

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО НАНЕСЕНИЮ СПЕЦИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ДЕТАЛЕЙ И УЗЛОВ МАШИН

### Пашков Михаил Владимирович

заместитель главного технолога по научной работе и инновационным материалам, Технологический центр ПАО «КАМАЗ», Набережные Челны, Россия  
E- mail: mikh-pashkov@mail.ru

### Хисамутдинов Равиль Миргалимович

доктор технических наук, заведующий кафедрой Набережночелнинский институт КФУ Набережные Челны, Россия  
E- mail: sunniwind43@gmail.com

Предмет исследования: технология нанесения легированного алмазоподобного покрытия (АПП), влияние атмосферы рабочей зоны на результаты работы.

Цель исследования: поиск оптимального легированного алмазоподобного покрытия для нагруженных деталей трансмиссии автомобиля с целью обеспечения необходимого ресурса узла.

Методы исследования: все покрытия, результаты исследований которых описаны в данной статье, были получены методом реактивного магнетронного напыления.

Основные результаты исследования: приводится анализ структурно-фазового состояния ряда покрытий, содержащих хром, титан и кремний, полученных магнетронным распылением в атмосферах аргон-ацетилен-азот. Приводятся данные о фазовом составе и размере областей когерентного рассеяния, а также взаимосвязи структуры и механических свойств АПП. Определена принципиальная схема трибологических испытаний покрытий, проводится анализ полученных нанокompозитных структур АПП.

**Ключевые слова:** алмазоподобные покрытия, износостойкость, трибология, способы нанесения покрытий, нанокompозиты.

## TECHNOLOGICAL SOLUTIONS FOR APPLYING SPECIAL COATINGS TO INCREASE WEAR RESISTANCE OF MACHINE PARTS AND COMPONENTS

### Mikhail V. Pashkov

Deputy Chief Technologist for Scientific Work and Innovative Materials, Naberezhnye Chelny, Russia  
Technology Center of PJSC KAMAZ  
E- mail: mikh-pashkov@mail.ru

### Ravil M. Hisamutdinov

Head of the Department, Doctor of Technical Sciences, Naberezhnye Chelny Institute of KFU Naberezhnye Chelny, Russia  
E- mail: sunniwind43@gmail.com

Subject of research: technology for applying alloyed diamond-like coating (DLC), the influence of the atmosphere of the working area on the results of work.

Purpose of research: search for the optimal alloyed diamond-like coating for loaded parts of a car transmission in order to ensure the required service life of the unit.

Methods of research: all coatings, the research results of which are described in this article, were obtained by reactive magnetron sputtering.

Main results of research: an analysis of the structural-phase state of a number of coatings is provided: containing chromium, titanium and silicon, obtained by magnetron sputtering in argon-acetylene-nitrogen atmospheres. Data are presented on the phase composition and size of coherent scattering regions, as well as the relationship between the structure and mechanical properties of the APP. A basic scheme for tribological testing of coatings has been determined, and the obtained nanocomposite structures of the APP are analyzed.

**Keywords:** diamond-like coatings, wear resistance, tribology, coating methods, nanocomposites.

## ВВЕДЕНИЕ

Задача, которую решаем в данном исследовании, заключается в поиске оптимального легированного алмазоподобного покрытия для нагруженных деталей трансмиссии автомобиля с целью обеспечения необходимого ресурса узла. Цель: поиск покрытия и метода его получения, проведение исследований и выявление взаимосвязей различных технологических процессов и факторов, оказывающих значительное влияние на ход технологического процесса нанесения покрытия и конечный результат. Приводится анализ структурно-фазового состояния ряда покрытий, содержащих хром, титан и кремний, полученных магнетронным распылением в атмосферах аргон-ацетилен-азот. Приводятся данные о фазовом составе и размере областей когерентного рассеяния, а также взаимосвязи структуры и механических свойств АПП. Определена принципиальная схема

трибологических испытаний покрытий, проводится анализ полученных нанокompозитных структур АПП.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

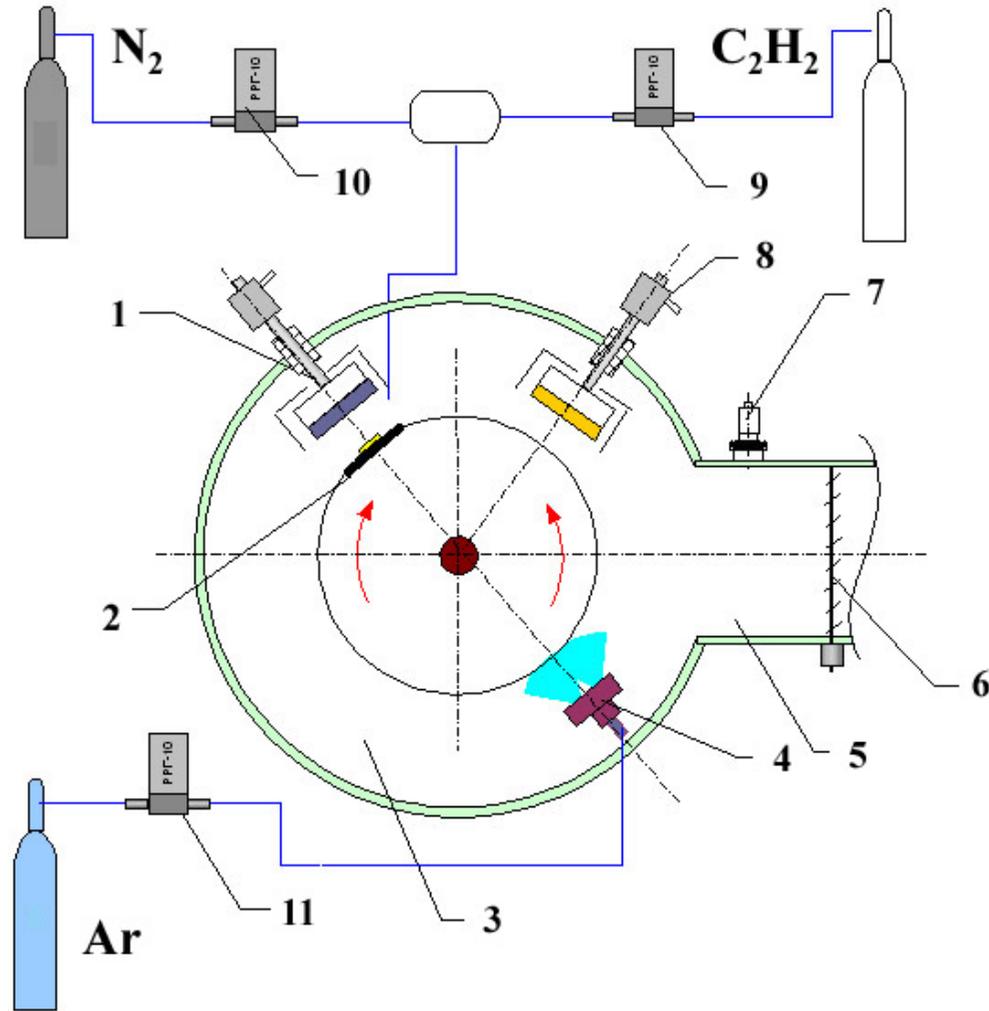
Все покрытия, результаты исследований которых описаны в данной статье, были получены методом реактивного магнетронного напыления. Схема использованной для их получения напылительной установки представлена на рис. 1. Особенности технологии напыления легированных алмазоподобных покрытий описаны, например, в [1].

Нанесение алмазоподобного покрытия (АПП), легированного хромом, делилось на несколько стадий (а именно – три).

Первая стадия (подготовка подложки): ионная очистка с последующей бомбардировкой ионами аргона.

Вторая стадия – создание подслоя из хрома. Благодаря этой операции происходит





**Рисунок 1.** Схема установки напыления: 1 – магнетрон; 2 – держатель образцов; 3 – камера; 4 – источник ионов для очистки; 5 – откачка; 6 – заслонка; 7 – датчик; 8 – магнетрон; 9, 10, 11 – регуляторы-расходомеры.

улучшение адгезии покрытия с подложкой (до 0,5 мкм).

Третья стадия – нанесение основного слоя АПП (до 3 мкм).

Подготовка образцов проводилась так, что для нанесения покрытия и обеспечения заданных свойств АПП торец образца полировался до  $Ra=0,06$ .

Катодом выступал хром с чистотой (99,95 %).

Важным фактором являлось исследование влияния атмосферы в рабочей зоне и ее влияние на конечный результат. Так, атмосфера представляла собой смесь чистых газов: аргон, азот, ацетилен. При этом менялось соотношение ацетилена и азота.

Непосредственно перед напылением образцы были промыты ацетоном.

В случае покрытий, легированных кремнием и титаном, второй этап технологического процесса, связанный с нанесением промежуточного металлического подслоя,

отсутствовал. Эти покрытия наносились непосредственно на поверхность стальной подложки, предварительно подвергшейся ионной очистке.

В процессе исследования свойств покрытия проводили анализ взаимосвязи структуры и механических свойств АПП.

В ряде случаев для повышения точности фазового анализа проводили также съемку в асимметричной геометрии при углах падения рентгеновского пучка  $\sim 1\div 2^\circ$  на рентгеновском дифрактометре Empyrean, Malvern Panalytical.

Дальнейшие трибологические испытания покрытий проводились по схеме «сфера-диск». Принципиальная схема прибора приведена на рисунке 2. При испытаниях использовали стальные образцы цилиндрической формы с покрытием диаметром 30–35 и толщиной 3,5 мм. Контртелом при проведении описываемых в данном разделе испытаний служила сфера из нитрида кремния. Образец вращался со скоростью 100 об/мин.

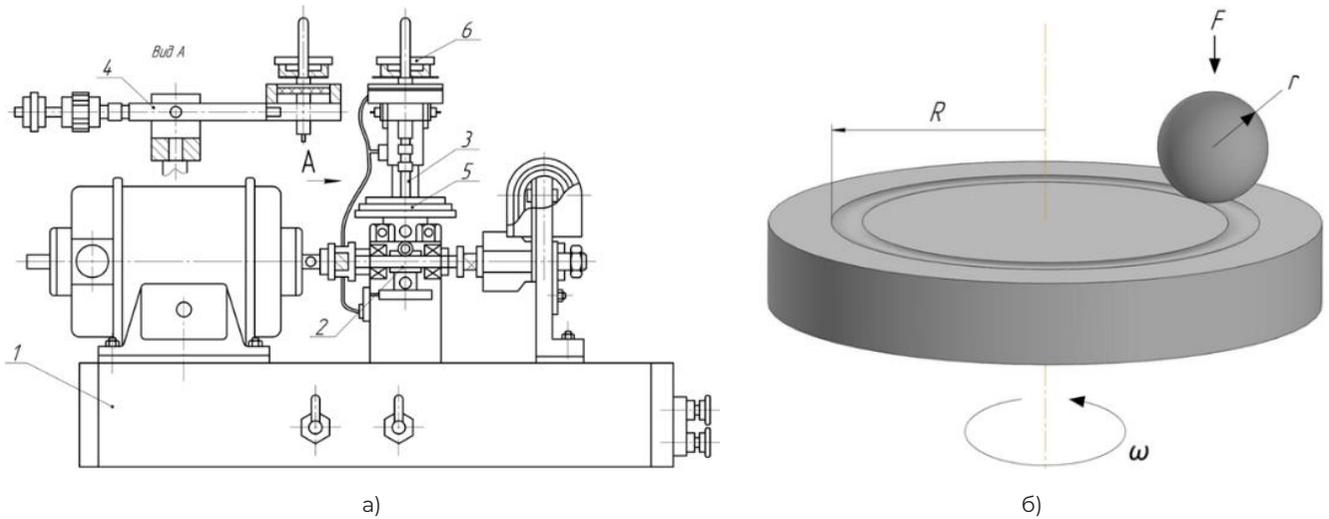


Рисунок 2. Трибологическая установка: а – конструкция установки; б – схема испытания на трибометре.

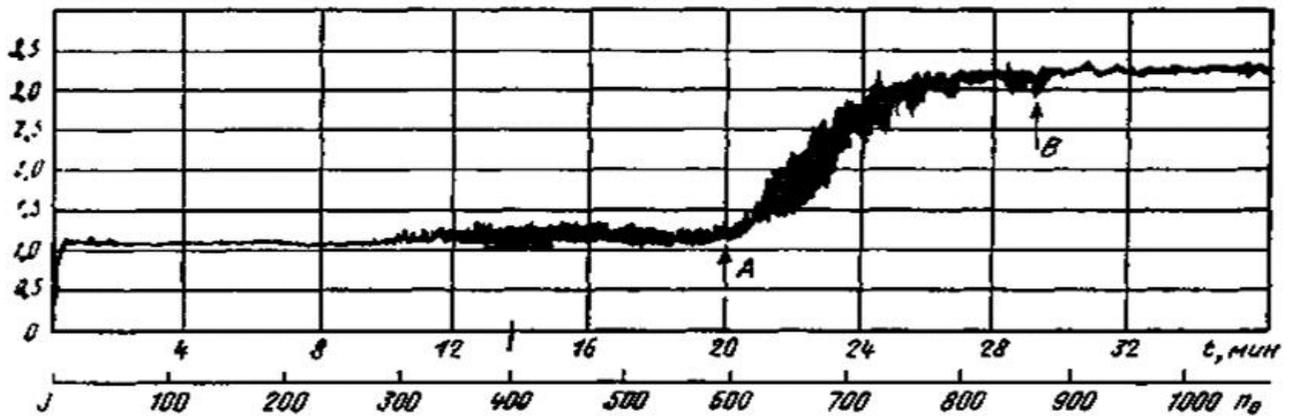


Рисунок 3. Трибограмма испытания образцов при испытаниях на шариковом трибометре.

Продолжительность эксперимента – 60 минут (тах 6000 циклов), рассчитанное по Герцу давление в диапазоне 0,02-0,2 Н, меняется при этом от 290 до 620 МПа, соответственно).

Эксперимент проводился на воздухе.

Суть эксперимента заключалась в определении зависимости силы трения и длительности эксперимента. Экспериментальный образец (5) закрепляется в специальном зажимном приспособлении, которому посредством червячной пары (2) передается вращение. Контртело (3) закреплено неподвижно на консоли (4) где установлен тензометрический датчик, который и фиксирует изменение силы трения. Давление на экспериментальный образец производится через грузики (6). Изменение в значении силы трения говорит о начале процесса разрушения АПП. В результате эксперимента были построены диаграммы, отображающие изменение силы трения и количества отборов образца. Обороты

можно перевести во временную шкалу, таким образом, будет определена зависимость во времени. Пример диаграммы представлен на рисунке 3.

После изучения полученных диаграмм были выделены две критические точки, характеризующие начало и конец процесса интенсивного разрушения АПП, при котором наблюдается многократное увеличение силы трения. При прохождении второго пика процесс стабилизируется. В качестве критерия продолжительности эксперимента рекомендуется принимать второй пик (точка 2). Для определения закономерностей была проведена серия экспериментов с изменением величины нагрузки.

Результаты комплексного изучения структурно-фазового состояния ряда покрытий хрома, титана и кремния, полученных магнетронным распылением в атмосферах аргон-ацетилен-азот и исследованных нами

Таблица 1. Характеристики АПП легированных хромом  $a-C:H:Cr:N$ 

Фазовый состав	$C_2H_2$ , об. %	$N_2$ , об. %	$D_{CrC_3}$ , нм	$D_{CrNx}$ , нм	$D_{C_2}$ , нм
$Cr_{23}C_6 + Cr + a-C:H$	100	0	1,4	–	8
$Cr_{23}C_6 + Cr + a-C:H$	80	20	1,6	–	9
$Cr_7C_3 + Cr_2N + Cr + a-C:H$	60	40	3,3	1,7	11
$Cr_7C_3 + CrN + Cr + a-C:H$	40	60	3,2	2,8	11
$Cr_3C_2 + CrN + Cr + a-C:H$	20	80	2,7	4,2	13

Таблица 2. Характеристики АПП легированных хромом  $a-C:H:Cr:N$ 

Фазовый состав	$C_2H_2$ , об. %	$N_2$ , об. %	$DTiC$ , нм	$DTiN$ , нм	$DTiOx$ , нм
$(TiO_1,20)3,12 + TiC + a-C:H$	80	20	1-4	–	1-2
$TiO + TiN + a-C:H$	60	40	–	3-7	2-7
$Ti_3O_5 + TiO_{0.34}N_{0.74} + a-C:H$	40	60	–	8-20	4-23
$TiO + TiN + \beta-C_3N_4 + a-C:H$	20	80	–	2-15	1-3

Таблица 3. Характеристики АПП, легированных кремнием.

Фазовый состав покрытия	$C_2H_2$ , об. %	$N_2$ , об. %	$DSi$ , нм	$DSiX$ , нм
$SiC + Si + a-C:H$	60	40	52	15
$SiO_2 + Si$	20	80	46	20
$a-Si_3N_4 + Si$	0	100	42	11

ранее [1, 2, 3], представлены в таблицах 1–3. Там приводятся данные о фазовом составе и размере областей когерентного рассеяния, полученные в результате рентгенодифракционных исследований. Приведенные данные о наличии/отсутствии в составе конкретных покрытий аморфного углерода получены на основе изучения соответствующих спектров комбинационного рассеяния.

Следует отметить, что исходно все покрытия получали при тех же составах реактивной атмосферы, что и покрытия  $a-C:H:Cr:N$  (табл. 1), однако из-за наличия значительных внутренних напряжений некоторые покрытия, легированные титаном и кремнием, разрушались через короткое время после их извлечения из вакуумной камеры, в которой происходило напыление. Это не позволило провести исследование их структурного состояния и функциональных свойств, поэтому в табл. 2 и 3 приведены только данные по покрытиям, где такое исследование было проведено.

Приведенные данные свидетельствуют о наличии во всех исследованных покрытиях

нанокompозитной структуры. При этом фаза гидрогенизированного аморфного углерода ( $a-C:H$ ), указывающая на алмазоподобную структуру покрытий, наблюдалась во всех покрытиях, легированных хромом и титаном, и только в одном покрытии, легированном кремнием (при отношении  $C_2H_2 : N_2$ , равном 3:2).

В покрытиях хрома среди наноразмерных частиц, армирующих аморфную углеродную матрицу, наблюдали включения как чистого хрома (размером 10-15 нм), так и его карбидных и нитридных фаз с характерным размером на порядок ниже, чем у металлических включений. В покрытиях на основе титана наблюдались наноразмерные включения на основе всех трех фаз внедрения титана – оксидные, нитридные и карбидные. При этом карбид титана  $TiC$  был представлен только в покрытии, напыленном в атмосфере, содержащей 80 об. % ацетилена. Все прочие покрытия содержали только нитрид титана и его оксидные фазы. Выделения металлического титана в этих покрытиях отсутствовали.

Наконец, в кремниевом покрытии, полученном в атмосфере, содержащей 60 об. % ацетилена, имелись включения кремния и SiC, характерные размеры которых соотносились примерно как 3:1 (табл. 3). Поскольку коэффициент трения этих покрытий был достаточно высоким, в работе [3] был сделан вывод, что фаза карбида кремния в покрытиях этого состава является преобладающей.

Таким образом, экспериментальные данные об особенностях трибологического поведения, содержащие легирующие добавки и алмазоподобный углерод покрытий, следует рассматривать с учетом сведений об их структурно-фазовом состоянии, приводимых в табл. 1–3.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В результате проведения комплексных лабораторных исследований выбраны для дальнейшего изучения АПП, легированные хромом, титаном и кремнием. При проведении лабораторных исследований данных АПП получено:

1. Легированные хромом АПП являются нанокompозитными. Аморфный углерод играет роль матричной фазы.

2. В легированных хромом АПП при трении всухую на воздухе работоспособность покрытий, полученных в чистом ацетилене, наиболее высокая, и снижается с увеличением содержания азота в смеси ацетилен–азот. Одновременно с этим снижением работоспособности покрытий происходит улучшение их антифрикционных свойств.

3. Данная технология, использующая для получения легированных алмазоподобных покрытий реактивное магнетронное распыление хрома, в данный момент является наиболее отработанной.

4. Полученные реактивным магнетронным распылением в смеси ацетилен–азот легированные титаном покрытия имеют нанокompозитную структуру, в которой представлены алмазоподобный углерод и стехиометрические и нестехиометрические фазы оксидов и нитридов титана в различных сочетаниях. Карбид титана при этом присутствовал только в одном покрытии, полученном в смеси, содержащей 80 об. % ацетилена.

5. Величина коэффициента трения легированных титаном покрытий, испытанных в условиях сухого трения на воздухе, была достаточно низкой, составляла порядка 0,2–0,3 во всем диапазоне исследованных составов реактивной атмосферы и практически не изменялась от испытываемой нагрузки. АПП сохраняли свою работоспособность на всем протяжении эксперимента.

6. Большой интерес вызывают АПП с внедрением титана, однако для дальнейшего улучшения и оптимизации их трибологических характеристик, в частности, снижения коэффициента трения, требуются дополнительные исследования, направленные на отработку технологии их получения и оптимизацию состава.

7. Из легированных кремнием покрытий в условиях проведенных лабораторных работ одно покрытие содержало углерод в алмазоподобном состоянии. Наряду с аморфным углеродом в нем присутствовали наноразмерные области со структурой карбида кремния и чистый кремний.

8. Данное покрытие было работоспособно в течение всего цикла трибологических испытаний, однако имело коэффициент трения на уровне 0,35, что, по-видимому, объясняется близким эквивалентному SiC составом данного покрытия, тогда, как известно, высокими антифрикционными свойствами обладают покрытия с содержанием кремния порядка 15 ат. %.

9. Получить подобные покрытия без оптимизации имеющейся технологии их нанесения оказалось невозможно, поскольку покрытия, полученные в богатой ацетиленом атмосфере с содержанием его более 60 об. %, обладали высоким уровнем внутренних напряжений и после их напыления быстро разрушались.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хрущов, М. М. Алмазоподобные нанокompозитные покрытия a-C:H:Cr – структурное состояние, механические и трибологические свойства / М. В. Атаманов, Е. А. Марченко, М. И. Петржик, И. С. Левин. – Текст: непосредственный // Изв. РАН. Сер. физич. – 2014. – Т. 78, № 10. – С. 1257–1265.
2. Khrushchov M.M., Marchenko E.A., Levin I.S., Avdyukhina V.M., Kashorkin E.V., Atamanov M.V., Petrzhik M.I., Obraztsova E.A. Structure and tribological behavior of titanium-based coatings deposited by reactive magnetron sputtering // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1313. – P. 012028.
3. Авдюхина, В. М. Структурные особенности и функциональное поведение вакуумных покрытий, полученных реактивным магнетронным распылением кремния / В. М. Авдюхина, М. М. Хрущов, И. С. Левин, Е. В. Кашуркин, Д. А. Суляндзига. – Текст: непосредственный // Ученые записки Физического факультета МГУ. – 2020. – № 4. – С. 2040701-1–2040701-8.