016/S0043-1648(97)00182-8
100. Su Y., Kao W. Optimum multilayer TiN-TiCN coatings for wear resistance and actual application // Wear. – 1998. – Vol. 223. – P. 119–130. DOI: 10.1016/S0043-1648(98)00276-2
101. Huang R., Chan C., Lee C.H., Gong J., Lai K.H., Lee S.H., Li K.Y., Wen L. S., Lin C. Wear-resistant multilayered diamond-like carbon coating prepared by pulse biased arc ion plating // Diamond and Related Materials. – 2001. – Vol. 10. – P. 1850–1854. DOI: 10.1016/S0925-9635(01)00458-7

102. Bao M., Xu H., Zhang H., Liu X., Tian L., Zeng Z., Song Y. Tribological behavior at elevated temperature of multilayer TiCN/TiC/TiN hard coatings produced by chemical vapor deposition // *Thin Solid Film.* – 2011. – Vol. 520. – P. 833–836. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.04.165
103. Liu H., Jiang Y., Zhou R., Tang B. Wear behaviour and rolling contact fatigue life of Ti/TiN/DLC multilayer films fabricated on bearing steel by PIIID // *Vacuum.* – 2012. – Vol. 86. – P. 848–853. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.02.015
104. Voevodin A., Walck S., Zabinski J. Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact loads // *Wear.* – 1997. – Vol. 203–204. – P. 516–527. DOI: 10.1016/S0043-1648(96)07425-X
105. Bemporad E., Sebastiani M., Pecchio C., De Rossi S. High thickness Ti/TiN multilayer thin coatings for wear resistant applications // *Surface and Coatings Technology.* – 2006. – Vol. 201. – P. 2155–2165. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.03.042
106. Dekempeneer E., Van Acker K., Vercammen K., Meneve J., Neerincx D., Eufinger S., Pappaert W., Sercu M., Smeets J. Abrasion resistant low friction diamond-like multilayers // *Surface and Coatings Technology.* – 2001. – Vol. 142–144. – P. 669–673. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01141-0
107. Paldey S., Deevi S. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: A review // *Materials Science and Engineering A.* – 2003. – Vol. 342. – P. 58–79. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00259-9
108. Guan X., Wang Y., Zhang G., Jiang X., Wang L., Xue Q. Microstructures and properties of Zr/CrN multilayer coatings fabricated by multi-arc ion plating // *Tribology International.* – 2017. – Vol. 106. – P. 78–87. DOI: 10.1016/j.triboint.2016.10.036
109. Shugurov A.R., Panin A.V., Evtushenko O.V., Sergeev V.P., Martynyak R. M. Effect of the number of layers in Zr-Y-O/Si-Al-N multilayer coatings on their mechanical properties and wear resistance // *Journal of Friction and Wear.* – 2014. – Vol. 35. – P. 426–433. DOI: 10.3103/S1068366614050146

110. Li F., Zhang S., Kong J., Zhang Y., Zhang W. Multilayer DLC coatings via alternating bias during magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519. – P. 4910–4916. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.052
111. Paulitsch J., Schenkel M., Schintlmeister A., Hutter H., Mayrhofer P.H. Low friction CrN/TiN multilayer coatings prepared by a hybrid high power impulse magnetron sputtering/DC magnetron sputtering deposition technique // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 518. – P. 5553–5557. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.05.061
112. Latteman M., Ehiasarian A.P., Bohlmark J., Persson P.A.O, Helmersson U. Investigation of high power impulse magnetron sputtering pretreated interfaces for adhesion enhancement of hard coatings on steel // *Surface Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200. – P. 6495–6499. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.082
113. Wang C., Brault P., Zaepffel C., Thiault J., Pineau A., Sauvage T. Deposition and structure of W–Cu multilayer coatings by magnetron sputtering // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – Vol. 36. – P. 2709–2713. DOI: 10.1088/0022-3727/36/21/018
114. Kelly P.J., Arnell R.D. Control of the structure and properties of aluminum oxide coatings deposited by pulsed magnetron sputtering // *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*. – 1999. – Vol. 17. – P. 945-953. DOI: 10.1116/1.581669
115. Bradley J.W., Bäcker H., Kelly P.J., Arnell R.D. Time-resolved Langmuir probe measurements at the substrate position in a pulsed mid-frequency DC magnetron plasma // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 135. – P. 221-228. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00990-7
116. Kelly P.J., Hall R., O'Brien J., Bradley J.W., Roche G., Arnell R.D. Substrate effects during mid-frequency pulsed DC biasing // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 142–144. – P. 635-641. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01154-9
117. Kelly P.J., Arnell R.D. The effect of bias voltage on the structure of closed-field unbalanced magnetron sputtered films // *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*. – 1998. – Vol. 16(5). – P. 2858-2869. DOI: 10.1116/

1.581432

118. Karkari S.K., Velushka A., Bradley J.W. Measurement of the plasma potential adjacent to the substrate in a midfrequency bipolar pulsed magnetron // *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*. – 2003. – Vol. 21(6). – P. L28-L32. DOI: 10.1116/1.1622673

119. Arnell R.D., Kelly P.J., Bradley J.W. Recent developments in pulsed magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 188. – P. 158-163. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.010

120. Zheng J., Hao J., Liu X., Liu W. Properties of TiN/TiCN multilayer films by direct current magnetron sputtering // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2012. – Vol. 45. – P. 095303–095312. DOI: 10.1088/0022-3727/45/9/095303

121. Cheng Y., Browne T., Heckerman B., Bowman C., Gorokhovskiy V., Meletis E.I. Mechanical and tribological properties of TiN/Ti multilayer coating // *Surface Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 205. – P. 146–151. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.06.023

122. Kot M., Major L., Lackner J. The tribological phenomena of a new type of TiN/a-C:H multilayer coatings // *Materials and Design*. – 2013. – Vol. 51. – P. 280–286. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.04.008

123. Al-Bukhaiti M.A., Al-Hatab K.A., Tillmann W., Hoffmann F., Sprute T. Tribological and mechanical properties of Ti/TiAlN/TiAlCN nanoscale multilayer PVD coatings deposited on AISI H11 hot work tool steel // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 318. – P. 180–190. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.03.026

124. Chu K., Shen Y. Mechanical and tribological properties of nanostructured TiN/TiBN multilayer films // *Wear*. – 2008. – Vol. 265. – P. 516–524. DOI: 10.1016/j.wear.2007.11.021

125. Zhang G., Li B., Jiang B., Chen D., Yan F. Microstructure and mechanical properties of multilayer Ti(C, N) films by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2010. – Vol. 26. – P. 119–124. DOI: 10.1016/S1005-0302(10)60019-9

126. Liu D., Tu J., Gu C.D., Chen R., Hong C.F. Tribological and mechanical behaviors of TiN/CN_x multilayer films deposited by magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 509. – P. 4842–4848. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.039
127. Kumar D., Dinesh Kumar N., Kalaiselvam S., Radhika R., Dash S., Tyagi A. K., Jayavel R. Reactive magnetron sputtered wear resistant multilayer transition metal carbide coatings: microstructure and tribo-mechanical properties // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 81790–81801. DOI: 10.1039/C5RA16465F
128. Willey Yun Hsien Liew, Hooi Peng Lim, Gan Jet Hong Melvinb, Jedol Dayou, Zhong-Tao Jiang Thermal stability, mechanical properties, and tribological performance of TiAlXN coatings: understanding the effects of alloying additions // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2022. – Vol. 17. – P. 961-1012. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.01.005
129. Vahid Attari, Aitor Cruzado, Raymundo Arroyave Exploration of the Microstructure Space in TiAlZrN Ultra-Hard Nanostructured Coatings // *Acta Materialia*. – 2019. – Vol. 174. – P. 459-479. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.05.047
130. R. Forsén, Mechanical Properties and Thermal Stability of Reactive Arc Evaporated Ti-Cr-Al-N Coatings // Ph.D. thesis, Linköping studies in science and technology Licentiate thesis. – 2012. – No. 1546. – P. 1-37.
131. Yang B., Chen L., Xu Y.X., Peng Y.B., Fen J.C., Du Y., Wu M.J. Effect of Zr on Structure and Properties of Ti–Al–N coatings with Varied Bias // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – Vol. 38. – P. 81–86. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.01.002
132. Lind H., Tasnadi F., Abrikosov I. Systematic Theoretical search for Alloys with Increased Thermal Stability for Advanced Hard Coatings Applications // *New Journal of Physics*. – 2013. – Vol. 15. – P. 095010. DOI: 10.1088/1367-2630/15/9/095010
133. Linda Aissani, Ahlam Belgroune, Abdenour Saoudi, Abdelhamid Hmima, Mamoun Fellah, Aleksei Obrosof, and Akram Alhussein Tribo-mechanical performance and antibacterial activity in (Cu, Zr)-alloyed Ti(Al)N coatings synthesized by reactive

magnetron sputtering // Journal of Materials Science. – 2022. – Vol. 57. – P. 19612–19630. DOI: 10.1007/s10853-022-07804-6

134. Aissani L., Alhussein A., Nouveau C., Ghelani L., Zaabat M. Influence of film thickness and Ar-N₂ plasma gas on the structure and performance of sputtered vanadium nitride coatings // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 378(25). – P. 124948. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.124948

135. Hongbo J., Dian Y., Lihua X., Bin Z., Yaoxiang G., Shao H.-T., Ren L., Chengzhong L.D., Hongfei Z., Hongzhao M. Crystal structure and tribological properties of Zr-Al-Mo-N composite films deposited by magnetron sputtering // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 230. – P. 347–354. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.03.071

136. Chen L., Moser M., Du Y., Mayrhofer P.H. Compositional and structural evolution of sputtered Ti-Al-N // Thin Solid Film. – 2009. – Vol. 517. – P. 6635–6641. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.04.056

137. Linda Aissani, Ahlam Belgroune, Abdenour Saoudi, Abdelhamid Hmima, Mamoun Fellah, Aleksei Obrosof, and Akram Alhussein Tribo-mechanical performance and antibacterial activity in (Cu, Zr)-alloyed Ti(Al)N coatings synthesized by reactive magnetron sputtering // Journal of Materials Science. – 2022. – Vol. 57. – P. 19612–19630. DOI: 10.1007/s10853-022-07804-6

138. Li Chen, David Holec, Yong Du, and Paul H. Mayrhofer Influence of Zr on structure, mechanical and thermal properties of Ti–Al–N // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519(16). – P. 5503–5510. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.03.139

139. Shugurov A.R., Kuzminov E.D., Garanin Y.A. Structure and Mechanical Properties of Ti-Al-Ta-N Coatings Deposited by Direct Current and Middle-Frequency Magnetron Sputtering // Metals. – 2023. – Vol. 13. – P. 512. DOI: 10.3390/met13030512

140. Лозован А. А., Савушкина С. В., Ляховецкий М. А., Кубатина Е. П., Николаев И. А. Исследование структуры и трибологических характеристик покрытия системы TiN—Cu с добавками In и Sn // Деформация и разрушение материалов. – 2023. – № 9. – С. 11-20. DOI: 10.31044/1814-4632-2023-9-11-20

141. Лозован А.А., Савушкина С.В., Бецофен С.Я., Ляховецкий М.А., Николаев И.А., Жуков Е.Ю., Данилина Е.А. Исследование многокомпонентных твердосмазочных покрытий систем TiN-Cu-InSn И TiN-Cu-InSn-Pb // Деформация и разрушение материалов. – 2025. – № 1. – С. 10-19. DOI: 10.31044/1814-4632-2025-1-12-25.

142. Лозован А.А., Савушкина С.В., Бецофен С.Я., Ляховецкий М.А., Николаев И.А., Жуков Е.Ю., Данилина Е.А. Структура и трибологические характеристики покрытий TiAlN с добавками In, Sn и Pb // Деформация и разрушение материалов. – 2024. – № 8. – С. 10-19. DOI: 10.31044/1814-4632-2024-8-10-19

143. Лозован А.А., Бецофен С.Я., Савушкина С.В., Николаев И.А., Жуков Е.Ю., Бабайцев А.В. Структура и трибологические характеристики покрытий на основе системы TiAlZrN-InSn // Металлы. – 2025. – № 1. – С. 20-29. DOI: 10.7868/S3034539125012029

144. Rachbauer R., Holec D., Mayrhofer P. H. Increased thermal stability of Ti—Al—N thin films by Ta alloying // Surface & Coatings Technology. – 2012. – Vol. 211. – P. 98—103.

145. Zhou M., Makino Y., Noose M., Nogi K. Phase transition and properties of Ti—Al—N thin films prepared by r. f.-plasma assisted magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 339. – P. 203-208. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01364-9

146. Man B. Y., Guzman L., Miotello A., Adami M. Microstructure, oxidation and H₂-permeation resistance of TiAlN films deposited by DC magnetron sputtering technique // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 180-181. – P. 9-14. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)01152-6

147. Thorton J.A., Hoffman D.W. Stress – related effects in thin films // Thin Solid Films. – 1989. – Vol. 171. – P. 5-31. DOI: 10.1016/0040-6090(89)90030-8

148. Блинков И.В., Волхонский А.О., Лаптев А.И., Свиридова Т.А., Табачкова Н.Ю., Белов Д.С., Ершова А.В. Керамико-металлические (TiN–Cu) наноструктурные ионно-плазменные вакуумно-дуговые покрытия для режущего

твердосплавного инструмента // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – №2. – С.55–59.

149. Pearson, W.B. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys / W.B. Pearson. – N.Y.: Pergamon Press. – 1958. – P. 1044. DOI: 10.1063/1.3062734

150. Hassine M.B., Andren H.-O., Iyer A.H.S., Lotsari A., Bäcke O., Stiens D., Janssen W., Manns T., Kümmel J., Halvarsson M. Growth model for high-Al containing CVD TiAlN coatings on cemented carbides using intermediate layers of TiN // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 421. – P. 127361. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127361

151. Zhang R.-Z., Reece M. J. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties // Journal Of Materials Chemistry A. – 2019. – Vol. 7. – P. 22148–22162. DOI: 10.1039/C9TA05698J

152. Sarkar A., Wang Q., Schiele A., Chellali M.R., Bhattacharya S.S., Wang D., Brezesinski T., Hahn H., Velasco L., Breitung B. High-Entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties // Advanced Materials. – 2019. – Vol. 31. – P. 1806236. DOI: 10.1002/adma.201806236

ПРИЛОЖЕНИЕ

Общество с ограниченной ответственностью
Научно - технический центр
«СИЛАТЕ»

123592, г. Москва, Вн. тер. г. муниципальный округ Строгино, ул. Кулакова, д. 20, к. 1,
помещ. 7/1

Москва

09.09.2026 г.

АКТ

об использовании результатов
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Жукова Евгения Юрьевича

Данный акт составлен о том, что результаты исследований, полученные в диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук «ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ» использованы при нанесении износостойких покрытий на режущий инструмент для применения в процессах изготовления вакуумного технологического оборудования в ООО НТЦ «СИЛАТЕ».

Главный инженер



Спиридонов С.П.