

## ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ПОТОКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ

**В.М. Береснев, В.Т. Толук\*, В.И. Гриценко**

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина*

*\*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, (Харьков)  
Украина*

Поступила в редакцию 16.09.2003

В статье представлен обзор результатов по получению и исследованию на основе простых химических соединений (нитридов, карбидов), многокомпонентных и многослойных покрытий. Исследовано влияние технологических параметров осаждения на физико-механические свойства покрытий, получаемых из потоков металлической плазмы. Изучены фрикционные характеристики покрытий, полученных как из простых тугоплавких соединений, так и из многокомпонентных и многослойных. Приведены результаты исследований коррозионной стойкости покрытий на основе тугоплавких соединений. Показана возможность применения вакуумно-плазменной технологии для нанесения декоративных покрытий.

### ВВЕДЕНИЕ

Увеличение надежности и срока эксплуатации современных машин привело к необходимости использования материалов и сплавов с улучшенными свойствами.

Соответственно возросла потребность в металлах, входящих в виде компонентов в сплавы с высокими физико-механическими свойствами. Наряду с этим катастрофически сокращаются запасы основных легирующих металлов, многие из которых начинают переходить в разряд редких (вольфрам, молибден, кобальт, медь и т.д.).

Возможным выходом из этого положения является использование тонких покрытий на рабочих поверхностях изделий. Наличие на рабочей поверхности покрытий карбидов или нитридов тугоплавких материалов (титана, молибдена, хрома и др.) увеличивает износостойкость режущих инструментов в 3 – 20 раз.

Становится экономически выгодным такое использование в массовом производстве редких и дорогих металлов, так как расход упрочняющего материала ничтожно мал. Целый ряд высокопрочных покрытий можно получить из дешевых исходных материалов – углерод, железо и др.

Среди существующих методов нанесения покрытий на рабочие поверхности, наибольшее распространение получил метод формирования покрытий из потоков металлической плазмы вакуумной дуги [1].

К настоящему времени опубликовано большое количество работ по изучению и исследованию процессов генерации, фокусировки и сепарации потоков частиц вакуумно-дуговых, ионно-плазменных систем. В обзорах [2 – 4] обобщены результаты исследований плазменных потоков

частиц, генерируемых стационарной электродуговой системой.

Актуальность проблемы формирования ионно-плазменных потоков металлов определяется широкими возможностями и перспективами их применения для изменения физико-механических, электрофизических, электрохимических поверхностей материала и изделий из них.

Однако опубликованные в научной литературе результаты исследований свойств покрытий, полученных вакуумно-дуговыми методами, имеют разрозненный характер.

Поэтому в настоящем обзоре сделана попытка проанализировать результаты исследований состава, структуры и фрикционных характеристик покрытий, полученных из потоков металлической плазмы, генерируемой стационарной вакуумной дугой, часть этих работ была выполнена в лаборатории вакуумно-плазменной технологии ХНУ им. В.Н.Каразина.

### ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ, КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Достаточно успешное внедрение метода и технологии вакуумно-дугового осаждения покрытий на основе нитрида титана для увеличения работоспособности режущего инструмента [5], [6] открыло перспективы применения этого метода и технологии нанесения покрытий для повышения работоспособности металлических узлов трения, создания новых материалов в виде покрытий. Основными факторами, влияющими на физико-механические свойства покрытий, получаемых из потоков металлической плазмы, как было отмечено [7], являются: парциальное давление реак-

ционного газа, энергия ионов, температура подложки, плотности ионного тока, а также химический состав испаряемого материала.

Результаты исследований покрытий, полученных конденсацией плазменных потоков в вакууме, приведены в работе [8]. В ней приведены схемы плазменных источников (с автостабилизацией и магнитным удержанием катодного пятна, а также сепарирующего устройства). Показано, что ионная бомбардировка (распыление, травление) ионами Мо при давлении в камере 0,0005 – 0,001 Па оказывает влияние на строение поверхности сталей 40Х, 20Х2Н4А, находящихся в различных состояниях (закалка, нитроцементация, улучшение). Методом вторичной ионной эмиссии было установлено образование продуктов взаимодействия ионов Мо с компонентами стали и остаточного газа, наряду с травлением и распылением стали.

Показано, что при температуре подложки 200°– 600° С в процессе ионной бомбардировки на поверхности присутствуют соединения (карбиды, нитриды), температура образования которых в условиях термодинамического равновесия составляет порядка 1000° С. Исследование влияния давления газа при осаждении чистого Мо в атмосфере  $CH_4$  показало, что фазовый состав, микроструктура, микротвердость изменяются. При давлениях газа в камере  $P = 0,01$  Па (температура подложки  $\sim 200^\circ C$ ) микроструктура конденсата имеет дислокационно-примесную субструктуру на основе Мо, дислокации декорированы карбидной фазой в состоянии предвыделения. С увеличением давления до 0,05 Па избыточный С раствор выпадает в виде второй фазы карбидов, а в области 0,1 Па покрытие полностью состоит из карбидов. В соответствии с таким изменением фазового состава и микроструктуры микротвердость покрытия увеличивается (рис. 1).

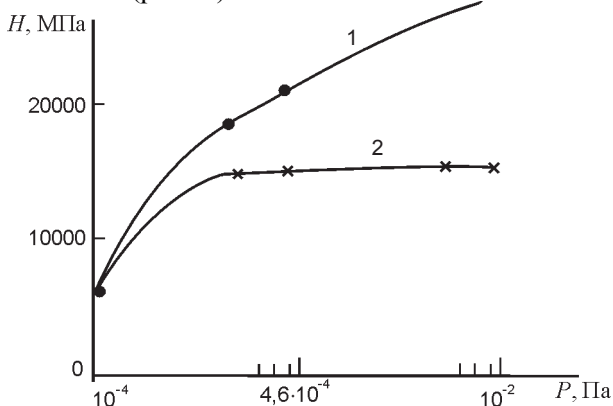


Рис.1. Зависимость микротвердости  $H_{100}$  конденсатов Мо от давления  $CH_4$ : 1 – непосредственно после осаждения покрытия; 2 – после выдержки в течение года при нормальных условиях.

При выдержке образцов в течение года в нормальных условиях микротвердость уменьшается за счет распада перенасыщенного твердого раствора и релаксации микроискажений. Введение легирующих добавок в покрытия способствует стабилизации свойств конденсатов во времени, при этом материалы обладают высокой термостойкостью. Обнаружена важная особенность метода вакуумно-дугового осаждения, которая заключается в том, что при сравнительно низких температурах подложки возможно протекание плазмохимических реакций, образование нитридов, карбидов тугоплавких соединений.

Исследованию фазового состава, параметров кристаллической решетки, микротвердости, а также морфологии поверхности покрытий TiN, ZrN, полученных осаждением плазменных потоков циркония, титана в присутствии азота, посвящена работа [9]. Показано, что давление азота в процессе осаждения оказывает влияние на формирование фазового состава покрытий. Так, при давлении ниже 0,001 Па, покрытия состоят из исходных материалов: титана, циркония. С увеличением давления, начиная с 0,002 Па, на дифрактограммах появляются линии нитридов этих металлов. В области давлений выше 0,005 Па покрытия формируются, в основном, из нитридов, обладающих широкой областью гомогенности (рис. 2).

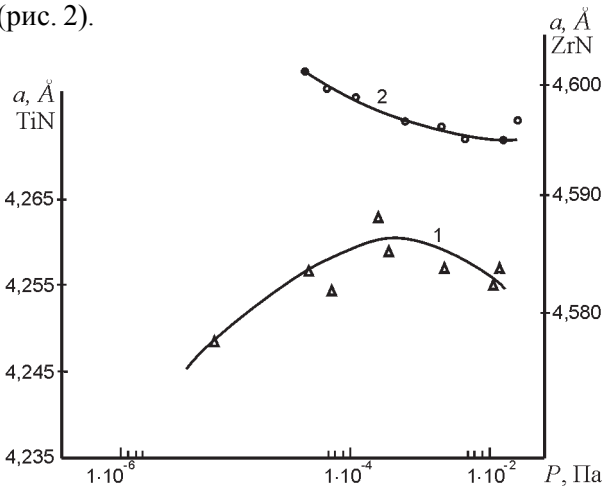


Рис.2. Зависимость параметров кристаллической решетки TiN (1), ZrN (2) от давления азота в камере в процессе осаждения.

Наибольшее значение периодов решетки ZrN соответствует фазам с минимальным содержанием азота. Увеличение количества азота в покрытии приводит к уменьшению периода решетки (кривая 2). Авторы объясняют характер такой зависимости дефектностью металлической подрешетки, а также особенностями электронного строения фаз, приводящих к увеличению уровня микроискажений кристаллической решетки. Наб-

людаемые закономерности в изменении фазового состава и состояния покрытия объясняют характер зависимости микротвердости и морфологии получаемых покрытий.

Исследование зависимости микротвердости покрытий от парциального давления азота показывает, что повышение до максимума значений микротвердости, полученных в области давлений азота от 0,0002 Па до 0,01 Па, является следствием образования перенасыщенного твердого раствора азота в кристаллической решетке титана и циркония, фазового упрочнения за счет выпадения второй фазы (нитрид), образования твердых растворов на основе решетки нитридов.

В работе [10] изучалась микротвердость композиции покрытие + инструментальный материал. Обнаружен различный характер зависимости микротвердости системы покрытие + инструментальный материал от толщины покрытия для разных парциальных давлений азота при конденсации. Показано, что при давлениях 0,02 Па значительный упрочняющий эффект покрытия проявляется, начиная с толщины 2,0 – 2,5 мкм. Высказано предположение, что при этих условиях осаждения создаются условия либо для дисперсного упрочнения  $\alpha$ -Ti мелкодисперсными включениями TiN (а, может быть, и иной фазы, не выявленной рентгеноструктурно), либо для существенно более качественной адгезии с поверхностью стали по сравнению с конденсацией при других давлениях (рис. 3).

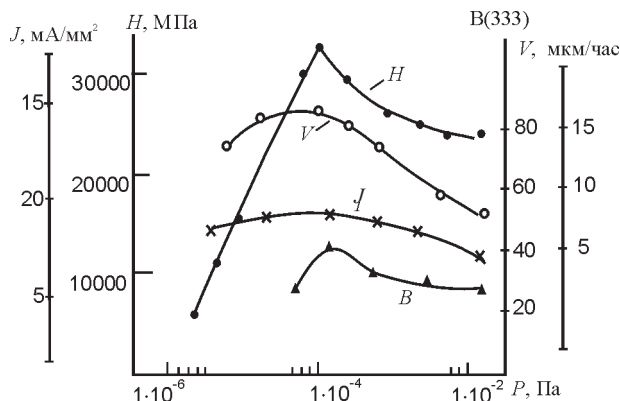


Рис.3. Влияние давления азота в процессе осаждения на плотность ионного тока ( $J$ ), скорость ( $V$ ) осаждения, микротвердость ( $H_{100}$ ) и ширину дифракционного максимума  $B(333)$  нитрида титана.

Обнаруженный максимум твердости позволил рекомендовать разработку структуры многослойного покрытия с чередующимися твердыми и мягкими слоями. Исследованию структуры и механических свойств вакуумно-плазменных покрытий системы TiCN посвящена работа [11]. Покрытия наносились на установке «Булат» при

напуске в рабочую камеру реакционной смеси азота и углеводородов. Толщина покрытий в экспериментах составила 8,0 мкм.

Установлено, что путем изменения концентрации в реактивной газовой смеси, подаваемой в вакуумную установку при осаждении титана, можно варьировать фазовый состав покрытий, содержание азота и углерода в основной фазе TiCN и такие характеристики покрытий, как твердость (рис. 4), адгезию, коэффициент трения. Показано, что твердость покрытий на основе TiCN определяется, в основном, не структурой покрытия, а соотношением между количеством углерода азота в кристаллической решетке фазы. Высокотемпературный отжиг покрытий приводит к заметному уменьшению полуширины линий (420), принадлежащих фазе TiCN, и незначительно влияет на твердость покрытий.

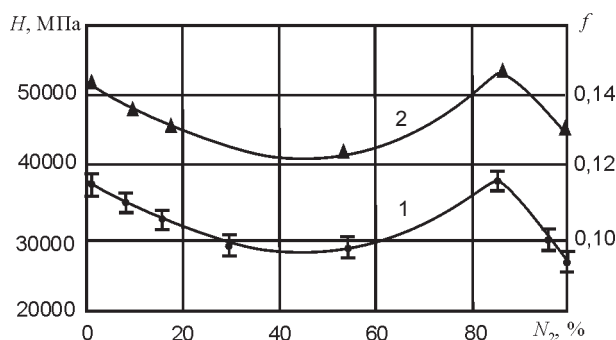


Рис. 4. Зависимость микротвердости (1) и коэффициента трения (2) от объемной концентрации азота в реактивной газовой смеси.

В работе [12] исследовалась диффузионная проницаемость наиболее распространенных покрытий на основе TiN, полученных методом вакуумно-дугового осаждения по отношению к атомам вольфрама. Эксперименты показали, что вакуумно-плазменные покрытия на основе TiN обладают низкой диффузионной проницаемостью по отношению к атомам вольфрама.

Диффузионная проницаемость покрытий TiN по отношению к атомам углерода была изучена методом количественной металлографии в работе [13]. Покрытия различной толщины наносились на торцевые поверхности цилиндрических образцов армко-железа, далее образцы подвергались 5-часовой цементации в твердом карбюризаторе при температурах 950°, 1050°, 1200° С. После медленного охлаждения карбюризатора из образцов готовили косые шлифы. О количестве продиффундировавшего углерода судили по объемному содержанию углеродосодержащей структурной составляющей (перлита). Исследование показало, что покрытия TiN, толщиной 7 –

10 мкм, являются абсолютным барьером для атомов углерода. Покрытия же малой толщины 1 – 3 мкм пропускают углерод.

Результаты исследований механических свойств нитридных покрытий [14] свидетельствуют, что все покрытия имеют достаточно высокую прочность сцепления с быстрорежущей сталью. Невысокие критические нагрузки разрушения получены лишь для нитридов NbN (70Н), Mo<sub>2</sub>N (80Н) и TiN (85Н), для других покрытий CrN, VN, HfN эти нагрузки превышают 100 Н. Максимальную прочность имеет нитрид циркония, нагрузка разрушения которого составляет 130 Н. На основании результатов исследований адгезионной прочности нитридных соединений делается вывод, что для улучшения служебных характеристик защитных износостойких покрытий необходимо применение многослойных покрытий, где в качестве нижнего слоя использован материал с наиболее высокой прочностью сцепления с инструментальной подложкой. В данной работе приведены также результаты исследований адгезионной активности нитридов по отношению к обрабатываемым материалам (рис. 5).

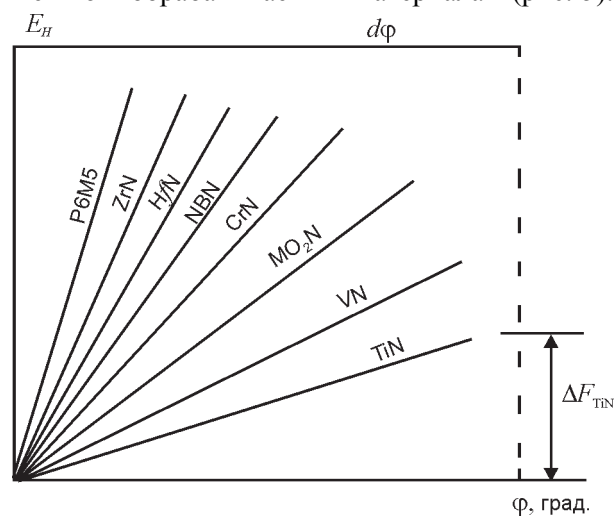


Рис. 5. Адгезионное взаимодействие нитридов с обрабатываемым материалом Ст. 12X18H10T.

На основании полученных данных ряд активности нитридов переходных металлов в порядке возрастания адгезии с обрабатываемым материалом имеет следующий вид:

для Ст. 45 – NbN, TiN, VN, CrN, HfN, ZrN, Mo<sub>2</sub>N;  
для Ст. 12X18H10T – TiN, VN, Mo<sub>2</sub>N, CrN, NbN, YfN, ZrN;

для титана – CrN, VN, NbN, Mo<sub>2</sub>N, TiN, YfN, ZrN.

Отмечено также, что особую роль при оценке износостойкости рассматриваемых соединений играет адгезионная активность тугоплавких соединений (нитридов, карбидов) по отношению к

различным обрабатываемым материалам. Так, нитрид ниобия имеет более высокую износостойкость по сравнению с нитридами молибдена и ванадия, а нитрид титана – по сравнению с нитридами хрома и гафния.

С помощью разработанных рентгеновских методов [15] контроля толщины покрытия, основанных на измерении рентгеновского излучения, разработана методика контроля толщины покрытия от 0,5 мкм (дифрактометры), а также начиная от 0,1 мкм и выше при использовании спектрометров в режиме парного канала. Выявлена взаимосвязь между толщиной покрытия и периодом решетки нитрида титана.

Обнаружено, что период решетки покрытия TiN в значительной степени зависит от толщины покрытия. Авторы работы объясняют этот результат процессами поглощения газов остаточной атмосферы, в основном кислорода в процессе осаждения, что приводит к увеличению периода решетки с уменьшением толщины покрытия. При увеличении толщины покрытия поглощение кислорода замедляется и период решетки уменьшается, при этом дифракционные максимумы сужаются.

Методами рентгеноструктурного анализа и измерения микротвердости в работах [16] – [17] исследовано влияние параметров процесса осаждения покрытий TiN на фазовый состав, кристаллическую текстуру, остаточные макронапряжения, искажения решетки и показатели микротвердости. Проанализированы особенности методик определения текстуры и макронапряжений применительно к тонким (< 15 мкм) покрытиям TiN и α-Ti, напыленных на стали ЭИ961 и X18H9T на установке “Булат 3Т” и ННВ-6,6.

Фазовый состав покрытий при исследованных режимах осаждения (ток дуги 60–140 А, потенциал смещения на подложке 50–260 В, давление азота 0,8–1 Па и предварительной ионной очистки поверхности образцов) изменяется незначительно. Для всех покрытий характерно наличие нитрида δ-TiN. Присутствие в составе покрытия α-Ti и нитрида ε-TiN определяется, в основном, давлением азота и потенциалом смещения. При давлениях азота 0,5–1 Па покрытие имеет однофазную структуру нитрида δ-TiN. При более низких давлениях азота 0,08–0,3 Па и напряжениях смещения 100–200 В, кроме δ-TiN, наблюдаются следы α-Ti, а при напряжениях смещения 250–300 В – α-Ti и ε-TiN. Большой интерес представляет исследование текстуры покрытий из-за ее непосредственного влияния на служебные характеристики покрытий. Авторами этих работ

высказано предположение, что взаимодействия азота с титаном при осаждении происходит до формирования кристаллического покрытия, при этом происходит осаждение на подложке кристаллов твердого раствора азота в  $\alpha$ -Ti с текстурой (0001). Формирование такой структуры, вероятно, обусловлено присутствием в решетке  $\alpha$ -Ti внедренных атомов азота. Окончательное формирование покрытия TiN включает диффузионное насыщение  $\alpha$ -твердого раствора титана азотом с образованием нитрида титана, ориентированного плоскостям (111) параллельно плоскости (0001)  $\alpha$ -твердого раствора, т.е. параллельно плоскости подложки. Результаты исследования текстуры покрытий на основе нитрида титана противоречат механизму формирования кристаллической фазы из  $\alpha$ -Ti с последующим взаимодействием этой фазы с азотом.

Результаты измерения остаточных макронапряжений в покрытиях TiN, нанесенных на различные подложки и при различных давлениях азота в камере, характеризуются высокими сжимающими напряжениями, уровень которых зависит от типа подложки и давления азота. Наиболее высокие значения напряжений получены в покрытиях, нанесенных на нержавеющую сталь ( $\sigma = -3000$  МПа), напряжения увеличиваются при повышении давления азота. На основе измерения остаточных макронапряжений делается заключение, что напряжения роста в методе вакуумного дугового осаждения превалируют над термическими напряжениями.

Исследованию структуры высокотвердых покрытий на основе молибдена, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, посвящена работа [18]. Испаряемым материалом служил молибденовый сплав VM-2A, подложкой служили образцы из сталей X12M, 12X18N10T, а также из меди и титана. В качестве легирующего газа применялся осушенный воздух, давление изменялось от  $1,3 \cdot 10^{-3}$  до  $1,3 \cdot 10^{-1}$  Па. Время осаждения 1 час, температура подложки  $500^\circ$  С, толщина получаемых покрытий составила 20 мкм. Микротвердость определяли при нагрузке 1 Н, исследовали фазовый и химический составы. Показано, что при давлении  $9,3 \cdot 10^{-1}$  Па образуется однофазный конденсат с высокой микротвердостью ( $\approx 2900 - 3000$ ) и структурой нитрида молибдена  $Mo_2N$  ( $\gamma$ -фаза), имеющего гранецентрированную решетку, понижение давления в рабочей камере приводит к изменению фазового состава конденсата: наряду с  $\gamma$ -фазой обнаруживается  $\alpha$ -молибден. Двухфазные покрытия образуются при давлении до  $3,3 \cdot 10^{-1}$  Па. Микротвердость

конденсатов изменяется от  $\approx 2400$  до  $\approx 1300$ . По мере понижения давления количество  $\alpha$ -фазы увеличивается, и при давлениях  $2,66 \cdot 10^{-2} - 11,97 \cdot 10^{-3}$  Па покрытие полностью состоит из  $\alpha$ -молибдена с твердостью  $\approx 1000 - 470$ . Материал подложки не оказывает влияния на свойства покрытий.

Особенности кристаллического строения и механической эррозии контактных покрытий из Mo, осажденных из плазмы вакуумного разряда, изучены в работе [19]. Было установлено, что молибденовые покрытия (толщина 8 – 12 мкм) имеют столбчатую текстурированную структуру, при этом сами столбчатые кристаллиты имеют блочное строение с размером блоков  $\approx 70$  нм. Данные фактографических исследований показывают, что в процессе коммутации СКЭ (специальные коммутационные элементы) хрупкое разрушение присуще молибденовым покрытиям с различным поперечным размером кристаллитов. Авторы делают следующее заключение, что хрупкое разрушение происходит как по границам столбчатых кристаллитов (в направлении роста), так и по телу этих кристаллитов, т.е. носит смешанный интеркристаллитный и транскристаллитный характер. Для ослабления вредного влияния хрупкого разрушения целесообразно осуществлять нанесения покрытий в режимах, которые обеспечивали получение столбчатых кристаллитов с малым поперечным размером.

Исследование характеристик кристаллического строения конденсатов Mo, осаждаемых из плазмы вакуумной дуги, в зависимости от средней энергии ионов, температуры и химического состава подложки проведено в работе [20]. Покрытия наносили на поликристаллические подложки из Ta марки ТВЧ и железо-никелевого сплава марки 52 Н-ВИ. Испаряемым материалом являлся катод из Mo марки МЧВП. Температуру измеряли термопарой. Осаждение покрытий производили в вакууме  $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-3}$  Па одновременно на подложки разных типов. Изменение энергии ионов осуществляли за счет вариации величины потенциала смещения, прикладываемого к подложке. Температурный режим осаждения, помимо изменения потенциала смещения, задавался изменением расстояния подложки от торца испаряемого материала, длительностью циклов осаждения и пауз между ними. Толщина покрытий составляла 3 – 5 мкм. Кристаллическое строение Mo покрытий было исследовано с помощью растровой электронной микроскопии: строение покрытий, нанесенных на Ta подложки, заметно изменялось в зависимости от потенциала смещения (температуры), подаваемого на подложку.

При  $-30 \leq U \leq -80$  В покрытия имеют столбчатое строение с поперечным размером кристаллитов  $d = 0,8 - 1,0$  мкм. При  $U = -110$  В получается покрытие, состоящее из ограненных столбчатых кристаллитов с  $d = 1,5 - 2,0$  мкм. Уменьшение температуры и времени напыления при неизменном значении потенциала смещения приводит к формированию структуры покрытий с менее совершенным мелкодисперсным или мелкокристаллическим строением. Обнаружено, что сильное влияние на структуру покрытий толщиной 4 – 5 мкм, осажденных при высоких температурах, оказывает материал подложки, в частности, в Мо покрытиях обнаружены 0,1 % Ta (подложка Ta), до 1 % Fe и 1% Ni (Fe-Ni) подложка.

Результаты экспериментов по осаждению покрытий на основе окиси алюминия из сепарированного потока алюминиевой плазмы, генерируемой электродуговым плазменным источником [21], показывают, что покрытия не содержат дефектов, обусловленных макрочастицами. Потенциал смещения (энергия ионов), подаваемый на подложку, а также давление кислорода оказывают существенное влияние на микротвердость (рис. 6) и фазовый состав покрытий. Высокие значения микротвердости ( $H_{\mu} \sim 14000$  МПа) и электросопротивления ( $\rho \sim 10^9$  ом·см) полученных покрытий авторы объясняют большим процентным содержанием фазы  $Al_2O_3$  в покрытии.

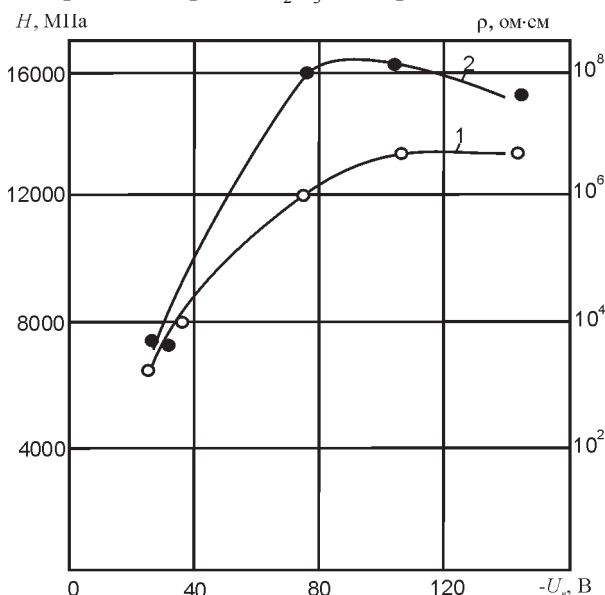


Рис. 6. Зависимость микротвердости (1) и электросопротивления (2) покрытия от потенциала подложки.

Как уже ранее упоминалось, перспективными материалами для повышения работоспособности режущих инструментов являются износостойкие покрытия на основе нитридов, карбидов, а также

неметаллические кислородсодержащие тугоплавкие соединения.

Вакуумно-плазменные методы позволяют наносить все перечисленные вещества как на инструментальные, так и на конструкционные материалы. Уникальные физико-механические характеристики карбидных и нитридных покрытий (и, прежде всего, высокая износостойкость) позволяют рассчитывать на эффективность применения их и на рабочих поверхностях деталей трения.

Закономерности трения и износа покрытия на основе TiN, нанесенных на быстрорежущую сталь Р6М5, в условиях фрикционного контакта со сталью 45, рассмотрены в работах [22] – [23]. Испытания проводились по схеме “плоскость-цилиндр” на машине трения СМЦ при скоростях скольжения 0,8 м/с и 1,3 м/с. Толщина покрытия в экспериментах 8 мкм. Коэффициенты трения определялись в зависимости от нормальной нагрузки для трех случаев: сухого трения, трения с маслом МИХП-3, трения с СОЖ (рис. 7). Зависимости имеют немонотонный характер, хотя, в целом, преобладает возрастание коэффициента трения с увеличением нагрузки при испытаниях стали Р6М5 и некоторое снижение – при испытаниях покрытия со смазкой. Общим как при трении по покрытию, так и по стали Р6М5 является то, что минимальные значения коэффициента трения наблюдаются при смазывании маслом, максимальные – при сухом трении.

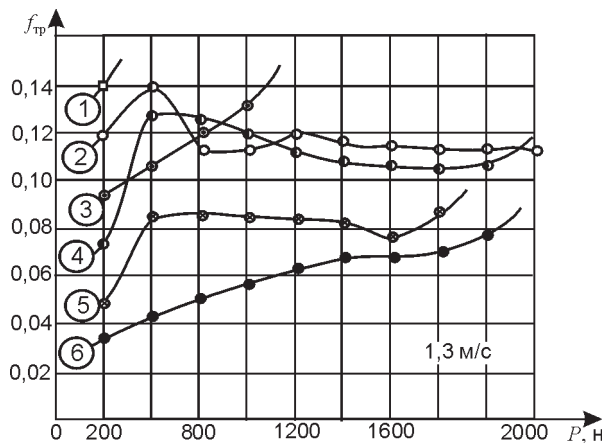


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения от нагрузки при трении Ст. 45 по Ст. Р6М5 и покрытию TiN: 1 – TiN, без смазки; 2 – TiN СОЖ; 3 – TiN, масло; 4 – Р6М5, без смазки; 5 – Р6М5, СОЖ; 6 – Р6М5, масло.

Указанные закономерности качественно характерны также и для скорости 1,3 м/с, однако задиробразование в этом случае наступает при ином уровне нагрузок (табл. 1). Представленные результаты испытаний покрытий на изнашивание свидетельствуют, что износостойкость покрытия

в условиях эксперимента в 25–50 раз выше, чем износостойкость стали Р6М5, при этом интенсивность изнашивания покрытия нечувствительна к увеличению скорости скольжения.

Таблица 1

Нагрузка задиорообразования при сухом трении и трении со смазкой Ст. 45 по Ст. Р6М5 и по покрытию TiN, в Н

Смазка	Образец	Скорость	
		0,8 м/с	1,3 м/с
Без смазки	TiN	200	200
	Р6М5	800	800
СОЖ	TiN	>2000	>2000
	Р6М5	1200	1600
Масло	TiN	>2000	1800
	Р6М5	>2000	1800

Исследованию износостойкости и фрикционных свойств трущихся поверхностей при трении покрытий TiN в паре с рядом конструкционных материалов посвящена работа [24]. Испытания на трение и износ осуществляли на машине трения СМЦ-2 по схеме цилиндр-плоскость. Покрытия TiN наносились на одну из граней шлифованных ( $R_a = 0,3$  мкм) кубических ( $10 \times 10 \times 10$  мм) образцов из закаленной стали Р6М5. В качестве контртел использовали цилиндры диаметром 50 мм, изготовленные из технического железа марки Э, меди М1, термообработанной стали 45, цементованной стали 20Х2Н4А, азотированной стали 38ХМЮА и серого чугуна. Коэффициент трения измерялся при скорости скольжения 1,3 м/с в интервале нормальных нагрузок 200–2000 Н при ступенчатом нагружении. В качестве смазки использовалось масло М14В2, температура которого при испытаниях достигала  $75^\circ - 80^\circ$  С. Исследовалось трение конструкционных материалов по покрытию непосредственно после нанесения и после полирования поверхности покрытия. В таб. 2 приведены значения объемной интенсивности изнашивания  $I_v$  исследуемых материалов. Зависимость объемной интенсивности изнашивания покрытий и конструкционных материалов от микротвердости поверхности показана на рис. 8, 9.

Результаты испытаний показали, что  $I_v$  неполированных покрытий выше, чем полированных, при этом интенсивность изнашивания контртел также значительно выше при трении с неполированными покрытиями. Уменьшение износа (рис. 2) с увеличением твердости поверхности характерно для абразивно-механической формы изнашивания и объясняется, в данном случае, развитым рельефом поверхности трения и его высокой твердостью.

Таблица 2

Фрикционные и механические характеристики поверхностей трения при испытаниях покрытия в исходном (числитель) и полированном (знаменатель) состоянии.

Материал контртела	Удельный объемный износ $I_v$ , мм <sup>3</sup> /мм		Коэффициент трения	Микротвердость поверхности трения конструкционного материала $H_{200}$ , ГПа
	контртело ( $\times 10^{-9}$ )	покрытие ( $\times 10^{-11}$ )		
Медь М1	16000,0	58,0	0,11	0,9
	60,0	5,4	0,09	
Техническое железо Э	9000,0	110,0	0,12	1,6
	140,0	8,0	0,08	
Чугун	70,0	40,0	0,13	3,2
	2,1	3,5	0,03	
Сталь 45	2100,0	17,0	0,11	5,6
	1,4	2,7	0,08	
Сталь 20Х2Н4А	140,0	6,7	0,14	9,4
	2,8	1,3	0,03	
Сталь 38ХМЮА	340,0	11,0	0,12	11,1
	4,9	2,0	0,09	

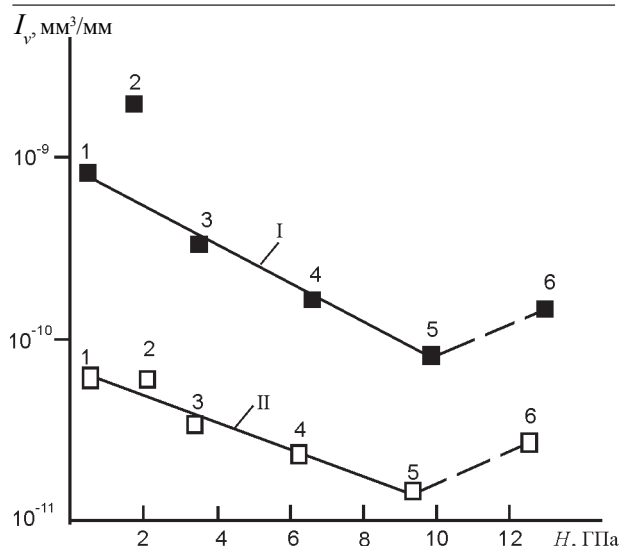


Рис. 8. Объемная интенсивность изнашивания  $I_v$  покрытия TiN в исходном (I) и полированном (II) состоянии в зависимости от микротвердости  $H_{200}$  поверхности трения контактирующих материалов: 1 – медь М1; 2 – техническое железо Э; 3 – чугун; 4 – Ст.45; 5 – сталь 20Х2Н4А; 6 – сталь 38ХМЮА.

Изучение влияния механической доводки на характеристики трения и износа проводилось на покрытиях TiN толщиной 3,0; 5,0 и 8,0 мкм. Доводка образцов проводилась на чугунных притирах с использованием алмазной пасты АСМ 3/2. Покрытия доводили до обеспечения шероховатости  $R_a$  не более 0,08 мкм, при этом съем материала с поверхности образцов не превышал 1 мкм. На рис. 10 показана зависимость износа контртела из стали Х12М от нагрузки при трении с недоведенными и доведенными покрытиями TiN разной толщины.

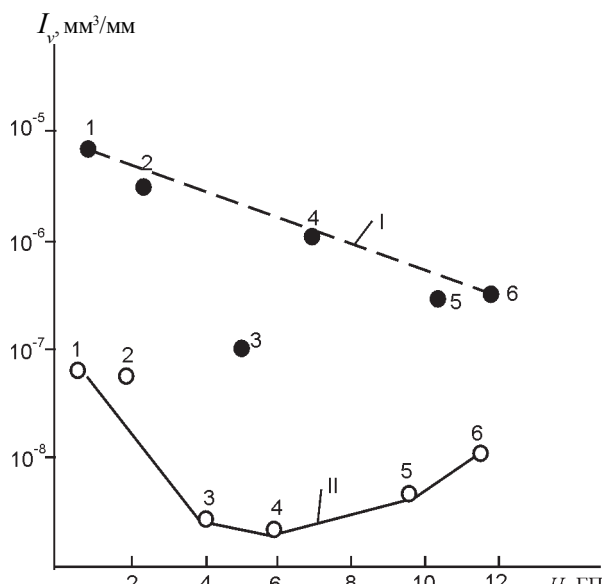


Рис. 9. Объемная интенсивность изнашивания  $I_v$  конструкционных материалов при трении с исходным (I) и полированным (II) покрытием в зависимости от микротвердости  $H_{200}$  поверхности трения материалов: 1 – 6 то же, что на рис. 8.

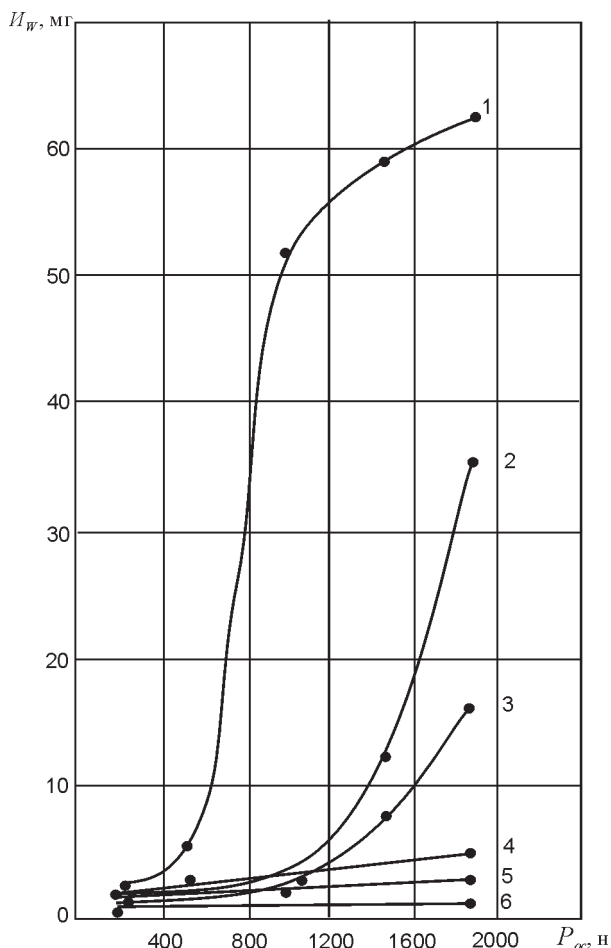


Рис. 10. Зависимость износа Ст. X12М (контртела) от нагрузки при трении с недоведенными (1, 2, 3) и доведенными (4, 5, 6) покрытиями TiN различной толщины: 1 – 4 – TiN (8,0 мкм); 2, 5 – TiN (5,0 мкм); 3 – 6 – TiN (3,0 мкм);

Как видно из рис. 10, доводка обеспечивает значительное уменьшение изнашивающей способ-

ности покрытия, что особенно заметно проявляется при высоких нагрузках. Полученные результаты, таким образом, подтверждают предположение об абразивном механизме взаимодействия неровностей покрытия TiN с относительно мягким контртелом. Ликвидация этих неровностей с помощью доводки снижает механическую составляющую коэффициента трения и изнашивающую способность покрытия.

Изучения трения и износа толщины однослойных покрытий TiC, ZrN, NbN, TiCN по сравнению с покрытием TiN показывают, что наибольшей износостойкостью обладают покрытия TiCN, TiN (рис. 11). Покрытия наносились на образцы термообработанной стали ВСН –15, контртелом служили цилиндрические образцы термообработанной стали X12М. Испытания проводили в среде авиационного топлива. Покрытия TiN, TiCN характеризуются наименьшим разбросом измеряемых значений объемного износа (табл. 3), за время испытаний они изнашиваются всего на глубину 1,7 – 2,5 мкм.

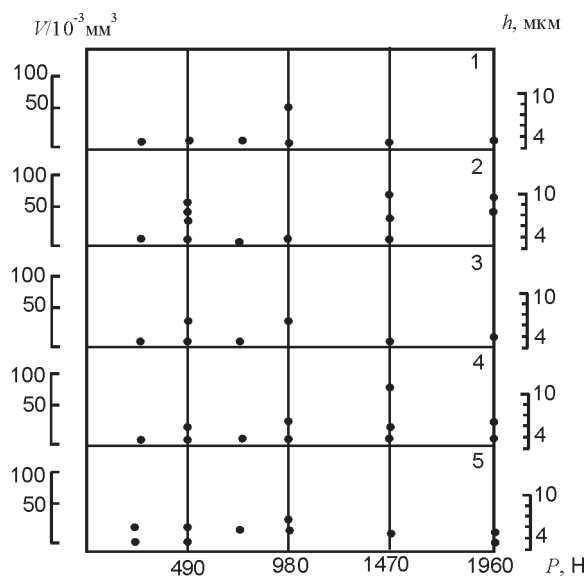


Рис. 11. Износ покрытий при различных нагрузках: 1 – TiN; 2 – TiC; 3 – TiCN; 4 – ZrN; 5 – NbN.

В табл. 3 приведены значения коэффициента трения  $f$ , усредненные для каждого покрытия по всем нагрузкам испытания, интервалы значений коэффициента трения для каждого покрытия  $\Delta f$ , средний объемный износ покрытия  $V$  за время испытаний, разброс значений объемного износа  $\Delta V$ , а также максимальная глубина канавки износа  $h$ .

Как видно из рис. 11, где значения износа представлены в координатах “объемный износ-нагрузка”, величина износа практически не зависит от нагрузки. Это же характерно для других



Таблица 3  
Результаты изучения трения и износа.

Фазовый состав	TiN	TiC	TiCN	ZrN	NbN
Толщина, мкм	5,0	10,0	5,0	5,0	5,0
$F$	0,125	0,125	0,13	0,11	0,10
$\Delta f$	0,08 – 0,17	0,09 – 0,32	0,10 – 0,16	0,09 – 0,17	0,08 – 0,17
$h$ , мкм	2,5	5,2	2,5	4,0	3,0
$V \cdot 10^{-3}$ , мм <sup>3</sup>	5,0	–	4,0	15,0	9,0
$\Delta V \cdot 10^{-3}$ , мм <sup>3</sup>	2,0 – 35,0	3,0 – 83,0	2,0 – 30,0	2,0 – 95,0	3,0 – 35,0

покрытий, хотя абсолютные значения износа для них (точно так же, как и глубина канавки износа  $h$ ) выше. Более всего изнашиваются покрытия TiC. Независимость износа от нагрузки связана с принятой схемой нагружения – в начале испытаний цилиндрическая поверхность контртела при некоторой заданной нагрузке оказывает наибольшее давление на покрытие, а с ростом нагрузки и эффективное давление на покрытие резко падает (в силу увеличения фрикционного контакта) и может достигать таких значений, когда интенсивность дальнейшего износа становится мизерной. При заданных условиях трения покрытий по стали X12M соответствует механизму нормального механохимического износа.

В работе [25] исследовалось влияние парциального давления азота на фазовый состав, микротвердость, а также на интенсивность изнашивания покрытий TiN, наносимых методом вакуумно-дугового осаждения. Путем изменения давления азота в камере  $(2 - 9) \cdot 10^{-3}$  Па регулировался фазовый состав покрытий. Покрытия наносились на плоские образцы из термообработанной стали X12M (HRC 59). Испытания проводили на воздухе без смазки в паре с кольцами (линейный контакт) У8 (HRC 53). Максимальная нагрузка 400 МПа, частота вращения кольца 10 об·мин<sup>-1</sup>, длительность испытания 30 мин. На рис. 12 приведены значения микротвердости и изнашивания покрытия. Максимальной износостойкостью обладают покрытия, нанесенные при давлении  $(2 - 5) \cdot 10^{-2}$  Па, они имеют также и максимальную микротвердость. Авторы объясняют это появлением фазы Ti<sub>2</sub>N, образующей на границе контакта участков капельной фазы с нитридом титана, дефектным по азоту (35 – 42 ат.% N<sub>2</sub>), в результате твердофазной реакции  $TiN_{1-x} + \alpha-Ti \rightarrow Ti_2N$ . Твердость капельной фазы при этом возрастает до 18 – 32 ГПа. Коэффициент трения при испытаниях составлял 0,6. При увеличении количества

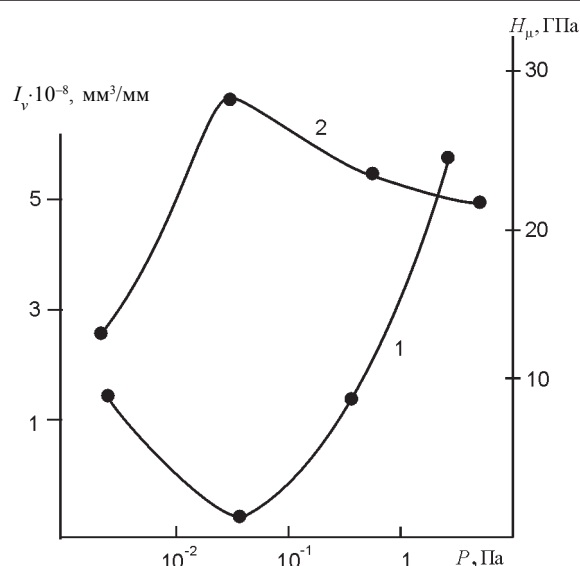


Рис.12. Зависимость интенсивности изнашивания (1), микротвердости (2) – покрытий TiN от давления азота при их нанесении.

капельной фазы вязкость разрушения повышается при сохранении достаточно высоких значений твердости износостойкости.

### МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ И МНОГОСЛОЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ

В большинстве работ изучались свойства покрытий на основе нитрида титана. Однако не всегда использование одного из тугоплавких соединений в качестве покрытия может удовлетворять основным требованиям, предъявляемым к покрытиям для пар трения. Поэтому все большее применение находят многослойные и многокомпонентные покрытия, которые способны хорошо сопротивляться хрупкому разрушению при сильных пластических деформациях при трении.

К сожалению, работ по получению методом вакуумно-дугового осаждения многокомпонентных, многослойных покрытий и применению их в качестве покрытий для пар трения опубликовано мало. Существуют всего два метода получения многокомпонентных покрытий: во-первых, нанесения покрытий из сплавов, во-вторых, одновременное распыление двух и нескольких материалов.

В работе [26] изучалась структура и свойства ниобий-титановых пленок, полученных методом вакуумно-дугового осаждения. Испаряемым материалом служил катод, изготовленный из сплава НТ-50. Эксперименты проводили в вакууме, получаемом с помощью сорбционного титанового насоса при давлении  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  Па. Подложкой служила алюминиевая фольга, нагреваемая прямым пропусканием тока.

Температура контролировалась термопарой. При температурах 20°–800° С были получены пленки ниобий – титанового сплава толщиной 2,0–5,0 мкм и площадью ~300 мм<sup>2</sup> каждый. Методом обратного рассеяния (ОР) заряженных частиц определялся химический состав пленок. Рентгенографические исследования показали, что период решетки кубической β-фазы существенно изменяется с температурой подложки (рис. 13). Увеличенный период решетки этой фазы у пленки при температуре 20° С, как объясняют авторы, обусловлен, главным образом, растворенными в ней газовыми примесями, а не напряжениями, возникающими вследствие несоответствия решеток подложки и напыляемой пленки. Резкое уменьшение периода решетки β-фазы Nb(Ti), наблюдаемое при увеличении температуры подложки от 20 до 200° С, свидетельствует о том, что в этом интервале температур происходит значительное уменьшение поглощения газов растущей пленкой. Объяснить увеличение периода решетки при высоких температурах затруднительно из-за обеднения ее титаном.

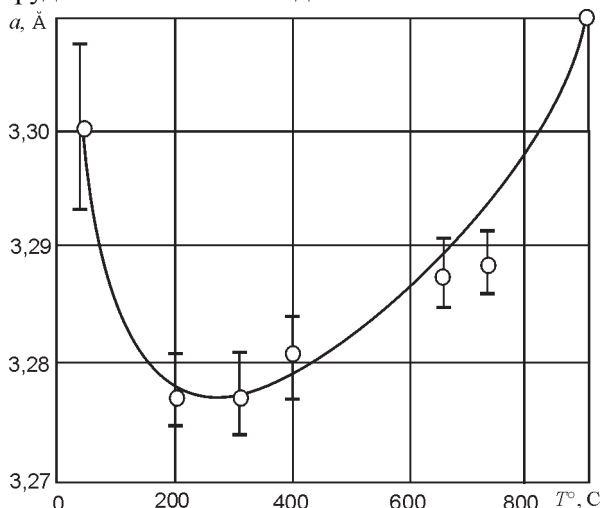


Рис. 13. Изменение периода решетки β-фазы Nb(Ti) сплава от температуры подложки.

Значительное содержание кислорода в пленке, полученной при температуре 20° С, подтверждается спектрами ОР. Показано, что в пленке, осажденной при температуре 20° С, основные компоненты содержатся в следующих количествах: Nb ~ 26, Ti ~ 69, кислорода ~ 5 ат.%, и состав пленки отличен от состава испаряемого материала – пленка насыщена кислородом, отношение атомов к атомам титана изменилось от 0,52 в катоду до 0,38 в пленке. На основании проведенных исследований делается вывод, что для получения пленки заданного состава с  $T_k$  сверхпроводящего перехода, необходимо подобрать соответствующее

соотношение компонентов в испаряемом катоду, а также контролировать остаточную атмосферу при осаждении пленок.

Исследованию формирования многокомпонентных вакуумных, электродуговых покрытий из сплавов посвящена работа [27]. Показано, что при ионной бомбардировке многокомпонентными материалами поверхности подложек имеет место развитие поверхностного рельефа, нарушения стехиометрии и имплантации ионов распыляющего потока. Микрондовый анализ поверхностного слоя после бомбардировки свидетельствует о зависимости его состава от угла ( $\alpha$ ) падения ионов и о разнице в концентрациях элементов на выступах и впадинах.

Эта разница имеет наименьшее значение при  $\alpha \approx 45^\circ$ , кроме того, если при  $\alpha \approx 0^\circ$  концентрация какого-либо элемента, входящего в сплав, больше на выступе или впадине, то при  $\alpha > 45^\circ$  и тех же режимах бомбардировки ситуация меняется на противоположную.

Была предложена следующая модель формирования многокомпонентных покрытий (рис. 14) [28]. Механизм формирования структуры многокомпонентных покрытий следующий: имеется подложка с идеально гладкой поверхностью, на которой расположены два выступа и к ней приложен отрицательный потенциал смещения. До-

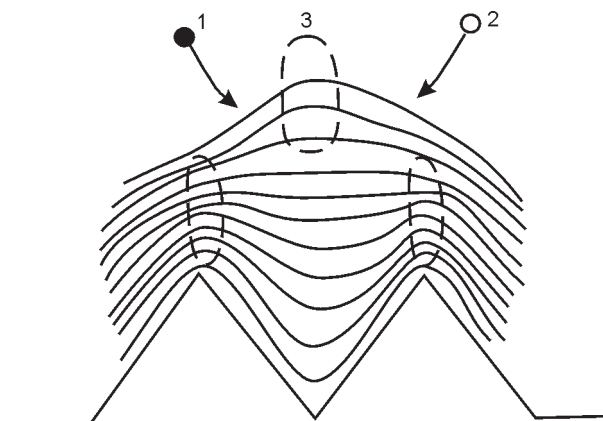


Рис. 14. Предполагаемая модель формирования многокомпонентного покрытия: 1 – легкие ионы; 2 – тяжелые; 3 – зоны.

пустим, что ионный поток, направленный к подложке, состоит из однозарядных ионов двух элементов, значительно отличающихся по массе. Вдали от подложки ионы имеют скорость, вектор которой направлен перпендикулярно поверхности подложки. При подлете ионов к микровыступам направление их полета меняется ввиду значительного изменения напряженности электрического поля. Вследствие различия масс ионов их отклонения будут разными. Траектория движения

ионов с меньшей массой имеет большую кривизну, и они преимущественно осаждаются в районе вершины микровыступов. Ионы с большой массой и нейтральная фаза (пар, капли) осаждаются более равномерно. Таким образом, предлагаемая модель формирования многокомпонентных вакуумных электродуговых покрытий, вследствие неоднородности напряженности электрического поля, основана на принципе сепарации ионов по массе и заряду в районах микровыступов различного происхождения. Иными словами, при осаждении многокомпонентного ионного потока будут существовать зоны 3, где концентрируются преимущественно легкие и многозарядные ионы, и где (и это главное) процесс самораспыления осуществляется более интенсивно, чем в других областях. Отсюда следует, как отмечают авторы, что содержание легких элементов и элементов, которые ионизируются, образуя многозарядные ионы, будет уменьшаться из-за самораспыления. При этом при росте абсолютной величины потенциала смещения, что интенсифицирует процесс самораспыления, отличие в составах катода и покрытия должно увеличиваться.

Это предположение было проверено экспериментально путем получения покрытий различных типов: Ni-Cr-Al, Ti-Si, Zr-Si, Sn-Bi. Состав покрытий определялся на рентгенофлуоресцентном автоматическом анализаторе VRA-30. Результаты исследований показали, что в покрытии Ni-Cr-Al с ростом потенциала смещения увеличивается количество хрома, а в покрытии Ti-Si [27] – количество титана. Для системы Zr-Si в покрытии наблюдается увеличение содержания циркония с увеличением потенциала смещения, для системы Sn-Bi-висмут, для системы Al-Sn-олово.

Таким образом, предлагаемая модель формирования структуры многокомпонентных покрытий объясняет несоответствие состава катода и покрытий.

Результаты исследований вакуумно-дугового нанесения покрытий из сплава Ti-Si в среде азота приведены в работе [29]. Покрытия наносились на установке 01НИ. Материал катода содержал 80% (ат.) Si и 20% (ат.) Ti. Показано, что путем варьирования давления азота и потенциала смещения (табл. 4) при распылении одного и того же катода из сплава титан-кремний, можно получать покрытия из силицидов титана (без азота), силицидов титана-нитридов титана, силицидов титана-нитридов кремния (реакция кремний-азот протекает при потенциале смещения 200 В).

В работе [30] приведены результаты исследований зависимостей фазового состава и микротвердости покрытий типа Ti-Si-N от ускоряющего

Таблица 4  
Влияние потенциала смещения на фазовый состав покрытия

Потенциал смещения, В		
200	300	400
TiSi <sub>2</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Ti <sub>2</sub> N	Ti <sub>2</sub> N	Ti <sub>2</sub> N

потенциала, подаваемого на подложку, отклонения изделий от оси испарителя и температуры поверхности изделия.

Сплав Ti-Si, содержащий 70 вес.% Si, испарялся в среде азота. Давление азота поддерживалось равным  $8 \cdot 10^{-2}$  Па. Температуру подложки измеряли термопарой. Микротвердость  $H_{200}$  измеряли с помощью твердомера ПМТ-3 при нагрузке  $P = 200$  гс.

Рентгеновский фазовый анализ полученных покрытий показал, что увеличение потенциала смещения ведет к сдвигу фазового состава покрытия в сторону образования нитридов и низших силицидов титана, кроме того, при отрицательном смещении 350 и 450 В отклонение детали от оси испарителя на  $\pm 16^\circ$  не изменяет существенно их фазовый состав. Во всех исследованных покрытиях присутствуют β-фазы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>N и низшие силициды титана. Изменения фазового состава покрытий сопровождается немонотонным изменением их микротвердости, максимум которой достигается при потенциале смещения 150 В ( $H_{200} \approx 27000$  МПа). Температура подложки в пределах 270° – 420° С не оказывает существенного влияния на фазовый состав и микротвердость покрытия.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса нанесения покрытий из двойного сплава Sn-Bi, элементы которого не образуют химических соединений представлены в работе [31]. Покрытия наносились в импульсном режиме при следующих значениях основных параметров процесса: ток дуги, 40 А; ток фокусировки дуги, 1 А; длительность паузы испарителя, 4 с; время работы испарителя, 1 с.

Зависимость содержания Bi в покрытии от величины потенциала смещения носит монотонно возрастающий характер (рис. 15).

При изменении ускоряющего потенциала от 0 до 1000 В содержание Bi в покрытии увеличивается на 15% при использовании катода из сплава 0,5Sn-0,5Bi. Скорость осаждения данного сплава уменьшается с ростом потенциала смещения,

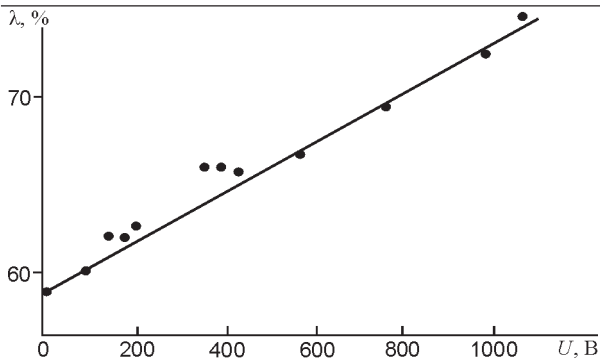


Рис. 15. Зависимость содержания Bi в покрытии от величины ускоряющего потенциала.

подаваемого на подложку (рис. 16), и при 1600 В процессы нанесения покрытия и распыления уравниваются и роста конденсата не происходит. Основываясь на экспериментальных данных, авторами получена аналитическая зависимость, которая позволила определить процентное содержание компонентов в покрытии при осаждении сплава на основе Si-Bi.

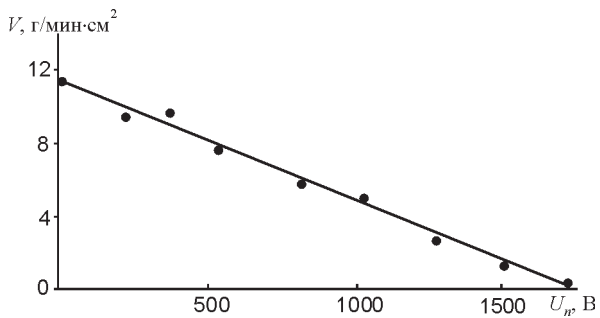


Рис. 16. Зависимость скорости нанесения сплава Sn-Bi от величины потенциала.

В работе [32] приведены результаты исследований жаростойкости силицидных покрытий на основе титана, полученных вакуумно-дуговым методом. Покрытия наносились на установке 01НИ на образцы из стали 12Х18Н10Т и титана ВТ-1-0 размером 3×25×60 мм, при токе дуги 45А и потенциале смещения 100, 200, 300 и 400 В. Жаростойкость проверяли в печи типа СНОЛ. Материал катода содержал 80 % (ат) Si и 20 % (ат) Ti. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показали, что покрытие гетерогенно и состоит из силицидов титана и кремния. Испытания на жаростойкость проводили в спокойной воздушной среде при  $T = 950^\circ \text{C}$  в режиме термоциклирования: нагрев – 2 ч., выдержка – 5 ч., остывание с печью до комнатной температуры.

Жаростойкость оценивали числом циклов испытаний до полного разрушения покрытия. Показано, что титановые образцы без покрытия разрушаются уже после первого цикла испытаний. Образцы с покрытиями выдерживают от 22 циклов

при потенциале смещения 400 В, до 45 циклов при 100 В, это, как объясняют авторы, связано с уменьшением количества низших силицидов, характеризующихся меньшей жаростойкостью. Стальные образцы без покрытия выдерживали 28 циклов, а с покрытием 42 цикла. Высказано предположение о практическом использовании этих покрытий для защиты изделий от высокотемпературной газовой коррозии.

Сравнительные исследования покрытий Ti-Al-N, нанесенных магнетронным и ионно-дуговым методами из мишеней, которые содержат от 10% до 50% Al, освещены в работе [33]. Мишени с 25 и 50% Al изготавливали методом горячего прессования, для мишени с содержанием 10% Al использовали промышленный сплав титана (6 мас.%Al и 4 мас.%V). Покрытия наносили на инструментальные стали. Показано, что высокие значения микротвердости покрытий, нанесенных магнетронным методом, получаются только в узких пределах величины парциального давления азота, что касается дугового источника, то твердые покрытия можно получать в более широкой области давлений азота (рис. 17).

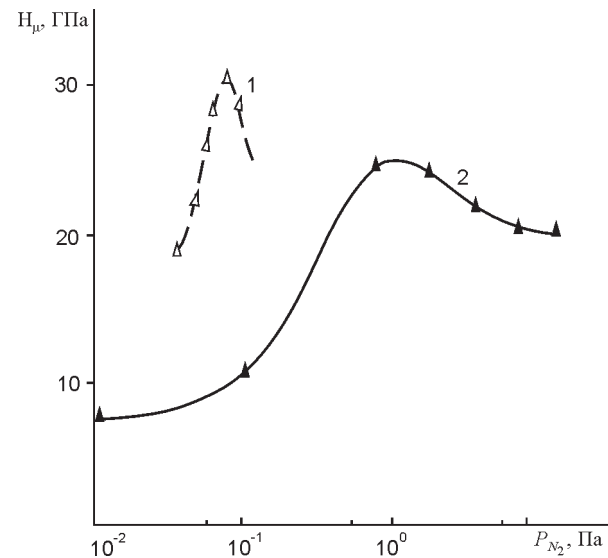


Рис. 17. Зависимость микротвердости по Кнупу покрытий Ti-Al-N, нанесенных при  $U_{см} = 100 \text{ В}$ ,  $T = 250^\circ \text{C}$  из мишени с 16 % мас. Al, от давления азота: 1 – магнетронный метод; 2 – дуговой.

Методом микрорентгеноспектрального анализа было установлено, что содержание алюминия в покрытии, нанесенном магнетронным способом, не отличается от его содержания в исходной мишени, однако при нанесении покрытий дуговым способом наблюдается значительное снижение алюминия в покрытии.

Авторы объясняют это явление тем, что в плазме ионизируется 80 % Ti и только 50% Al и доля алюминия в покрытиях, полученных методом ионно-дугового осаждения, уменьшается. Это подтверждается при исследовании покрытий, нанесенных при различных потенциалах смещения, подаваемых на подложку. Из вышеизложенного следует, что, изменяя потенциал смещения, можно изменять химический состав покрытий по толщине.

Исследование многокомпонентных катодов на основе титана с различными легирующими добавками и покрытий, полученных с помощью этих катодов, показывают, что в многокомпонентных покрытиях практически сохраняется структура, присущая исходному материалу, однако содержание легирующих компонентов незначительно [34]. Проведенные при сухом трении и химически неактивной масляной среде фрикционные испытания по схеме диск–колодка показали, что введение в состав покрытия на основе нитрида титана, нитрида бора и нитрида кремния приводит к уменьшению коэффициента трения (рис. 18). Как утверждают авторы работы, изменяя фазовый состав многокомпонентных покрытий, можно уменьшить скорость изнашивания контактирующих поверхностей и увеличить усилие задира.

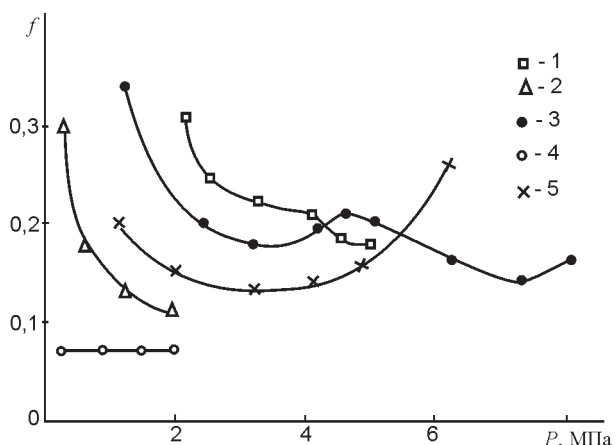


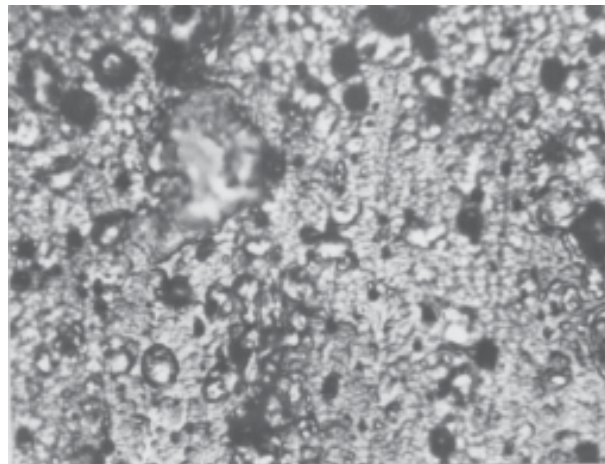
Рис. 18. Зависимость коэффициента трения  $f$  от номинального давления  $P$ : 1 – TiCN; 2 – Ti; 3 – Ti + (VSi<sub>2</sub> + BN + TiB<sub>2</sub>) в атмосфере N<sub>2</sub>; 4 – Ti + (BN + Si<sub>3</sub>N) в атмосфере N<sub>2</sub>; 5 – Ti + B в атмосфере N<sub>2</sub>.

Большой интерес представляет получение покрытий по схеме одновременного испарения несколько разноименных материалов (катодов), в результате чего структура, физико-механические и триботехнические свойства покрытий могут существенно отличаться от свойств компактных материалов.

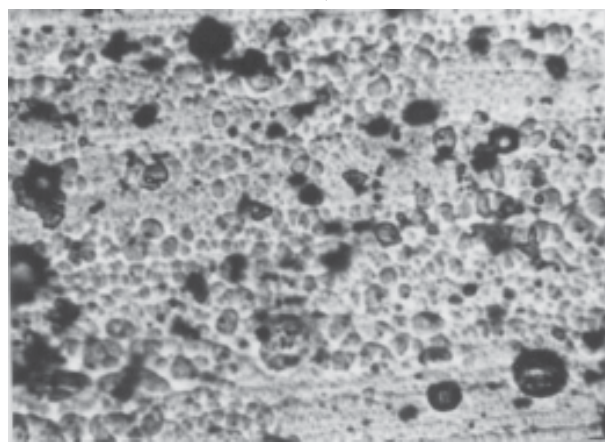
В работах [35] – [36] приведены результаты получения методом вакуумно-дугового осажде-

ния многокомпонентных покрытий (FeTi)C, (ZrNb)C, (TiAl)N, (TiCu)N, (MoCu)N, (TiZr)N, (TiCr)N.

Покрытия (TiCr)N вакуумно-дуговым методом из двух катодов осаждались на образцы из термообработанной стали Р6М5. В процессе экспериментов изменялись следующие технологические параметры: ток дуги, величина парциального давления азота, потенциал смещения. На рис. 19 приведена микроструктура покрытий (TiCr)N, полученных при различных парциальных давлениях азота, при потенциале смещения на подложке 100 В.



1) ×600



2) ×600

Рис.19. Микроструктура поверхности (TiCr)N,  $I_{Д(хрома)} = 50$  А,  $I_{Д(титана)} = 100$  А. 1 –  $P_{N_2} = 0,7$  Па; 2 –  $P_{N_2} = 0,08$  Па. Толщина покрытия 8,0 мкм.

Фазовый анализ полученных покрытий показывает, что все они состоят из твердого раствора Cr в нитриде титана. В покрытиях присутствуют также  $\alpha$ -Ti и Cr. При неизменных технологических параметрах (ток дуги, потенциал смещения) в зависимости от парциального давления шероховатость поверхности изменяется от 0,5 – 0,54 мкм при  $P_{N_2} = 0,08$  Па до 0,3 – 0,4 мкм при  $P_{N_2} = 0,08$  Па. Микротвердость покрытий ( $H$ ), полученных при

давлении азота 0,7 Па, при нагрузке 200 гс, составила 18600 – 20300 МПа.

Покрyтия (FeTi)C наносились на установке “Булат”, используя два источника плазмы: верхний титан, марки ВТ-1-00 и боковой – армо-железо. Осаждения осуществляли с подачей легирующего газа – метана. Путем изменения угла наклона подложки ( $\alpha$ ) регулировалось соотношение между количеством титана и железа.

Покрyтия толщиной 8,0 мкм осаждались на одну из граней шлифованных кубических образцов, размером 10×10×10 мм ( $R_a = 0,3$  мкм), термообработанной стали Р6М5. Испытания на трение и износ осуществляли на машине трения СМЦ-2 в среде масла М14В2. В качестве контртел использовали цилиндры диаметром 50 мм, изготовленные из нормализованной стали 45. Рабочие поверхности цилиндрических образцов обрабатывали тонким шлифованием ( $R_a = 0,3$  мкм), коэффициент трения измеряли при скорости скольжения 1,3 м/с в интервале нормальных нагрузок 200 – 2000 Н при ступенчатом нагружении. При испытаниях на изнашивание скорость скольжения составляла 1,3 м/с, нагрузка – 1000 Н, время испытаний – 1 час. Износ покрытий определяли по профилю выработанной лунки и пересчитывали в удельный объемный износ. Износ контртела определяли взвешиванием.

В табл. 5 приведены результаты измерений твердости покрытий, износа, среднего коэффициента трения, фазовый состав покрытий.

Таблица 5

Результаты изучения трения и износа покрытий (FeTi) C в паре со сталью 45

$\alpha$ , рад.	Износ покрытия, мм <sup>3</sup>	Износ контртела, мм <sup>3</sup>	$f_{тр}$	$H_{1,96}$ , МПа	Фазовый состав
0	0,006	11,6	0,098	12700	$\alpha$ Ti+TiC+ $\alpha$ Fe
0,33	0,006	4,0	0,114	13140	$\alpha$ Ti+TiC+ $\alpha$ Fe
0,494	0,006	1,6	0,109	14130	$\alpha$ Ti+TiC+ $\alpha$ Fe+Fe <sub>3</sub> C
0,68	0,007	4,2	0,098	14670	$\alpha$ Ti+TiC+ $\alpha$ Fe+Fe <sub>3</sub> C
0,805	0,009	2,8	0,114	15320	TiC+ $\alpha$ Fe+Fe <sub>3</sub> C
1,57	0,009	1,4	0,109	8400	$\alpha$ Fe+Fe <sub>3</sub> C

Высокие служебные характеристики покрытий авторы объясняют [37] особенностями его фазового состава и структуры: покрытие состоит из железной матрицы, упрочненной высокодисперсными выделениями фазы TiC.

В работе [38] методом вакуумно-дугового осаждения из двух катодов получены покрытия системы Al-Ni. Катоды были изготовлены из алюминия и никеля с добавлением хрома в таком

количестве, чтобы получить немагнитную фазу  $\gamma$ -Ni. Образцами служили полированные поверхности подложек из чистого алюминия (99,99%) и дюралюминия Д16Т. Покрyтия напыляли в инертной атмосфере аргона при отрицательном давлении. Толщина покрытий составила 2–3 мкм. Изучение топографии поверхности покрытий показывает, что покрытия представляют собой сочетание участков с более крупной составляющей и значительно более дисперсной составляющей. Авторы высказывают предположение, что первые – сформированы кристаллизовавшимися микрокаплями, вторые – конденсацией ионной компоненты плазмы. При неизменных технологических параметрах осаждения размер капель колеблется в широком диапазоне от 0,1 до 20 мкм, а более дисперсные участки не разрешаются использованными микроскопами (растровый электронный микроскоп в режиме вторичных электронов, световой оптический микроскоп). Регулируя соотношения между микрокапельной и ионной составляющей плазменных можно менять структуру и состав покрытий. Полученные покрытия состоят преимущественно из интерметаллических соединений Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и NiAl<sub>3</sub>. В покрытиях были обнаружены участки, обогащенные никелем и алюминием, которые представляют собой твердые растворы на основе этих металлов. Микротвердость поверхности алюминия и дюралюминия, благодаря нанесенным покрытиям толщиной 2 – 3 мкм, увеличилась в 2 раза.

Результаты изучения влияния легирования покрытия TiN молибденом на его адгезионную активность по отношению к обрабатываемому материалу при резании приведены в работе [39]. Покрyтия (TiMo) N наносились вакуумно-дуговым методом на установке “Булат” из двух испарителей. В качестве испаряемого материала применялись катоды из молибдена марки МВЧП и титана марки ВТ-1-00, легирующим газом служил азот. В основу процесса нанесения покрытий положена стандартная технология осаждения нитрида титана, регулировалась только скорость осаждения молибдена. Фазовый анализ полученных покрытий показал, что все они состоят, главным образом, из твердого раствора Мо в нитриде титана. В покрытии присутствуют также микрокапли  $\alpha$ -Ti и Мо, образующиеся в результате разбрызгивания материала катодов при осаждении покрытия.

Зависимость силы трения от содержания молибдена в покрытии, представленная на рис. 20, свидетельствует о том, что покрытие всех сос-

тавов обеспечивает снижение адгезионной активности передней поверхности резцов (уровень силы трения для пластин без покрытия обозначен верхней пунктирной линией). Вместе с тем по сравнению с нелегированным покрытием TiN, характерный уровень сил трения которого обозначен нижней пунктирной линией, в легированных покрытиях малые (до 6% мас.) и большие (>21% мас.) концентрации Mo соответствуют большой адгезионной активности покрытий, а концентрации Mo от 6 до 21% мас. – меньшей адгезионной активности покрытий.

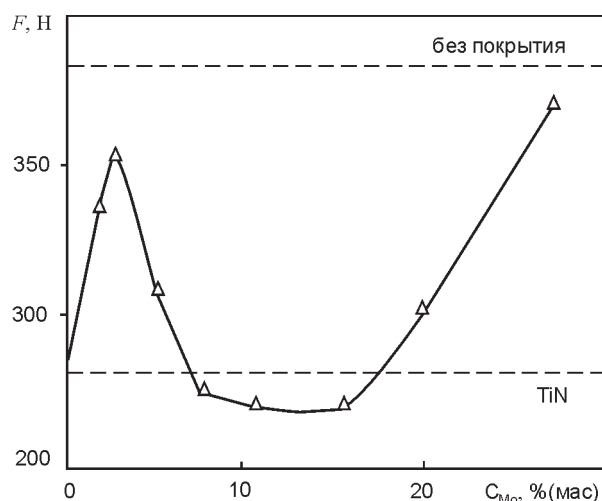


Рис. 20. Зависимость силы трения от содержания молибдена в покрытии.

Авторы объясняют этот результат тем, что введением в покрытие TiN молибдена удается регулировать высокотемпературную стабильность *d*-конфигураций (за счет большего квантового числа молибдена и за счет изменения средней концентрации электронов на *d*-уровне металлического атома). Предложена “конструкция” многослойных покрытий, в которых путем целенаправленного их легирования регулируется адгезионная активность материала-покрытия.

Изучение трения и износостойкости двухслойных покрытий TiN+Mo, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, было рассмотрено в работах [40, 41].

Двухслойные TiN + Mo покрытия наносились с последовательной конденсацией TiN (распыление титанового катода марки ВТ-1-00 в среде вводимого в рабочую камеру газообразного азота) и технически чистого молибдена на образцы 8×8×30 мм термообработанной стали (HRC59-62), стали ВНС 15 (ЭП766). Испытания на трение и износ проводили в среде авиационного топлива ТС-1 на машине трения по схеме плоскость-цилиндр. Контртелом служили цилиндрические

образцы термообработанной (HRC59-63) стали Х12М при скорости скольжения 1,0 м/с, температуре топлива 60° С. Трение осуществлялось при ступенчато возрастающей нагрузке, при этом автоматически велась запись момента трения. В табл. 6 приведены значения коэффициента трения *f*, усредненные для каждого покрытия по всем нагрузкам испытаний, интервалы значений коэффициента трения для каждого покрытия Δ*f*, средний объемный износ покрытий *V* за время испытаний, разброс значений объемного износа Δ*V*, а также максимальная глубина канавки износа *h*.

Таблица 6

Усредненные характеристики трения и износа

№ образца	Химический состав. Конструкция. Толщина слоев, мкм	<i>F</i>	Δ <i>f</i>	<i>h</i> , мкм	<i>V</i> ·10 <sup>-3</sup> , мм <sup>3</sup>	Δ <i>V</i> ·10 <sup>-3</sup> , мм <sup>3</sup>
1	TiN+Mo 11 + 5 без шлифовк.	0,11	0,09 – 0,12	6,0	30	30 – 80
2	TiN 11 шлифовк.	0,10	0,8 – 0,14	2,5	5	5 – 55
3	TiN+Mo 11 + 5 шлифовк. TiN	0,13	0,8 – 0,14	6,5	30	2 – 100
4	TiN+Mo 9 + 8 шлифовк. TiN	0,13	0,12 – 0,14	8,5	45	35 – 90
5	TiN+Mo шлифовк. Mo	–	–	8,5	55	50 – 60
6	TiN 10 без шлифовк.	0,11	0,12 – 0,125	3,0	3	2 – 50

На величину износа нитридо-титанового покрытия подготовка поверхности большого влияния не оказывает. Шлифовка внешнего слоя точно так же, как шлифовка слоя TiN перед нанесением молибдена, не влияет на коэффициент трения и величину износа. Это определяется, по-видимому, тем, что относительно мягкий молибденовый слой не обладает высокой износостойкостью, и поэтому неровности его поверхности для трения не имеют существенного значения. В целом, значения коэффициента трения, как отмечают авторы, для исследуемых покрытий в заданных условиях фрикционного контакта чаще всего составляют 0,1 – 0,13, что не позволяет отнести их к группе антифрикционных.

С целью снижения коэффициента трения были разработаны и испытаны покрытия следующего состава: многослойные TiN + α-Ti, двухслойные TiN + бронза [42] – [43].

Покрытия наносились вакуумно-дуговым методом на установке “Булат”, исследованы их фазовый состав и структура. Испытания образцов с указанными покрытиями проводились на машине трения Ми-1М в среде топлива ТС-1 по схеме плоскость-цилиндр при скорости скольжения 1,0 м/с и температуре топлива 60° С. Нагружение производили ступенчато от 29 Н до 1980 Н. В качестве подложки использовали сталь ВНС-15 (HRC58-64), контртелом служили цилиндры из стали Х12М (HRC59-63). В процессе трения определялись коэффициент трения, износ покрытия и контртела.

Результаты испытаний покрытий TiN + α-Ti приведены в табл. 7.

Таблица 7  
Характеристики трения и износа покрытий TiN + α-Ti

Основная фаза	Толщина, мкм	Шероховатость $R_a$ , мкм	Износ контртела, $\text{мм}^3 \cdot 10^{-3}$	Износ покрытия, Мг	$f_{cp}$	$P_{кр}$ , Н
TiN+αTi многослойное	0,8 + 0,2 (3 слоя)	0,5	3,2	0,35	0,10	4500
TiN однослойное	1,5	0,25	3,2	1,4	0,15	9000
TiN однослойное с доводкой	1,5	0,08	3,0	0,6	0,12	9000
TiN+αTi многослойное	0,6 + 0,2 (2 слоя)	0,25	3,6	0,9	0,11	9000

Анализ полученных результатов показывает, что наибольший практический интерес представляют многослойные покрытия TiN+αTi с оптимальной толщиной 1,5 – 3,0 мкм и однослойные доведенные покрытия толщиной 1,5 – 2,5 мкм. Как видно из табл. 7, тонкие покрытия толщиной 1,5 мкм, как однослойные, так и многослойные, характеризуются весьма высокой нагрузкой задиорообразования в 2,0 раза большей, чем однослойные покрытия TiN той же толщины. Данный эффект авторы объясняют снижением макронапряжений в многослойном покрытии (как технологических, так и появляющихся в процессе трения) в результате их релаксации в пластической прослойке αTi. Это приводит к повышению адгезионной прочности покрытия, а следовательно, и критической нагрузке задиорообразования.

Многослойное покрытие TiN+бронза в определенном смысле аналог покрытия TiN+αTi, поскольку бронза обладает примерно такими же механическими свойствами как αTi, но при этом отличается более высокой теплопроводностью. Поэтому с точки зрения снижения температуры фрикционного контакта покрытие TiN+бронза является предпочтительным.

Трение и износостойкость двухслойных покрытий, нанесенных методом вакуумно-дугового осаждения на сталь ВНС-15 последовательной конденсацией нитрида-титана и бронзы БрАЖ9-4 изучались при трении по стали Х12М при нагрузках от 225 до 1960 Н. Трение происходило в среде авиационного топлива. Характеризуя трение покрытия TiN+бронза по стали, следует отметить высокую стабильность трения, так, коэффициент трения покрытия находится в пределах 0,09 – 0,28, причем для высоких нагрузок коэффициент трения несколько меньше (0,09 – 0,13), чем при низких.

Результаты исследований трения и износа TiN+бронза приведены в табл. 8.

Таблица 8  
Триботехнические характеристики вакуумно-плазменных покрытий TiN + бронза различной толщины

Основная фаза	Толщина, мкм	Шероховатость поверхности $(R_a)$ , мкм	Износ контртела, $\text{мм}^3 \cdot 10^{-3}$	Износ покрытия, Мг	$f_{cp}$	$P_{кр}$ , Н
TiN однослойное	8,0	0,6 – 0,7	3,8	31	0,17	1100
TiN+бронза двухслойное	8,0 + 3,0	0,5	3,8	0,65	0,15	1550
TiN+бронза многослойное	0,8 + 0,3 (8 слоев)	0,5	7,1	0,9	0,09	1610
TiN однослойное	3,0	0,32	3,6	0,51	0,16	2650
TiN+бронза двухслойное	2,5 + 2,5	0,25	15,0	0,4	0,10	5310
TiN+бронза многослойное	0,8 + 0,2 (3 слоя)	0,5	4,0	0,7	0,09	7700

На основании результатов испытаний авторы делают следующие выводы: из покрытий большой толщины (не менее 8,0 мкм) более низким и стабильным коэффициентом трения обладают многослойные покрытия. Вместе с тем, все рассмотренные толстые покрытия имеют низкий уровень критической нагрузки задиорообразования. Наилучшими триботехническими характеристиками обладают многослойные покрытия TiN + бронза, толщиной 3,0 мкм. Они имеют наименьший коэффициент трения ( $f_{cp} = 0,09$ ), высокую задиростойкость и низкую изнашивающую способность.

### ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Результаты исследований коррозионных свойств вакуумно-плазменных покрытий на основе TiN,



нанесенных на сплав ВТ-8, приведены в работе [44]. Покрытия наносились на торцевую поверхность при давлении от 0,01 до 9,3 Па. Цилиндрический образец после нанесения покрытия запрессовали во фторопластовую втулку, изолирующую боковую поверхность цилиндра от воздействия электролита. Торцевая поверхность с нанесенным на нее покрытием образовывала электрод. Коррозионную устойчивость оценивали в 3% растворе NaCl потенциостатическим методом с помощью потенциостата ПИ-50-1.

Покрытия, осажденные при давлении азота менее 5 МПа, по данным рентгеноструктурного анализа, представляют собой твердый раствор азота в титане; в диапазоне давлений от 5 до 50 МПа образуются гетерофазные конденсаты, содержащие низшие нитриды  $Ti_3N$ ,  $Ti_2N$  и малые количества  $TiN_{x<1}$  достехиометрического состава (рис. 21, область А, Б). От 0,1 до 0,6 Па покрытие однофазно и близко к стехиометрическому составу  $TiN_x$  (область В); при высоких давлениях (область Г) наряду с  $TiN_{x>1}$  застехиометрического состава образуется неидентифицированная фаза  $\gamma$  (рис. 21).

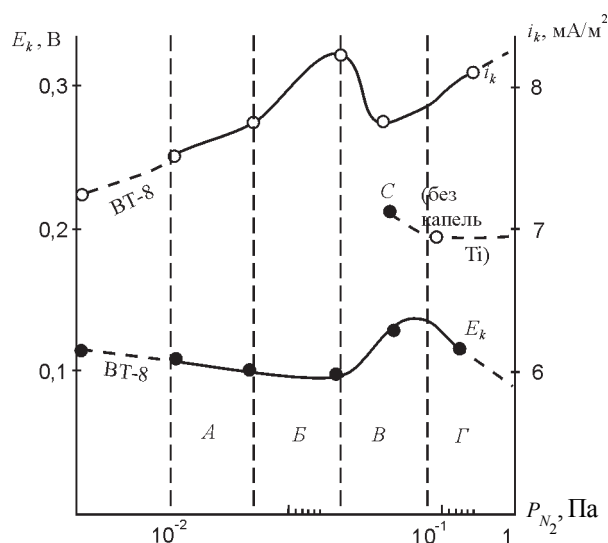


Рис. 21. Зависимость скорости коррозии  $i_k$  и стационарного потенциала коррозии  $E_k$  покрытий, полученных при различных давлениях азота  $P_{N_2}$ .

Из рис. 21 следует, что монофазные покрытия не меняют ток коррозии, а гетерофазные – увеличивают, кроме полученных в сепарированном плазменном потоке (точка С).

Как объясняют авторы, материалы с наиболее совершенной структурой обладают и более высокой коррозионной стойкостью. Уменьшение относительного содержания капель в покрытии от 20 до 5% в изученном диапазоне давления азота обуславливает тенденцию к повышению кор-

розионной стойкости гетерофазных конденсатов, однако искажения кристаллической структуры компонентов покрытия и отличия в механизмах химического взаимодействия нитридов и металлической фазы вуалирует этот эффект. Он четко проявляется только для бескапельных монофазных покрытий (точка С).

В работах [45] – [46] были исследованы коррозионные характеристики титановых покрытий, полученных из потоков плазмы вакуумно-дугового разряда. Покрытия наносили в вакууме при давлении  $10^{-3}$  Па, титан распыляли дуговым разрядом (ток дуги 30 – 200 А). Образцами служили стальные подложки диаметром 30 мм и толщиной 3 мм. На подложку подавали потенциал смещения (от 30 до 1200 В). Толщина осаждаемых покрытий в экспериментах составила 1 – 20 мкм. Исследованию подвергали покрытия непосредственно после нанесения (1) и после термо-отжига в вакууме  $10^{-3}$  Па в течение 2 ч при температуре до  $1000^\circ\text{C}$  (2). Испытания покрытий в растворе хлорного железа показали, что при толщине 5 – 6 мкм на конденсатах (1), полученных при потенциале смещения 200 В, число точечных поражений достигает  $60\text{ см}^{-2}$ , с увеличением толщин оно снижается и достигает нижнего предела при 7,5 – 8,5 мкм. Защитная способность покрытий (2) до толщины 2 – 4 мкм повышается так же, как и (1), выше 4 мкм существенно возрастает, но при толщине свыше 4 мкм становится меньше, чем у покрытий типа (1).

При одинаковой толщине 8 мкм (рис. 22) покрытия (1), полученные при 50А, имеют малую, а при 90 А очень низкую пористость; покрытия (2) более проницаемы. Путем увеличения энергии потока эрозионной плазмы за счет увеличения тока разряда и ускорения ионной компоненты, как утверждают авторы, можно существенно повысить качество наносимых покрытий.

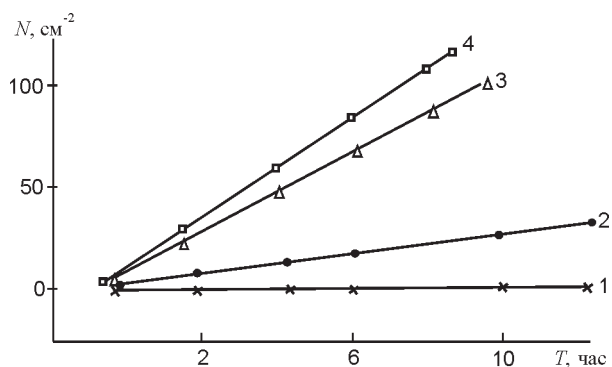


Рис. 22. Число поражений в зависимости от выдержки в растворе  $FeCl_3$ . Ток дуги, А: 1,4 – 90; 2,3 – 50; 1,2 – Тип 1; 3, 4 – тип 2.

В работе [46] оценивалась сплошность конденсатов по язвенной коррозии поверхности под-

ложки после испытаний в 15 % водном растворе хлорного железа при 22° и 60° С. Часть титановых покрытий наносилась на стальные подложки из прямого потока продуктов эрозии (1), затем их подвергали воздействию той же эрозионной плазмы с ускорением ионной компоненты продуктов эрозии в электрическом поле до энергии в несколько сотен электронвольт (2). Толщина осаждаемых слоев 30 мкм. Исследование сплошности показало, что для конденсатов (1) характерны сквозные поры, приводящие к интенсивной коррозии подложки, для конденсатов (2) – отсутствие сквозных пор в покрытии, даже при 60° С. Раствор хлорного железа не проникает к подложке через конденсат. Авторы находят объяснение этому явлению в особенности структуры поверхностных слоев конденсата (2). Быстрый разогрев поверхности при ионной бомбардировке до 1000°С стимулирует диффузионные процессы, которые приводят к перемешиванию приповерхностного слоя, при термодинамических условиях, способствующих формированию более совершенных кристаллических структур.

Влияние технологических параметров процесса осаждения TiN покрытий на их защитные свойства рассмотрены в работе [47]. Покрытия TiN осаждали на подложки из стали 08КП из криволинейного плазмооптического сепаратора (ток дуги 100 А, величина потенциала смещения на подложке 80 В). Защитные свойства конденсатов оценивали по величине стационарного потенциала  $\varphi_c$  в 3 % растворе NaCl.

Показано, что с увеличением давления азота от  $1,1 \cdot 10^{-1}$  до  $2,1 \cdot 10^{-1}$  Па защитные свойства покрытий TiN растут, что, как объясняют авторы, обусловлено увеличением вероятности прохождения плазмохимической реакции между Ti и N и образованием соединения, приближающегося к стехиометрическому составу TiN. Осаждения дополнительного подслоя титана (толщиной 0,6 мкм) приводят к повышению коррозионной стойкости стальных образцов с TiN покрытием.

В работе [48] были исследованы антикоррозионные свойства покрытий на основе алюминия и его окислов, осаждаемых из сепарированного потока плазмы вакуумной дуги. Покрытия осаждали на образцы из Ст.3. Температура образцов в процессе осаждения контролировалась термпарой и не превышала 200° С. Исследовались однослойные покрытия на основе окиси алюминия и двухслойные Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием кислорода, полученные при различных его давлениях в объеме вакуумной камеры в диапазоне  $1 \cdot 10^{-3}$  ÷  $5 \cdot 10^{-1}$  Па и потенциале

смещения – 50 В. Коррозионную стойкость покрытий определяли электрохимическими методами на основании анализа поляризационных кривых и измерений электрохимического потенциала. Результаты, приведенные в данной работе, свидетельствуют, что получаемые покрытия обладают низкой пористостью при толщинах 10 мкм. Возможность получения беспористых покрытий при малых толщинах авторы объясняют тем, что конденсаты, полученные осаждением из потока сепарированной плазмы, характеризуются малым размером зерна ( $\leq 1,5$  мкм).

Покрытия с содержанием кислорода 20 ÷ 30 ат.% характеризуются максимальным значением равновесного электрохимического потенциала, что обеспечивает катодную защиту химически активных металлов. В связи с тем, что полученные покрытия состоят из дисперсных фаз алюминия и  $\alpha$ -фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с постоянной решеткой  $\approx 4,07$  А, что свидетельствует о высокой степени неравновесности их структуры, а также высокой склонностью к старению. С целью устранения этого недостатка под слоем окиси алюминия размещен релаксационный слой из чистого алюминия. Эксперимент показал, что двухслойные покрытия 8,0 мкм Al и 4,0 мкм Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием кислорода 30 ат.% обладают высокой коррозионной стойкостью.

Значительно более широкая перспектива использования технологии вакуумно-дугового осаждения открывается при нанесении защитно-декоративных покрытий на различные изделия. Эти покрытия значительно улучшают товарный вид изделий, позволяют получать, при необходимости, широкую цветовую гамму.

Так, в работе [49] даны некоторые рекомендации по применению защитно-декоративных покрытий для отделки различных изделий.

Результаты осаждения износостойких AlN-покрытий на полимерный материал (линзы) [50] показали, что полученные покрытия обладают высокой твердостью и прозрачностью 95%. Для активации поверхности полимера (линз), ее обрабатывали в аргоновой плазме дугового разряда. Приведены технологические параметры осаждения.

Активация поверхности во многом определяет качество наносимых покрытий и, прежде всего, величину адгезии к подложке (полимер, стекло и т.д.)

В работе [51] показана возможность получения высококачественных покрытий на поверхности различных материалов (стекло, полимер, керамика) за счет эффективной предварительной

активации покрываемых материалов газовой плазмой ВЧ разряда. Были исследованы режимы активации стекла, керамики, различных пластмасс, металлов. В результате проведенных исследований показано, что использование ВЧ мощности в методе вакуумно-дугового осаждения при обработке полимерных материалов увеличивает поверхностную энергию, которая приводит к большой реактивности и совместности с металлическими пленками.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного анализа работ по получению покрытий вакуумно-дуговыми методами и исследованию их свойств можно сделать следующие выводы.

Перспективной технологией создания покрытий (простые тугоплавкие соединения, многокомпонентные и многослойные) с заданными фрикционными свойствами является вакуумно-дуговая технология, которая позволяет наносить покрытия на различные конструкционные материалы, существенно улучшая эксплуатационные характеристики этих материалов и придавая им в ряде новых физико-механические, недостижимые другими способами, свойства.

Основные достоинства, которые обеспечили конкурентоспособность вакуумно-дуговой технологии, – это получение новых материалов и то, что эта технология является ресурсосберегающей и экологически чистой.

В целом, приведенные результаты могут быть использованы для решения задачи по созданию качественных покрытий. Эту задачу можно разбить на два этапа. Первый этап – выбор и разработка состава покрытия (композиции), для многокомпонентного – выбор легирующего элемента или соединения, которые в комплексе с основным материалом должны создать совместимую и практически полезную систему. Второй этап – это выбор технологии получения покрытий, которая обеспечила бы их максимальную надежность в работе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Толок В.Т., Падалка В.Г. Методы плазменной технологии высоких энергий // Атомная энергия. – 1978. – Т.44. – С. 476 - 479.
2. Аксенов И.И., Падалка В.Г., Хороших В.М. Формирование потоков металлической плазмы: Обзор /ЦНИИАтоминформ; М.: 1984. – 83 с.
3. Аксенов И.И., Кудрявцева Е.Е., Кунченко В.В. и др. Исследование влияния давления газа в объеме на параметры капельной фазы эрозии катода стационарной вакуумной дуги: Препр./ХФТИ ЦНИИАтоминформ; 84 – 18. – 1984 – 17с.
4. Хороших В.М. Стационарная вакуумная дуга в технологических системах для обработки поверхностей // Физическая инженерия поверхности. – 2003. – Т. 1, № 1. – С.19 - 25.
5. Мацевитый В.М. Покрытия для режущих инструментов. – Харьков: Высшая школа, 1987. – 127 с.
6. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение. – 1986. – 189 с.
7. Аксенов И.И., Антуфьев Ю.П., Брень В.Г. и др. Об условиях синтеза нитридов при конденсации плазменных потоков // ФХОМ. – 1981. – № 4. – С.43 - 46.
8. Аксенов И.И., Андреев А.А., Брень В.Г. и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме // УФЖ. – 1979. – Т. 24, № 4. – С. 515 - 525.
9. Андреев А.А., Гаврилко И.В., Кунченко В.В. и др. Исследование некоторых свойств конденсатов  $Ti-N_2$ ,  $Zr-N_2$ , полученных осаждением плазменных потоков в вакууме // ФХОМ. – 1980. – № 3. – С. 64-67.
10. Береснев В.М., Борушко М.С., Бурахович И.А. и др. Плазменная конденсация нитрида титана на сталь Р18 и твердый сплав Т14К8 // Электронная обработка материалов. – 1979. – № 3. – С. 30 - 33.
11. Мацевитый В.М., Борушко М.С., Береснев В.М. и др. Структура и механические свойства вакуумно-плазменных покрытий  $TiCN$  // Изв. Вузов: Черная металлургия. – 1984. – № 3. – С. 83-86.
12. Береснев В.М., Борушко М.С., Любченко А.П. и др. О диффузии вольфрама в вакуумно-плазменном конденсате на основе нитрида титана. // Изв. Вузов. Черная металлургия. – № 3. – 1981. – С.116 – 118.
13. Береснев В.М., Борушко М.С., Любченко А.П. и др. Свойства вакуумно-плазменных покрытий на основе нитрида титана // Сб. Диффузионное насыщение и покрытия на металлах К.: Наукова думка. – 1985. – С. 59 - 63.
14. Сальников А.С. Износостойкость нитридных пленок // МИТОМ. – 1993. – № 5. – С.2-5.
15. Бедункевич В.В., Гордон М.Б., Миркин Л.И. Структура и толщина ионно-плазменных покрытий нитрида титана на быстрорежущей стали // ФиХОМ. – 1986. – №3. – С.57 – 61.
16. Бецофен С.Я., Петров Л.М., Лазарев Э.М. и др. Структура и свойства ионно-плазменных покрытий  $TiN$  // Металлы. – 1990. – № 3. – С.159-165.
17. Бецофен С.Я., Петров Л.М. Особенности рентгеновского измерения остаточных напряжений в тонких покрытиях из  $TiN$  // Металлы. – 1991. – № 1. – С. 179-185.
18. Андреев А.А., Булатова Л.В., Булатов А.С. и др. Структура высокотвердых покрытий на основе молибдена, полученных при конденсации плазмы вакуумно-дугового разряда // МИТОМ. – 1981. – № 5. – С. 33-35.

19. Магнутов Г.Ш., Сафин Б.М., Смыслов Е.Ф. и др. Особенности кристаллического строения и механической эрозии контактных покрытий из молибдена, осажденных из плазмы вакуумного дугового разряда // *ФиХОМ*. – 1986. – № 5. – С. 87-91.
20. Эрлихсон М.Г., Магнутов Г.Ш., Сафин Б.М. и др. Формирование структуры покрытия молибдена при вакуумно-плазменном напылении // *ФиХОМ*. – 1989. – № 5. – С. 62-68.
21. Аксенов И.И., Белоус В.А., Падалка В.Г. и др. Получение покрытий на основе окиси алюминия из сепарированного потока плазмы вакуумной дуги // *ФиХОМ*. – 1977. – № 5. – С. 89-93.
22. Береснев В.М., Борушко М.С., Любченко А.П. и др. О фрикционных свойствах и износостойкости вакуумно-плазменных покрытий на основе нитрида титана // *Электронная обработка материалов*. – 1981. – № 3. – С. 22 - 24.
23. Береснев В.М. Исследование структуры и свойств вакуумно-плазменных покрытий на основе нитрида титана и их роли в повышении стойкости режущих инструментов: Дис. канд. техн. наук: 05.02.01. -Харьков, 1980. – 141с.
24. Любченко А.П., Мацевитый В.М. Бакакин Г.Н., Береснев В.М. и др. Исследование износа вакуумно-плазменных покрытий из TiN при трении по металлическим материалам // *Трение и износ*. – 1983. – Т4, № 5. – С. 893 - 897.
25. Фукс-Рабинович Г.С., Кацура А.А., Моисеев В.Ф. и др. Влияние фазового состава на износостойкость ионно-плазменных покрытий из нитрида титана // *Трение и износ*. – 1989. – Т.10, № 4. – С. 742 - 744.
26. Ажажа В.М., Бердник А.П., Бондаренко В.Н., и др. Структура и сверхпроводимость ниобий-титановых пленок, полученных ионно-плазменным напылением в вакууме // *ФиХОМ*. – 1982. – № 4. – С. 53-56.
27. Мрочек Ж.А., Эйзнер Б.А., Марков Г.В. Основы технологии формирования многокомпонентных вакуумных электродуговых покрытий. – Минск: *Навука і тэхніка*, 1991. – 93 с.
28. Эйзнер Б.А., Марков Г.В., Иващенко В.И. Структура многокомпонентных вакуумных электродуговых покрытий // *ФиХОМ*. – 1989. – № 4. – С. 65-66.
29. Мрочек Ж.А., Эйзнер Б.А. Иванов И.А., и др. О некоторых особенностях вакуумного электродугового нанесения покрытий из сплава Ti-Si в среде азота // *Электронная обработка материалов*. – 1990. – № 1. – С. 13 - 14.
30. Мрочек Ж.А., Эйзнер Б.А., Иванов И.А. и др. Исследование процесса получения покрытий типа Ti-Si-N вакуумным электродуговым методом // *Электронная обработка материалов*. – 1989. – № 5. – С. 14-16.
31. Мрочек Ж.А., Эйзнер В.И., Иващенко В.И. и др. К вопросу вакуумного электродугового нанесения покрытий из двойных сплавов // *Электронная обработка материалов*. – 1988. – № 5. – С. 18-20.
32. Мрочек Ж.А., Эйзнер Б.А., Жоглик И.Н. и др. Получение покрытий из силицидов титана вакуумным электродуговым способом // *Защита металлов*. – 1988. – №5. – С. 847 - 850.
33. Freller Y., Haessler H. Evaluation of existing ion plating processes for the deposition of multicomponent hard coatings // *Surface and coatings Technology*. – 1988. – № 36. – P. 219 - 232.
34. Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. – М.: *Машиностроение*. – 1991. – 208 с.
35. Береснев В.М., Толоч В.Т., Гриценко В.И. Получение многокомпонентных покрытий способом КИБ // *Труды семинара “Физические основы и направления плазменной технологии”*. – М.: – 1989. – С. 142-143.
36. Beresnev V.M. Ion- plasma multicomponent films layers // *International Conf. Modification of Properties of Surface Layers of Non – semiconducting Materials Using Particle Beams MPSSL*. – 1993. Sumy, (Ukraine). – P. 43.
37. Износостойкое покрытие А.с.№1202284. СССР, МКИ C23 C14/36
38. Мацевитый В.М., Береснев В.М., Полянин Б.А. и др. - № 3763379; Заявлено 28.06. 84; Опубл.01.09. 85.
39. Захаров С.М., Панарин В.Е., Дейна А.А. и др. Ионно-плазменное напыление покрытий интерметаллическими соединениями системы Al- Ni – Cr // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2000. – Т. 22, № 12. – С. 5 - 9.
40. Мацевитый В.М., Казак И.Б., Спольник А.И. и др. Некоторые аспекты адгезионного взаимодействия твердых тел // *ДНАНУ*. – 2002. – № 9. – С. 99 - 105.
41. Мацевитый В.М., Полянин Б.А., Борушко М.С. и др. Изучение трения и износостойкости двухслойных TiN+Mo вакуумно-плазменных покрытий // *Электронная обработка материалов*. – 1983. – № 3. – С. 29 - 33.
42. Мацевитый В.М., Береснев В.М., Борушко М.С. Некоторые результаты исследования износостойкости и фрикционных свойств композиционных покрытий // *Тезисы докладов 3 Респ. конф. “Современные методы наплавки и наплавочные материалы”*. – Харьков.: – 1981. – С. 41- 42.
43. Мацевитый В.М., Полянин Б.А., Береснев В.М. Вакуумно-плазменная конденсация бронзы // *Авиационная промышленность*. – 1985. – № 5. – С. 60 - 61.
44. Мацевитый В.М., Полянин Б.А., Казак И.Б. и др. Изучение триботехнических характеристик вакуумно-плазменных покрытий TiN, покрытий на основе тугоплавких соединений // *Авиационная промышленность* – 1985. – № 9. – С. 58 - 59.
45. Пятихин Л.И., Падалка В.Г., Кунченко В.В. и др. Исследование коррозионных свойств вакуумно-плазменных нитридо-титановых покрытий на сплаве ВТ-8 // *Защита металлов*. – 1988. – Т.24, № 8. – С. 995-998.
46. Аршавский В.И., Гончаров В.К., Комаров Ф.Ф. и др. Структура и коррозионные характеристики вакуумных титановых покрытий // *Защита металлов*. – 1986. – Т. 22, №3. – С. 426 - 428.

47. Аршавский В.И., Наумович А.И., Селимов Н.А. и др. Коррозионные характеристики вакуумных титановых покрытий, осаждаемых из эрозионной плазмы//Защита металлов. – 1989. – Т. 25, № 6. – С. 920-923.
48. Вершина А.К., Изотова С.Д., Пителько А.А. Влияние технологических параметров осаждения из сепарированного плазменного потока TiN – покрытий на их защитные свойства // ФиХОМ. – 1991. – № 3. – С. 65 - 68.
49. Леонов С.А., Белоус В.А., Хороших В.М. Антикоррозионные свойства покрытий на основе алюминия и его окислов, осаждаемых из сепарированных потоков плазмы вакуумной дуги//Труды 3 Межд. Сим. «Вакуумные технологии и оборудование» ISTV, – Харьков.: – 1999. – Т. 3. – С. 25 - 28.
50. Береснев В.М., Перлов Д.А., Федоренко А.И. Экологически безопасные вакуумно-плазменные оборудования и технологии нанесения покрытий. – Харьков.: ХИСПИ. – 2003. – С. 125 - 136.
51. Аксенов И.И., Белоус В.А., Заднепровский Ю.А. Осаждение износостойких AlN покрытий на полимерные материалы вакуумно-дуговым методом// Сб. докладов Междун. симпозиума Харьков. Научн. Ассамблеи. «Функциональные покрытия на стеклах».– Харьков. – 2003. С.182-184.
52. Гриценко В.И., Береснев В.М., Швец О.М. Использование ВЧ разряда в методе вакуумно-дугового осаждения покрытий//Физическая инженерия поверхности. – 2003. – Т.1, № 1. –С. 37 - 39.

**ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ  
З'ЄДНАНЬ, ЯКІ ОСАДЖУЮТЬСЯ ІЗ ПОТОКІВ  
МЕТАЛЕВОЇ ПЛАЗМИ ВАКУУМНОЇ ДУГИ**

**В.М. Береснев, В.Т. Толок, В.І. Гриценко**

У статті представлений огляд результатів по одержанню і дослідженню на основі простих хімічних сполук (нітридів, карбідів), багатокомпонентних і багатошарових покриттів. Досліджено вплив технологічних параметрів осадження на фізико-механічні властивості покриттів, які одержуються з потоків металевої плазми. Вивчено фрикційні характеристики покриттів, отриманих як із простих тугоплавких з'єднань, так і з багатокомпонентних та багатошарових. Наведено результати досліджень корозійної стійкості покриттів на основі тугоплавких з'єднань. Показана можливість застосування вакуумно-плазмової технології для нанесення декоративних покриттів.

**COATINGS OBTAINED BY DEPOSITION OF  
REFRACTORY COMPOUNDS FROM FLOWS  
OF VACUUM-ARC METALLICAL PLASMA**

**V.M. Beresnev, V.T. Tolok, V.I. Gritsenko**

The article reviews the results on obtaining and investigating multicomponent and multilayer coatings on the basis of simple chemical compounds (nitrides, carbides). The influence of technological parameters of deposition on physical and mechanical properties of coatings obtained from both simple refractory compounds and multicomponent and multilayer coatings is studied. The research results of corrosion stability of coatings on the basis of refractory compounds are outlined. The feasibility of vacuum-plasma technology for deposition of decorative coatings is shown.